

Rio Grande - Cia. de Celulose do Sul

Central de Informação e Documentação

BIBLIOTECA

ALBERTO FERREIRA LIMA

Eliso Foelkel

ESTUDO DA PRÉ-HIDRÓLISE DE MADEIRA:
INFLUÊNCIA DE ALGUMAS VARIÁVEIS E CINÉTICA QUÍMICA

676.031/.032

L732e

MADERAS

COZIMENTO DEBET

PRÉ-HIDRÓLISE

INDUSTRIAS DE CELULOSE

TESES

t.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de "Mestre em Engenharia Química"

ALBERTO FERREIRA LIMA

ESTUDO DA PRÉ-HIDRÓLISE DE MADEIRA:
INFLUÊNCIA DE ALGUMAS VARIÁVEIS E CINÉTICA QUÍMICA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de "Mestre em Engenharia"

Orientador: Prof. Dra. Rosely Maria Viegas Assumpção

São Paulo, 1981

A minha família

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meu agradecimento a todos que contribuíram na elaboração deste trabalho, com especial destaque para aquelas pesoas e entidades que mais diretamente comigo colaboraram:

À Dra. Rosely Maria Viegas Assumpção, pela orientação e apoio que sempre me dispensou.

Ao Dr. Leopold Rodés, Diretor do Centro Técnico em Celulose e Papel, pelo constante incentivo.

Aos colegas Paul Philipp, José Mangolini Neves, Hiomi Otsuki, Luiz Motohissa Yojo, Maria Luiza Otero D'Almeida e João Alberto Câmara Sodrê, pela colaboração e sugestões apresentadas.

Aos técnicos Arlete Sanches de Lima, Marlene Dely Cruz de Cronis, Elídio da Silva Frias e ao Estagiário Luiz Augusto dos Anjos pelo auxílio prestado na etapa de análises químicas.

À secretária Vera Maria de Lima e ao desenhista Mário Mota de Almeida pelos serviços de datilografia e desenho.

Ao Prof. Dr. Luiz Ernesto G. Barrichelo, do Departamento de Silvicultura da ESALQ, Piracicaba, pelo fornecimento da madeira.

À Indústria de Papel Simão S/A. pela picagem da madeira.

À Diretoria do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelas facilidades e apoio financeiro conceditos.

R E S U M O

O cozimento kraft com prē-hidrōlise consiste basicamente de dois estāgios: uma prē-hidrōlise aquosa e o cozimento kraft convencional.

No presente trabalho, estudou-se o primeiro dos dois estāgios, a prē-hidrōlise, procurando demonstrar o efeito de algumas variāveis - tempo e temperatura da prē-hidrōlise bem como as dimensōes dos cavacos - sobre certas caraterísticas da madeira prē-hidrolisada que possam ter influēncia no segundo estāgio. Foi ainda estabelecido os parâmetros cinéticos da hidrōlise das pentosanas, pois estes sōo os compostos cuja remoção da madeira ē o objetivo da prē-hidrōlise aquosa.

A espēcie arbōrea utilizada neste estudo foi o Eucalyptus saligna de 7 anos de idade, sendo os nīveis das variāveis: 150, 160 e 170°C para a temperatura de prē-hidrōlise; 30, 60 e 90 minutos para o tempo de prē-hidrōlise e 0,95, 1,58 e 2,21 cm para abertura de peneira na qual a fração de cavacos usada, ficou retida.

As prē-hidrōlises foram realizadas em autoclave M/K com circulaçāo forçada de licor. Na madeira prē-hidrolisada determinaram-se os teores de: pentosanas, celulose Cross-Bevan, lignina Klason, solūveis em etanol-benzeno e solūveis em soluçāo aquosa de hidrōxido de sōdio a 1%; e no licor de prē-hidrōlise: acidez e concentraçāo de açūcares redutores.

Os resultados obtidos revelam a influēncia acentuada das variāveis tempo e temperatura de prē-hidrōlise sobre o rendimento do processo e sobre o grau de remoção de pentosanas, e uma influēncia menos intensa no grau de remoção da lignina Klason e no teor de celulose Cross-Bevan. Uma diminuiçāo no tamanho dos cavacos causou um ligeiro aumento da solubilidade da madeira prē-hidrolisada em etanol-benzeno e, em interaçāo com as outras variāveis, o mesmo efeito com relaçāo a solubilidade em hidrōxido de sōdio a 1%.

A medida que as condições de operação tornaram-se mais enérgicas, aumentaram a acidez e a concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise.

Como a variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada foi um resultado integrado do tempo e temperatura de pré-hidrólise foi possível, baseado nos parâmetros cinéticos calculados, estabelecer um fator de pré-hidrólise - FH - que engloba em um único índice, as variáveis tempo e temperatura.

Os dados observados indicam que o fator FH permite ser usado como meio de controle da pré-hidrólise, principalmente quando interessa produzir polpas com um teor reduzido de pentosanas a uma demanda energética menor.

A B S T R A C T

The kraft cooking with pre-hydrolysis consists basically of two stages: the pre-hydrolysis and the normal kraft pulping.

In the present paper the author investigated the first stage of the sequence, the pre-hydrolysis, to find out the effect exerted by some variables - the time and temperature of the pre-hydrolysis and the chip size - on some characteristics of the pre-hydrolysed wood which may have influence upon the second stage. It was also established the Kinetics parameters of the pentosanas hydrolysis, which are the constituents to be removed from the wood by the pre-hydrolysis.

The wood utilized in the study was Eucalyptus saligna, seven years old. The levels chosen for the parameters were the following: 150, 160 and 170°C for pre-hydrolysis temperature; 30, 60 and 90 min for pre-hydrolysis time and 0,95; 1,58 and 2,21 cm for the meshes at which the wood chip fractions, used in the process, had been retained.

The pre-hydrolysis was carried out in a M/K digester, with forced liquor circulation. The resulting material was evaluated in: pentosans, Cross-Bevan cellulose, Klason lignin, solubles in ethanol-benzene and in 1% solution of sodium hydroxide; the pre-hydrolysis liquor was analyzed for its acidity and total reducing sugar content.

Based on the results, an accentuated influence of pre-hydrolysis time and temperature on the process yield and pentosans removal could be noted; and to a smaller degree on Klason lignin and Cross-Bevan contents.

Diminishing the chip size caused a small increase in ethanol-benzene solubility and in 1% sodium hydroxide solubility of pre-hydrolysed wood.

Under more energetic conditions both, the liquor acidity and reducing sugar increased.

Since the pentosans removal was controlled simultaneously by time and temperature of the pre-hydrolysis, it turned out to be possible with the calculated kinetics parameters, to establish a pre-hydrolysis factor - FH - which in a single numerical value can express the time and the temperature of pre-hydrolysis.

According to the experimental data the FH factor can be used for a convenient control of the pre-hydrolysis stage, mainly when its purpose is to obtain a wood of low pentosans content at a lower energy consumption.

INDICE

	Página	
I.	INTRODUÇÃO	
I.1	Considerações Gerais	01
I.2	Situação Brasileira	02
I.3	Polpa Solúvel a partir de Madeiras	04
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
II.1	Histórico	08
II.2	Pré-hidrólise	09
II.3	Variáveis da Pré-hidrólise	10
II.3.1	Espécie de Madeira	11
II.3.2	Dimensões dos Cavacos	13
II.3.3	Relação Licor-Madeira	14
II.3.4	Acidez do Licor de Pré-hidrólise	14
II.3.5	Temperatura	15
II.3.6	Tempo	16
II.4	Cinética da Remoção de Pentosanas	18
II.5	Licor de Pré-hidrólise - Utilização	19
III.	OBJETIVO	22
IV.	DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO	
IV.1	Planejamento Estatístico	23
IV.2	Níveis das Variáveis	23
V.	PARTE EXPERIMENTAL	
V.1	Madeira Utilizada	27
V.1.1	Identificação	27
V.1.2	Preparação	27
V.2	Pré-hidrólise Aquosa	28
V.2.1	Cálculo da Carga do Digestor	28
V.2.2	Operação	28
V.2.3	Condições	29

	Página
V.3	Análises e Determinações 29
V.3.1	Madeira 29
V.3.1.1	Pentosanas 30
V.3.1.2	Celulose Cross-Bevan 30
V.3.1.3	Lignina Klason 30
V.3.1.4	Solubilidade em etanol-benzeno 30
V.3.1.5	Solubilidade em hidróxido de sódio a 1% 31
V.3.1.6	Pentoses e Hexoses 31
V.3.1.7	Correção dos Resultados das Análises Químicas 31
V.3.2	Licor de Prê-hidrólise 32
V.3.2.1	pH 32
V.3.2.2	Acidez 32
V.3.2.3	Açúcares Redutores Totais 32
V.4	Análise Estatística 32
VI.	RESULTADOS E COMENTÁRIOS
VI.1	Avaliação da Madeira 34
VI.2	Madeira Prê-hidrolisada 35
VI.2.1	Rendimento 35
VI.2.2	Pentosanas 38
VI.2.3	Celulose Cross-Bevan 41
VI.2.4	Lignina Klason 44
VI.2.5	Solubilidade em etanol-benzeno 46
VI.2.6	Solubilidade em hidróxido de sódio a 1% 50
VI.2.7	Hexoses e Pentoses 53
VI.3	Licor de Prê-hidrólise 54
VI.3.1	Açúcares Redutores Totais 54
VI.3.2	pH 57
VI.3.3	Acidez 58
VI.4	Cinética da Reação de Hidrólise das Pentosanas 59
VI.4.1	Constante de Velocidade 59
VI.4.2	Energia de Ativação 60
VI.5	Fator de Hidrólise 61
VI.5.1	Definição do Fator de Hidrólise 61
VI.5.2	Velocidade Relativa de Reação 62
VI.5.3	Dependência da Temperatura com o Tempo - <u>Ci</u> clo de Prê-hidrólise 63

		Página
VI.5.4	Cálculo do Fator FH	63
VI.5.5	Variação do Teor de Pentosanas na Madeira Pré-hidrolisada em função do Fator FH	63
VI.5.6	Aplicação do Fator FH	65
VII.	CONCLUSÕES	67
VIII.	BIBLIOGRAFIA	69
IX.	ANEXO 1 - Planejamento Estatístico	78
X.	ANEXO 2 - Tabelas de Resultados Experimentais	81
XI.	ANEXO 3 - Tabelas das Regressões Múltiplas	89
XII.	ANEXO 4 - Tabelas para Cálculo do Fator FH	97
XIII.	ANEXO 5 - Figuras	100

LISTA DE TABELAS

- 01 - Produção de polpa para dissolução no período 1970 a 1977 página 1.
- 02 - Produção brasileira de algodão em caroço no período 1965 a 1978 - página 2.
- 03 - Mercado brasileiro de polpa para dissolução no período 1975 a 1979 - página 5.
- 04 - Mercado brasileiro de celofane no período 1975 a 1979 - página 6.
- 05 - Matérias-primas e produção brasileira de pasta celulósica por processos químicos nos anos 1978 e 1979 - página 7.
- 06 - Rendimento em pasta de polpações kraft com e sem pré-hidrólise - página 11.
- 07 - Número de experimento e respectivas condições de pré-hidrólise - página 24.
- 08 - Ordem cronológica de execução dos ensaios - página 25.
- 09 - Condições empregadas para o estudo cinético - página 26.
- 10 - Classificação dos cavacos - página 34.
- 11 - Caracterização química da madeira - página 35.
- 12 - Análise de variância dos resultados de rendimento da pré-hidrólise - página 36.
- 13 - Comparação entre os valores de rendimento da pré-hidrólise observados e os calculados pela equação VIII - página 37.

- 14 - Análise de variância dos resultados de pentosanas na madeira pré-hidrolisada - página 38.
- 15 - Teor de pentosanas da madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas estudadas - página 39.
- 16 - Análise de variância dos resultados de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada - página 41.
- 17 - Resultados do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada para temperaturas estudadas - página 42.
- 18 - Teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos de pré-hidrólise - página 42.
- 19 - Análise de variância dos resultados de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada - página 44.
- 20 - Teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas de pré-hidrólise - página 45.
- 21 - Análise de variância dos resultados da solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada - página 47.
- 22 - Solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada em função da dimensão de cavacos - página 48.
- 23 - Solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada em função do tempo e temperatura de pré-hidrólise - página 48.
- 24 - Análise de variância dos resultados de solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada - página 51.
- 25 - Teores de pentoses e hexoses na madeira antes e após a pré-hidrólise - página 53.

- 26 - Análise de variância dos resultados da concentração de açúcares redutores totais no licor de pré-hidrólise - página 54.
 - 27 - Concentração de açúcares redutores totais do licor de pré-hidrólise para os diferentes tempos e temperaturas estudadas - página 55.
 - 28 - pH do licor de pré-hidrólise - página 57.
 - 29 - Acidez do licor residual de pré-hidrólise - página 58.
 - 30 - Teores de pentosanas na madeira pré-hidrolisada - página 59.
 - 31 - Constantes de velocidade da hidrólise de pentosanas - página 60.
 - 32 - Fator FH para as condições utilizadas - página 64.
 - 33 - Tempo de pré-hidrólise a diversas temperaturas para um fator FH igual a 400 - página 65.
-
- Anexo 2 - Tabelas de resultados experimentais - páginas 81 a 88.
 - Anexo 3 - Tabelas contendo os dados observados experimentalmente e os obtidos através do programa de regressões múltiplas - páginas 89 a 96.
 - Anexo 4 - Velocidade relativa em função da temperatura e exemplo de cálculo do fator FH - páginas 97 a 99.

LISTA DE FIGURAS

- 01 - Esquema do digestor M/K.
- 02 - Esquema da autoclave Fabbe.
- 03 - Variação do rendimento em função do tempo de pré-hidrólise e dimensões de cavacos.
- 04 - Variação do rendimento da pré-hidrólise em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 05 - Rendimento da pré-hidrólise em função do tempo e temperatura de processo.
- 06 - Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 07 - Teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do tempo e temperatura de pré-hidrólise.
- 08 - Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do rendimento de pré-hidrólise.
- 09 - Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função da temperatura de pré-hidrólise.
- 10 - Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função do tempo de pré-hidrólise.
- 11 - Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.

- 12 - Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 13 - Variação da solubilidade em etanol-benzeno na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 14 - Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função do seu teor de solúveis em etanol-benzeno.
- 15 - Variação da solubilidade em hidróxido de sódio a 1% em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 16 - Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do seu teor de solúveis em hidróxido de sódio a 1%.
- 17 - Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função do seu teor de solúveis em hidróxido de sódio a 1%.
- 18 - Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função: a) do tempo de pré-hidrólise e b) da temperatura de pré-hidrólise.
- 19 - Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função do teor de pentosanas da madeira pré-hidrolisada.
- 20 - Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função do rendimento de pré-hidrólise.
- 21 - Variação de $\ln X_0/X_i$ em função de tempo de pré-hidrólise.

- 22 - Variação do logarítmo natural da constante de velocidade da reação de hidrólise das pentosanas em função do inverso da temperatura absoluta de prē-hidrólise.
- 23 - Velocidade relativa da reação de hidrólise das pentosanas em função do tempo de prē-hidrólise.
- 24 - Velocidade relativa da reação de hidrólise das pentosanas em função da temperatura de prē-hidrólise.
- 25 - Ciclo de prē-hidrólise: variação da temperatura em função do tempo de prē-hidrólise.
- 26 - Variação do teor de pentosanas na madeira prē-hidrolisada em função do fator FH de prē-hidrólise.

Observação: As figuras estão contidas no Anexo 5 - página 100.

I. INTRODUÇÃO

I.1 Considerações Gerais

O linter de algodão e a polpa para dissolução proveniente de madeira, caracterizada por um alto teor de alfa celulose, são utilizados como matéria-prima para a obtenção de diversos derivados celulósicos, entre os quais destacam-se: ésteres (como nitrato de celulose), éteres (como carboximetil celulose) e celulose regenerada (como raion, celofane).

O interesse mundial pelas fibras de origem vegetal, quer naturais (algodão, linho, etc) ou artificiais (raion, viscose, etc) tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Um dos motivos para tal é a constante elevação dos preços do petróleo e conseqüentemente de produtos dele derivados o que desencoraja um aumento de produção de certas fibras sintéticas (naílon, poliéster, etc). Outrossim, os preços do algodão tem sofrido sucessivos acréscimos, em parte pelo decréscimo da produção mundial e parte por motivo especulativo.

Com relação a polpa para dissolução, Nellbeck (1) ressalta que, nesta última década, sua produção tem permanecido estagnada na maioria dos países tradicionalmente produtores, como mostram os números constantes da tabela 1.

Tabela 1. Produção de polpa para dissolução no período 1970 a 1977, em 1000 t métricas.

	1970	1971	1972	1974	1975	1976	1977
Países Escandinavos	695	614	658	619	501	509	480
Japão	542	554	545	444	280	324	330
América do Norte	1974	1923	1890	1811	1346	1495	1599
Total	3211	3091	3093	2874	2127	2328	2409

Fontes: Nellbeck (1) e
Pulp & Paper International (2 a 4)

Segundo Nellbeck (1) a razão destes decréscimos está no fato que, a maior parte da produção de polpa para dissolução provém de pe

quenas fábricas sulfito, as quais têm enfrentado sérios problemas econômicos e técnicos advindos das regulamentações relativas à poluição ambiental. Na América do Norte, assim como nos Países Escandinavos, numerosas fábricas tiveram que ser fechadas e somente a ITT-Rayonier, nos EUA, planeja uma expansão de sua produção de polpa para dissolução.

I.2 Situação Brasileira

A produção brasileira de algodão, uma das fontes de fibras vegetais, tem sido inconstante ultimamente, tabela 2, o que levou o Brasil a perder sua posição tradicional de exportador e também ser necessária até uma importação de 40 mil toneladas em 1978, para cobrir a demanda da indústria têxtil, conforme noticia o Jornal do Brasil (7).

Tabela 2. Produção brasileira de algodão em caroço no período 1965 a 1978, em milhares de toneladas.

1965	1986
66	1865
67	1692
68	1999
69	2110
1970	1954
71	2270
72	2510
73	2256
74	1958
75	1750
76	1279
77	1770
78	1464

Fontes: Bolsa de Mercadorias (5)
Sodré (6)

Fatores responsáveis por esta situação são entre outros:

- . controle governamental dos preços do linter no sentido de proteger a indústria textil contra um aumento desproporcional da matéria-prima, atitude que provocou uma redução da quantidade de cortes do algodoeiro,
- . posição desvantajosa em relação ao mercado internacional, a partir de 1973, quando os custos de produção subiram rapidamente devido: aos preços crescentes dos insumos agrícolas, ao fato da colheita não ser mecanizada, à vulnerabilidade às pragas e doenças quando existem plantios sucessivos no mesmo solo e, à suscetibilidade a variações climáticas.

Como consequência da baixa na produção do algodão e da redução no número de cortes do algodoeiro, a disponibilidade de linter no mercado brasileiro tem diminuído além de ter sido notada uma qualidade inferior (fornecimento heterogêneo), o que ocasiona problemas técnicos no seu processamento e na produção dos derivados celulósicos.

Segundo a revista Banas (8) a produção de fibras sintéticas tende a se expandir quando se iniciar a operação do polo petroquímico de Camaçari. Entretanto estes incrementos de produção poderão ser lentos em consequência da política nacional de redução das importações de petróleo.

A situação brasileira com relação a polpa para dissolução assemelha-se bastante a internacional; sua produção, que segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (9), tabela 3, tem oscilado no período 1975/79, apresentou nestes 5 anos, uma média em torno de 64.000 t por ano.

Enquanto em 1975 cerca de 25% da polpa para dissolução provinha da madeira, esta fração atingiu em 1979 um valor de 43%.

A tabela 3 informa também que para arrecadação de divisas a contribuição da polpa para dissolução tem sido pouco significativa. Após um aumento nas exportações em 1977 nota-se um decréscimo nos dois anos seguintes. Devido as restrições às importações, estas diminuíram 50% no período 1975/79.

A tabela 4 apresenta a situação do mercado brasileiro de celofane, um importante derivado celulósico que utiliza a polpa para dissolução como matéria-prima. Nestes últimos anos sua produção no Brasil vem aumentando em torno de 1600 t por ano. As vendas externas, embora constantes, figuram num nível ainda muito modesto, 95t por ano.

O mercado interno e, principalmente o mercado externo acusa atualmente cifras de consumo e absorção que parecem justificar um aumento de produção de polpa para dissolução.

O incremento do volume de produtos possíveis permitiria atrair novos consumidores, dentro e fora do país, que na sua mudança de hábitos teriam que ter pelo menos a motivação de enfrentar uma fonte de fornecimento constante e segura.

I.3 Polpa Solúvel a partir de Madeiras

A polpa para dissolução pode ser obtida a partir de madeiras pelos processos sulfito ou kraft, precedido de pré-hidrólise.

A presença de um alto conteúdo de hemiceluloses na polpa para dissolução contribui para o aparecimento de problemas por ocasião da produção dos derivados celulósicos, principalmente nas etapas de filtração. Deste modo, um dos requisitos importantes da polpa para dissolução é conter um teor reduzido de hemiceluloses.

Como pode ser observado pela tabela 5, a produção brasileira de pasta celulósica, por processos químicos, está quase que inteiramente (89%) baseada no processo kraft. A produção pelo processo sulfito, além de contribuir com uma parcela inferior a 5% em 1979, tem apresentado constante decréscimo em virtude da desativação de várias fábricas de menor porte, causada principalmente por razões econômicas.

As madeiras de folhosas, principal matéria-prima brasileira em uso (70%), tabela 5, contém um elevado teor de hemiceluloses que não é facilmente reduzível pelo cozimento kraft normal. Por isso, torna-se indispensável incluir a pré-hidrólise como estágio inicial objetivando a remoção das hemiceluloses.

Por outro lado, a quase totalidade dos estudos existentes sobre madeiras brasileiras, referem-se ao processo kraft de polpação e praticamente nenhum aborda a etapa de pré-hidrólise.

Em vista dos fatos expostos se justifica programar alguns estudos sobre o estágio de pré-hidrólise visando a obtenção de informações relativas às suas condições e da influência que estas possam ter sobre os diversos constituintes da madeira.

Tabela 3. Mercado Brasileiro de Polpa para Dissolução no período 1975 a 1979, em toneladas e frações relativas.

	1975	1976	1977	1978	1979
• Produção a partir de					
Madeira	14 011 (25%)	26 187 (35%)	22 272 (35%)	18 858 (35%)	30 916 (43%)
Não Madeira	42 740 (75%)	47 425 (65%)	41 311 (65%)	34 807 (65%)	41 191 (57%)
Total	56 751	73 612	63 583	53 665	72 107
• Importação	21 001	16 702	13 737	10 609	9 451
• Relação					
Importação/Produção	37,0 %	22,7 %	21,6 %	19,8 %	13,1 %
• Destino da Produção					
Consumo Interno	51 394	73 607	49 211	51 540	69 400
Exportação	5 357	5	14 372	2 125	2 707

Tabela 4. Mercado Brasileiro de Celofane no período 1975 a 1979, em toneladas.

	1975	1976	1977	1978	1979
Produção					
Revestido	9 475	10 216	11 649	13 290	14 816
Não Revestido	8 086	9 522	9 166	8 388	9 308
Total	17 561	19 738	20 815	21 678	24 124
Destino da Produção					
Consumo Interno	17 406	19 692	20 794	21 643	23 905
Exportação	155	46	21	35	219

Tabela 5. Matérias-Primas e Produção Brasileira de Pasta Celulósica por Processos Químicos nos anos 1978 e 1979, em toneladas.

PROCESSO	KRAFT		SULFITO		OUTROS		TOTAL	
	1978	1979	1978	1979	1978	1979	1978	1979
	1 363 801	2 052 209	110 973	51 696	209 297	202 058	1 684 071	2 305 963
	(81%)	(89%)	(7%)	(2%)	(12%)	(9%)	(100%)	(100%)
MATERIA-PRIMA	FOLHOSAS		CONIFERAS		OUTRAS		TOTAL	
	1978	1979	1978	1979	1978	1979	1978	1979
	1 155 085	1 691 602	468 908	540 379	60 078	73 982	1 684 071	2 305 963
	(69%)	(73%)	(28%)	(24%)	(3%)	(3%)	(100%)	(100%)

Fonte: Relatório Estatístico da ANFPC - 1979 (9).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Histórico

As polpas para manufatura de derivados celulósicos requerem técnicas especiais em sua preparação de modo a garantir certas características ao produto final. Segundo Ott (12), a reatividade ou a facilidade com a qual a celulose comporta-se face as reações de esterificação e eterificação, é uma das propriedades mais importantes da polpa solúvel. Outras características da pasta que devem ser consideradas são: a viscosidade, o teor de alfa-celulose, o teor de grupos carboxílicos e redutores e a presença de íons metálicos.

Temming (13) e Kaila (14) comentam que a presença de um alto teor de hemiceluloses na polpa solúvel irá provocar a obtenção de um produto de qualidade inferior, principalmente com relação a aparência. Ott (12), além de confirmar este fato, adverte que as hemiceluloses, particularmente as pentosanas, influenciam na reatividade e na conduta de algumas operações unitárias do processo de produção de certos derivados celulósicos, por exemplo, na filtrabilidade dos acetatos celulósicos.

Desde que Braconnot, em 1819, iniciou os estudos sobre a degradação de materiais celulósicos sob a ação de ácido sulfúrico, sabe-se que algumas frações das hemiceluloses são facilmente atacadas por ácidos, porém são muito mais resistentes à ação de álcalis (15).

De acordo com Rydholm (16), até 1950, as pastas para dissolução eram produzidas inteiramente pelo processo sulfito. O processo de pré-hidrólise, como primeira etapa do cozimento kraft, foi introduzido por Richter em 1930 e posteriormente desenvolvido na Alemanha durante a Segunda Guerra, quando a primeira unidade industrial foi instalada (17 e 18).

Wenzl (19) comenta que além da idéia de expor a madeira à uma hidrólise ácida antes da polpação alcalina para redução do teor de hemiceluloses existiram dois fatores adicionais, responsáveis pela rápida aceitação da pré-hidrólise kraft:

- a Europa Central, principalmente a Alemanha, estavam com escassez de madeira de coníferas mesmo antes da Segunda Guerra Mundial, a qual aumentou consideravelmente a demanda por fibras

artificiais. Tornou-se assim necessária a utilização de madeiras de folhosas e até mesmo de resíduos agrícolas como matérias-primas para produção de polpa. Por outro lado em vista do maior teor de pentosanas as madeiras de folhosas representavam um problema adicional. Isto levou a aplicação de um estágio de hidrólise precedendo a polpação alcalina;

outro fator importante foi a possibilidade de aproveitamento da solução de hidrolisados para produção de proteína alimentar, o que veio de encontro às necessidades em tempo de guerra.

II.2 Pré-hidrólise

O estágio de pré-hidrólise consiste em tratar a madeira, a temperaturas elevadas, com água ou com ácido mineral diluído (ácido sulfúrico ou solução aquosa de SO_2). Kerr (20) assinala que na maioria das instalações industriais atuais é utilizada apenas água para a pré-hidrólise.

A temperatura ambiente a madeira praticamente não é atacada pelos solventes orgânicos e pela água que solubilizam somente parte dos constituintes denominados como extrativos da madeira. A quantidade de material solubilizado pela água aumenta de um modo significativo com a elevação da temperatura. Este fato se deve ao aumento da taxa de remoção de material e não à variação do coeficiente de solubilidade com a temperatura pois a quantidade de solvente utilizada é, geralmente, suficiente para assegurar que a saturação não seja atingida. Os fatores importantes na remoção de material são a hidrólise e a liberação dos grupos acetilas da madeira bem como a subsequente formação de ácido acético o que dá ao meio um pH de 3,0 a 4,5. Essa desacetilação é intensificada com o aumento da temperatura e tempo de permanência.

Segundo Annergren (18) e Richter (21) para se alcançar o nível de acidez mencionado, são requeridas temperaturas similares ao do processo kraft, 160 - 170°C, durante 30 a 90 minutos.

A etapa de pré-hidrólise chega a remover 15 a 20% ou mais da madeira inicial. A grande parte do material dissolvido é formado por hemiceluloses, extrativos da madeira e alguma lignina de baixo peso molecular.

Após a remoção do licor de pré-hidrólise procede-se à carga de licor branco para realização do cozimento kraft que irá dissolver

boa parte da lignina , as hemiceluloses parcialmente degradadas e alguma celulose.

Em comparação com o cozimento kraft normal a inclusão do estágio de pré-hidrólise irá exigir uma carga maior de álcali pois os cavacos pré-hidrolisados apresentam um pH ácido e além do mais, o total de substâncias a serem dissolvidas durante o cozimento será maior. Enquanto os cozimentos normais apresentam um rendimento da ordem de 45 - 55%, o rendimento da pré-hidrólise kraft é cerca de 35 - 40%. Conforme Haas (22) comenta, esta diminuição de rendimento é compensada em parte, pelo enriquecimento do licor negro em sólidos orgânicos dissolvidos o que permitirá uma maior geração de energia na caldeira de recuperação e reduzir o problema de poluição dos efluentes líquidos.

II.3 Variáveis da Pré-hidrólise

As condições de pré-hidrólise são da maior importância desde que a polpação em multi-estágios tenha como objetivo um produto caracterizado por um teor elevado de alfa-celulose, o que depende de uma hidrólise dos grupos nativos de pentosanas. A severidade da pré-hidrólise determinará o grau de remoção por solubilização das hemiceluloses neste estágio e por extração na polpação subsequente das pentosanas parcialmente degradadas.

Richter (23) salienta que os fatores principais do pré-tratamento que irão definir o comportamento da madeira pré-hidrolisada no cozimento alcalino são:

- . a acidez da solução hidrolisante;
- . a temperatura de pré-hidrólise e ,
- . o tempo de permanência à temperatura de pré-hidrólise.

Logicamente outras variáveis, principalmente as associadas à matéria-prima, também podem influir nos resultados da pré-hidrólise:

- . espécie de madeira;
- . dimensão dos cavacos e ,
- . relação madeira - solução.

II.3.1 Espécie de Madeira

A maioria das espécies de madeira, assim como plantas anuais e resíduos agrícolas podem ser empregadas no processo de polpação kraft e também na produção de polpas kraft pré-hidrolisadas. Várias referências são feitas sobre o uso prático de coníferas: Pinus spp (19) e Picea spp (24 e 25); de folhosas: Eucalyptus globulus (26) e Populus spp (27); de Bambusa spp (28) e de bagaço de cana (29 e 30).

A tabela 6, que se baseia em dados publicados por Rydholm (16), apresenta valores de rendimentos de processos kraft com e sem pré-hidrólise, onde se pode notar a influência da espécie de madeira.

Tabela 6. Rendimento em pasta de polpações kraft com e sem pré-hidrólise (16).

Espécie de Madeira	Rendimento (%)	
	Polpação kraft	Polpação kraft com pré-hidrólise
<u>Pinus spp</u> - c*	40	34
<u>Fagus grandifolia</u> - f**	33	28
<u>Betula spp</u> - f	38	28
<u>Populus spp</u> - f	41	29
Palhas	33	24
Notação: * c = conífera ; ** f = folhosa		

Rydholm (16) propõe uma classificação das matérias-primas vegetais, em três categorias, com base no tipo de problemas que estas podem originar quando submetidas a uma pré-hidrólise kraft:

- palhas e outras plantas anuais contêm um alto teor de sílica, a qual é um material indesejável em polpas para dissolução
- as folhosas são ricas em pentosanas, as quais são, em certo grau, estáveis ao álcali durante a polpação kraft. Em comparação com as madeiras de coníferas as madeiras de folhosas tendem a conter um teor mais elevado de pentosanas após a pré-hidrólise. Devido a uma maior solubilização de material durante

o processamento, as pastas de folhosas são obtidas, normalmente, com menores rendimentos, entretanto, a produtividade é compensada pela maior densidade das madeiras de folhosas. No geral as folhosas são bastante apropriadas a este tipo de processo;

as coníferas são também indicadas ao processo kraft com pré-hidrólise, mas o seu elevado teor de lignina e a sua tendência a sofrer uma condensação por ação ácida tornam as condições de pré-hidrólise mais decisivas. Para se evitar um teor excessivo de rejeitos e um consumo elevado de cloro no branqueamento as condições do cozimento kraft precisam ser mais severas, e isto pode causar alguma degradação à pasta, resultando em níveis de viscosidade reduzidos.

Em seus trabalhos, Richter (21 e 23) concluiu que embora as folhosas apresentem em relação às coníferas, um teor mais elevado de pentosanas, a sua remoção nas folhosas é muito mais rápida. Foelkel (31) cita que um dos primeiros trabalhos de pesquisa sobre a produção de alfa-celulose de eucalipto foi realizado por Enrique Gremler, em 1949, que estudou a possibilidade de aproveitamento do Eucalyptus globulus chileno no processo de pré-hidrólise-kraft. As principais conclusões deste trabalho são:

- o Eucalyptus globulus fornece uma polpa para dissolução de boa qualidade quando se emprega o processo kraft com pré-hidrólise,
- o teor de pentosanas residual da polpa kraft com pré-hidrólise é de 2,3 a 3,7% em comparação a 18,4% da polpa kraft convencional,
- aumentando-se a severidade da pré-hidrólise há a elevação do teor de alfa-celulose na polpa e uma maior economia de cloro no branqueamento,
- o teor de alfa-celulose não é apreciavelmente diminuído durante a pré-hidrólise.

Com relação a matéria-prima nacional poucos trabalhos foram realizados: Lima (32), em 1976, estudou a degradação de carboidratos em cavacos de Eucalyptus saligna frente a pré-hidrólise aquosa onde pode observar a remoção seletiva das hemiceluloses sem degradação excessiva da celulose Cross-Bevan. Recentemente, Foelkel e co

laboradores (31) estudaram a obtenção de polpa para dissolução a partir do Eucalyptus saligna por pré-hidrólise kraft concluindo que se pode produzir uma polpa de qualidade comparável às polpas para dissolução encontradas no mercado internacional.

II.3.2 Dimensões dos Cavacos

A influência da dimensão dos cavacos no estágio de pré-hidrólise parece um tanto contravertida. Tuominen (33), embora sem apresentar resultados de experiências, comenta que as dimensões dos cavacos não afeta a qualidade da madeira pré-hidrolisada.

Por outro lado, Bernardin (34), estudando a pré-hidrólise da Nyassa spp (folhosa) encontrou que a taxa de remoção dos açúcares formados permanece praticamente constante durante a primeira hora de hidrólise embora a conversão de polissacarídeos a uma forma extraível seja rápida. Este comportamento é característico de uma reação de ordem zero e de reações de superfície nas quais a taxa de difusão, portanto indiretamente as dimensões dos cavacos, é o fator que controla o processo.

Casebier (35 e 36) observou também a importância da difusão. Em seus trabalhos concluiu que no interior dos cavacos somente ocorre uma hidrólise parcial dos polissacarídeos com a formação de fragmentos poliméricos. Estes são solubilizados e então difundidos para fora da estrutura celular.

Como não se encontrou mais informações na literatura acerca da influência das dimensões dos cavacos na pré-hidrólise procurou-se alguma indicação de tal efeito em processos que envolvam um sistema similar ou seja líquidos e cavacos de madeira, tais como: cozimento kraft e hidrólise total da madeira.

Mac Donald (37) ressalta que no processo kraft a espessura é a dimensão que mais afeta os resultados, sendo responsável por um maior ou menor teor de rejeitos ao final do cozimento.

Em alguns processos de hidrólise total da madeira, particularmente os que empregam o ácido sulfúrico diluído a dimensão dos cavacos é um fator importante para a movimentação dos fluídos no reator. Segundo Harris (38) e Saeman (39) a difusão do ácido para o interior dos cavacos e a difusão da solução dos açúcares para o exterior dos cavacos depende do tamanho destes.

II.3.3 Relação Licor-Madeira

Segundo Brasch (40 e 41) a relação licor-madeira durante a pré-hidrólise é de importância secundária no que diz respeito às características do material pré-hidrolisado e da pasta resultante. Esta observação vem de encontro aos comentários de Wenzl (15) relativos a que o ponto de saturação da solução de pré-hidrólise não é atingido uma vez que a quantidade de solvente utilizado, geralmente 3 - 5 L/kg madeira, é suficiente para a realização da pré-hidrólise.

Annergren (18) em estudos com um digestor contínuo, em escala piloto, determinou que as condições mais favoráveis da relação licor-madeira são 3 : 1 no caso de pinho e 3,5 : 1 no caso de eucalipto. A maior relação exigida quando se opera com folhosas é devido a maior tendência de se formar dióxido de carbono durante o estágio de pré-hidrólise. Este fenômeno irá causar um fluxo ascendente de licor quente o que provocará distúrbios no sistema de circulação de líquidos no digestor.

II.3.4 Acidez do Licor de Pré-hidrólise

De acordo com Richter (21 e 23), Simmonds (26) e Bernardin (34) a pré-hidrólise de materiais lignocelulósicos pode ser realizada com ácidos minerais ou somente com água a temperaturas elevadas. Wenzl (19) relata o uso satisfatório, de soluções de SO_2 (0,5 - 1,0 %) a 120 - 130°C principalmente no caso de resíduos agrícolas. Quando se emprega ácido sulfúrico 30% a 70°C ou 20% a 80°C consegue-se uma remoção de 25% em relação a massa inicial da madeira. Na pré-hidrólise aquosa o pH do licor atinge valores entre 3,0 e 4,5 devido aos ácidos formados pela hidrólise das ligações glicídicas dos carboidratos da madeira.

Embora o ácido acético, liberado pela ação da água sobre a madeira, possua uma ação hidrolítica inferior aos dos ácidos sulfúrico e clorídrico, a maioria das instalações mundiais de pré-hidrólise, a menos da Rússia, utilizam água ou vapor como agente hidrolisante na preparação de polpas com teor reduzido de pentosanas (15 e 16).

Richter (21) quando submeteu madeiras de folhosas a um certo tra

tamento observou que, o pH final do licor da prē-hidrōlise aquosa era regularmente menor do que para madeiras de coníferas. Este fato estā relacionado com o alto teor de pentosanas das folhosas ou que sua lignina ē mais facilmente convertida a produtos de decomposiçāo de carāter ācido.

Rydholm (16) atribui esta diferença na acidez do licor ao maior teor de grupos acetīlicos existentes nas folhosas, e observa ainda que o fator dominante na prē-hidrōlise ē a acidez desenvolvida no interior dos cavacos. Foi mostrado que a dissoluçāo de material ē quase tão rāpida em prē-hidrōlises tamponadas com carbonato de cālcio, quanto em prē-hidrōlises sō com āgua. Por outro lado quando se tampona o meio com reagentes solūveis (fosfatos, sulfetos, sulfitos, amōnia) a taxa de dissoluçāo reduz-se consideravelmente.

II.3.5 *Temperatura*

À temperatura ambiente e mesmo a quente (100°C) a āgua solubiliza pequenas quantidades de material das madeiras, cerca de 1 a 2%, dependendo logicamente, da espēcie considerada.

Aronovsky (42) relata que a quantidade extraída do Pinus banksiana, ā temperatura ambiente, foi apenas de 1% e pouco material adicional foi removido quando o tempo estendeu-se a 72 horas. Por outro lado a quantidade solubilizada em āgua ā ebuliçāo por 3 horas foi de 2%.

A partir de 100°C a solubilizaçāo de certos constituintes da madeira aumenta consideravelmente. Harris (43) observou que, durante a prē-hidrōlise de folhosas, um aumento de 10°C na temperatura praticamente dobra a velocidade de reaçāo de hidrōlise.

De acordo com Rydholm (16) e Richter (21) o emprego de condiçōes mais enērgicas de prē-hidrōlise vai resultar em pastas com um menor teor de pentosanas, um maior teor de alfa-celulose e geralmente um menor teor de lignina, porē, dependendo da espēcie de madeira ocorre certa condensaçāo da lignina o que levarā a um aumento do teor desta na pasta e a um aumento do teor de rejeitos no cozimento kraft.

Wenzl (19) tambē faz esta observaçāo, pois uma temperatura elevada (185°C) quando empregada na prē-hidrōlise da Picea spp gerou

polpas com um elevado teor de lignina e teor de pentosanas tão baixo quanto ao do algodão, além de ocorrer uma degradação considerável da fração celulósica. O pH da solução de pré-hidrólise diminuiu com a elevação da temperatura: de 4,7 a 100°C para 3,2 a 175°C.

Wenzl (15) comenta que para temperaturas até 150°C, no caso das folhosas (Liquidambar styraciflua), não houve sinais de desativação da lignina. Temperaturas superiores reduziram ainda mais o teor de pentosanas com somente uma pequena perda simultânea em rendimento.

Kurbegovic (44) pré-hidrolisando o Fagus silvatica (folhosa) notou que temperaturas entre 90 e 150°C provocam um aumento da viscosidade e do número de permanganato das pastas celulósicas e, a 170°C observou a queda dos valores destas propriedades. Devido ao aumento de temperatura, de 90 a 170°C, houve uma elevação no teor de alfa-celulose e do grau de alvura da pasta resultante, enquanto o teor de cinza, beta e gama-celulose diminuíram.

Casebier (35, 36 e 45) estudou o efeito da temperatura na pré-hidrólise da Nyssa biflora (folhosa). Variando-se a temperatura de pré-hidrólise de 165 a 180°C, com o tempo de pré-hidrólise fixo em 45 min., o rendimento em cavacos pré-hidrolisados decresceu de 89,5 a 81,7% e o pH de 4,5 para 3,8. Com relação aos carboidratos no material hidrolisado, a xilose diminuiu de 11,0 a 8,0%; a manose de 2,8 para 1,4% ao passo que não houve modificações substanciais com a glicose. À temperatura máxima, 180°C, os carboidratos totalizavam cerca de 60% dos sólidos do licor de pré-hidrólise, dos quais a xilose era o principal componente (78%).

II.3.6 Tempo

A influência do tempo de permanência, à máxima temperatura de pré-hidrólise, sobre os cavacos é semelhante ao efeito da temperatura.

Simmonds (26) relata que na pré-hidrólise do Liquidambar styraciflua (folhosa) as taxas de remoção das substâncias da madeira eram rápidas no início, sendo extraído 25% nos 30 minutos iniciais a 170°C, mas não excedendo a 30% após 150 minutos. Resultados idênticos foram obtidos com outras espécies de madeiras, por exemplo,

o Populus spp. Com relação a remoção das pentosanas atingiu-se 70% em 60 minutos. A partir deste ponto a taxa de reação de hidrólise diminuiu consideravelmente sendo outros 10% removidos nos 90 minutos seguintes. No intervalo de tempo estudado notou-se uma destruição de 2% da alfa-celulose.

Richter (21) evidencia que, na pré-hidrólise aquosa da Tsuga heterophylla, um tempo superior a 4 horas a temperaturas da ordem de 160°C, causa uma desativação da lignina e um decréscimo do teor de alfa-celulose.

Nas primeiras quatro horas foi notado um aumento relativo da alfa-celulose e como era esperado uma diminuição sensível das pentosanas e do rendimento em madeira pré-hidrolisada.

Segundo Rydholm (16) durante o curso da pré-hidrólise ocorrem reações secundárias de desidratação dos açúcares formados, o que provoca a formação de compostos voláteis, principalmente do furfural a partir da xilose. Tal fato vem explicar a discrepância que ocorre quando se compara a quantidade de substância extraída da fase sólida (determinada pelo rendimento dos cavacos pré-hidrolisados) com o total de sólidos secos do licor de pré-hidrólise. Esta diferença aumenta após tratamentos prolongados e uma considerável fração das substâncias voláteis formadas em condições mais enérgicas, é representada pelo dióxido de carbono.

Lima (46) também observou a degradação dos açúcares quando submeteu ao aquecimento (170°C) uma solução aquosa de glicose e xilose (20%). Em 5 minutos cerca de 50% dos açúcares iniciais já haviam sido decompostos e em 30 minutos de reação quase a totalidade (92%).

Kurbegovic (44) pesquisou a influência do tempo de pré-hidrólise, (0 a 180 minutos a 170°C) sobre certos constituintes e propriedades do Fagus silvatica (folhosa). Os resultados obtidos permitem distinguir duas etapas na pré-hidrólise:

- . zero a 120 minutos: aumento do teor de alfa-celulose, do grau de alvura e do teor de extrativos em solvente orgânico; diminuição da beta-celulose, do teor de pentosanas e de cinza bem como da viscosidade da polpa;
- . 120 a 180 minutos: a viscosidade, o teor de pentosanas na pasta continuaram a decrescer e os extrativos em solvente orgânico aumentaram. Não se notou nenhuma alteração com relação ao grau de alvura e do teor de alfa-celulose.

Segundo Bernardin (34), que realizou prē-hidrōlises aquosas a 160°C da Nyassa spp a diversos intervalos de tempo (0, 15, 30, 60 e 120 minutos), as hemiceluloses foram rapidamente degradadas e parcialmente removidas da madeira sob a forma de fragmentos solúveis. A celulose foi reduzida em seu grau de polimerização, mas com intensidade relativa bem menor que das hemiceluloses. Enquanto o teor de hemiceluloses foi reduzido durante a prē-hidrōlise devido a sua solubilização o mesmo não ocorreu com relação ao teor de celulose e sua perda foi insignificante durante as 2 horas de operação. Entretanto uma permanência prolongada da madeira sob reações de hidrōlise provoca uma maior diminuição de cadeia polimérica da celulose o que irá resultar numa elevada perda deste componente durante os estāgios subsequentes de polpação e branqueamento.

II.4 Cinética da Remoção de Pentosanas

As reações que ocorrem no meio madeira/solução devem ser consideradas heterogêneas segundo Bernardin (34) e Levenspiel (47).

A respeito da seleção de um modelo satisfatório para aplicações em engenharia, Levenspiel (47) recomenda que o mesmo deve:

- . estar dentro da representação da realidade e,
- . ser retratado sem muita complexidade matemática.

Com base em trabalho prēvio (32) e em consultas a literatura (15 e 48) pode-se dizer que um modelo cinético simples e o mais provável com relação à hidrōlise das hemiceluloses é o que considera esta como sendo reação de primeira ordem.

Segundo Levenspiel (47) e Glasstone (49) este modelo pode ser expresso pela equação:

$$X_i = X_0 e^{-K_T \theta} \quad (I)$$

válida para reação isotérmica, onde:

T = temperatura de prē-hidrōlise, °C

X_i = concentração de pentosanas no resíduo de prē-hidrōlise após o tempo θ à temperatura T, %

X_0 = concentração de pentosanas no resíduo de pré-hidrólise con
siderando-se apenas o tempo de elevação da temperatura até
T, %

θ = tempo de manutenção à temperatura máxima T de pré-hidrólise,
min

K_T = constante de velocidade da hidrólise das pentosanas à tempe
ratura T, min^{-1}

A constante de velocidade da reação de pré-hidrólise será, de acordo com a expressão I, igual ao valor do coeficiente angular das retas obtidas do gráfico $\text{Ln } X_0/X_i$ versus tempo.

A energia de ativação da reação de pré-hidrólise das pentosanas pode ser calculada a partir dos valores das constantes de velocidade à diferentes temperaturas.

Segundo Glasstone (49) e Moore (50) este cálculo pode ser feito através da equação de Arrhenius:

$$K_T = A e^{-E/RT} \quad (\text{II})$$

onde:

K_T = constante de velocidade da reação de pré-hidrólise das pen
tosanas, min^{-1}

A = constante empírica

E = energia de ativação, cal/mol

R = constante universal dos gases perfeitos, cal/mol $^{\circ}\text{K}$

T = temperatura absoluta, $^{\circ}\text{K}$

O valor do coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\text{Ln } K_T$ versus o inverso da temperatura será proporcional à energia de ativação.

II.5 Licor de Pré-hidrólise - Utilização

O licor de pré-hidrólise é uma solução de açúcares proveniente da hidrólise das hemiceluloses e de alguma celulose da madeira.

Atualmente, como citado por Haas (22), as fábricas de polpa para

dissolução aproveitam os compostos orgânicos do licor de pré-hidrólise para gerar energia através da queima na caldeira de recuperação juntamente com o licor negro proveniente da polpação kraft. Por outro lado, os açúcares existentes no licor de pré-hidrólise podem ser empregados para a obtenção de diversos produtos, muitos dos quais substitutos de derivados do petróleo e portanto de grande importância nos dias atuais. Conforme Wenzl (15) e Rydholm (16) tal aproveitamento já foi feito durante a Segunda Guerra Mundial, na Alemanha.

Entre os principais produtos possíveis de serem obtidos a partir do licor de pré-hidrólise pode-se destacar:

- xilose e xilitol: são empregados na indústria alimentícia em geral e também na indústria farmacêutica na produção de adoçantes para diabéticos. Não se tem informações de sua produção no Brasil.
- furfural: só pode ser obtido de materiais lignocelulósicos, pois é produzido a partir das pentoses existentes nas hemiceluloses. É empregado na indústria petroquímica como solvente seletivo e ainda em sínteses orgânicas, na industrialização de resinas, de fibras artificiais, de plásticos e na indústria farmacêutica. No Brasil, é produzido, a partir de bagaço de cana, pela Agroquímica Rafard S.A.
- proteína: substância de alto valor nutritivo que pode ser utilizada como complemento a alimentação humana ou animal. A Tampella - Finlândia (51) desenvolveu um processo para produção de proteína Pekilo a partir de carboidratos contidos em licores residuais de: pré-hidrólise, hidrólise e processo sulfito de polpação.
- etanol: pode ser utilizado como combustível ou empregado como matéria-prima em inúmeros processos da indústria química. A obtenção de etanol a partir de pentoses necessita ainda de um desenvolvimento tecnológico final. Um grupo do Chemical Engineering Department - Lawrence Berkeley Laboratory - University of California, Berkeley - California - USA (52) está executando estudos com dois microorganismos, Fusarium oxysporum e o Bacillus macerans, capazes de converter a xilose a etanol.

Informações complementares sobre a utilização de pentoses como ma
téria-prima na obtenção de produtos químicos e proteína alimentar
podem ser encontradas nos seguintes trabalhos: Harris (43),
Forss (51), Lehtomaeki (53) e Funk (54).

III. OBJETIVO

O cozimento kraft com prē-hidrōlise consiste basicamente de dois estāgios: uma prē-hidrōlise e o cozimento kraft convencional. Neste trabalho procurou-se demonstrar os efeitos de algumas variāveis do primeiro estāgio, tempo e temperatura de prē-hidrōlise bem como as dimensōes de cavacos de madeira de folhosas, sobre certas caracterīsticas do material prē-hidrolisado que possam ter influēncia no segundo estāgio. Foi ainda estabelecido os parāmetros cinēticos da hidrōlise das pentosanas que são os principais compostos a serem removidos da madeira numa prē-hidrōlise.

IV. DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO

IV.1 Planejamento Estatístico

O estágio de pré-hidrólise aquosa foi estudado segundo os parâmetros:

- . temperatura máxima de pré-hidrólise (T)
- . tempo de permanência à temperatura máxima de pré-hidrólise (θ)
- . dimensão de cavacos (E)

O estudo proposto foi realizado segundo um delineamento fatorial 3^3 com duas repetições conforme recomendado em diversos textos estatísticos (55 a 60). A fim de se evitar erros sistemáticos a ordem de realização das experiências foi determinada por sorteio ao acaso.

IV.2 Níveis das Variáveis

Para as variáveis citadas no item IV.1 foram escolhidos os seguintes níveis:

T - 150, 160 e 170°C

θ - 30, 60 e 90 minutos

E - 0,95; 1,58 e 2,21 cm, correspondente a fração de cavacos que ficou retida em peneiras com furos de 0,95; 1,58 e 2,21 cm de diâmetro, respectivamente.

A escolha destes níveis foi baseada nos seguintes critérios:

- . Temperatura

Wenzl (15), Rydholm (16) e Richter (21) citam que as temperaturas indicadas para a pré-hidrólise aquosa de madeira de folhosas estão ao redor de 160°C.

Algumas instalações industriais de polpa para dissolução, a partir de Eucalyptus spp. empregam temperaturas idênticas à da faixa escolhida (150 a 170°C), como é o caso da Celulose Billerud - CELBI - Portugal (22) e da Rio Grande Cia. Celulose do Sul - RIOCELL - Brasil (61) cujas temperaturas da etapa

de pré-hidrólise situam-se entre 158 e 168°C.

Tempo

A escolha do intervalo 30 a 90 minutos baseou-se em estudos realizados por Richter (21), Lima (32) e Kurbegovic (44).

Também com relação ao tempo de pré-hidrólise os níveis escolhidos são semelhantes aos valores utilizados industrialmente conforme informações transmitidas pela Kamyrd do Brasil - Técnica de Celulose Ltda (62) e citadas por Haas (22) com relação à companhia Celulose Billerud - CELBI de Portugal.

Dimensão de cavacos

Preferiu-se adotar, no presente estudo, as frações de cavacos que ficam retidas em peneiras de furos com diâmetro 0,95; 1,58 e 2,21 cm pois na operação normal de um picador industrial cerca de 80% dos cavacos produzidos são classificados nesta faixa.

A tabela 7 apresenta um quadro resumo das condições de pré-hidrólise estudadas assim como o número associado a cada experimento executado, num total de 54.

Tabela 7. Número de experimento e respectivas condições de pré-hidrólise.

		Temperatura (°C)								
		T ₀ - 190			T ₁ - 160			T ₂ - 170		
Dimensão de cavacos (cm)	Tempo (min)	θ ₀ 30	θ ₁ 60	θ ₂ 90	θ ₀ 30	θ ₁ 60	θ ₂ 90	θ ₀ 30	θ ₁ 60	θ ₂ 90
	E ₀	0,95	01-28	02-29	03-30	04-31	05-32	06-33	07-34	08-35
E ₁	1,58	10-37	11-38	12-39	13-40	14-41	15-42	16-43	17-44	18-45
E ₂	2,21	19-46	20-47	21-48	22-49	23-50	24-51	25-52	26-53	27-54

Conforme previsto no planejamento estatístico a ordem de execução dos ensaios foi definida por sorteio e encontra-se na tabela 8.

Tabela 8. Ordem cronológica de execução dos ensaios

Ordem sequencial de execução	Número da Tabela 7	
	1º Ensaio	2º Ensaio
01	2	28
02	7	47
03	18	44
04	19	35
05	16	54
06	24	46
07	22	48
08	20	38
09	3	33
10	25	36
11	27	43
12	15	35
13	12	32
14	14	53
15	13	39
16	21	40
17	11	29
18	23	37
19	26	31
20	10	30
21	4	52
22	8	49
23	5	42
24	1	50
25	17	51
26	9	41
27	6	34

Como ficou provado pelos resultados dos ensaios, item VI.2, a dimensão dos cavacos, na faixa estudada, não tem influência na remoção das pentosanas e nem no rendimento da etapa de pré-hidrólise. Em vista disto para a realização do estudo cinético da hidrólise das pentosanas escolheu-se a fração de cavacos intermediária - 1,58 cm.

Procurou-se ainda adotar condições de tempo de pré-hidrólise de modo a aproveitar os resultados dos experimentos anteriores. A tabela 9 apresenta as condições empregadas.

Tabela 9. Condições empregadas para o estudo cinético

	Temperatura (°C)														
	150					160					170				
Tempo* (min)	0	30	60	90	120	0	30	60	90	120	0	30	60	90	120

- * Neste caso foram realizados 12 experimentos adicionais (tempos: zero a 120 min) sendo utilizados os resultados com tempos 30, 60 e 90 min. (tabela 7) dos experimentos anteriores.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1 Madeira Utilizada

V.1.1 *Identificação*

Com a finalidade de se obter dados mais confiáveis fixou-se a es pécie e idade da madeira a ser estudada. Deste modo empregou-se no presente trabalho madeira de Eucalyptus saligna com 7 anos de idade, proveniente da região de Mogi Guaçu, São Paulo e que foi conseguida junto ao Departamento de Silvicultura da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" em Piracicaba, São Paulo.

V.1.2 *Preparação*

Após o recebimento, as toras com 1,0 a 1,5 m de comprimento foram descascadas manualmente e em seguida reduzidas a cavacos em picador industrial das Indústrias de Papel Simão, Jacareí, São Paulo. Para uma perfeita homogeneização dos cavacos procedeu-se da seguinte maneira:

Esvaziaram-se os sacos contendo os cavacos, formando-se uma pequena pilha, e utilizando-se 2 pessoas munidas de pá, a pilha foi refeita por 6 vezes.

Após a mistura foi realizada a classificação de cavacos segundo a norma TAPPI T16 ts-61, empregando-se um classificador tipo Willians (TMI).

Os cavacos retidos nas peneiras de furos com diâmetros 0,95 - 1,58 e 2,21 cm foram colocados separadamente em sacos plásticos e armazenados em câmara frigorífica a 4°C.

V.2 Pré-hidrólise Aquosa

V.2.1 *Cálculo da carga do digestor*

A quantidade de água colocada no digestor foi calculada com base nas seguintes fórmulas:

$$\text{Carga total do digestor} = (P_s \times L/M) + P_s \quad (\text{III})$$

$$\text{Carga total de líquido} = P_s \times L/M \quad (\text{IV})$$

$$\text{Carga de água} = (P_s \times L/M) - (P_u - P_s) \quad (\text{V})$$

onde: P_s = peso da madeira seca (g)

P_u = peso da madeira úmida (g)

L/M = relação licor/madeira

V.2.2 *Operação*

As pré-hidrólises foram efetuadas em autoclave marca M/K, de aço inoxidável, com 6 L de capacidade, aquecida eletricamente, com circulação forçada de licor, provida de controles de temperatura e pressão.

Um esquema apresentando os principais componentes do equipamento consta da figura 1 (Anexo 5).

As operações foram as seguintes:

- a) Preparação da madeira: determinação do teor de umidade e retirada manual de algum resíduo de casca,
- b) Carregamento do digestor: primeiramente foram introduzidos os cavacos e em seguida a água,
- c) Aquecimento do digestor,
- d) Degasagem e recolhimento do licor de pré-hidrólise em vidros esterelizados,
- e) Descarga do digestor,

- f) Lavagem dos cavacos pré-hidrolisados até a obtenção de um pH da água de lavagem na faixa de 6 a 7,
- g) Determinação do rendimento da pré-hidrólise obtido através da seguinte expressão:

$$\eta_{pH} = \frac{P_{sch}}{P_{sm}} \times 100 \quad (VI)$$

onde: η_H = rendimento da pré-hidrólise (%)

P_{sch} = peso seco dos cavacos pré-hidrolisados (g)

P_{sm} = peso seco da madeira inicial (g)

V.2.3 Condições

Além das condições de pré-hidrólise apresentadas na tabela 7, item IV.2, foram mantidas constantes, para todas as experiências, os seguintes parâmetros:

- . relação licor/madeira: 4/1
- . tempo de aquecimento até a temperatura máxima de pré-hidrólise: 60 min.
- . tempo de degasagem e descarga do digestor: 15 - 20 min (dependente da temperatura máxima de operação)

V.3 Análises e Determinações

V.3.1 Madeira

Foram realizados diversos ensaios e determinações para avaliação das características e composição da madeira com e sem pré-hidrólise.

V.3.1.1 *Pentosanas*

Foi determinado segundo a norma ABCP C8/70 (63) que utiliza ácido clorídrico 12% para uma hidrólise ácida branda da serragem de madeira. O teor de pentosanas dá uma idéia do teor das hemiceluloses da madeira.

V.3.1.2 *Celulose Cross-Bevan*

Foi utilizado o método regido pela norma ABCP M9/71 (63) que emprega como agente deslignificante uma solução de cloro. Os resultados obtidos por este método são 1 a 2% mais altos do que o preconizado pela norma TAPPI T 17 m-55 (64). Isto é atribuído a menor degradação sofrida pela celulose neste processo, onde os reagentes são lavados rapidamente.

V.3.1.3 *Lignina Klason*

Utilizou-se o método recomendado pela norma ABCP M10/71 (63) que emprega uma solução de ácido sulfúrico a 72% para a hidrólise dos carboidratos da madeira. O resíduo insolúvel deste tratamento é determinado como lignina.

Devido ao fato que alguns dos extrativos da madeira podem permanecer insolúveis juntamente com a lignina, eles devem ser removidos em primeiro lugar pelos solventes adequados. Desta forma o método envolve três extrações preliminares: (a) com álcool etílico para remover os taninos catecóis, (b) com solução de etanol-benzeno para remover resinas, óleos, graxas e ceras e, (c) com água quente para remover os materiais solúveis restantes.

V.3.1.4 *Solubilidade em etanol-benzeno*

Esta determinação segue a norma ABCP M6/68 (63) que recomenda extração por 6 a 8 horas, em aparelho tipo soxhlet, empregando uma mistura de álcool etílico 95% e benzeno com razão volumétrica 1 : 2.

V.3.1.5 Solubilidade em Hidróxido de Sódio a 1%

Utilizou-se para esta determinação a norma ABCP M5/68 (63) que consiste no tratamento da madeira, por uma hora, com uma solução de hidróxido de sódio a 1%.

Tal método foi empregado para se quantificar as frações da madeira mais facilmente solúveis em álcali.

V.3.1.6 Pentoses e Hexoses

Os teores de pentoses e hexoses foram determinados na madeira original e em algumas amostras de madeira pré-hidrolisada utilizando-se um método calorimétrico a partir de soluções de orto-toluideno, conforme descrito por Usov (65) e recomendado por Clark (66). Para a obtenção da solução de açúcares (hexoses e pentoses) procedeu-se a uma hidrólise completa da madeira, com ácido sulfúrico concentrado, segundo a norma TAPPI T 249 pm-75 (64).

Para tal utilizou-se uma autoclave de marca FABBE aquecida eletricamente e provida com controles de temperatura e pressão (figura 2 - Anexo 5).

Informações adicionais sobre a identificação de açúcares são encontradas nas seguintes referências: Browning (67), Brasch (68), Aspinall (69), Pigman (70), Saeman (71 e 72) e Lieber (73).

V.3.1.7 Correção dos Resultados das Análises Químicas

Devido a pré-hidrólise solubilizar parte da madeira, a distribuição porcentual relativa dos componentes na madeira pré-hidrolisada pode apresentar valores muito superiores aos da madeira não pré-hidrolisada, principalmente lignina Klason e celulose Cross-Bevan.

Para efeito de comparação com a madeira original os resultados das análises sobre a madeira pré-hidrolisada serão corrigidos de acordo com a expressão:

$$C_i = R \times C_h \quad (\text{VII})$$

onde:

- C_i = valor da determinação do componente "i" sobre a madeira pré-hidrolisada referida à madeira original, %.
- R = rendimento da pré-hidrólise, dado pela expressão VI, %.
- C_h = valor da determinação do componente "i" sobre a madeira pré-hidrolisada, %.

V.3.2 Licor de Pré-hidrólise

V.3.2.1 pH

Mediu-se o pH do licor de pré-hidrólise em pHmetro Metler.

V.3.2.2 Acidez

A acidez de algumas amostras de licor de pré-hidrólise foi determinada através de uma titulação potenciométrica, de aliquotas de 10 ml do licor de pré-hidrólise, com NaOH 0,1N.

V.3.2.3 Açúcares redutores totais

Os açúcares redutores totais presentes no licor de pré-hidrólise foram quantificados através do método de Somogy conforme descrito por Sumner (74).

V.4 Análise Estatística

No Anexo 1 encontra-se um resumo do modelo estatístico empregado para a análise dos dados coletados no presente estudo.

Para construção das tabelas de análise de variância utilizou-se um programa de computador elaborado pela equipe de Engenharia de Sistemas (75).

Os resultados dos dados experimentais das análises descritas nos itens V.3.1 e V.3.2 foram submetidas a um programa de regressão múltipla passo a passo ("stepwise") para a determinação dos modelos matemáticos que relacionam as propriedades medidas com os fatores estudados (75).

VI. RESULTADOS E COMENTÁRIOS

As tabelas contendo os resultados globais das diversas análises relativas à madeira pré-hidrolisada fazem parte do Anexo 2. As tabelas com os valores experimentais comparados com os valores calculados pelos modelos matemáticos estão no Anexo 3 e as figuras no Anexo 5.

VI.1 Avaliação da Madeira

A tabela 10 apresenta os valores encontrados na classificação dos cavacos quanto à dimensão.

Tabela 10. Classificação dos cavacos

Diâmetro dos furos das peneiras (cm)	% em peso de material retido
2,84	17,0
2,21	19,9
1,58	31,7
0,95	24,4
0,47	5,7
Finos	1,3

A tabela 11 contém os resultados da caracterização química da madeira cuja amostra foi retirada durante a classificação dos cavacos.

Tabela 11. Caracterização química da madeira*

Ensaio	% em peso
Pentosanas	15,8
Celulose Cross-Bevan	58,0
Lignina Klason	24,3
Solúveis em etanol-benzeno	0,7
Solúveis em hidróxido de sódio a 1%	12,3

* Média de três repetições

VI.2 Madeira Prê-hidrolisada

VI.2.1 *Rendimento*

Na tabela A.2.1 (Anexo 2) encontram-se os resultados dos rendimentos das prê-hidrólises aquosas em função das variáveis: tempo (θ), temperatura (T) e dimensão de cavacos (E).

A análise de variância dos valores obtidos para o rendimento consta da tabela 12.

Observando-se os valores da tabela 12 em conjunto com os da tabela A.2.1 vê-se que foi correto a adoção de um modelo com repetições para o teste de hipóteses, o que não invalida as conclusões relativas à influência das variáveis E, θ e T sobre o rendimento da prê-hidrólise.

Pela análise de variância tem-se que a temperatura e o tempo de prê-hidrólise são significantes nos resultados de rendimento. Este fato é evidenciado pelas figuras 3a, 3b e 3c (Anexo 5) onde são apresentadas as variações de rendimento em função do tempo de prê-hidrólise e da dimensão dos cavacos para os 3 níveis de temperatura (150, 160 e 170°C) estudados. Pode-se observar que para uma certa temperatura e para diferentes dimensões de cavacos o rendimento da prê-hidrólise é praticamente o mesmo.

Tabela 12. Análise de variância dos resultados de rendimento da pré-hidrólise.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	5,34	2	2,67	0,81	NS	NR
θ	633,91	2	316,96	12,37	**	R
T	1381,29	2	690,64	25,45	***	R
Eθ	8,50	4	2,13	1,11	NS	NR
ET	14,27	4	3,57	1,86	NS	NR
θT	94,55	4	23,64	12,31	**	R
EθT	15,39	8	1,92	4,00	***	R
r	4,34	1	4,34	9,04	***	R
Resto	12,47	26	0,48	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese nula
 NS - não significativa
 * - pouco significativa ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significativa ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significativa ($\alpha < 1\%$)

Os dados experimentais foram submetidos ao programa para cálculo de regressões múltiplas passo a passo de que resultou a equação:

$$\eta = 148,19 + 0,65 \theta - 0,32 T - 0,49 \cdot 10^{-2} \theta T \quad (\text{VIII})$$

com $r^2 = 0,952$

onde:

η = rendimento de pré-hidrólise, %
 θ = tempo de manutenção à temperatura máxima de pré-hidrólise, min
 T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C
 r^2 = coeficiente de regressão

Uma comparação entre os dados observados, extraídos da tabela A.2.1 e os valores estimados pela equação VIII (tabela A.3.1) está na tabela 13.

Tabela 13. Comparação entre os valores de rendimento de pré-hidrólise observados e os calculados pela equação VIII, em %.

	Temperatura (°C)								
	150			160			170		
Tempo (min)	30	60	90	30	60	90	30	60	90
Observado	96,7	95,4	92,3	93,5	87,1	83,2	88,5	80,8	78,1
Estimado	97,3	94,6	91,9	92,6	88,4	84,3	87,9	82,2	76,6

Como já era esperado, quanto mais enérgicas forem as condições de pré-hidrólise maior será a solubilização ocorrida com a madeira. No presente caso, a 170°C, atingiu-se perdas da ordem de 12 a 25%. Simmonds (26) na pré-hidrólise do Liquidambar styraciflua (folhas) observou uma perda de 25% em 30 min, a 170°C, e que não excederia a 30% após 50 min de reação.

A solubilização de parte da madeira durante a etapa de pré-hidrólise vem explicar o baixo rendimento do processo kraft com pré-hidrólise (30 a 40%) quando comparado ao processo kraft normal (45 a 50%).

As figuras 4a e 4b representam os valores constantes da tabela 13 e vem ressaltar o resultado da análise de variância (tabela 12) ou seja, a influência do tempo e principalmente da temperatura de pré-hidrólise sobre os valores de rendimento. Esta tendência já havia sido também evidenciada por Lima (32), Casebier (35 e 36) e Kurbegovic (44) em estudos de pré-hidrólise de madeiras de folhas.

A figura 5 é uma representação tridimensional, em perspectiva, da equação VIII (rendimento x tempo x temperatura) apresentando ainda as curvas de rendimento constante.

VI.2.2 Pentosanas

Na tabela A.2.2 acham-se os resultados do teor de pentosanas da madeira prē-hidrolisada referidos à madeira original e na tabela 14 a análise de variância dos valores experimentais.

Tabela 14. Análise de variância dos resultados de pentosanas na madeira prē-hidrolisada.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	5,85	2	2,93	4,60	*	NR
θ	136,05	2	68,02	11,44	**	R
T	386,70	2	193,35	32,17	***	R
Eθ	0,63	4	0,16	0,90	NS	NR
ET	0,83	4	0,21	1,19	NS	NR
θT	23,23	4	5,81	33,25	***	R
EθT	1,40	8	0,17	0,45	NS	NR
r	0,83	1	0,83	2,17	NS	NR
Resto	9,95	26	0,38	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese nula
 NS - não significativa
 * - pouco significativa ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significativa ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significativa ($\alpha < 1\%$)

Pela análise de variância nota-se que somente os fatores tempo e temperatura de prē-hidrólise são significantes ao nível de 5% na remoção das pentosanas da madeira.

Como verificou-se que a interação entre tempo e temperatura de prē-hidrólise é significativa, a apresentação dos resultados será feita em forma de uma tabela de dupla entrada (tabela 15).

Tabela 15. Teor de pentosanas da madeira prē-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas estudadas, em %.

		Temperatura de Prē-Hidrōlise		
		T ₀ 150°C	T ₁ 160°C	T ₂ 170°C
Tempo de Prē-hidrōlise				
θ ₀	30 min	14,5	12,7	10,0
θ ₁	60 min	13,9	10,1	6,6
θ ₂	90 min	12,8	7,9	4,9

Analisando-se os valores da tabela 15, tem-se que quanto maior o tempo e temperatura de prē-hidrōlise, maior serā a remoção das pentosanas. Considerando-se o teor de pentosanas na madeira original igual a 15,8% (tabela 11) a prē-hidrōlise aquosa promoveu uma remoção das pentosanas entre 8 e 69% desse valor, relativos aos valores das condições extremas estudadas (150°C - 30 min e 170°C - 90 min).

Simmonds (26 e 27) e Bernardin (34) também obtiveram remoções desta ordem com a prē-hidrōlise de madeiras de folhosas.

Ainda com base na tabela 15 pode-se concluir que se houver uma escolha conveniente dos fatores tempo e temperatura, não serā difícil a obtenção do teor desejado de pentosanas na madeira prē-hidrolisada para, posteriormente, se atingir teores finais na pasta celulōsica, inferiores a 5% como recomenda Ott (12), Foelkel (31) e Brasch (76).

Visando encontrar um modelo matemático para a variação das pentosanas submeteu-se os dados experimentais a um programa de regressões múltiplas passo a passo, cujos valores estimados estāo na tabela A.3.2 e, que originou a seguinte equação:

$$P = 39,72 + 0,38 \theta - 0,16 T - 0,28 \cdot 10^{-2} \theta T \quad (\text{IX})$$

$$\text{com } r^2 = 0,970$$

onde:

P = teor de pentosanas na madeira prē-hidrolisada, %

O = tempo de prē-hidrōlise à temperatura m̄xima, min

T = temperatura de prē-hidrōlise, °C

r^2 = coeficiente de regressão

Nas figuras 6a e 6b estāo representados os valores da tabela 15 e as curvas calculadas pela expressāo IX que ilustram bem a variaçāo do teor de pentosanas em funçāo das condiçōes de processo e vem confirmar as afirmaçōes de Richter (21), Jaworski (77) e Haward (78) de que, a extraçāo e degradaçāo das pentosanas durante a prē-hidrōlise sāo resultados integrados da temperatura e tempo de tratamento.

A figura 7 ē uma representaçāo tridimensional, em perspectiva, da equaçāo IX (teor de pentosanas x tempo x temperatura) onde estāo evidenciadas as curvas de teores constantes de pentosanas remanescentes na madeira prē-hidrolisada.

A figura 8, ilustrando a variaçāo do teor de pentosanas na madeira prē-hidrolisada em funçāo do rendimento do processo, foi construída a partir dos valores contidos nas tabelas A.2.1 e 15.

A anālise desta figura permite concluir que hā uma certa relaçāo entre o teor de pentosanas e o rendimento da prē-hidrōlise. A regressāo linear dos valores citados resultou na seguinte expressāo:

$$P = 0,48 n - 31,68 \quad (X)$$

$$\text{com } r^2 = 0.932$$

onde:

P = teor de pentosanas da madeira prē-hidrolisada, %

n = rendimento da prē-hidrōlise, %

r^2 = coeficiente de regressāo linear

VI.2.3 Celulose Cross-Bevan

Os valores dos teores de celulose Cross-Bevan encontrados na madeira pré-hidrolisada estão na tabela A.2.3 e a análise de variância destes valores na tabela 16.

Tabela 16. Análise de variância dos resultados de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	1,66	2	0,83	0,39	NS	NR
Θ	57,16	2	28,58	6,26	**	R
T	193,72	2	96,86	25,40	***	R
EΘ	9,97	4	2,49	3,17	*	NR
ET	6,55	4	1,64	2,08	NS	NR
ΘT	8,79	4	2,20	2,79	NS	NR
EΘT (resto)	6,29	8	0,74	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese nula
 NS - não significativa
 * - pouco significativa ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significativa ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significativa ($\alpha < 1\%$)

Da análise de variância tem-se que somente a temperatura e o tempo de pré-hidrólise são significantes, a um nível de 5%, nos valores da celulose Cross-Bevan da madeira processada.

Na tabela 17 são amostradas as médias globais dos teores de celulose Cross-Bevan em relação a variação de temperatura, já que esta não apresentou nenhuma interação significativa com os outros fatores.

Tabela 17. Resultados do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada para as temperaturas estudadas, em %.

	Temperatura		
	T_0 (150°C)	T_1 (160°C)	T_2 (170°C)
Celulose Cross-Bevan	52,8	48,2	46,4

A figura 9 ilustra os valores da tabela 17 e mostra a tendência da diminuição do teor de celulose Cross-Bevan com o aumento da temperatura de pré-hidrólise.

Como o tempo de pré-hidrólise não possui interações com os outros fatores, significativas ao nível de 5%, os valores dos teores de celulose Cross-Bevan podem ser apresentados como médias globais dos dados experimentais (tabela 18).

Tabela 18. Teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos de pré-hidrólise, em %.

	Tempo		
	θ_0 (30 min)	θ_1 (60 min)	θ_2 (90 min)
Celulose Cross-Bevan	51,2	48,6	47,7

A influência do fator tempo na redução dos teores de celulose Cross-Bevan leva a crer que o processo de remoção deste componente pode estar associado com a extensão da impregnação alcançada pelos cavacos com o licor de hidrólise.

Os dados da tabela 18 estão representados graficamente na figura 10.

A tabela A.3.3 contém os valores obtidos experimentalmente, em comparação com os valores estimados pela equação calculada por "step wise" e cuja expressão é:

$$C = 457,30 - 0,51 \theta - 4,59 T + 0,21 \cdot 10^{-2} \theta T + 0,91 \cdot 10^{-3} \theta^2 + 0,01 T^2 \quad (XI)$$

$$\text{com } r^2 = 0,897$$

onde:

C = teor de celulose Cross-Bevan na madeira prē-hidrolisada, %

θ = tempo de prē-hidrōlise à temperatura m̄xima, min

T = temperatura m̄xima de prē-hidrōlise, °C

r^2 = coeficiente de regressão

A variaçāo dos valores experimentais de celulose Cross-Bevan e as curvas calculadas pela expressāo XI em funçāo do tempo e da temperatura estāo representadas nas figuras 11a e 11b.

Atravēs da anālise das tabelas 17 e 18 e das figuras 10, 11a e 11b conclui-se que embora a celulose Cross-Bevan seja diminuída com a severidade da prē-hidrōlise, as remoçōes observadas sāo inferiores àquelas ocorridas com as fraçōes hemicelulōsicas (tabela 15) e atingem valores m̄ximos da ordem de 20%. Uma possível explicaçāo para tal decrēscimo ē a ocorrēncia da hidrōlise de algumas fraçōes celulōsicas de menor peso molecular. Tal fato tambēm ē relatado por Rydholm (16), Bernardin (34) e Brasch (40).

Um outro aspecto a ser salientado ē que a diminuiçāo dos teores de celulose Cross-Bevan na madeira prē-hidrolisada ē mais acentuada nos primeiros 60 minutos (tabela A.3.3 e figuras 11a e 11b). Este fato vem reforçar a explicaçāo acima, ou seja que, o ataque hidrolītico se dā inicialmente às fraçōes de cadeia mais curta e provavelmente à regiāo amorfa da celulose, para posteriormente diminuir de intensidade devido ao aumento relativo das fraçōes celulōsicas com estrutura cristalina e que sāo mais resistentes às reaçōes de hidrōlise.

VI.2.4 Lignina Klason

Os resultados das determinações de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada estão na tabela A.2.4 e a análise de variância destes valores na tabela 19.

Tabela 19. Análise de variância dos resultados de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	0,09	2	0,05	0,59	NS	NR
Θ	14,38	2	7,19	18,37	***	R
T	48,66	2	24,33	70,30	***	R
EΘ	0,52	4	0,13	1,64	NS	NR
ET	0,33	4	0,08	1,02	NS	NR
ΘT	1,06	4	0,27	3,34	**	R
EΘT (resto)	0,63	8	0,08	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese nula
 NS - não significante
 * - pouco significante ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significante ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significante ($\alpha < 1\%$)

No caso da lignina Klason somente os fatores tempo e temperatura foram significativos e como apresentavam uma interação entre si pode-se resumir os dados obtidos (tabela A.2.4) em uma tabela de dupla entrada (tabela 20).

Tabela 20. Teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas de pré-hidrólise, em %.

	Temperatura		
	T ₀ (150°C)	T ₁ (160°C)	T ₂ (170°C)
Tempo			
θ ₀ (30 min)	23,9	22,3	20,6
θ ₁ (60 min)	23,6	21,7	19,9
θ ₂ (90 min)	22,6	20,1	19,3

A regressão múltipla por "step wise" dos valores experimentais resultou na seguinte equação:

$$L = 47,99 - 0,16 T - 0,23 \cdot 10^{-3} \theta^2 \quad (\text{XII})$$

com $r^2 = 0,938$

onde:

L = teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada, %

θ = tempo de pré-hidrólise à temperatura máxima, min

T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C

r^2 = coeficiente de regressão

Os valores calculados pela expressão XII e os dados experimentais, para efeito de comparação, constam da tabela A.3.4. As figuras 12a e 12b apresentam a variação do teor de lignina em função da variação do tempo e temperatura de pré-hidrólise.

Analisando-se a tabela 20 e as figuras 12a e 12b nota-se que a remoção da lignina Klason durante a pré-hidrólise aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura mas, não ultrapassa a 20% do valor inicial para os três tempos de pré-hidrólise estudados. A remoção à 150°C é cerca de 4%, ao passo que, à 170°C atinge-se va

lores máximos da ordem de 17%.

Os resultados obtidos vem de encontro aos comentários de Casebier (35) que, na pré-hidrólise da "Nyassa spp" (folhosa), observou a degradação e a fragmentação de uma grande fração de lignina a unidades solúveis, assim que o tempo e temperatura de processo foram prolongados. Cabe ressaltar que, como no caso da celulose Cross-Bevan, a remoção da lignina Klason é bem inferior à ocorrida com as hemiceluloses (tabela 15) o que evidencia a seletividade da etapa de pré-hidrólise na remoção das frações hemicelulósicas. Kerr (20), Richter (21) e Bernardin. (34) comentam ainda que a diminuição da lignina é mais intensa no início da pré-hidrólise, atingindo rapidamente remoções ao redor de 10%, para em seguida diminuir de intensidade, talvez em função da ocorrência de alguma condensação entre frações de lignina parcialmente fragmentadas ou entre estas e frações de carboidratos.

Aronovsky (42) e Hawley (79) relatam que certamente a pequena diminuição do teor de lignina Klason com o progresso da hidrólise seja um problema relacionado com a análise química pois, talvez os produtos de condensação formados não sejam dissolvidos totalmente durante a análise da Klason o que dá assim uma idéia errônea acerca do teor de lignina na madeira pré-hidrolisada.

VI.2.5 Solubilidade em etanol-benzeno

Os resultados dos teores de solúveis em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada estão apresentados na tabela A.2.5 e a respectiva análise de variância na tabela 21.

Como pode ser observado pela análise de variância, as três variáveis estudadas são significantes a um nível de 5% nos valores da solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada.

Tabela 21. Análise de variância dos resultados da solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	1,34	2	0,67	5,60	**	R
θ	57,07	2	28,53	9,50	**	R
T	311,28	2	155,64	53,07	**	R
Eθ	0,45	4	0,11	0,60	NS	NR
ET	0,15	4	0,04	0,20	NS	NR
θT	11,60	4	2,90	16,39	***	R
EθT	1,41	8	0,18	0,56	NS	NR
r	0,71	1	0,71	2,25	NS	NR
Resto	8,20	26	0,32	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese nula
 NS - não significativa
 * - pouco significativa ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significativa ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significativa ($\alpha < 1\%$)

Como a dimensão de cavacos não apresentou interação significativa com os outros fatores, os resultados podem ser resumidos em forma de médias globais como consta da tabela 22.

Tabela 22. Solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada em função da dimensão de cavacos, em %.

	Dimensão de cavacos (cm)		
	E_0 (0,95)	E_1 (1,58)	E_2 (2,21)
Solúveis em etanol-benzeno (%)	5,9	5,9	6,2

A variação dos solúveis em etanol-benzeno com o tempo e temperatura de pré-hidrólise é apresentada em forma de uma tabela de dupla entrada, em face da interação ΘT ter sido significativa (tabela 23).

Tabela 23. Solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada em função do tempo e temperatura de pré-hidrólise, em %.

	Temperatura		
	T_0 (150°C)	T_1 (160°C)	T_2 (170°C)
Tempo			
Θ_0 (30 min)	1,8	3,7	8,5
Θ_1 (60 min)	3,5	6,2	9,2
Θ_2 (90 min)	4,4	7,4	9,6

Os valores experimentais da solubilidade em etanol-benzeno foram submetidos a um programa de regressões múltiplas passo a passo que resultou na seguinte equação:

$$S_{eb} = -26,78 + 0,27 \Theta - 0,14 \cdot 10^{-2} \Theta T + 0,12 \cdot 10^{-2} T^2 \quad (XIII)$$

$$\text{com } r^2 = 0,963$$

onde:

- S_{eb} = solúveis em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada, %
 θ = tempo de pré-hidrólise à temperatura máxima, min
 T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C
 r^2 = coeficiente de regressão

Na tabela A.3.5 está a comparação entre os valores calculados pela equação XIII e os obtidos experimentalmente.

Com os dados contidos na tabela A.3.5 foram montadas as figuras 13a e 13b que apresenta a variação da solubilidade em etanol-benzeno em função do tempo e temperatura de pré-hidrólise.

Como se pode observar pela análise da tabela 23 e figuras 13a e 13b houve uma elevação na solubilidade em etanol-benzeno com o aumento da intensidade da pré-hidrólise. Os teores de solúveis, relativos aos valores das condições extremas estudadas (150°C - 30 min e 170°C - 90 min) passaram a ser 1,8 e 9,6%, respectivamente, enquanto, na madeira não pré-hidrolisada, a solubilidade é inferior a 1,0%.

Brasch (76) também observou o acréscimo na solubilidade em etanol-benzeno causado pela pré-hidrólise. De uma amostra com 1,2% de solúveis, chegou a um teor de 11,2% de extrativos ao final da pré-hidrólise.

Simmonds (27) e Howard (78) atribuem esta elevação da solubilidade em solventes orgânicos à alguma modificação estrutural da lignina. Este conceito inclusive levou, há anos atrás, a idéia de na pré-hidrólise aquosa se misturar algum solvente orgânico miscível com a água para a obtenção simultânea de um material com baixo teor de hemiceluloses e de lignina.

Correlacionando-se os valores de lignina Klason (tabela 20) e os de solúveis em etanol-benzeno (tabela 23) construiu-se a curva da figura 14 cuja equação é:

$$L = 25,01 - 0,57 S_{eb} \quad (XIV)$$

$$\text{com } r^2 = 0,932$$

onde:

- L = teor de lignina Klason da madeira pré-hidrolisada, %
 S_{eb} = solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada, %
 r^2 = coeficiente de regressão

Como pode ser visto pela figura 14, há um aumento da solubilidade a medida que o teor de lignina decresce. Uma possível explicação é que algumas frações poliméricas provenientes da lignina não foram totalmente solubilizadas durante a pré-hidrólise e também não foram detectadas como lignina durante a análise da lignina Klason mas são solúveis em solventes orgânicos, o que vem de encontro às explicações feitas por Simmonds (27) e Howard (78).

VI.2.6 Solubilidade em Hidróxido de Sódio a 1%

A tabela A.2.6 traz os resultados experimentais da solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada e a análise de variância destes valores está na tabela 24.

Da tabela de análise de variância, observa-se que o tempo e temperatura de pré-hidrólise foram significativos para os resultados dos extrativos em hidróxido de sódio a 1%.

Os dados experimentais foram submetidos a um programa de regressão múltipla por "step wise" cujos valores calculados pela equação resultante - XV, estão na tabela A.3.6 comparados aos dados observados nas experiências.

$$S_s = 4,98 + 0,06 T + 0,30 \cdot 10^{-3} \cdot \theta T + 0,20 \cdot 10^{-2} TE \quad (XV)$$

com $r^2 = 0,774$

onde:

- S_s = solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada, %
 θ = tempo de pré-hidrólise à temperatura máxima, min
 T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C
 E = dimensão dos cavacos, cm
 r^2 = coeficiente de regressão

Tabela 24. Análise de variância dos resultados de solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	15,63	2	7,81	2,59	NS	NR
Θ	76,00	2	38,00	13,30	**	R
T	27,64	2	13,82	12,60	**	R
EΘ	11,01	4	2,75	1,40	NS	NR
ET	4,00	4	1,00	0,50	NS	NR
ΘT	1,00	4	0,25	0,12	NS	NR
EΘT	15,33	8	1,92	3,25	**	R
r	0,88	1	0,88	1,49	NS	NR
Resto	15,32	26	0,59	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese
 NS - não significante
 * - pouco significante (10% < α < 5%)
 ** - significante (5% < α < 1%)
 *** - altamente significante (α < 1%)

As figuras 15a e 15b são uma representação dos resultados experimentais e vêm evidenciar o aumento ocorrido na solubilidade a medida que eleva-se o tempo e temperatura de pré-hidrólise. Este acréscimo já era esperado e pode ser atribuído, em parte, às frações celulósicas e principalmente às frações hemicelulósicas degradadas durante a pré-hidrólise a uma estrutura mais simples, e que são facilmente dissolvidas por uma extração alcalina. Estas observações estão de acordo com o comentado por Rydholm (16) e Richter (23).

Uma consequência deste acréscimo na solubilidade é a necessidade de uma carga maior de álcali para a realização do cozimento kraft subsequente pois, parte deste álcali será empregado para a solubilização dos carboidratos parcialmente degradados. Se esta carga em excesso não for prevista, adverte Brasch (76), poderá haver um decréscimo no teor de álcali durante a polpação o que irá resul

tar em uma pasta com número kappa maior.

A figura 16 apresenta a variação de teor de solúveis em hidróxido de sódio a 1% em função do teor de pentosanas residual na madeira pré-hidrolisada.

Nesta figura, construída através dos valores das tabelas A.3.2 e A.3.6, pode-se notar o aumento dos solúveis a medida que as frações de hemiceluloses vão sendo depolimerizadas e não são mais detectadas na madeira como pentosanas. A correlação dos dados observados resultou na seguinte expressão:

$$P = 38,8 - 1,5 S_s \quad (\text{XVI})$$

$$\text{com } r^2 = 0,79$$

onde:

P = teor de pentosanas da madeira pré-hidrolisada, %

S_s = solubilidade em hidróxido de sódio a 1% na madeira pré-hidrolisada, %

r^2 = coeficiente de regressão linear

Uma outra explicação para a elevação observada nos teores de extrativos está baseada na solubilização em álcali de polímeros fenólicos provenientes de frações degradadas da lignina. A figura 17, construída a partir dos valores das tabelas A.3.4 e A.3.6, mostra a tendência do aumento dos solúveis em hidróxido de sódio a 1%, a medida que o teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada diminui.

A regressão linear a partir dos dados obtidos originou a seguinte equação:

$$L = 39,23 - 0,93 S_s \quad (\text{XVII})$$

$$\text{com } r^2 = 0,670$$

onde:

- L = teor de lignina Klason da madeira prē-hidrolisada, %
 S_s = solúveis em hidróxido de sódio a 1% na madeira prē-hidro-
 lisada, %
 r^2 = coeficiente de regressão linear

VI.2.7 Pentoses e Hexoses

Com algumas amostras de madeira com e sem prē-hidrólise foram de-
 terminados os teores de pentoses e hexoses, cujos valores estão
 na tabela 25. Utilizou-se como amostra para este ensaio os cava-
 cos retidos na peneira com diâmetro de furo igual a 1,58 cm.

Tabela 25. Teores de pentoses e hexoses na madeira antes e após
 a prē-hidrólise.

Condições de Prē-Hidrólise		Açúcares		
Temperatura (°C)	Tempo à Temperatura (min)	Pentoses (%)	Hexoses (%)	Total (%)
-	-	22,8	44,3	67,1
150	60	20,1	43,0	63,1
160	60	13,7	42,4	56,1
170	60	9,1	41,5	50,6

Como pode ser visto pela tabela 25, há um decréscimo considerável
 dos teores de pentoses na madeira prē-hidrolisada com a elevação
 da temperatura de reação. De um valor de pentoses igual a 22,8%
 na madeira sem prē-hidrólise atingiu-se um valor ao redor de 9,0%
 após 60 minutos de prē-hidrólise a 170°C, o que corresponde a uma
 redução de aproximadamente 60%.

Por outro lado a fração de hexoses apresentou um decréscimo bem
 menos acentuado. Para o intervalo considerado acima houve uma re-
 dução equivalente a 6% do valor encontrado na madeira sem prē-hi-

drólise.

Estas tendências vem de encontro às observações feitas nos itens VI.2.2 e VI.2.3, relativos respectivamente à variação do teor de pentosanas e celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada. A diminuição mais acentuada da fração de pentoses vem reforçar a afirmação de Rydholm (16) que a pré-hidrólise aquosa é seletiva com relação às hemiceluloses, as quais no eucalipto são constituídas na sua quase totalidade, por polímeros de açúcares de 5 carbonos.

VI.3 Licor de Pré-hidrólise

VI.3.1 Açúcares redutores totais

Os açúcares redutores totais foram determinados nos licores residuais de pré-hidrólise e os valores encontrados são apresentados na tabela A.2.7 e a análise de variância está na tabela 26.

Tabela 26. Análise de variância dos resultados da concentração de açúcares redutores totais no licor de pré-hidrólise.

Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Significância	Teste de Hipóteses (nível 5%)
E	3,81	2	1,91	1,50	NS	NR
Θ	477,75	2	238,87	8,45	**	R
T	1627,32	2	813,66	30,17	***	R
EΘ	7,62	4	1,90	1,11	NS	NR
ET	1,85	4	0,46	0,27	NS	NR
ΘT	106,24	4	26,56	15,58	***	R
EΘT(resto)	13,63	8	1,70	-	-	-

Notação: R - rejeito a hipótese
 NR - não rejeito a hipótese
 NS - não significativa
 * - pouco significativa (10% < α < 5%)
 ** - significativa (5% < α < 1%)
 *** - altamente significativa (α < 1%)

Como pode ser notado através da análise de variância, somente os fatores tempo e temperatura de pré-hidrólise foram considerados significantes na concentração de açúcares redutores do licor de pré-hidrólise.

Como estes dois fatores apresentaram uma interação entre si, pode-se exprimir os resultados obtidos por meio de uma tabela de dupla entrada (tabela 27).

Tabela 27. Concentração de açúcares redutores totais do licor de pré-hidrólise para os diferentes tempos e temperaturas estudadas, em g/L.

	Temperatura		
	T ₀ (150°C)	T ₁ (160°C)	T ₂ (170°C)
Tempo			
θ ₀ (30 min)	1,5	3,5	14,3
θ ₁ (60 min)	3,0	10,2	23,7
θ ₂ (90 min)	5,2	16,7	28,1

Os resultados experimentais foram submetidos a um programa de regressão múltipla passo a passo e encontram-se na tabela A.3.7 com parados com os valores estimados pelo seguinte modelo matemático:

$$A_{rt} = 539,21 - 1,18 \theta - 7,18 T + 0,84 \cdot 10^{-2} \theta T + 0,024 T^2 \quad (\text{XVIII})$$

$$\text{com } r^2 = 0,984$$

onde:

A_{rt} = concentração de açúcares redutores totais no licor de pré-hidrólise, g/L

θ = tempo de pré-hidrólise à temperatura máxima, min

T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C

r² = coeficiente de regressão

Com os dados experimentais e os valores estimados pela expressão XVIII construiu-se as figuras 18a e 18b onde observa-se a elevação da concentração dos açúcares redutores no licor de pré-hidrólise com o aumento do tempo e temperatura de processo devido a de polimerização dos carboidratos da madeira, principalmente as he miceluloses.

A figura 19 vem reforçar esta afirmação e por ela pode-se notar a perfeita tendência no aumento da concentração dos açúcares no licor de pré-hidrólise, com a diminuição do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada.

A regressão linear dos valores que deram origem a figura 19 (tabela A.3.2 e A.3.7), resultou na expressão:

$$A_{rt} = 39,18 - 2,64 P \quad (\text{XIX})$$

$$\text{com } r^2 = 0,970$$

onde:

A_{rt} = concentração de açúcares redutores totais no licor de pré-hidrólise, g/L

P = teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada, %

r^2 = coeficiente de regressão linear

Brasch (68) e Jaworski (77) comentam que pode haver uma diminuição da concentração dos açúcares redutores no licor residual se as condições de pré-hidrólise forem muito severas. Tal decréscimo é provocado pela decomposição dos açúcares a furfural e a hidroxi metil furfural que podem ser volatilizados e perdidos durante a degasagem ao final do experimento.

Pela análise conjunta das tabelas A.3.1 e A.3.7 observou-se uma relação entre a concentração de açúcares no licor e o rendimento de pré-hidrólise. A figura 20 ilustra esta variação, onde a concentração de açúcares aumenta com a diminuição do rendimento da pré-hidrólise. Esta tendência também era prevista pois, quanto menor o rendimento, maior a remoção de carboidratos e por conseguinte a concentração de açúcares no licor será maior.

A regressão linear dos dados experimentais resultou na expressão:

$$A_{rt} = 134,25 - 1,39 \eta \quad (XX)$$

$$\text{com } r^2 = 0,924$$

onde:

A_{rt} = concentração de açúcares redutores totais no licor de prē-hidrōlise, g/L

η = rendimento do processo de prē-hidrōlise, %

VI.3.2 pH

O pH dos licores residuais de prē-hidrōlise foram determinados visando confirmar as inúmeras citações encontradas na literatura (15 a 19 e 31 a 36) de que o pH final do licor de prē-hidrōlise, decresce a valores na faixa de 3,0 a 4,5, devido à hidrōlise das ligações glicosídicas dos carboidratos da madeira.

Como pode ser visto pela tabela 28, os valores encontrados enquadraram-se perfeitamente no intervalo citado.

Tabela 28. pH do licor de prē-hidrōlise

	Temperatura		
	T_0 (150°C)	T_1 (160°C)	T_2 (170°C)
Tempo			
θ_0 (30 min)	4,0	3,5	3,5
θ_1 (60 min)	3,5	3,5	3,0
θ_2 (90 min)	3,5	3,0	3,0

A tabela 28 foi construída com as médias das determinações de pH dos licores de prē-hidrōlise sem considerar as diferentes dimensões de cavacos estudadas, pois estas não influenciaram os valores de pH.

VI.3.3 Acidez

Como as dimensões de cavacos não foram consideradas significantes na degradação das pentosanas e nem nos resultados de celulose Cross-Bevan bem como, não influíram nos valores de pH do licor de pré-hidrólise; fez-se a determinação da acidez somente dos licores provenientes das pré-hidrólises dos cavacos retidos em peneira com diâmetro de furo igual a 1,58 cm.

Tabela 29. Acidez do licor residual de pré-hidrólise

Condições de Pré-hidrólise		Acidez* (mL de NaOH 0,1N)
Temperatura (°C)	Tempo (min)	
150	0	0,5
	30	1,1
	60	2,7
	90	4,5
	120	8,9
160	0	1,1
	30	2,7
	60	5,7
	90	8,0
	120	10,0
170	0	4,5
	30	8,5
	60	10,5
	90	13,6
	120	17,7

* para neutralizar 10 mL de licor

Pela análise da tabela 29 observa-se que a acidez do licor residual da pré-hidrólise é crescente com o aumento do tempo de pré-hidrólise a uma temperatura fixa. O aumento de temperatura de processo também provoca uma elevação nos valores da acidez. Conforme comentado no item II.2 da revisão bibliográfica, devido ao acréscimo na acidez, haverá a necessidade de uma carga maior de álcali no cozimento kraft subsequente para compensar a neutralização da solução ácida impregnada nos cavacos após a pré-hidrólise.

VI.4 Cinética da Reação de Hidrólise das Pentosanas

VI.4.1 Constante de Velocidade

A tabela 30 apresenta os valores encontrados para os teores de pentosanas na madeira pré-hidrolisada e com os quais serão calculadas as constantes cinéticas.

Tabela 30. Teores de pentosanas na madeira pré-hidrolisada, em %

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pentosanas (%)	
		R ₁ [*]	R ₂ [*]
150	0	15,5	15,5
	30	14,7	14,4
	60	14,0	13,7
	90	12,5	13,3
	120	12,0	11,3
160	0	14,8	14,7
	30	12,5	13,0
	60	10,5	9,2
	90	8,1	7,9
	120	7,2	7,1
170	0	13,5	13,0
	30	9,7	10,5
	60	7,0	6,2
	90	5,5	4,5
	120	3,9	3,5

* 19 e 20 repetições

Conforme ficou estabelecido na revisão bibliográfica, item II.4, o modelo cinético mais provável com relação à hidrólise das hemi celulosas é o de primeira ordem, e cuja expressão, dada pela equação I (página 18), é repetida a seguir:

$$X_i = X_0 e^{-K_T \theta} \quad (I)$$

Deste modo foram efetuadas regressões dos logaritmos naturais das razões X_0/X_i ; em função do tempo θ de pré-hidrólise à temperatura T. As retas obtidas encontram-se na figura 21.

De acordo com a expressão I o valor do coeficiente angular das retas da figura 21 será a constante de velocidade de reação àquela temperatura. Com base nisto foram calculadas as constantes de velocidade da hidrólise das pentosanas para as três temperaturas estudadas (tabela 31).

Tabela 31. Constantes de velocidade da hidrólise de pentosanas, em min^{-1} .

	Temperatura		
	150°C	160°C	170°C
Constantes de velocidade (min^{-1}) (10^{-3})	2,31	6,38	10,87

Os valores apresentados na tabela 31 vêm confirmar a observação feita por Harris (43) e Saeman (71) de que um aumento de 10°C na temperatura de pré-hidrólise praticamente dobra a velocidade de reação.

VI.4.2 Energia de Ativação

A energia de ativação da reação de hidrólise das pentosanas é dada pela expressão II (página 19):

$$k_T = A e^{-E/RT} \quad (\text{II})$$

Para a determinação da energia de ativação foi feita a regressão dos logaritmos naturais das constantes de velocidade de hidrólise (tabela 31) em função do inverso da temperatura absoluta. A curva encontrada está apresentada na figura 22, e a partir desta se calculou que a energia de ativação da reação de hidrólise das pentosanas é:

$$E = 30\,773 \text{ cal/mol}$$

VI.5 Fator de Hidrólise

Como a variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada foi um resultado integrado do tempo e temperatura de pré-hidrólise, foi possível, baseado nos parâmetros cinéticos calculados, estabelecer um fator de pré-hidrólise - Fator FH - que engloba em um único índice as variáveis tempo e temperatura.

Deste modo tentou-se aplicar, aos resultados do estudo cinético (item VI.4), um modelo matemático análogo ao de Vroom (80) que utilizando a equação de Arrhenius (II), desenvolveu o fator H para a polpação kraft.

Cabe lembrar que o fator H de Vroom é amplamente utilizado pelas fábricas de celulose kraft como um parâmetro para controle de seus ciclos de polpação.

VI.5.1 *Definição do Fator de Hidrólise (FH)*

Como ilustrado na figura 23 o fator "FH" representa a área sob a curva na qual as velocidades relativas de reação de pré-hidrólise aquosa são plotadas contra o tempo de pré-hidrólise e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$FH = \int_{\theta_1}^{\theta_2} K \, d\theta \quad (KKE)$$

onde:

FH = fator de hidrólise

$\int_{\theta_1}^{\theta_2} K \, d\theta$ = é a área da curva: velocidade relativa versus tempo

K = velocidade relativa da reação de pré-hidrólise (calculada no item VI.5.2), min^{-1}

θ = tempo de pré-hidrólise, min

VI.5.2 Velocidade Relativa de Reação

A velocidade relativa de reação, K, foi assumida dependente da temperatura absoluta T, e foi calculada como segue:

A equação de Arrhenius (II - página 19) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln K = C - B/T \quad (\text{XXII})$$

onde:

K = velocidade específica de reação, min^{-1}

C = constante ($\ln A$)

B = constante (E/R), $^{\circ}\text{K}$

T = temperatura absoluta, $^{\circ}\text{K}$

De acordo com os resultados obtidos no item VI.4:

$$E = 30\,773 \text{ cal/mol}$$

e portanto,

$$B = \frac{E}{R} = 15\,487 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Se a velocidade específica de reação, K, for arbitrariamente assumida como sendo igual a 1,0 a 100°C (373°K) então a equação XXII se reduz a:

$$\ln 1 = C - \frac{15\,487}{373}, \quad \text{e portanto,}$$

$$C = 41,52$$

A velocidade relativa a uma outra temperatura será dada por:

$$K = e^{(41,52 - 15\,487/T)} \quad (\text{XXIII})$$

A tabela A.4.1 (anexo 4) apresenta alguns valores calculados a partir desta equação sendo que a figura 24 mostra a variação dos valores calculados em função da temperatura de pré-hidrólise.

VI.5.3 Dependência da Temperatura com o Tempo - Ciclo de Prê-hidrólise

A figura 25 ilustra a variação da temperatura de prê-hidrólise com o tempo para os ensaios realizados. As curvas foram obtidas durante a execução dos experimentos anotando-se a cada intervalo de tempo a temperatura correspondente no interior da autoclave onde se realizava a prê-hidrólise. Como as condições básicas foram as mesmas (60 min para se atingir a temperatura máxima) a figura 25 dá uma boa idéia dos diversos ciclos das prê-hidrólises efetuadas e será empregada no cálculo do fator FH.

É importante observar que o ciclo de prê-hidrólise é uma característica da instalação utilizada e deverá ser recalculado quando houver qualquer modificação do equipamento ou de outras características operacionais, como por exemplo: tempo para elevação da temperatura até o patamar de prê-hidrólise.

VI.5.4 Cálculo do Fator FH

Como já foi citado no item VI.5.1 o fator FH é expresso por:

$$FH = \int_{\theta_1}^{\theta_2} k \, d\theta \quad (XXI)$$

onde a velocidade relativa K , é obtida da tabela A.4.1 (anexo 4) para uma dada temperatura de prê-hidrólise. Por sua vez a temperatura de prê-hidrólise é obtida da figura 25 (ciclo de hidrólise) para cada tempo de operação.

Um exemplo detalhado do cálculo de um fator FH encontra-se na tabela A.4.2 do anexo 4.

VI.5.5 Variação do teor de pentosanas na madeira prê-hidrólizada em função do fator FH

Com base na equação XXI e seguindo a metodologia sugerida na tabela A.4.2 foram calculados os fatores FH para as diversas prê-hidrólises efetuadas no presente estudo. Os resultados constam da

tabela 32.

Tabela 32. Fator FH para as condições utilizadas

		Temperatura (°C)		
		150	160	170
Tempo (min)	0	18,5	43,1	97,0
	30	86,1	200,5	449,9
	60	153,6	357,9	802,8
	90	221,2	515,3	1155,7
	120	288,7	672,7	1508,6

Com a finalidade de testar a aplicabilidade destes resultados no controle operacional da pré-hidrólise aquosa foi construída a figura 26, teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada (tabelas A.2.2 e 30) em função do fator FH (tabela 32).

Pela distribuição dos dados experimentais julgou-se razoável a aplicação de um modelo exponencial e que resultou na seguinte expressão:

$$P = 15,32 e^{-1,016 \cdot 10^{-3} FH} \quad (\text{XXIV})$$

com $r^2 = 0,951$

onde:

P = teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada, %

FH = fator de hidrólise

r^2 = coeficiente de regressão

Com base nestes valores e dentro de um erro experimental pode-se aplicar o Fator de Hidrólise (FH), facilmente calculado, para o controle de processos de pré-hidrólise, com a finalidade de se alcançar um certo grau de remoção de pentosanas.

VI.5.6 Aplicação do Fator FH

Como é evidenciado pela figura 26, a cada fator de pré-hidrólise FH tem-se na madeira pré-hidrolisada um determinado teor de pentosanas.

O fator FH além de correlacionar os dados experimentais permite a realização de alterações no ciclo de pré-hidrólise (tempo e temperatura) mantendo-se um mesmo grau de remoção de pentosanas da madeira. Esta possibilidade proporciona uma flexibilidade nas operações de pré-hidrólise pois podem ser feitas modificações no tempo e na temperatura de processo visando uma maior racionalização de energia ou um aumento da produtividade do digestor (menor tempo de operação).

A seguir é apresentado um exemplo que ilustra algumas das possibilidades existentes para o ciclo de pré-hidrólise quando esta tem por finalidade a obtenção de uma madeira com teor de pentosanas ao redor de 10%.

A metodologia empregada para os cálculos foi a seguinte:

- a) Pela figura 26 tem-se que para um teor residual de pentosanas igual a 10%, o fator FH é de aproximadamente 400.
- b) Pela figura 25, tabela A.4.1 e para um fator FH = 400 determina-se os tempos aproximados de pré-hidrólise para diversas temperaturas, no caso: 150, 160 e 170°C.

Os valores encontrados estão na tabela 33.

Tabela 33. Tempo de pré-hidrólise a diversas temperaturas para um fator FH igual a 400, em min.

	Temperatura (°C)		
	150	160	170
Tempo de pré-hidrólise (min)	170	65	50

Como pode ser observado pela tabela 33, à temperaturas da ordem de 150°C o tempo de pré-hidrólise requerido para se atingir um teor de 10% de pentosanas é muito longo, quase 3 horas.

Já para os níveis de temperatura 160 e 170°C os tempos de operação são inferiores. Mesmo assim quando se opta pela temperatura mais elevada (170°C) consegue-se uma economia no tempo de pré-hidrólise da ordem de 23% em relação ao tempo requerido à 160°C.

A utilização de índices como o fator FH, em conjunto com outras características do processo como, por exemplo: produtividade de sejada e qualidade do vapor disponível; podem auxiliar na escolha mais adequada do ciclo de pré-hidrólise e deste modo contribuir para a economia de energia neste setor.

VII. CONCLUSÕES

A seguir são apresentadas em forma resumida as principais conclusões oriundas do presente trabalho:

- 01 - As variáveis tempo e temperatura de pré-hidrólise influenciam acentuadamente o rendimento da pré-hidrólise e a remoção de pentosanas; e com influência menos intensa no grau de remoção da lignina Klason, da celulose Cross-Bevan e ainda em algumas características da madeira pré-hidrolisada como, solubilidade em etanol-benzeno e em hidróxido de sódio a 1%. A medida que as condições de pré-hidrólise são mais enérgicas, a extração dos componentes da madeira torna-se mais pronunciada e a acidez do licor de pré-hidrólise aumenta.
- 02 - Uma diminuição no tamanho dos cavacos causa um ligeiro aumento na solubilidade da madeira pré-hidrolisada em etanol-benzeno e, em interação com as outras variáveis, o mesmo efeito com relação a solubilidade em hidróxido de sódio a 1%.
- 03 - A relativa retenção de celulose Cross-Bevan, frente às reações de pré-hidrólise, não é surpresa em vista de seu alto comprimento de cadeia polimérica, assim como o pequeno de crescimento do teor de lignina Klason resultante de sua estabilidade química sob as condições de processo e do efeito seletivo da pré-hidrólise sobre as hemiceluloses.
- 04 - Com a diminuição do teor de lignina Klason da madeira pré-hidrolisada há um concomitante aumento dos extrativos em etanol-benzeno no material pré-hidrolisado. Uma possível explicação é que frações depolimerizadas da lignina, não detectadas pela análise da lignina Klason, são solúveis em solventes orgânicos.
- 05 - A solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada aumenta a medida que a lignina Klason e as pentosanas vão sendo removidas da madeira pela ação da pré-hidrólise.

Rio Grande - Cia. de Celulose do Sul

Central de Informação e Documentação

BIBLIOTECA

Este acréscimo deve-se à facilidade de dissolução, por tratamento alcalino, de polímeros fenólicos provenientes de frações da lignina e também de compostos de estrutura mais simples, advindos da degradação de frações de celulose Cross-Bevan e principalmente das hemiceluloses.

- 06 - Quando comparada com as diminuições dos teores de celulose Cross-Bevan e de lignina Klason, a remoção das pentosanas predomina por ordem de magnitude, permitindo concluir que o teor de pentosanas pode ser usado para controle do processo de pré-hidrólise.
- 07 - A concentração de açúcares redutores no licor de pré-hidrólise aumenta com a intensidade das condições de pré-hidrólise devido a uma degradação mais elevada dos carboidratos da madeira.
Fica a recomendação para que em trabalhos a serem desenvolvidos futuramente seja estudado o aproveitamento técnico e econômico destes açúcares do licor residual, principalmente visando a obtenção de produtos químicos.
- 08 - Os pontos experimentais se afastam tão pouco do modelo cinético proposto - reação de primeira ordem - que, para este caso as constantes cinéticas calculadas representam satisfatoriamente a reação de pré-hidrólise das pentosanas.
- 09 - Como a variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada é um resultado da ação integrada do tempo e temperatura de pré-hidrólise foi possível, baseado nos parâmetros cinéticos calculados, estabelecer um fator de pré-hidrólise - FH - que engloba em um único índice, as variáveis tempo e temperatura.
- 10 - Os resultados experimentais obtidos mostram que o fator FH pode ser utilizado como um controle razoável da etapa de pré-hidrólise com vistas a se produzir polpas com um teor reduzido de pentosanas a uma demanda energética menor.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- 01 - NELBECK, L. - Is dissolving pulp facing a renaissance ? - Svensk Papperstidning nº 3 - 1974
- 02 - PPI - Pulp and Paper International - Review Number - July 1976
- 03 - PPI - Pulp and Paper International - Review Number - July 1977
- 04 - PPI - Pulp and Paper International - Review Number - July 1978
- 05 - Estatísticas - Relatório Anual C N D Algodão - 77/78
- 06 - SODRÉ, J.A.C. - Produção do linter tipo II no Brasil - Análise da série histórica(1947-1977) - CTCP/IPT - Dez. 1979
- 07 - Jornal do Brasil - 14.1.1979
- 08 - Indústria Têxtil - A eterna esquecida; BANAS - Brasil Industrial - 1977/78
- 09 - Relatório Estatístico - Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose - 1979
- 10 - Estatísticas - Carta Têxtil - 987 (26.09.80) - Sindicato da Indústria de Fiação e Tecelagem no Est. de São Paulo e Associação Têxtil do Est. de São Paulo
- 11 - Production Yearbook - FAO - 1977
- 12 - OTT, E; HAROLD, M.S. e MILDRED, W.G. - Cellulose and Cellulose Derivatives - Interscience Publishers, Inc., N.York - 1963

- 13 - TEMMING, H. e HEINZ, G. - Temming Linters - Technical Information on Cotton Cellulose - Peter Temming AG. - Glückstadt - 1973
- 14 - KAILA, E. - Pulp as a raw material in the chemical industry Paperi ja Puu - 38 : 9 - 1956
- 15 - WENZL, H.F.J. - The Chemical Technology of Wood - Academic Press, N. York - 1970
- 16 - RYDHOLM, S.A. - Pulping Processes - Interscience Publishers N. York - 1967
- 17 - RICHTER, G.A.; Patents dos U.S.A.: Nº 1 787 953 (1931); Nº 1 816 343 (1931); Nº 1 819 002 (1931); Nº 1 880 043 (1932) e Nº 2 036 606 (1936)
- 18 - ANNERGREN, G. et alii; Continuous prehydrolysis - kraft cooking - Tappi - vol. 48, nº 7, July 1965
- 19 - WENZL, H.F.J.; Kraft Pulping Theory and Practice - Lockwood Publishing Co. Inc. - 1967
- 20 - KERR, A.J. et alii - Prehydrolysis - Kraft pulping of New Zealand beech - Appita - vol. 30, nº 2, September - 1976
- 21 - RICHTER, G.A. - Some aspects of prehydrolysis pulping - Tappi - vol. 39, nº 4, April 1956
- 22 - HAAS, L. - Billerud pioneers prehydrolysis kraft pulping PPI - December 1967
- 23 - RICHTER, G.A. - Production of high alpha - cellulose wood pulps and their properties - Tappi - vol. 38, nº 3, March 1955
- 24 - SCHENCKER, C. e MERLE, A.H. - Development of high purity dissolving wood pulp for tire cord production - Tappi - vol. 42, nº 8, August 1959

- 25 - MITCHEL, R.L. et alii - The persistence of wood xylan and mannan through successive prehydrolysis, pulping, purification and nitration - Tappi - vol. 42, nº 8, August 1958
- 26 - SIMMONDS, F.A. et alii - Purified hardwood pulps for chemical conversion - II - Sweetgum prehydrolysis - sulphate pulps - Tappi - vol. 38, nº 3, March 1955
- 27 - SIMMONDS, F.A. et alii - Loblolly pine high alpha prehydrolysis sulphate pulps - Tappi - vol. 39, nº 9, September 1956
- 28 - NOFFZIGER, T.R. et alii - Dissolving pulp from domestic timber bamboo - Tappi - vol. 43, nº 7, July 1960
- 29 - LOCUS, A.H. - Preparation of dissolving pulp from sugarcane bagasse - Tappi - vol. 43, nº 1, January 1960
- 30 - MITRA, D.N. - Viscose pulps from sugarcane bagasse - Tappi vol. 42, nº 5, May 1959
- 31 - FOELKEL, C.E.B. et alii - Processo pré-hidrólise - kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto - CENIBRA Pesquisa - nº 56 - 1978
- 32 - LIMA, A.F. e DANIEL T.B.G. - Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto: I - Cinética da hidrólise aquosa IX Congresso Anual da ABCP - Trabalhos Técnicos - 1976
- 33 - TUOMINEN, M.V. - Experience gained in manufacturing viscose pulp by the prehydrolysis - kraft method - Paperi ja Puu - nº 9, 1968
- 34 - BERNARDIN, L.J. - The nature of the polyssacharide hydrolysis in black gumwood treated with water at 160°C - Tappi, vol. 41, nº 9 - September 1958

- 35 - CASEBIER, R.L. et alii - Chemistry and mechanism of water prehydrolysis on black gumwood - Effect of temperature at constant time - Tappi - vol. 56, n° 3, March 1973
- 36 - CASEBIER, R.L. et alii - Chemistry and mechanism of water prehydrolysis on southern pine wood - Tappi - vol. 52, n° 12, December 1969
- 37 - MAC DONALD, R.G. e FRANKLIN, J.N., The Pulping of Wood, vol. I - TAPPI - Pulp and Paper Manufacture-Mc Graw Hill Co. 1969
- 38 - HARRIS, J.F. et alii - Wood hydrolysis for sugar production - Forest Products Laboratory - USA - Report n° 2029 1965
- 39 - SAEMAN, J.F. et alii - Wood industries as a source of carbohydrates - Industrial and Engineering Chemistry - July 1965
- 40 - BRASCH, D.J. et alii - Prehydrolysis - kraft pulping of pinus radiata grown in New Zealand - Tappi - vol. 48, n° 4, April 1965
- 41 - BRASCH, D.J. e Lewis, E.W. - The Chemistry of New Zealand grown pinus radiata. I - Summative analysis and preliminary studies on the hemicelluloses - Tappi, vol. 39, n° 8, August 1956
- 42 - ARONOVSKY, S.I. e GORTNER, R.A. - Industrial Engineering Chemistry, 22, 264 (1930)
- 43 - HARRIS, J.F. et alii - Chemical conversion of wood residues. Part I: Separation and utilization of hardwood hemicelluloses - Forest Products Journal - vol. VIII, n° 9, 1958

- 44 - KURBEGOVIC, M. e MLADEN, B. - Einfluss der temperatur und der dauer der wasservorhydrolyse auf die eigenschaften von sulfatzellstoff - Das Papier - Heft 4 - 1967
- 45 - CASEBIER, R.L. et alii - Chemistry and mechanism of water prehydrolysis on black gumwood - Effect of time at constante temperature - TAPPI - vol. 56 - n^o 11, November 1973
- 46 - LIMA, A.F. - Trabalhos não publicados - CTCP-IPT - 1980
- 47 - LEVENSPIEL, O.- Chemical Reaction Engineering - John Wiley and Sons Inc. - N.Y. 1972
- 48 - STAMM, A.J. - Wood and Cellulose Science - The Ronald Press Co. - N.Y. 1964
- 49 - GLASSTONE, S. - Textbook of Physical Chemistry - D. Van Nostrand Co. Inc. 1946
- 50 - MOORE, W.J. - Físico-Química - Ao Livro Técnico e Ed. da USP - 1968
- 51 - FORSS, K. G. et alii - Pekilo fermentantion of wood hydrolysates - TAPPI - Forest Biology Wood Chemistry Conference - Madison - Wisconsin - 1977
- 52 - SERI - Biomass Refining Newsletter - Vol. I - n^o 3
- 53 - LEHTOMAEKI, M. - Pekilo process - product quality and process economics - VIth International Fermentation Symposium London - Canadá - July 1980
- 54 - FUNK, H.F. - Recovery of pentoses and hexoses from wood and other material containing hemicellulose, and further processing of C₅ and C₆ components - Applied Polymer Symposium n^o 28, 1975

- 55 - COCHRAN, W.G. e COX, G.M. - Experimental Designs; John Wiley & Sons Inc. - USA - 1957
- 56 - NETO, P.L.O.C. - Estatística; Ed. Edgard Blücher Ltda. 1977
- 57 - MONTGOMERY, D.G. - Design and Analysis of Experiments; John Wiley & Sons Inc. - USA - 1976
- 58 - DAVIES, O.L. e GOLDSMITH, P.L. - Statistical Methods in Research and Production; Longman Group Limited - Inglaterra 1976
- 59 - PENG, K.C. - The Design and Analysis of Scientific Experiments; Addison - Wesley Publ. Co.; USA - 1967
- 60 - SNEDECOR, G.W. e COCHRAN, W.G. - Métodos Estatísticos - Companhia Editorial Continental S.A.; México 1977
- 61 - Rio Grande Cia. Celulose do Sul - RIOCELL - Rio Grande do Sul - Brasil - Contatos particulares
- 62 - Kamyr do Brasil - Técnica de Celulose Ltda. - Paraná - Brasil - Contatos particulares
- 63 - Normas Técnicas - Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - Agosto 1974
- 64 - Tappi - Standards and Suggested Methods - Technical Association of the Pulp and Paper Industry - N.Y. - 1954
- 65 - USOV, A. - Separate determination of hexoses and pentoses using o - toluidine reagent - Chemical Abstract 81: 450 53 h 1974
- 66 - CLARK, J.P. - Departamento de Engenharia Química do Instituto Politécnico de Virginia. - Estados Unidos - Comunicações particulares

- 67 - BROWNING, B.L. - Methods of wood chemistry - vol. II - Interscience Publishers - 1967
- 68 - BRASCH, D.J. e WISE, L.E. - II - Two aldobiuronic acids from the hemicelulloses - Tappi, vol. 39, nº 11, November 1956
- 69 - ASPINALL, G.O. - Polysaccharides - Pergman Press - N.Y. 1970
- 70 - PIGMAN, W. e DEREK, H. The Carbohydrates - Chemistry and biochemistry - vol. I e II - Academic Press - N.Y. 1972
- 71 - SAEMAN, J.F. et alii - Quantitative saccharification of wood and cellulose - Industrial and Engineering Chemistry vol. 17, nº 1, Jan 1945
- 72 - SAEMAN, J.F. et alii - Analysis of wood sugars - Industrial and Engineering Chemistry - vol. 17, nº 2, Feb. 1945
- 73 - SIEBER, R. - Die Chemische - Technischen Untersuchungs Methoden der Zellstoff - und Papier Industrie - Springer Verlag - Berlin - 1951
- 74 - SUMNER, J.B. e SOMERS, G.F. - Laboratory Experiments in Biological Chemistry - Academic Press Inc. Publ. N.Y. 1949
- 75 - Rotinas Científicas para Análise e Interpretação dos Dados vol. I e II - Departamento de Engenharia de Sistemas - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Est. de São Paulo S.A. IPT - 1980
- 76 - BRASCH, D.J. e FREE, K.W., - III - Prehydrolysis - sulfated pulps - Tappi, vol. 48, nº 4, April 1965
- 77 - JAWORSKI, J. et alii - Untersuchungen über die chemischen Änderungen des Erlenholzlignins während des Vorhydrolyseprozess-Zellstoff und Papier - nº 6 - 1979

- 78 - HOWARD, E.J. - Concepts in cooking dissolving pulps - Tappi, vol. 46, n^o 11, November 1963
- 79 - HAWLEY, L.F. et alii - Industrial Engineering Chemistry, 24 : 873 - 1932
- 80 - VROOM, K.E. - The H factor - A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable - Pulp and Paper Mag. of Canada - vol. 58, n^o 3, 1957

Anexo 1

PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

1. OBJETIVO

Estudar os efeitos de três fatores e suas interações sobre as variáveis respostas.

Fatores: T (temperatura), θ (tempo) e E (dimensão dos cavacos)

Resposta: rendimento da pré-hidrólise, pentosanas, celulose Cross-Bevan, lignina Klason, solúveis em etanol-benzeno e em hidróxido de sódio 1%, concentração de açúcares redutores no licor de pré-hidrólise.

2. PLANEJAMENTO

Será efetuado um experimento 3^3 com 2 repetições. Dado as condições experimentais não será considerado o efeito de rêplica e nem será utilizado confundimento.

Os fatores T, θ e E foram considerados aleatórios desde que se deseja generalizar para todo o campo de variação dos níveis.

O modelo adotado foi o seguinte:

$$X_{ijkl} = \mu + \theta_i + T_j + (\theta T)_{ij} + E_k + (\theta E)_{ik} + (TE)_{jk} + (\theta TE)_{ijk} + r_l + E_{ijkl} \quad (XXV)$$

onde:

X_{ijkl} = resultado observado (propriedade medida),

μ = resultado da propriedade medida considerando ausência total de influência,

θ_i, T_j, E_k = efeito do tempo, temperatura e dimensão dos cavacos respectivamente,

$(\theta T)_{ij}$ = efeito da interação tempo-temperatura,

$(\theta E)_{ik}$ = efeito da interação tempo-dimensão de cavacos,

$(TE)_{jk}$ = efeito da interação temperatura-dimensão de cavacos,

$(OTE)_{ijk}$ = efeito da interação tempo-temperatura-dimensão de cavacos,

r_1 = efeito da repetição,

E_{ijkl} = efeito aleatório (residual),

com suposição de que a distribuição do resíduo segue uma distribuição normal $E_{ijkl} \sim N(0, \sigma^2)$, e com as seguintes hipóteses a serem testadas:

$$Ho_1 : \sigma_{\theta}^2 = 0 ; \quad Ho_2 : \sigma_T^2 = 0 ; \quad Ho_3 : \sigma_E^2 = 0 ;$$

$$Ho_4 : \sigma_{\theta T}^2 = 0 ; \quad Ho_5 : \sigma_{\theta E}^2 = 0 ; \quad Ho_6 : \sigma_{TE}^2 = 0 ;$$

$$Ho_7 : \sigma_{\theta TE}^2 = 0 ; \quad Ho_8 : \sigma_R^2 = 0$$

Como adotou-se os três fatores aleatórios (deseja-se estender as conclusões para todo o campo de cada fator) não se terá testes exatos para $Ho_1 : \sigma_{\theta}^2 = 0$, $Ho_2 : \sigma_T^2 = 0$ e $Ho_3 : \sigma_E^2 = 0$ que

serão calculados por testes aproximados:

$$F = \frac{QM'}{QM''} \sim F_{pq}$$

onde:

$$\left. \begin{array}{l} QM' = \sum_i QM'_i \\ QM'' = \sum_j QM''_j \end{array} \right\} E(QM') - E(QM'') = \sigma^2 |Hn|$$

e,

$$p = \frac{(QM')^2}{\sum_i (QM'_i)^2 / f_i}, \quad f_i = \text{graus de liberdade associados a } QM'_i$$

$$q = \frac{(QM'')^2}{\sum_j (QM''_j)^2 / f_j}, \quad f_j = \text{graus de liberdade associados a } QM''_j$$

Anexo 2

TABELAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

TABELA A.2.1 Resultados do rendimento das pré-hidrólises aquosas

	T ₀ (150°C)			T ₁ (160°C)			T ₂ (170°C)		
	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)
E ₀ (0,95cm)	R ₁	96,3	95,8	92,3	84,1	82,5	90,0	80,2	77,7
	R ₂	96,9	94,9	92,2	84,3	83,3	88,9	80,5	78,0
	\bar{R}	96,6	95,4	92,6	84,2	82,9	89,5	80,4	77,9
E ₁ (1,58cm)	R ₁	95,8	95,8	91,5	87,7	82,5	87,8	80,2	78,0
	R ₂	96,8	96,1	91,9	87,9	84,5	89,8	82,2	77,7
	\bar{R}	96,3	96,0	91,7	87,8	83,5	88,8	81,2	77,9
E ₂ (2,21cm)	R ₁	97,0	94,3	93,1	88,3	83,7	86,1	80,7	77,7
	R ₂	97,3	95,7	92,2	90,3	82,6	88,1	81,7	79,7
	\bar{R}	97,2	95,0	92,7	89,3	83,2	87,1	81,2	78,7

Legenda:

T = temperatura de pré-hidrólise Θ = tempo de pré-hidrólise

E = dimensão de cavacos R = repetições

\bar{R} = média dos valores

TABELA A.2.3 Resultados do teor de celulose Cross-Bevan da madeira pré-hidrolisada referidos à madeira original (%)

	T ₀ (150°C)			T ₁ (160°C)			T ₂ (170°C)		
	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)
E ₀ (0,95cm)	56,4	52,9	52,4	49,1	47,7	47,0	47,2	46,3	46,5
E ₁ (1,58cm)	56,1	50,6	50,9	48,8	46,4	48,3	49,2	45,7	44,5
E ₂ (2,21cm)	55,1	52,4	48,4	51,0	48,8	46,8	47,4	46,6	44,6

Legenda: T = temperatura de pré-hidrólise θ = tempo de pré-hidrólise
E = dimensão de cavacos

TABELA A.2.4 Resultados do teor de lignina Klason da madeira pré-hidrolisada referidos à madeira original (%)

	T ₀ (150°C)		T ₁ (160°C)		T ₂ (170°C)	
	θ ₀ (30 min)	θ ₁ θ ₂ (60 min) (90 min)	θ ₀ θ ₁ θ ₂ (30 min) (60 min) (90 min)	θ ₀ θ ₁ θ ₂ (30 min) (60 min) (90 min)	θ ₀ θ ₁ θ ₂ (30 min) (60 min) (90 min)	θ ₀ θ ₁ θ ₂ (30 min) (60 min) (90 min)
E ₀ (0,95cm)	23,8	23,4 21,8	22,3 21,9 20,0	22,3 21,9 20,0	20,6 20,0 19,5	
E ₁ (1,58cm)	23,0	23,4 22,6	22,3 21,4 20,5	22,3 21,4 20,5	20,9 19,6 19,0	
E ₂ (2,21cm)	24,2	24,0 22,2	22,3 21,9 19,8	22,3 21,9 19,8	20,4 20,2 19,5	

Legenda: T = temperatura de pré-hidrólise

E = dimensão de cavacos

θ = tempo de pré-hidrólise

TABELA A.2.5 Resultados da solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada referidos à madeira original (%)

	T ₀ (150°C)		T ₁ (160°C)		T ₂ (170°C)	
	θ ₀ (30 min)	θ ₁ θ ₂ (60 min) (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ θ ₂ (60 min) (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ θ ₂ (60 min) (90 min)
E ₀ (0,95cm)	R ₁	3,4 5,0	4,6 5,5	5,5 6,6	8,6 9,6	10,0
	R ₂	3,7 3,8	3,0 6,4	6,4 7,0	8,2 8,4	9,0
	\bar{R}	3,6 4,4	3,8 6,0	6,0 6,8	8,4 9,0	9,5
E ₁ (1,58cm)	R ₁	2,9 4,5	2,7 6,4	6,4 8,0	7,8 9,3	10,0
	R ₂	3,3 4,5	3,7 6,0	6,0 7,1	9,2 8,8	9,2
	\bar{R}	3,1 4,5	3,2 6,2	6,2 7,6	8,5 9,1	9,6
E ₂ (2,21cm)	R ₁	4,1 3,8	4,6 6,3	6,3 8,2	8,8 9,4	9,6
	R ₂	3,5 4,9	3,3 6,3	6,3 7,4	8,5 9,5	9,5
	\bar{R}	3,8 4,4	4,0 6,3	6,3 7,8	8,7 9,5	9,6

Legenda: T = temperatura de pré-hidrólise θ = tempo de pré-hidrólise
 E = dimensão de cavacos R = repetições
 \bar{R} = média dos valores

TABELA A.2.6 Resultados da solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada referidos à madeira original (%)

	T ₀ (150°C)			T ₁ (160°C)			T ₂ (170°C)			
	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)	Θ ₀ (30 min)	Θ ₁ (60 min)	Θ ₂ (90 min)	
E ₀ (0,95cm)	R ₁	13,4	18,1	20,0	16,3	18,0	20,3	18,9	19,8	20,8
	R ₂	14,4	17,3	18,0	16,7	19,6	20,3	18,7	19,4	19,2
	\bar{R}	13,9	17,7	19,0	16,5	18,8	20,3	18,8	19,6	20,0
E ₁ (1,58cm)	R ₁	18,4	17,0	20,0	19,0	18,0	20,0	18,8	19,5	21,8
	R ₂	19,4	18,4	19,0	17,0	18,6	22,0	18,0	18,9	22,2
	\bar{R}	18,9	17,7	19,5	18,0	18,3	21,0	18,4	19,2	22,0
E ₂ (2,21cm)	R ₁	17,5	19,5	21,0	18,5	21,1	20,5	19,2	20,7	21,0
	R ₂	16,1	18,3	20,4	17,5	19,9	20,1	18,3	20,7	21,8
	\bar{R}	16,8	18,9	20,7	18,0	20,5	20,3	18,8	20,7	21,4

Legenda: T = temperatura de pré-hidrólise Θ = tempo de pré-hidrólise
 E = dimensão de cavacos R = repetições
 \bar{R} = média dos valores

TABELA A.2.7 Concentração dos açúcares redutores totais nos licores de pré-hidrólise (g/L)

	T ₀ (150°C)			T ₁ (160°C)			T ₂ (170°C)		
	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)	θ ₀ (30 min)	θ ₁ (60 min)	θ ₂ (90 min)
E ₀ (0,95cm)	1,5	4,1	5,0	4,5	10,6	17,0	15,2	24,9	28,1
E ₁ (1,58cm)	1,4	2,8	4,9	2,9	11,0	14,4	15,5	22,1	28,2
E ₂ (2,21cm)	1,5	2,2	5,6	3,1	9,0	18,8	12,1	24,0	28,1

Legenda: T = temperatura de pré-hidrólise

E = dimensão de cavacos

θ = tempo de pré-hidrólise

Anexo 3

TABELAS CONTENDO OS DADOS OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE
E OS OBTIDOS ATRAVÉS DE PROGRAMA DE REGRESSÕES MÚLTI -
PLAS ("STEP WISE").

TABELA A.3.1 Dados observados e os estimados através da equação de η - rendimento da pré-hidrólise (%) expresso em função de θ - tempo (min) e de T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}\text{C}$).

$\eta = 148,19 + 0,65 \theta - 0,32 T - 0,49 \cdot 10^{-2} \theta T$

NIVEL		E (cm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	θ (min)	FACTOR	CBS. Y	PRLO. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
0,95	150								
				30	1	95.6000	97.2717	-0.6717	-0.4575
				60	2	95.4000	94.5943	2.8057	0.5104
				90	3	92.6000	91.3159	0.6531	0.4535
				30	4	72.6000	72.5722	-0.2722	-0.1754
				60	5	54.2000	54.4111	-4.2111	-2.3253
				90	6	52.7000	51.2550	-1.3500	-0.9195
				30	7	87.5000	87.6727	-1.6273	-1.1044
				60	8	63.4000	62.2249	-1.6279	-1.2451
				90	9	77.9000	76.5332	-1.3168	-0.9369
	1,58			30	10	96.3000	97.2717	-0.9717	-0.6314
				60	11	95.5000	94.5943	1.2057	0.9175
				90	12	91.7000	91.9109	-0.2109	-0.1477
	160			30	13	94.6000	91.3159	2.2841	1.3542
				60	14	87.8000	88.4111	-0.6111	-0.4162
				90	15	63.5000	64.6950	-0.7950	-0.5159
				30	16	88.8000	87.6727	0.9273	0.6315
				60	17	66.7000	62.2249	-1.9279	-1.3067
				90	18	77.9000	76.5332	-1.3168	-0.9369
	2,21			30	19	97.2000	97.2717	-0.0717	-0.0422
				60	20	95.8000	94.5943	0.9057	0.6264
				90	21	91.7000	91.9109	-0.2109	-0.1477
	160			30	22	91.6000	92.5722	-0.9722	-0.6334
				60	23	63.5000	64.6950	-0.8950	-0.6001
				90	24	54.2000	54.4111	-0.2111	-0.1459
				30	25	87.1000	87.6727	-0.5727	-0.3753
				60	26	51.2000	51.2550	-0.0550	-0.0369
				90	27	79.7000	79.5332	0.1668	0.1114

SUM. RESIDUAL OF FITATION 23
 S.D. DEVIATION OF CALC. RESID. 1.6631

TABELA A.3.2 Dados observados e os estimados através da equação de P - teor de pentosanas na madeira pré-hidrolizada (%) expresso em função de θ - tempo (min) e de T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}\text{C}$).

$$P = 39,72 + 0,38 \theta - 0,16 T - 0,28 \cdot 10^{-2} \theta T$$

NIVEL		θ (min)	FACTOR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
Z	T ($^{\circ}\text{C}$)						
0,95	150	30	1	14,2090	14,7492	-0,5402	-0,9337
		60	2	13,5000	13,6546	-0,1546	-0,2627
		90	3	12,7070	12,5600	0,1470	0,2380
160	160	30	4	12,2110	12,3157	-0,1047	-0,1867
		60	5	9,1000	10,3795	-1,2795	-2,1752
		90	6	7,5570	8,4435	-0,7435	-1,3682
170	170	30	7	9,5000	9,8822	-0,3822	-0,6195
		60	8	6,4500	7,1345	-0,6845	-1,1128
		90	9	4,4000	4,3270	0,0730	0,1240
1,58	150	30	10	14,5500	14,7492	-0,1992	-0,3327
		60	11	13,8500	13,6546	0,1954	0,3121
		90	12	12,9000	12,5600	0,3400	0,5777
160	160	30	13	12,7500	12,3157	0,4343	0,7482
		60	14	9,3500	10,3795	-1,0295	-1,8003
		90	15	8,0000	8,4435	-0,4435	-0,7539
170	170	30	16	10,1000	9,8822	0,2178	0,3732
		60	17	6,5000	7,1345	-0,6345	-1,1400
		90	18	5,0000	4,3270	0,3270	0,5578
2,21	150	30	19	14,8000	14,7492	0,0508	0,0853
		60	20	14,2500	13,6546	0,5954	1,0120
		90	21	12,8000	12,5600	0,2400	0,4079
160	160	30	22	13,2500	12,3157	0,9343	1,5931
		60	23	11,2000	10,3795	0,8204	1,3945
		90	24	8,1000	8,4435	-0,3435	-0,5939
170	170	30	25	10,4000	9,8822	0,5178	0,8801
		60	26	6,9000	7,1345	-0,2345	-0,3177
		90	27	5,3500	4,3270	1,0230	1,7507

DIFF. FOR CALC. RESIDUAL DEVIATION
STD. DEVIATION OF CALC. RESID. 0,5823

TABELA A.3.3 Dados observados e os estimados através da equação de C - teor de celulose Cross - Bevan na madeira pré-hidrolisada (%) expreso em função de θ - tempo (min) e de T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}$ C).

$$C = 457,30 - 0,51 \theta - 4,59 T + 0,21 \cdot 10^{-2} \theta T + 0,91 - 10^{-3} \theta^2 + 0,01 T^2$$

NIVEL		E (cm)	T ($^{\circ}$ C)	θ (min)	FACTOR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
0,95	150			30	1	55,3957	1,0043	0,8860	
				60	2	52,2099	0,6201	0,6974	
	160			30	3	51,5736	1,7214	1,5157	
				60	4	59,2812	-1,1912	-1,035	
				90	5	47,7050	-0,0373	-0,0321	
	170			30	6	45,8479	0,1521	0,1339	
				60	7	47,7552	-0,5562	-0,4866	
				90	8	45,3663	0,4459	0,3925	
1,58	150			30	9	46,5000	2,0934	0,7354	
				60	10	56,1999	0,7045	0,6179	
	160			30	11	52,2099	-1,5099	-1,4271	
				60	12	59,9333	0,2214	0,1649	
				90	13	40,8089	-1,4312	-1,2033	
	170			30	14	46,4000	-1,3373	-1,1771	
				60	15	43,3000	1,4521	1,2782	
				90	16	49,2000	1,4434	1,2739	
2,21	150			30	17	45,7000	-0,1511	-0,1357	
				60	18	45,5000	-1,1166	-0,9740	
	160			30	19	53,3000	-0,2967	-0,2613	
				60	20	52,4000	0,1211	0,1075	
				90	21	50,5735	-2,2796	-2,0355	
	170			30	22	51,0000	0,7188	0,6337	
				60	23	49,8000	1,0327	0,9354	
				90	24	45,8000	-0,0479	-0,0421	
				60	25	47,4000	-0,3562	-0,3135	
				90	26	46,6000	0,7459	0,6565	
				90	27	44,6000	-1,0065	-0,8960	
SOF FOR CALC. RESIDUAL DEVIATION									
STD. DEVIATION OF CALC. RESID. 1,1351									

TABELA A.3.4 Dados observados e os estimados através da equação de L - teor de lignina Klason na madeira pré-hidrólise (%) expresso em função de θ - tempo (min) e de T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}\text{C}$).

$$L = 47,99 - 0,16 T - 0,23 \cdot 10^{-3} \theta^2$$

NIVEL		θ (min)	FACTOR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
E (cm)	T ($^{\circ}\text{C}$)						
0,95	150	30	1	23,6300	23,2664	-0,3636	-0,1639
		60	2	23,4300	23,2349	0,1951	0,4290
		90	3	21,4000	22,1421	-0,7421	-0,9715
	160	30	4	22,3300	22,2723	0,0623	0,0712
		60	5	21,8000	21,6434	0,1566	0,2596
		90	6	20,0300	20,5976	-0,5676	-1,4942
1,58	150	30	7	20,6000	20,6776	-0,0776	-0,1972
		60	8	20,0600	20,0459	0,0459	-0,1168
		90	9	19,5000	19,3932	0,1068	1,2848
	160	30	10	23,0500	23,8664	-0,8164	-2,2031
		60	11	23,4000	23,8664	0,1652	0,4220
		90	12	22,6000	22,1421	0,4179	1,0520
170	150	30	13	22,3300	22,2723	0,0577	0,0712
		60	14	21,4000	21,6434	-0,2434	-0,5112
		90	15	20,5000	20,5878	-0,0878	-0,2229
	160	30	16	20,9000	20,6776	0,2224	0,5656
		60	17	19,6000	20,0459	-0,4459	-1,1359
		90	18	19,0000	19,9932	0,0068	0,0173
2,21	150	30	19	24,2000	23,8664	0,3336	0,8571
		60	20	23,0000	23,2349	0,7651	1,9357
		90	21	22,2000	22,1421	0,0579	0,0555
	160	30	22	22,3000	22,2723	0,0277	0,0712
		60	23	21,9000	21,6434	0,2566	0,6502
		90	24	19,8000	20,5976	-0,7976	-2,0020
170	30	25	20,4000	20,6776	-0,2776	-0,7057	
	60	26	20,5000	20,0459	0,4541	1,1910	
	90	27	19,8000	19,9932	0,1068	0,0173	

SUM OF SQUARES - RESIDUAL VARIATION
 370. DEVIATION OF CALC. RESID.

TABELA A.3.5 Dados observados e os estimados através da equação de S_{eb} - teor de solúveis em etanol-benzeno na madeira pré-hidrolisada (%) expresso em função de θ - tempo (min) e de T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}C$).

$$S_{eb} = -26,78 + 0,27 \theta - 0,14 \cdot 10^{-2} \theta T + 0,12 \cdot 10^{-2} T^2$$

NIVEL		θ (min)	FACTOR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
E (cm)	T ($^{\circ}C$)						
0,95	150	30	1	1.4000	1.4720	-0.0720	-0.1326
		60	2	3.6000	3.1308	0.4692	0.8648
		90	3	4.4000	4.7897	-0.3897	-0.7184
	160	30	4	3.8000	4.7101	-0.9101	-1.9776
		60	5	6.0000	5.9434	0.0566	0.1043
		90	6	6.8000	7.1763	-0.3763	-0.8945
	170	30	7	8.4000	8.1846	0.2154	0.3970
		60	8	9.0000	8.9924	0.0076	0.0140
		90	9	9.5000	9.8002	-0.3002	-0.5533
1,58	150	30	10	1.7000	1.4720	0.2280	0.4204
		60	11	3.1000	3.1308	-0.0308	-0.0568
		90	12	4.5000	4.7897	-0.2897	-0.5340
	160	30	13	3.2000	4.7101	-1.5101	-2.7836
		60	14	6.2000	5.9434	0.2566	0.4729
		90	15	7.6000	7.1763	0.4232	0.7481
	170	30	16	4.5000	8.1846	-0.3154	-0.5814
		60	17	9.1000	8.9924	0.1076	0.1983
		90	18	9.9000	9.8002	-0.2002	-0.3590
2,21	150	30	19	2.2000	1.4720	0.7280	1.3420
		60	20	3.6000	3.1308	0.5692	1.0335
		90	21	4.4000	4.7897	-0.3897	-0.7184
	160	30	22	4.0000	4.7101	-0.7101	-1.3789
		60	23	6.3000	5.9434	0.3566	0.6973
		90	24	7.4000	7.1763	0.2237	0.4155
	170	30	25	6.1000	8.1846	-0.2846	-0.5040
		60	26	9.3000	8.9924	0.3076	0.5397
		90	27	9.8000	9.8002	-0.0002	-0.0001

DIFF. FOR EACH RESIDUAL OBSERVATION
STD. DEVIATION OF CALC. RESID. 0.5425

TABELA A.3.6 Dados observados e os estimados através da equação de S_s - teor de solúveis em hidróxido de sódio a 1% na madeira pré-hidrolisada (%) expresso em função de E - dimensão de cavacos (cm), θ - tempo (min) e T - temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}\text{C}$).

$$S_s = 4,98 + 0,06 T + 0,30 \cdot 10^{-3} \theta T + 0,20 \cdot 10^{-2} TE$$

NIVEL		θ (min)	FACTOR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
E (cm)	T ($^{\circ}\text{C}$)						
0,95	150	30	1	13,9200	16,2128	-2,3128	-2,7491
		60	2	17,7300	17,5615	0,1165	0,1547
	160	90	3	19,0300	18,9132	0,0998	0,1269
		30	4	15,5900	15,9515	-0,4615	-0,5436
		60	5	18,5300	18,4031	0,3999	0,4753
		90	6	20,7600	19,8347	0,4613	0,5433
1,58	170	30	18,8000	17,7133	1,0897	1,2954	
		60	19,6800	17,2338	0,3612	0,4294	
	150	90	20,0500	20,7673	-0,7673	-0,9121	
		30	13,9800	15,7924	2,1328	2,4059	
		60	17,7300	18,1451	-0,4451	-0,5327	
		90	19,5300	19,4969	0,0931	0,1137	
160	160	30	18,0300	17,5873	0,4427	0,4906	
		60	18,3200	19,0249	-0,7259	-0,8329	
	170	90	21,8000	20,4645	0,5155	0,5155	
		30	18,4300	18,1742	0,2263	0,2263	
		60	19,0300	19,6317	-0,7017	-0,8365	
		90	22,0300	21,4322	0,5978	0,6749	
2,21	150	30	16,0000	17,1651	-0,9951	-0,9951	
		60	18,2000	18,7354	-0,1552	-0,1552	
	160	90	20,7000	20,5355	0,1665	0,1665	
		30	13,0000	17,2131	-0,2131	-0,2131	
		60	20,2000	19,6317	0,3433	0,3433	
		90	22,1000	21,0300	-0,7933	-0,7933	
170	170	30	18,1000	19,0401	-0,2401	-0,2401	
		60	20,7000	22,5436	-0,1314	-0,1314	
	150	90	21,4300	22,1922	-0,6522	-0,6522	
		30	13,0000	17,2131	-0,2131	-0,2131	
		60	20,2000	19,6317	0,3433	0,3433	
		90	22,1000	21,0300	-0,7933	-0,7933	

91% FOR CALC. RESIDUAL STATISTICS
 STD. DEVIATION OF CALC. RESID. 0,5513

TABELA A.3.7 Dados observados e os estimados através da equação de A_r - concentração de açúcar res reductores no licor de pré-hidrólise (g/L) expressa em função de θ - tempo (min) e temperatura de pré-hidrólise ($^{\circ}\text{C}$).

$$A_r = 539,21 - 1,18 \theta - 7,18 T + 0,84 \cdot 10^{-2} T + 0,024 T^2$$

NIVEL	T	θ	FACTUR	OBS. Y	PRED. Y	RESIDUAL	NORMAL DEV.
150	30	60	1	1.5000	0.4010	0.0990	0.5093
			2	3.0000	3.1926	-0.1926	-0.1305
			3	5.2000	5.7843	-0.5843	-0.1850
160	30	60	4	3.2000	5.0778	-1.5978	-1.0829
			5	10.2000	19.2145	-0.0145	-0.0088
			6	16.7000	15.3311	1.3689	0.9777
170	30	60	7	14.3000	14.3511	-0.0511	-0.0345
			8	21.7000	21.9227	1.2873	1.1571
			9	28.1000	25.0344	-1.5344	-1.0802

SSF FOR CALC. RESIDUAL DEVIATION 1.4755
 STD. DEVIATION OF CALC. RESID. 1.4755

Anexo 4

FATOR FH

TABELA A.4.1 Velocidade relativa em função da temperatura

Temperatura de Prê - Hidrólise (°C)	Velocidade Relativa de Hidrólise das Pentosanas
100	1,0
105	1,7
110	3,0
115	5,0
120	8,3
125	13,6
130	22,0
135	35,2
140	55,7
145	87,2
150	135,1
155	207,3
160	314,8
165	473,5
170	705,8
175	1042,6
180	1527,0
185	2217,9
190	3195,5
195	4568,1
200	6481,3

TABELA A.4.2 Exemplo de cálculo do fator FH

Condições de processo:

Temperatura de pré-hidrólise: 170°C

Tempo de pré-hidrólise : 2 hs

Tempo de aquecimento : de acordo com a figura 25

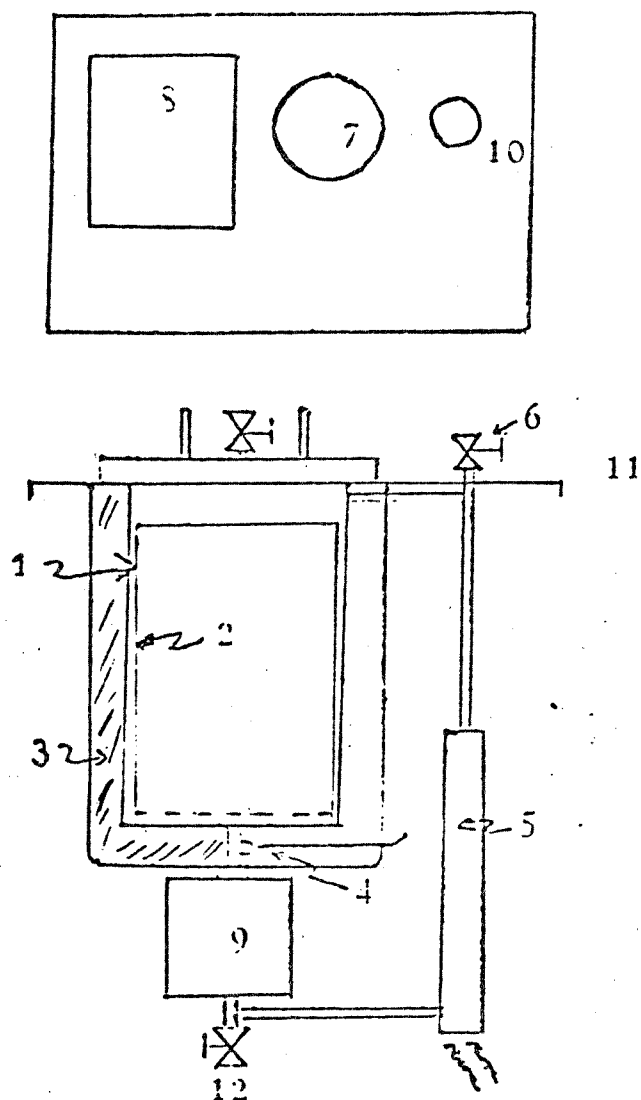
Velocidade relativa : de acordo com a tabela A.4.1

Memória de Cálculo

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Velocidade Relativa	Velocidade Relativa Média X Intervalo de Tempo	Fator FH do Intervalo
0,0	25	0	-	0
0,25	62	0	-	0
0,50	98	0	-	0
0,75	135	35,2	17,6 x 0,25	4,4
1,00	170	705,8	370,5 x 0,25	92,6
-	-	-	-	-
3,00	170	705,8	705,8 x 2,0	1411,6
Fator FH total =				1508,6

Anexo 5

FIGURAS



COMPONENTES

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1. Digestor com tampa | 7. Manômetro |
| 2. Cesta | 8. Indicador de Temperatura |
| 3. Isolamento | 9. Bomba |
| 4. Termistor | 10. Transformador de potência |
| 5. Aquecedor elétrico | 11. Bancada de aço inoxidável |
| 6. Válvula de controle de fluxo | |

FIGURA 1 Esquema do digestor M/K.

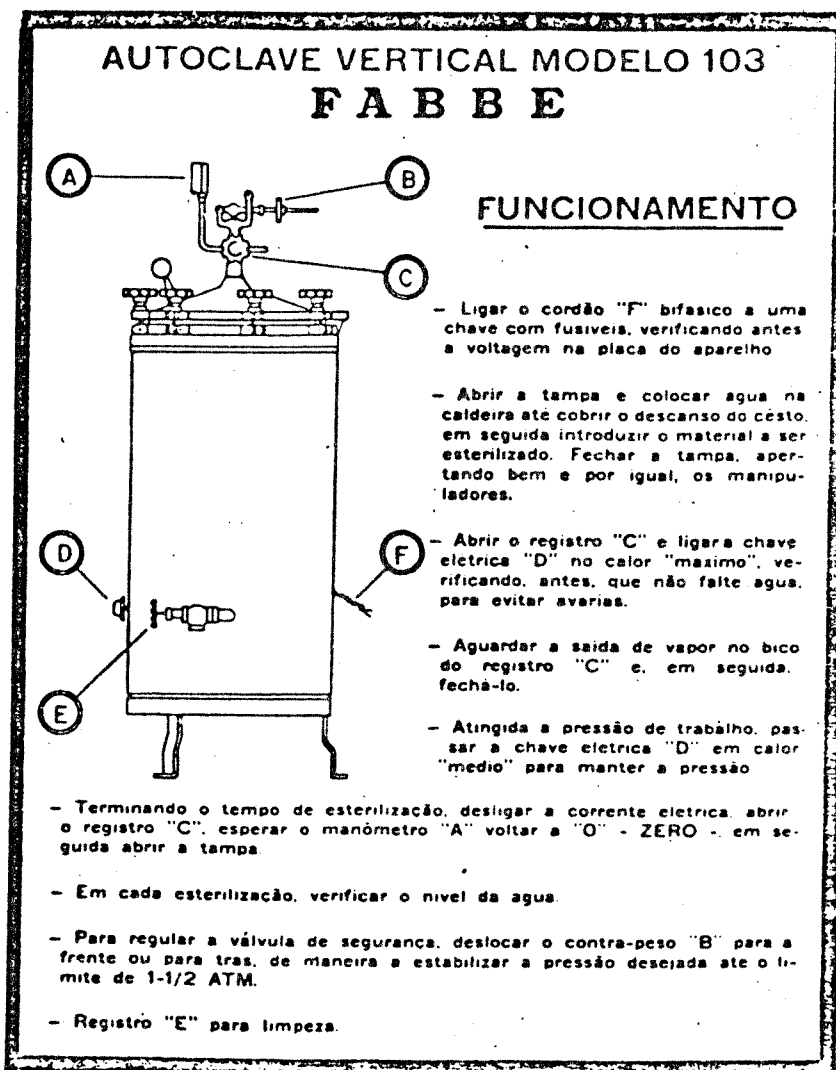


FIGURA 2 Esquema da autoclave Fabbe

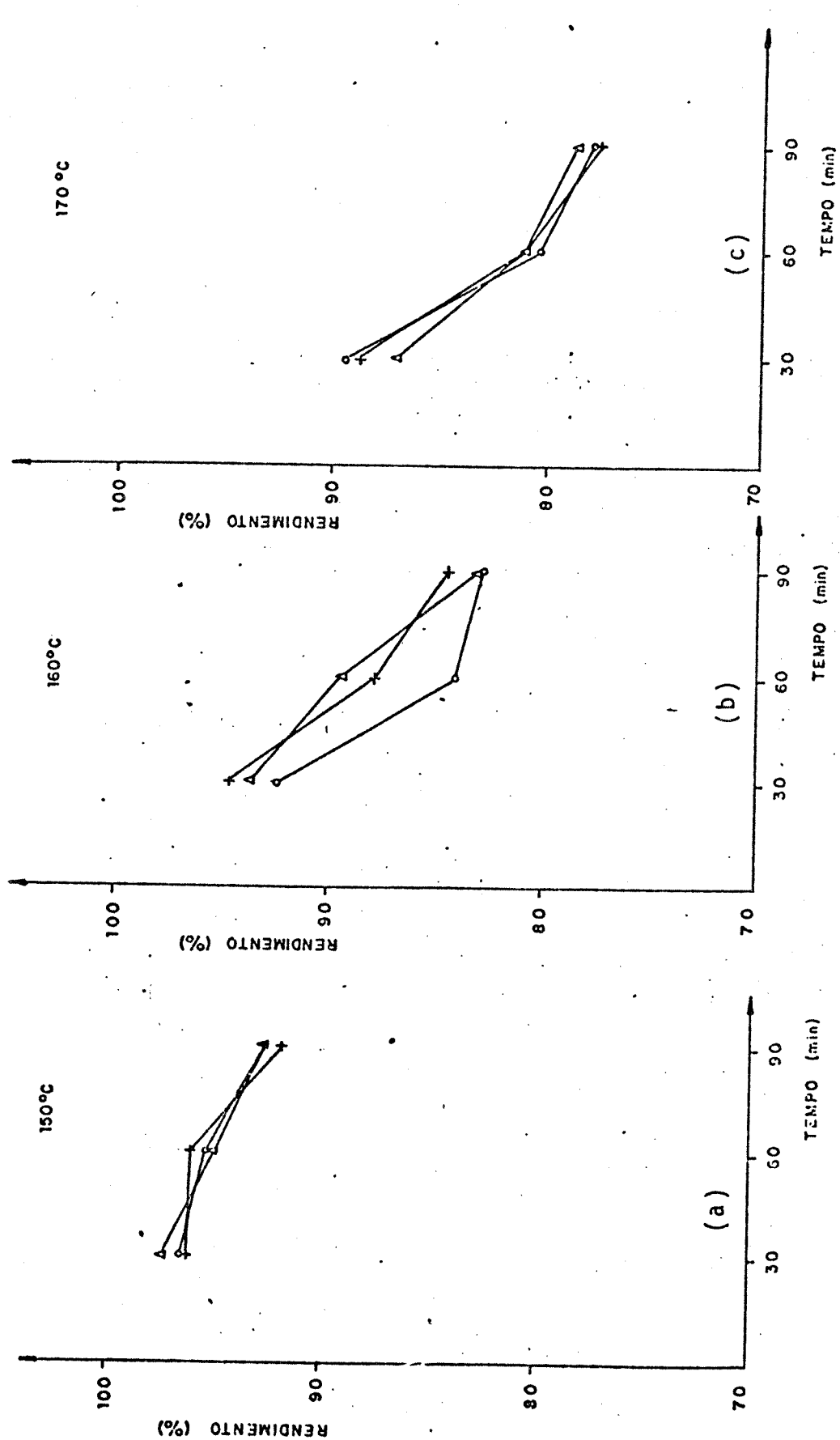


FIGURA 3 Variação do rendimento em função do tempo de pré-hidrólise e dimensões de cavacos

Legenda: dimensão dos cavacos (cm)
0 - 0,95
+ - 1,58
Δ - 2,21

a) 150°C b) 160°C c) 170°C

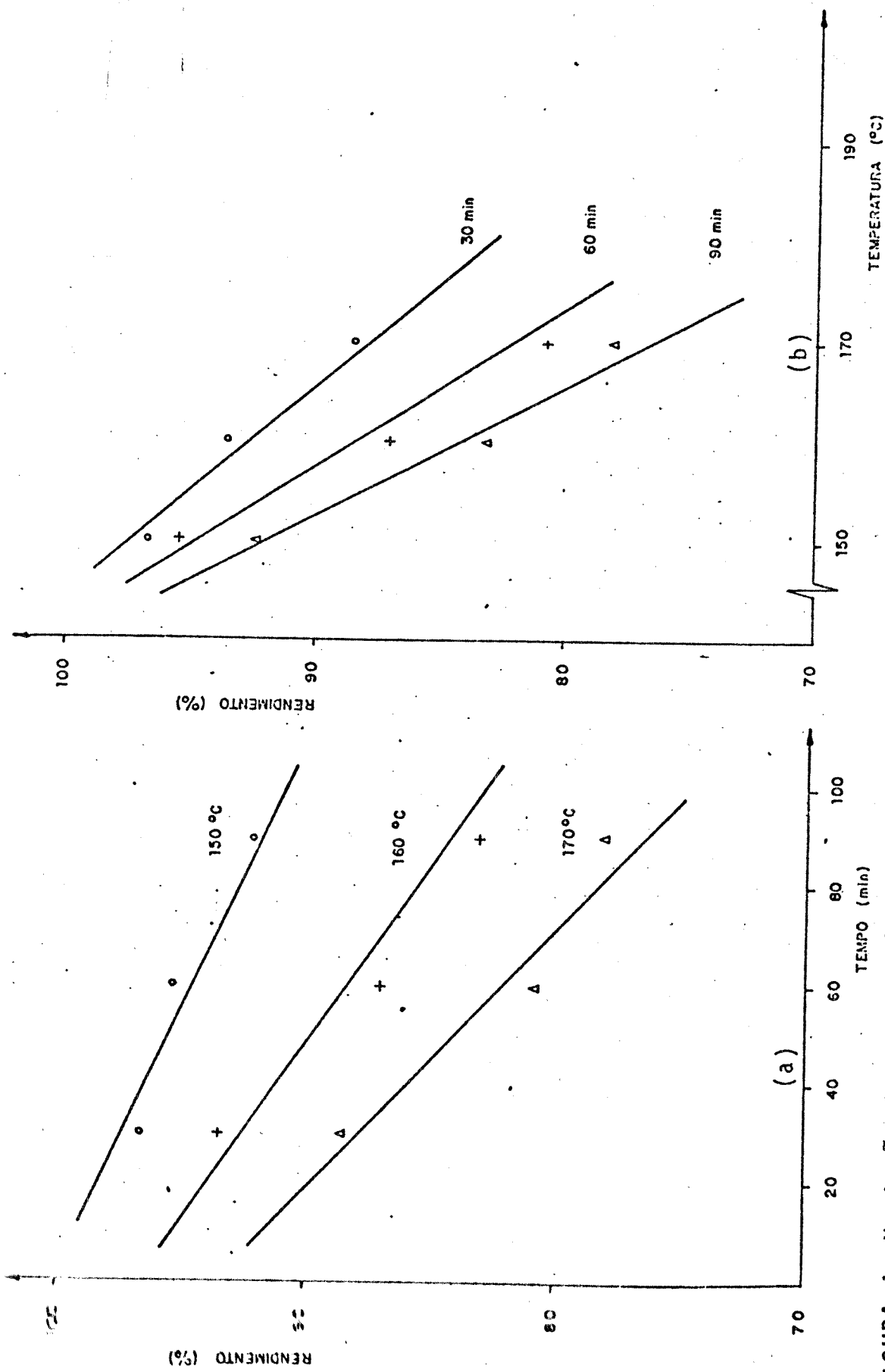


FIGURA 4 Variação do rendimento da pré-hidrólise em função:
a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

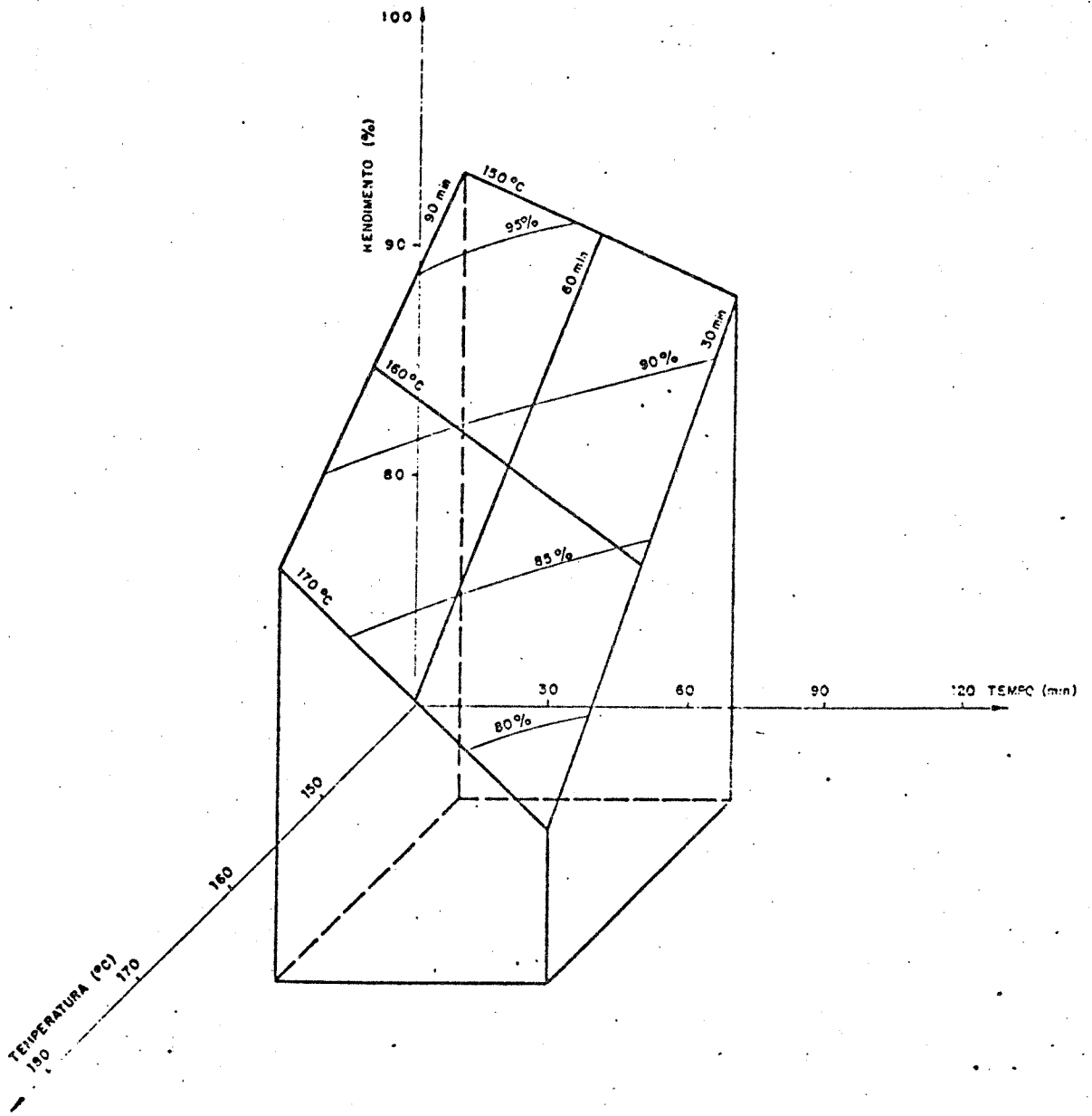


FIGURA 5 Rendimento da prē-hidrōlise em função do tempo e temperatura de processo

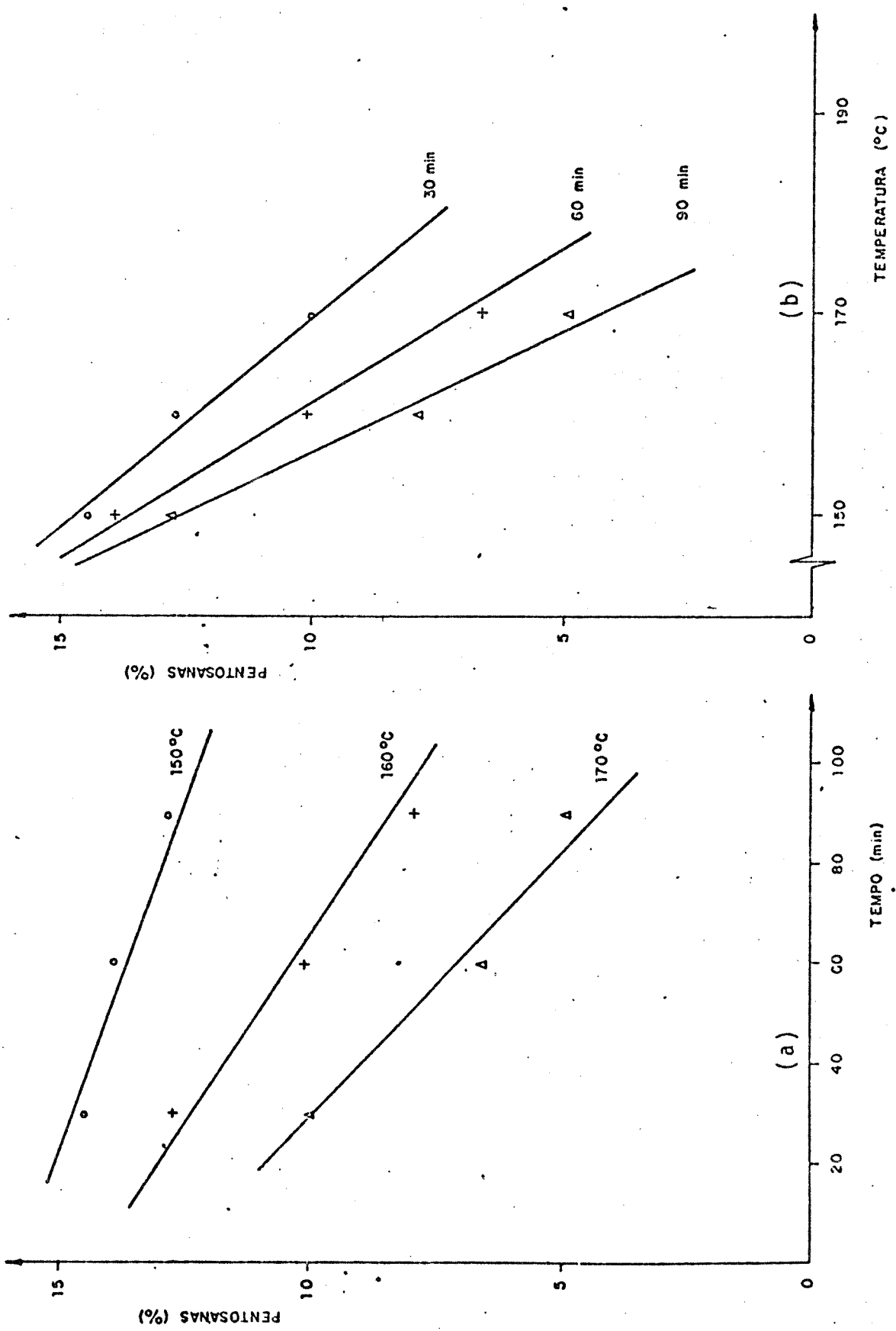


FIGURA 6 Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

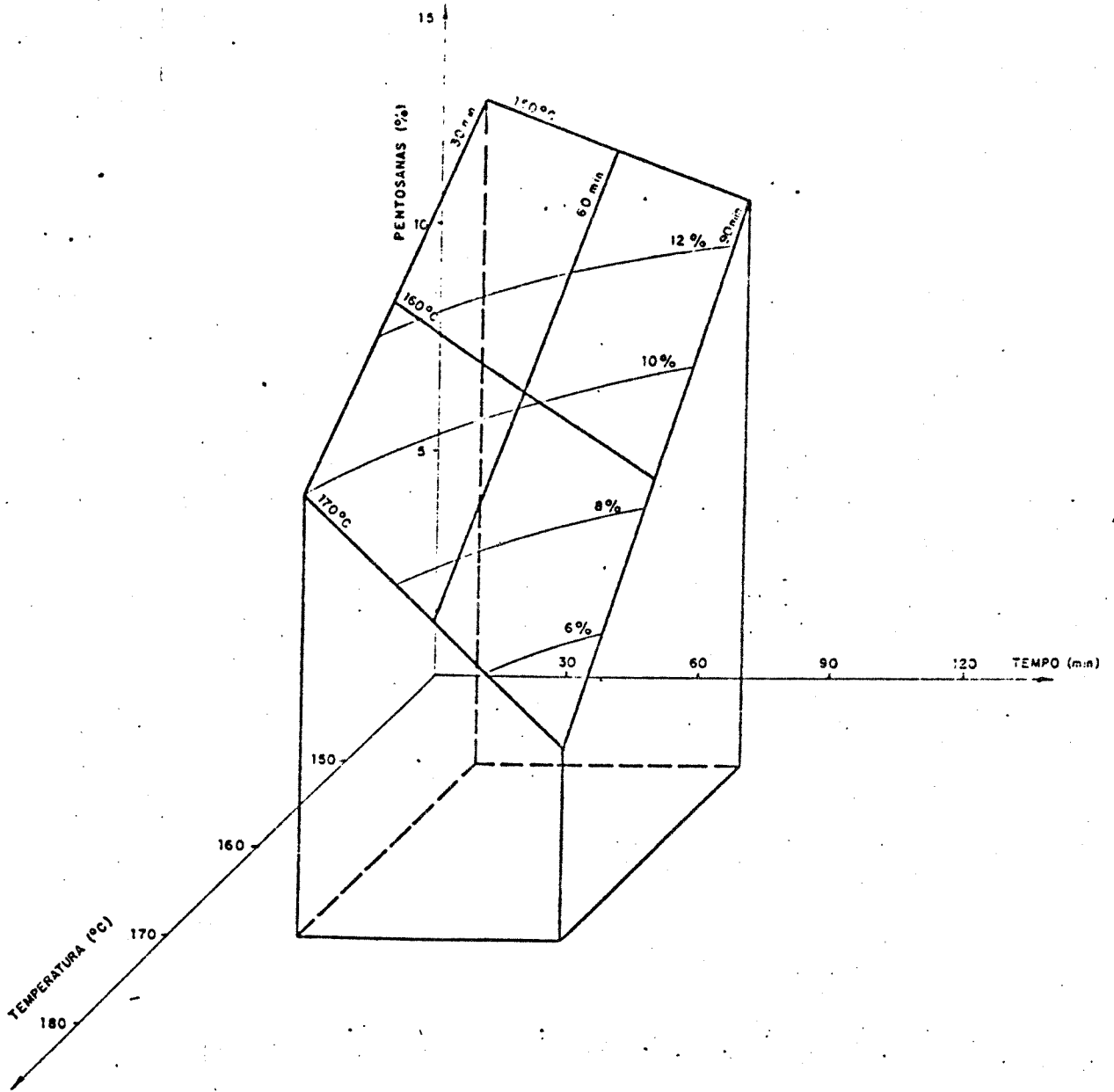


FIGURA 7 Teor de pentosanas na madeira prē-hidrolisada em função do tempo e temperatura de prē-hidrōlise

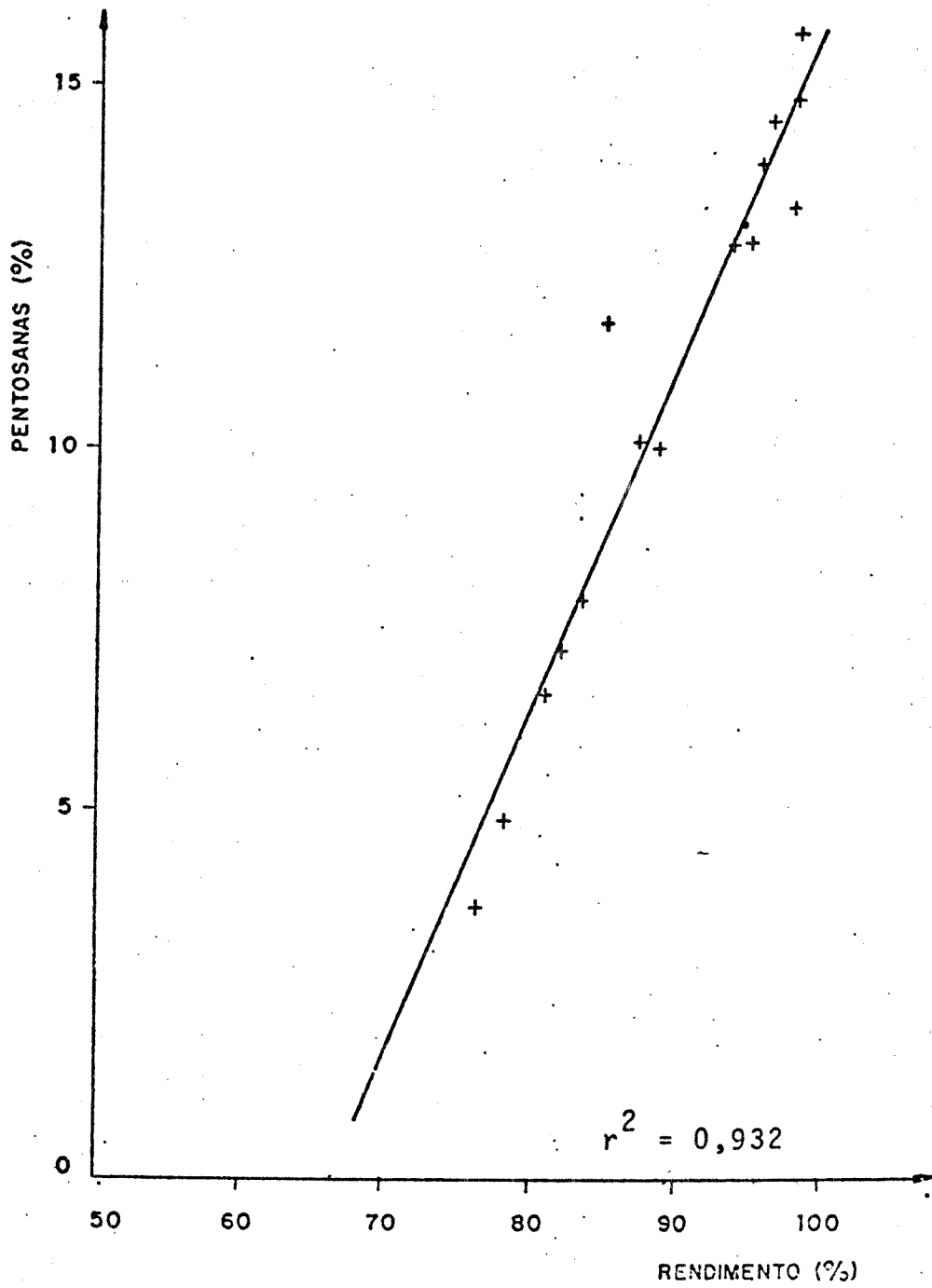


FIGURA 8 Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do rendimento de pré-hidrólise

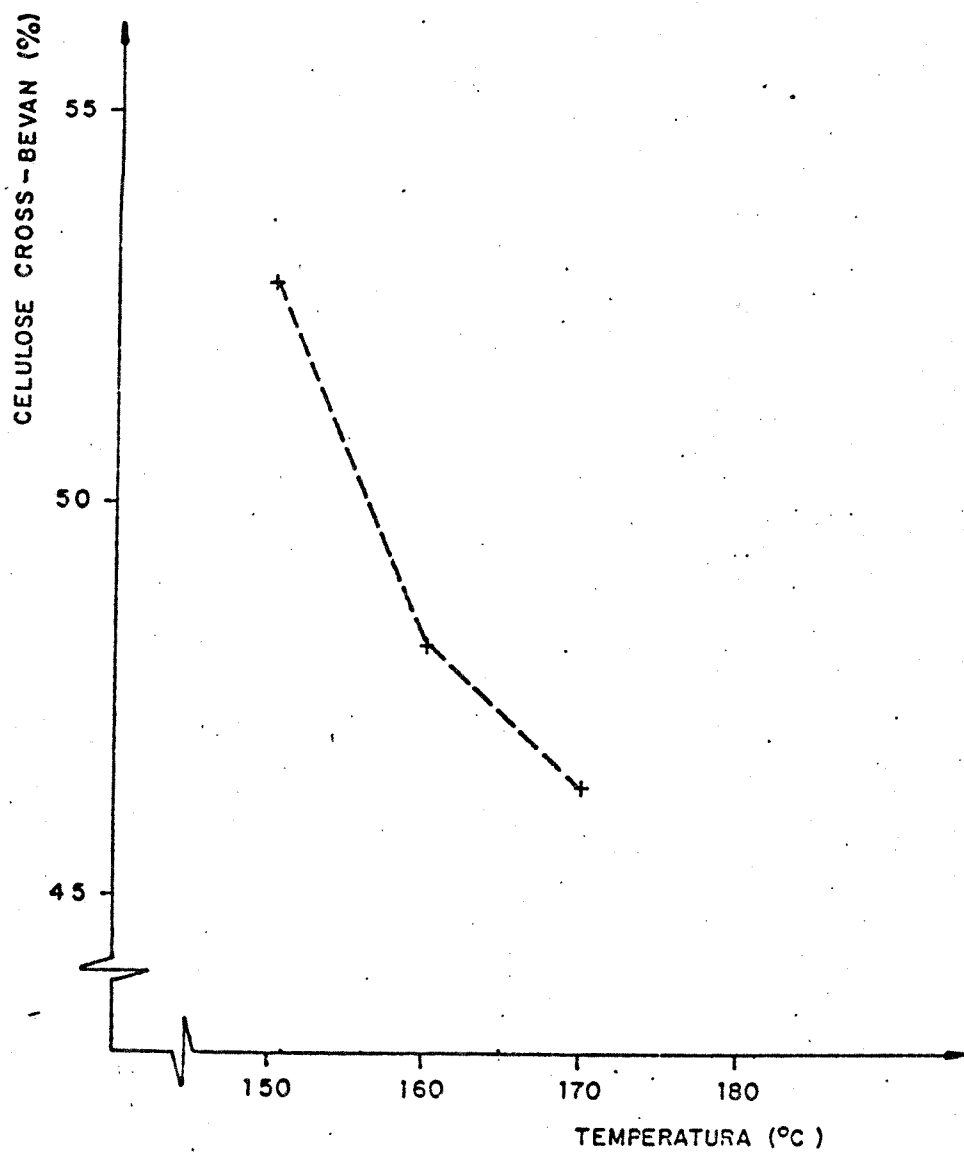


FIGURA 9 Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função da temperatura de pré-hidrólise

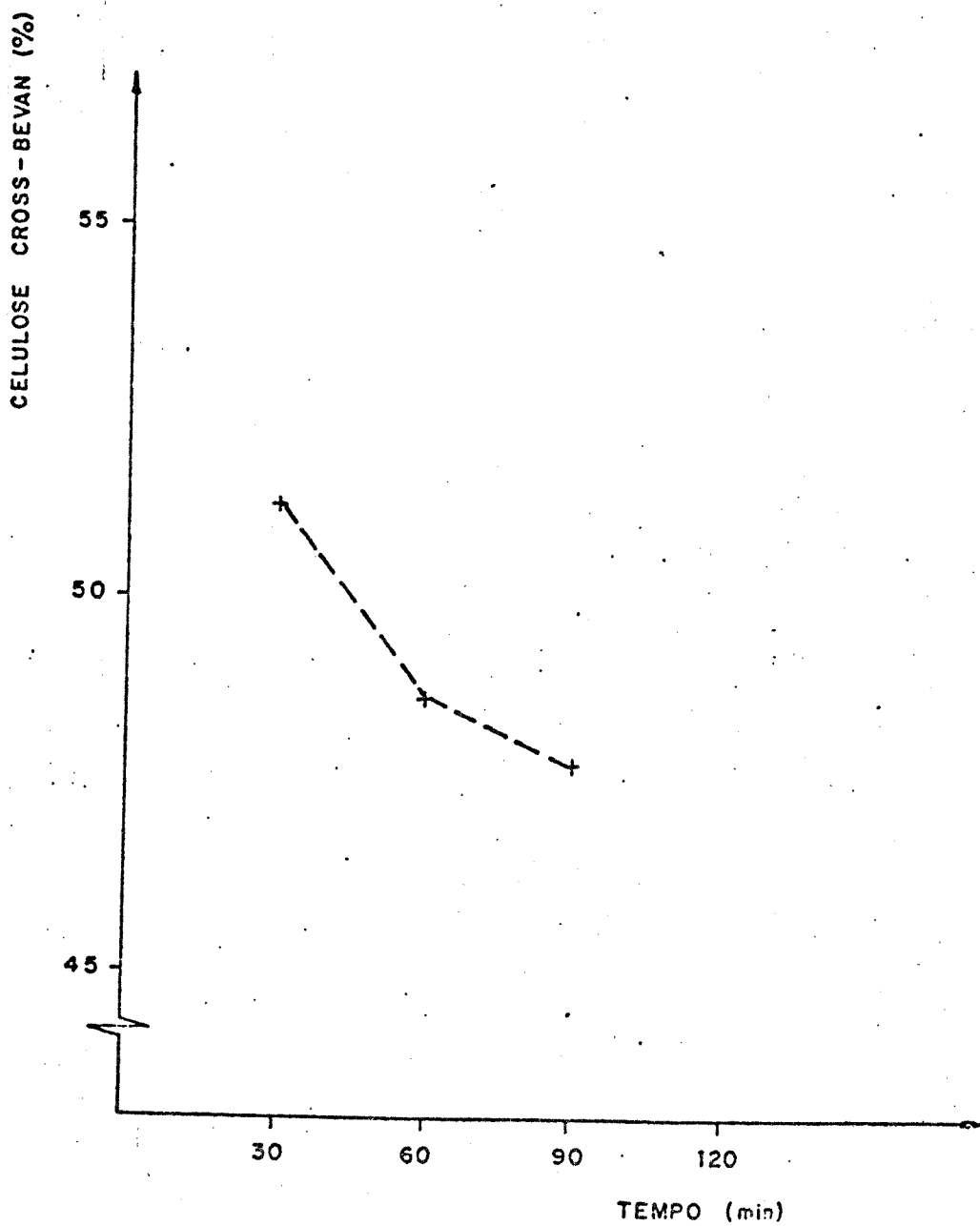


FIGURA 10 Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função do tempo de pré-hidrólise.

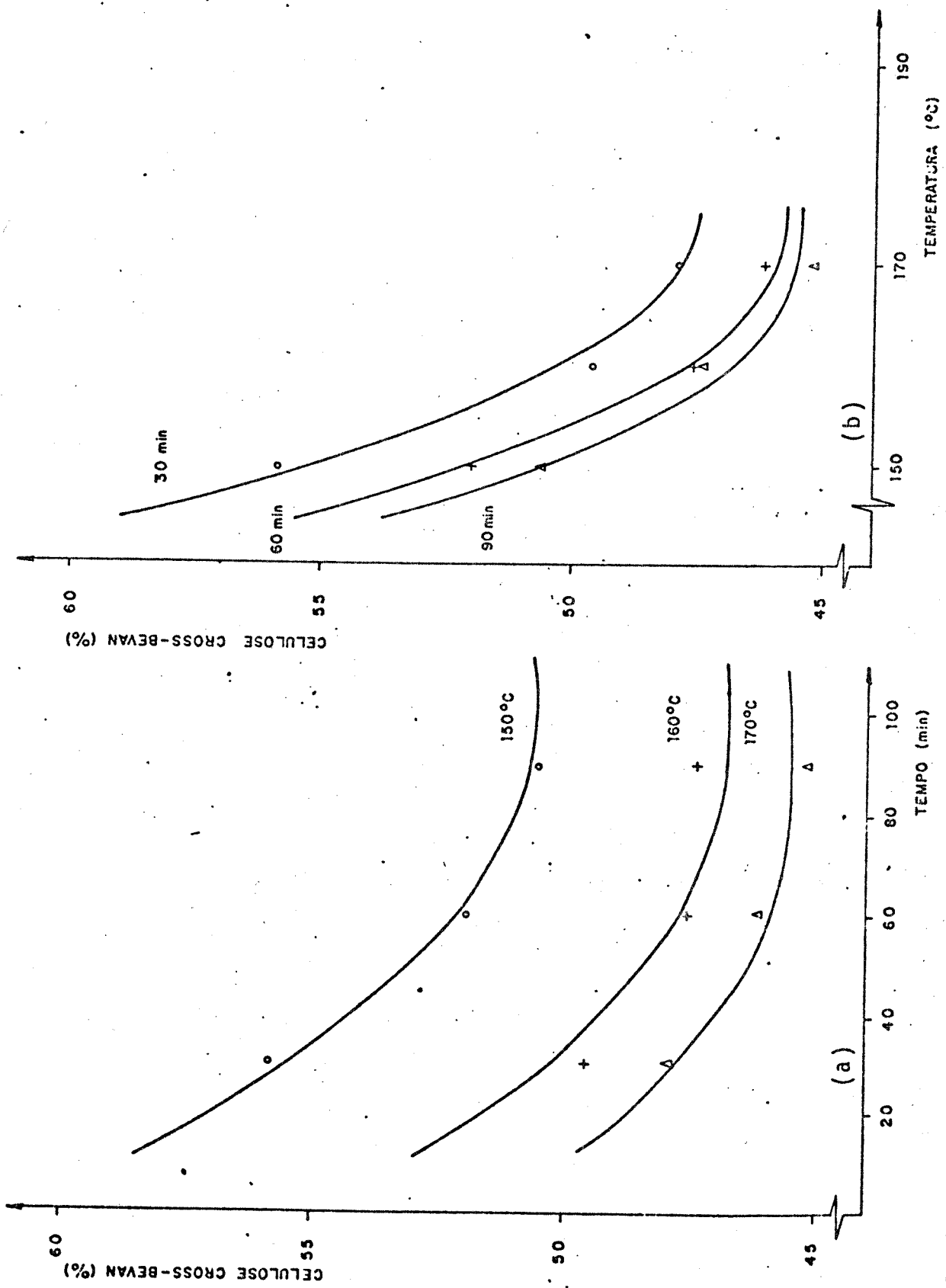


FIGURA 11 Variação do teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada em função: a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

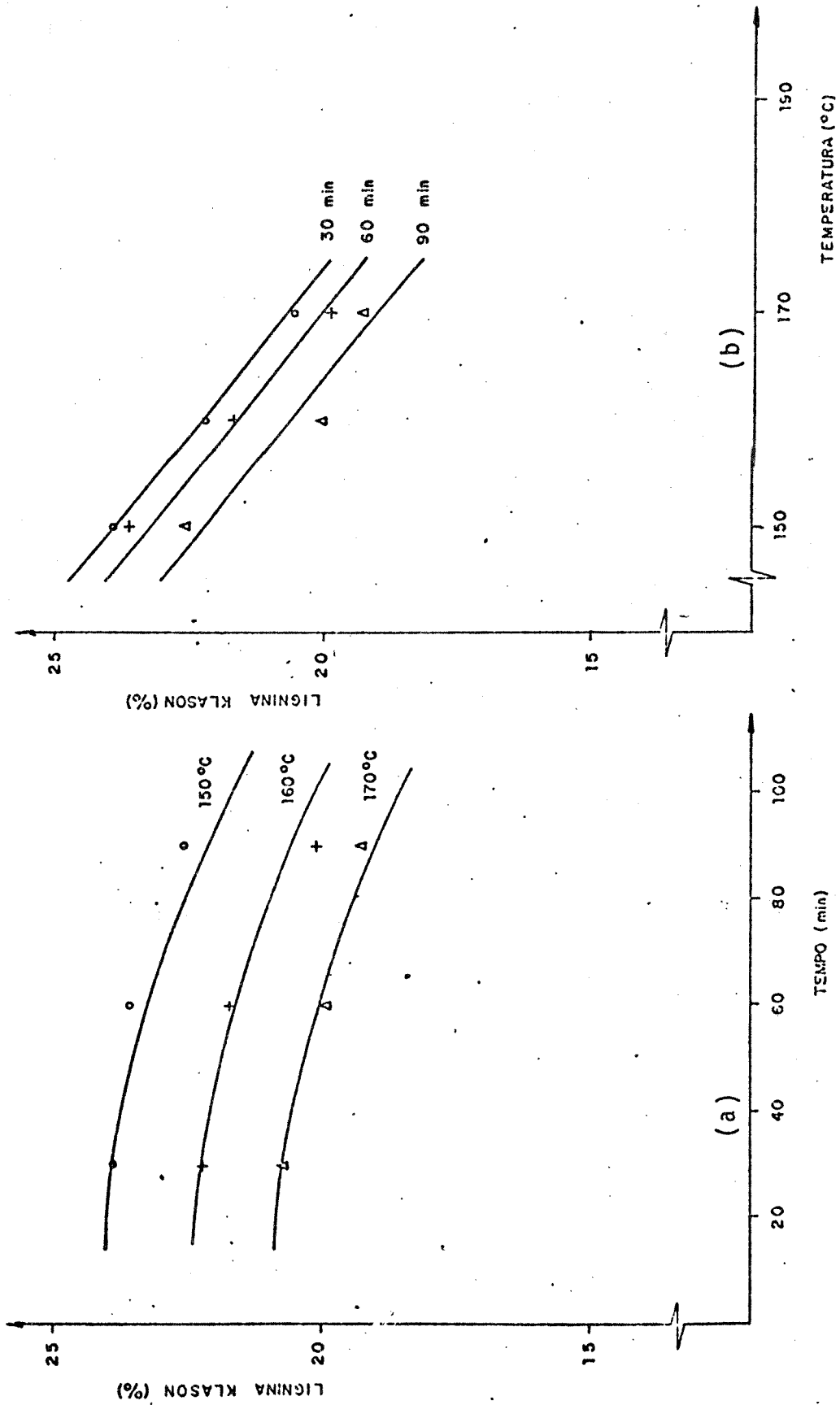


FIGURA 12 Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função:
a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

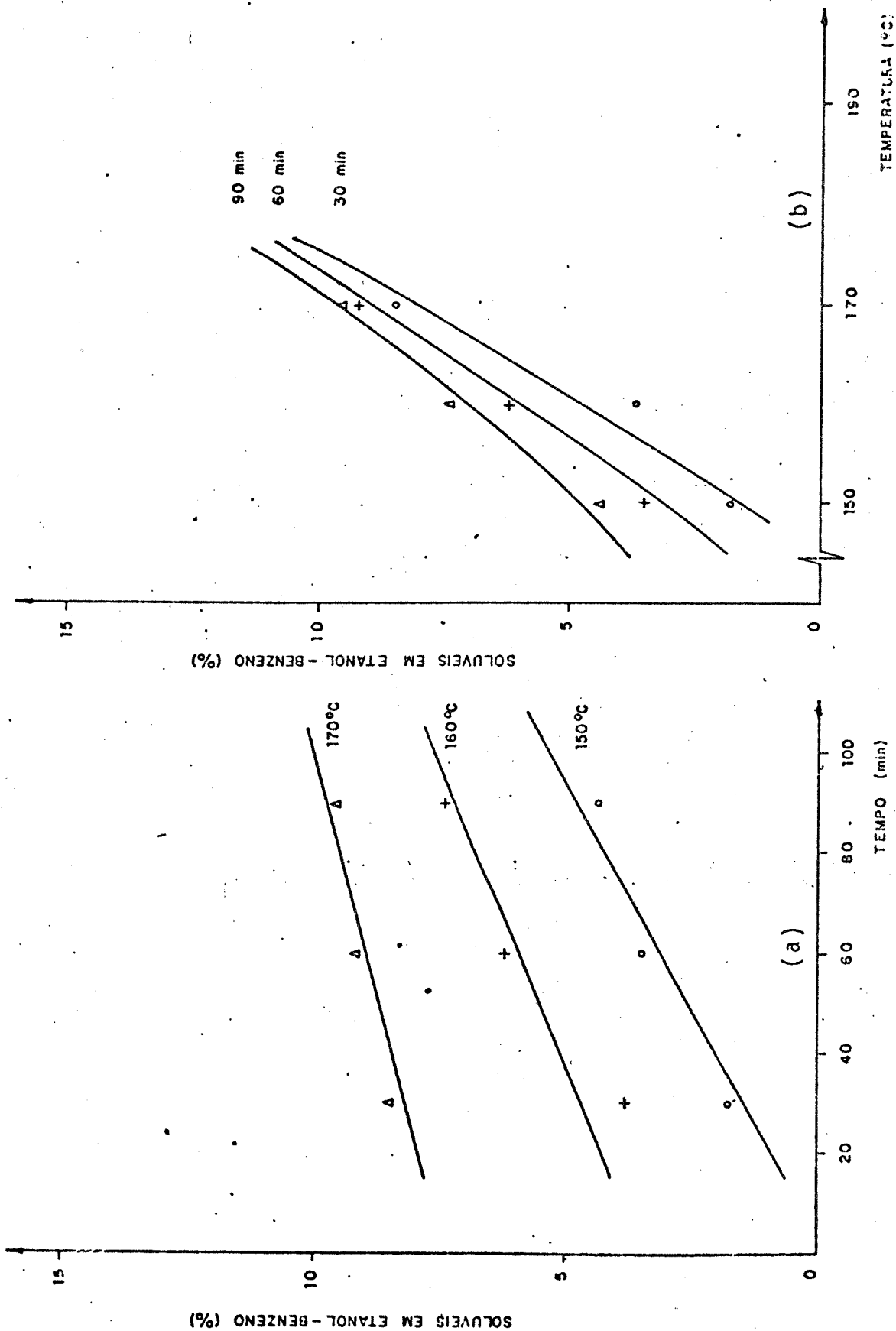


FIGURA 13 Variação da solubilidade em etanol-benzeno na madeira pré-hidrolisada em função:
 a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

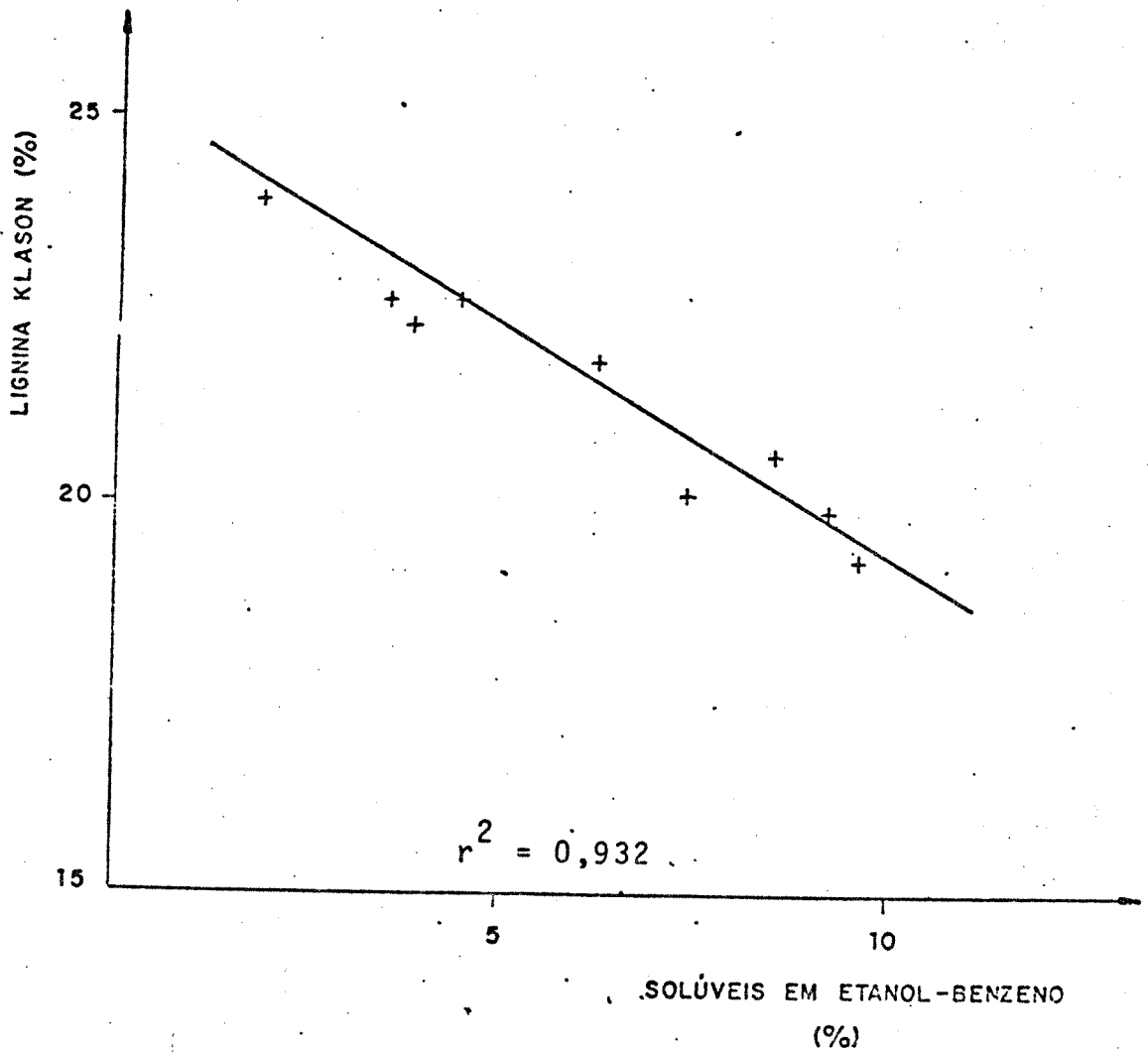


FIGURA 14 Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função do seu teor de solúveis em etanol-benzeno

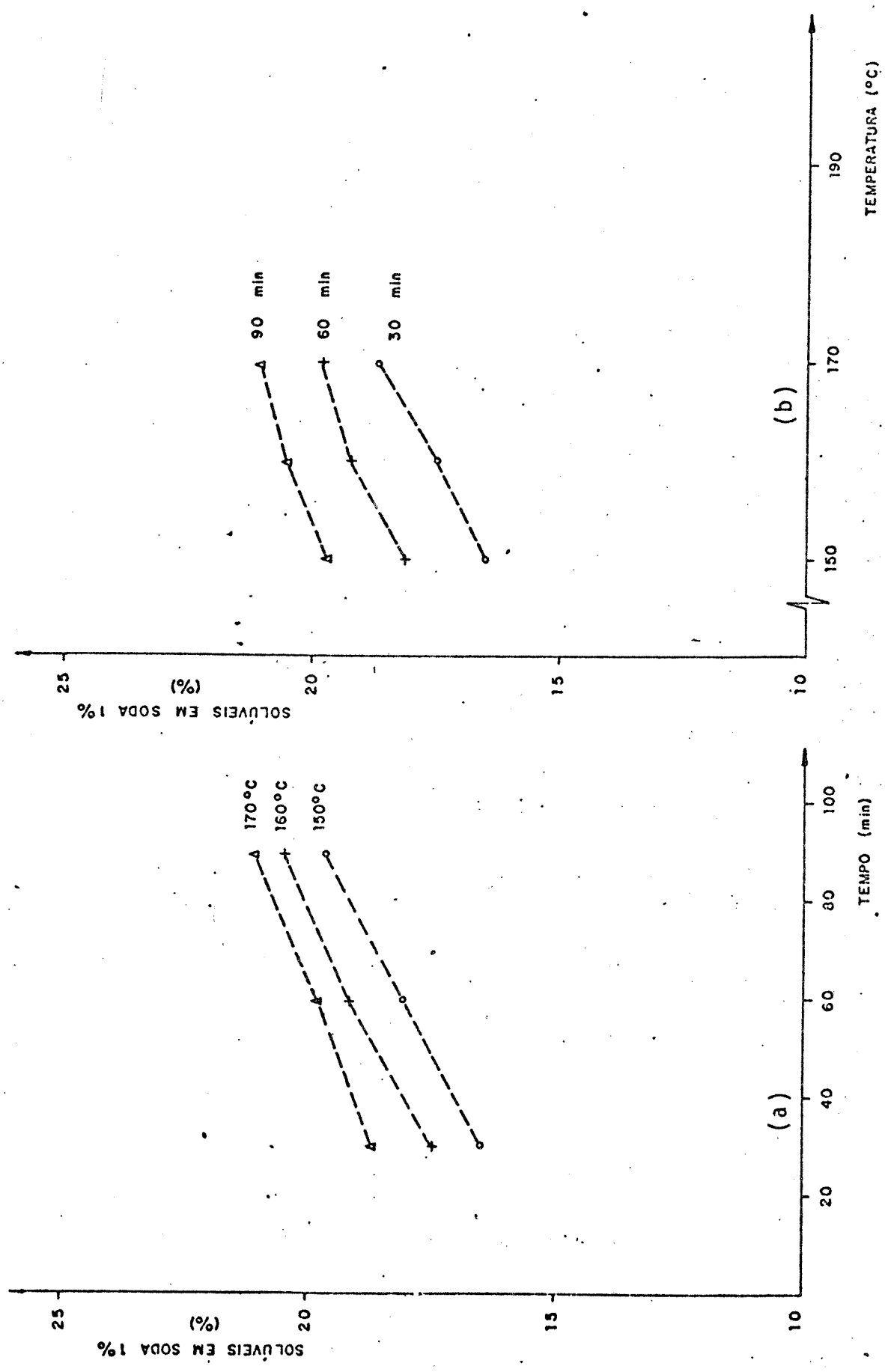


FIGURA 15 Variação da solubilidade em hidróxido de sódio 1% em função: a) do tempo de pré-hidrólise b) temperatura de pré-hidrólise

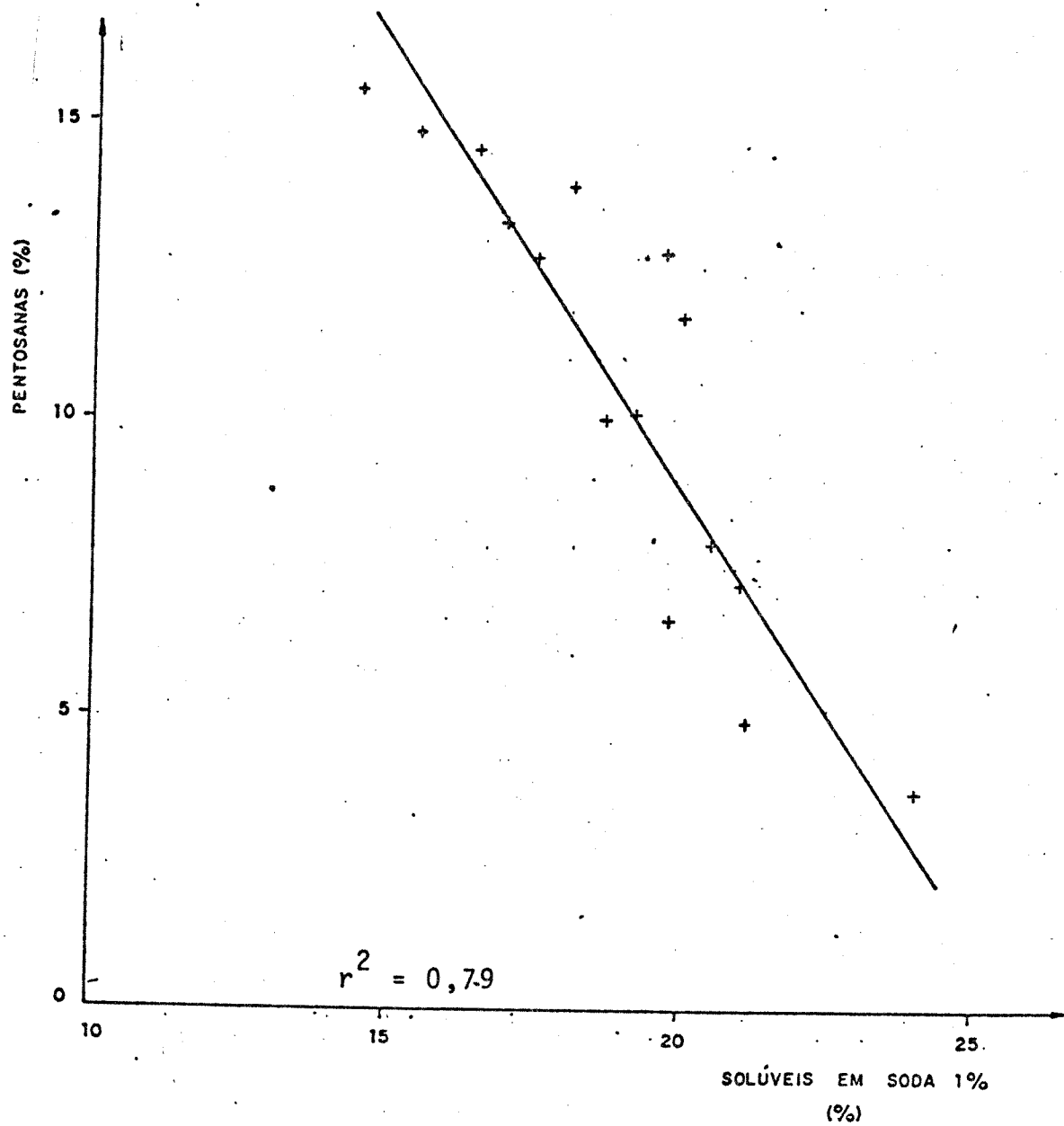


FIGURA 16 Variação do teor de pentosanas na madeira prē-hi drolisada em função do seu teor de solúveis em hidrôxido de sôdio 1%

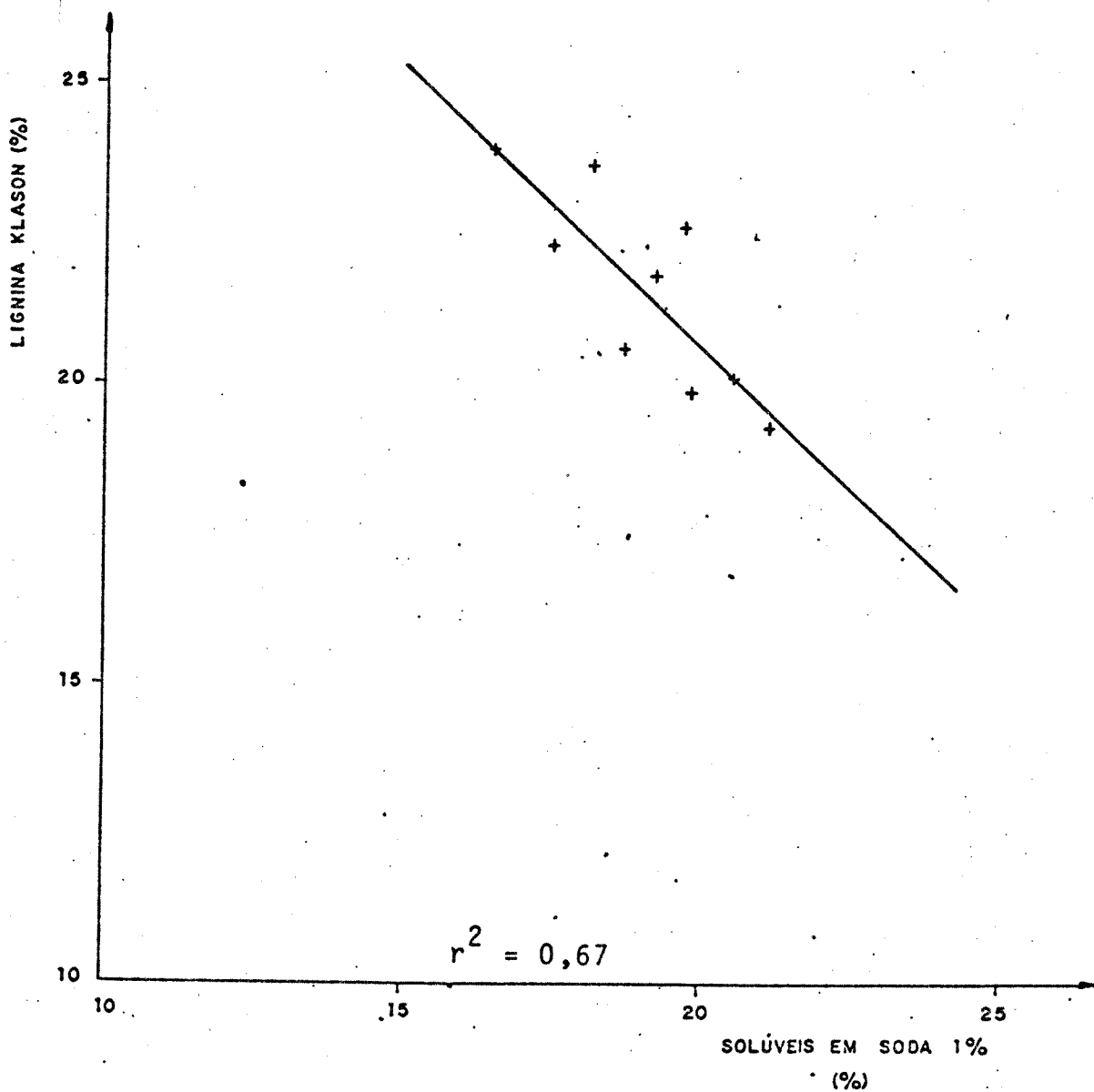


FIGURA 17 Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada em função do seu teor de solúveis em hidróxido de sódio 1%

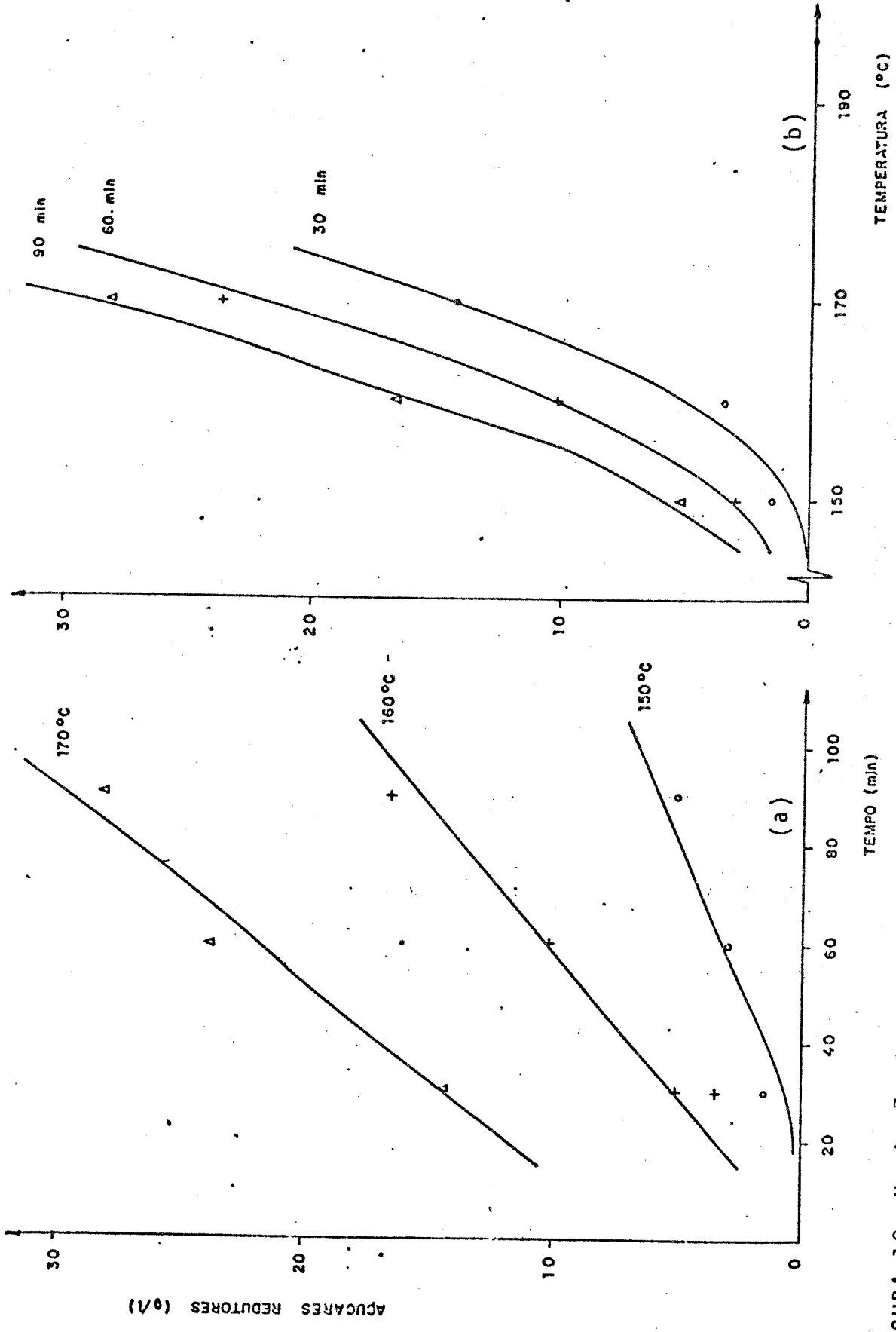


FIGURA 18 Variação de concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função: a) do tempo de pré-hidrólise b) da temperatura de pré-hidrólise

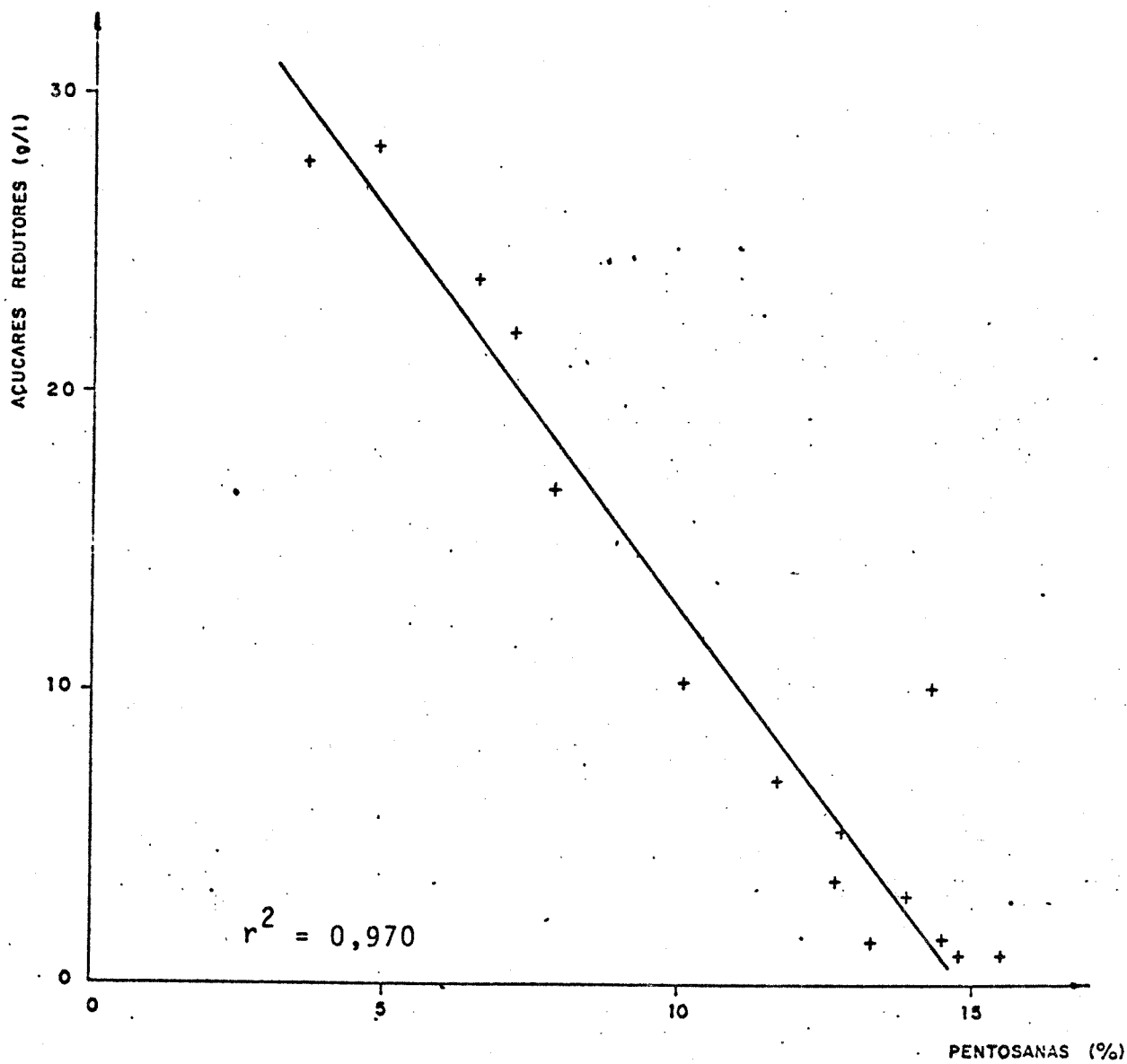


FIGURA 19 Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de prē-hidrōlise em função do teor de pentosanas da madeira prē-hidrolisada

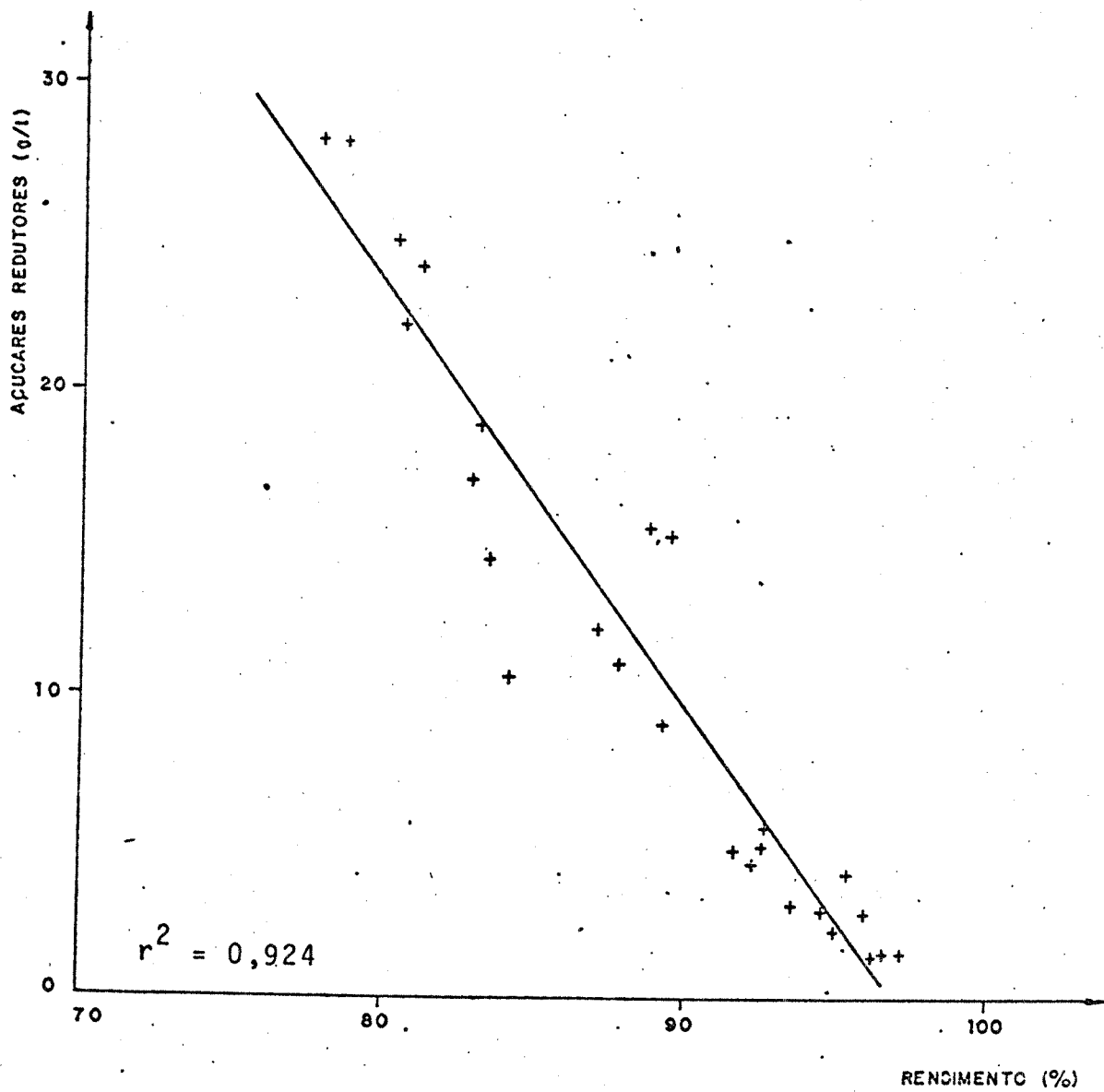


FIGURA 20 Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função do rendimento da pré-hidrólise

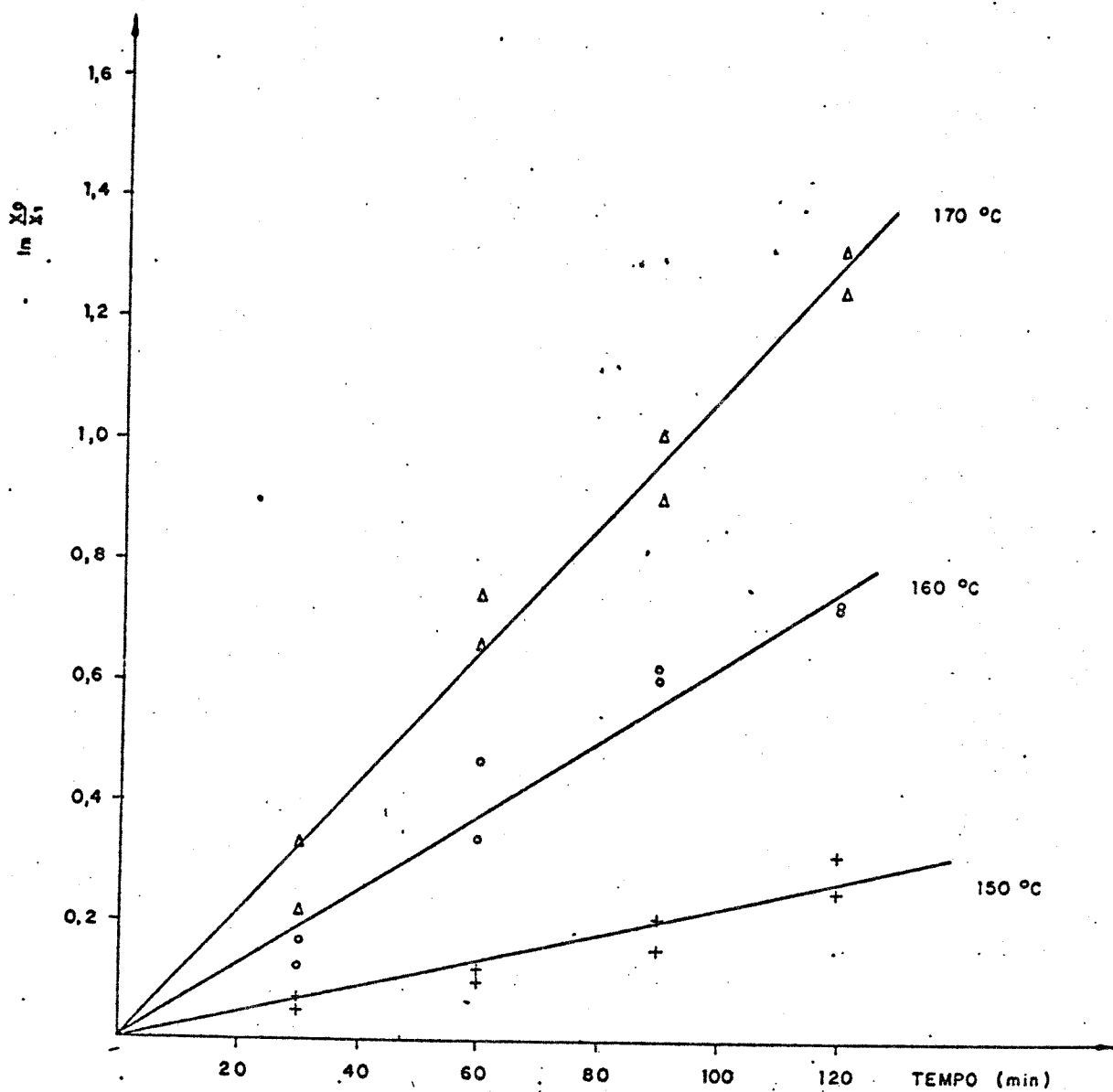


FIGURA 21 Variação de $\ln X_0/X_i$ em função do tempo de pré-hidrólise

X_0 = concentração de pentosanas na madeira considerando-se apenas o tempo de elevação da temperatura ambiente até a temperatura de pré-hidrólise, em %

X_i = concentração de pentosanas na madeira pré-hidrolisada

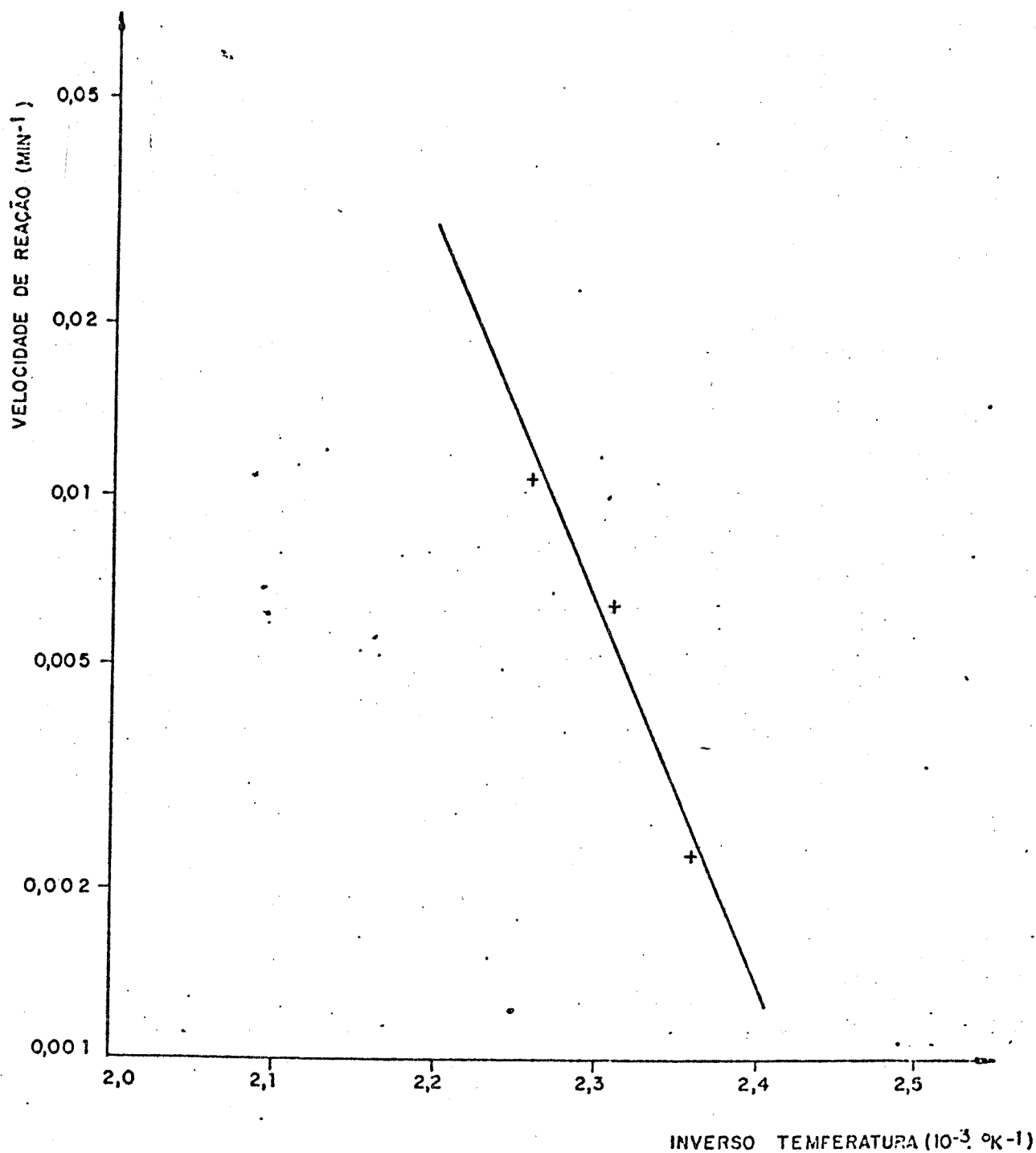


FIGURA 22 Variação do logarítmo natural da constante de velocidade da reação de hidrólise das pentosanas em função do inverso da temperatura absoluta de pré-hidrólise

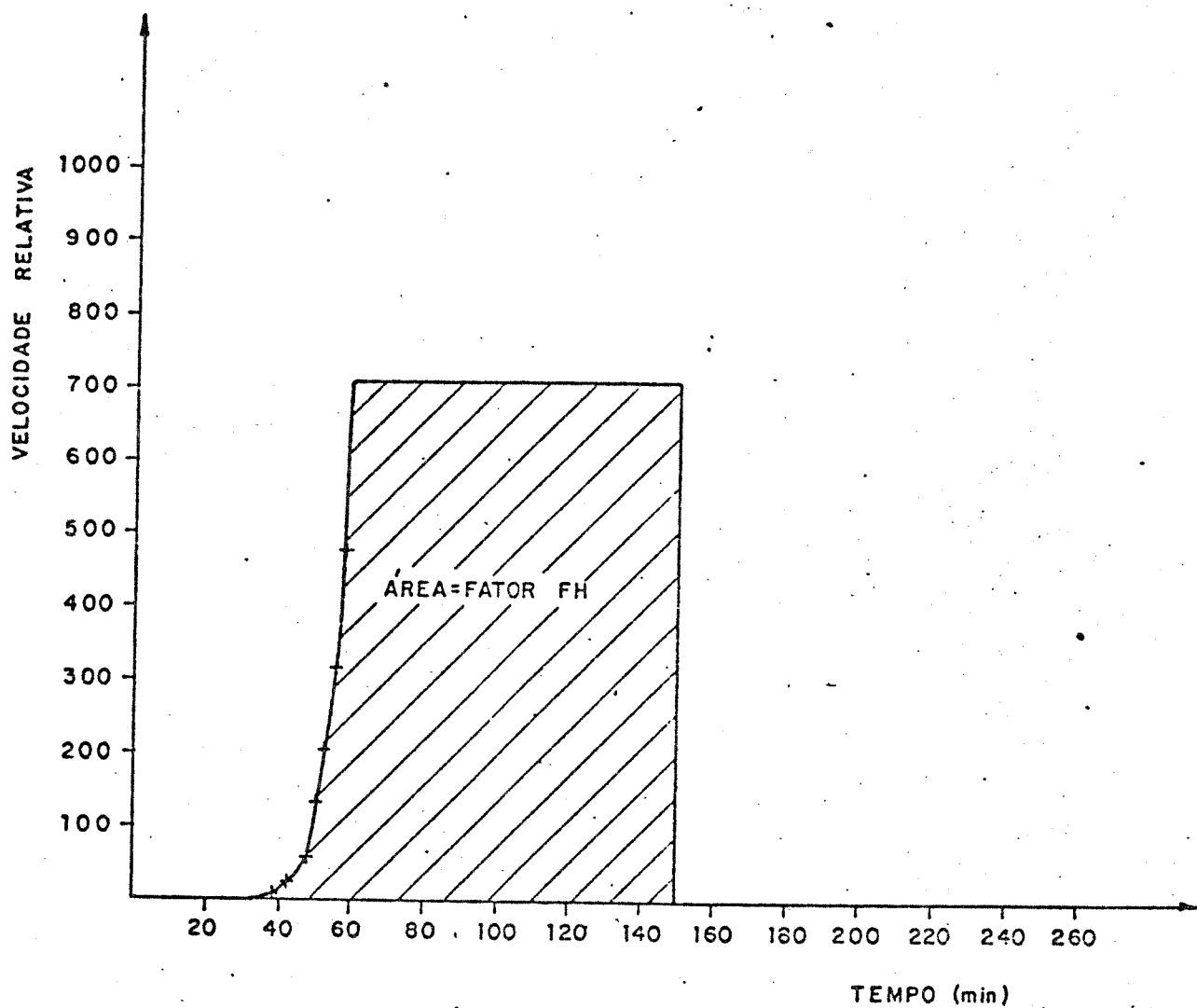


FIGURA 23 Velocidade relativa da reação de hidrólise das pentosanas em função do tempo de pré-hidrólise

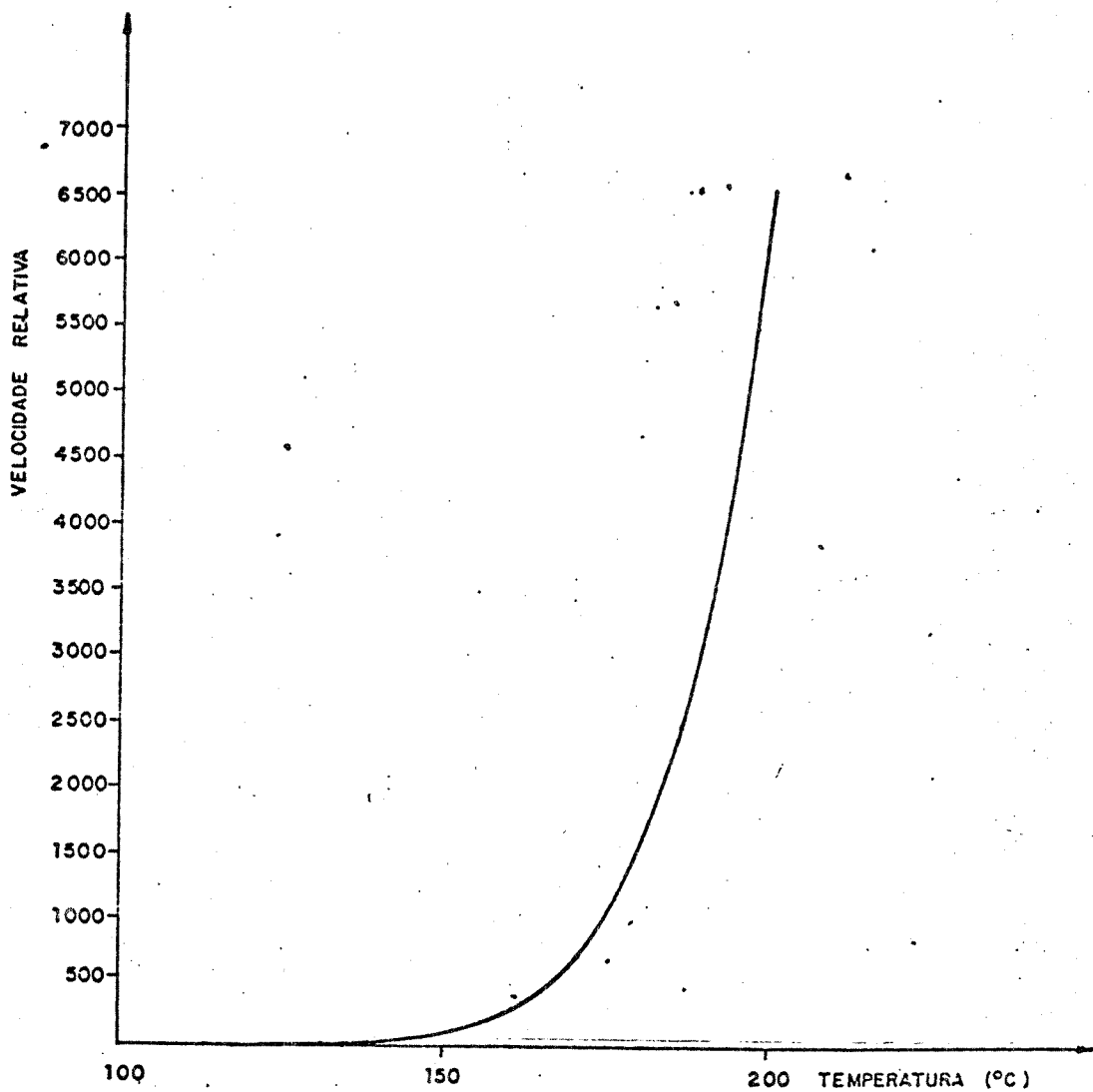


FIGURA 24 Velocidade relativa da reação de hidrôlise das pentosanas em função da temperatura de pré-hidrôlise

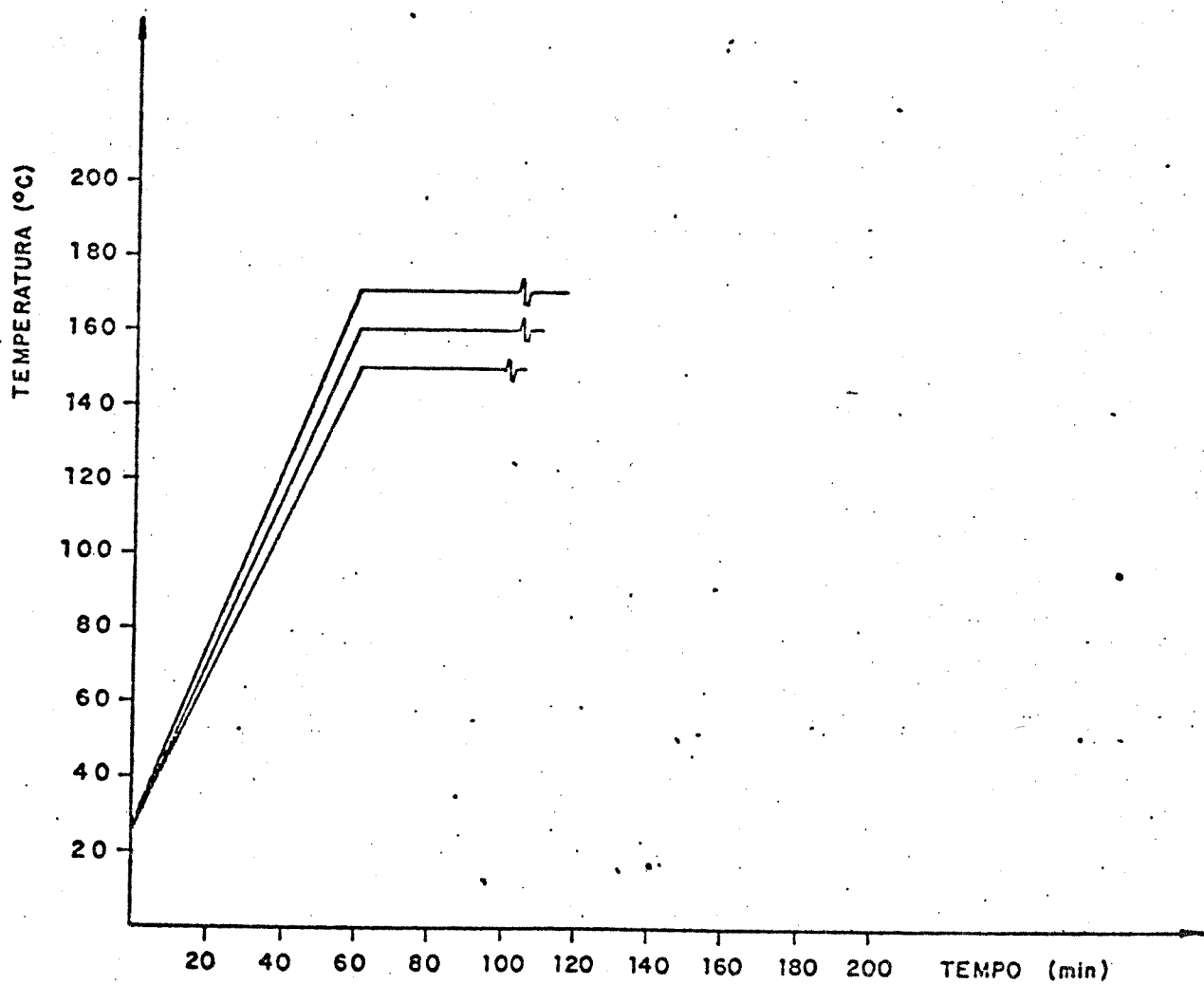


FIGURA 25 . Ciclo de prē-hidrōlise: Variaçāo da temperatura em funçāo do tempo de prē-hidrōlise

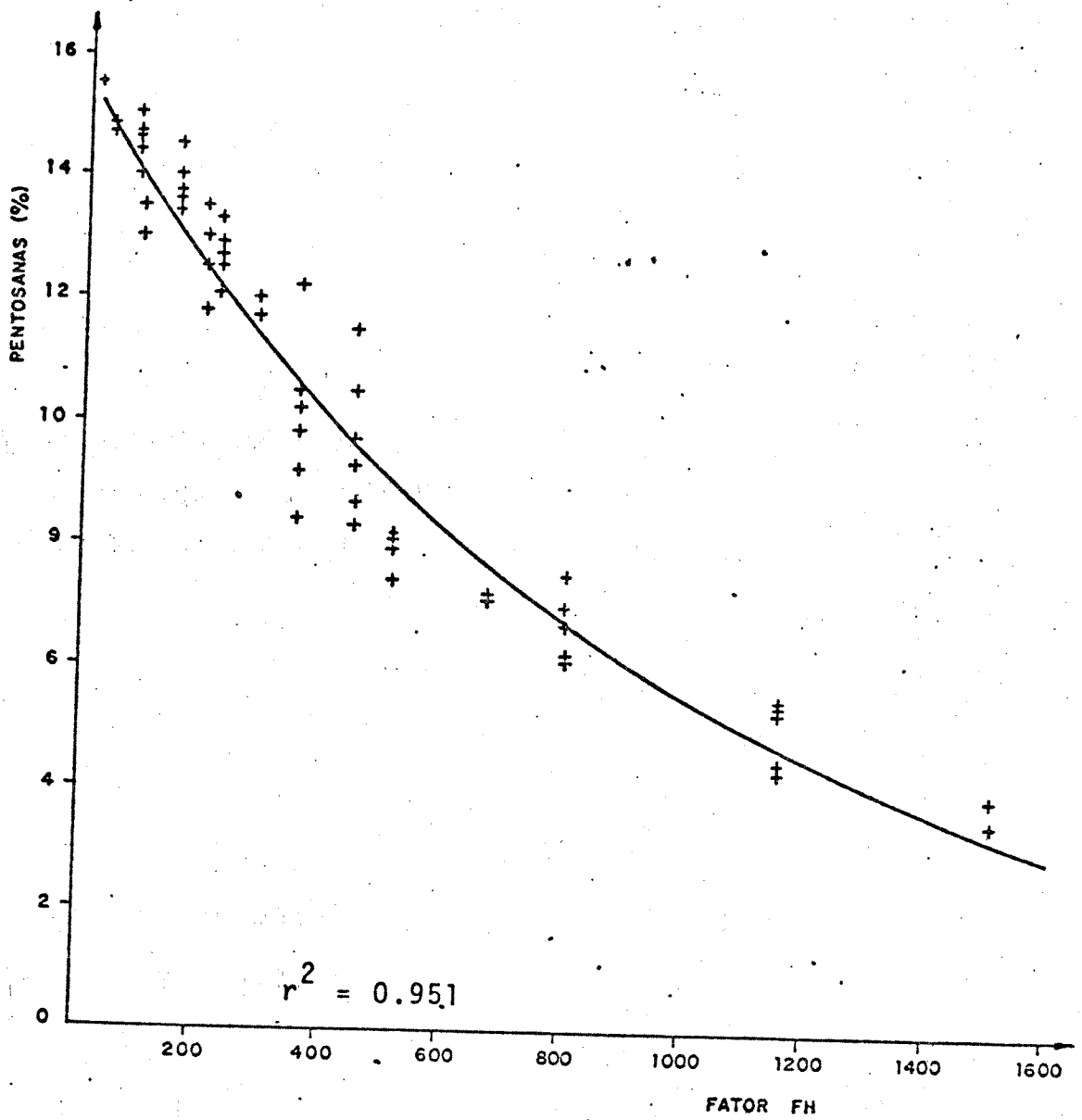


FIGURA 26 Variação do teor de pentosanas na madeira prē-hi drolisada em função do fator FH de prē-hidrōlise