

**Fator de Pré-hidrólise na produção de pasta celulósica para dissolução**

MFN -0816

N CHAMADA:

TITULO: Fator de Pré-hidrólise na produção de pasta celulósica para dissolução

AUTOR(ES): LIMA, A.F.ASSUMPÇÃO, R.M.V.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 14

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 03-06.11.1981

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1981, ABTCP

PAG/VOLUME: p.801-811, v.3

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 14, 1981, São Paulo, v.3, p.801-811

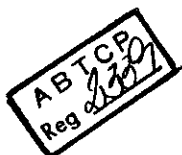
AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

# FATOR DE PRÉ-HIDRÓLISE NA PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA PARA DISSOLUÇÃO

Alberto Ferreira Lima  
Rosely Maria Viegas Assumpção  
Centro Técnico em Celulose e Papel.



## RESUMO

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

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.

## ABSTRACT

Since the pentosans removal was controlled simultaneously by time and temperature of the pre-hydrolysis, it is 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 the 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.

## 1- INTRODUÇÃO

O conhecimento das variáveis de processo e de suas inter-relações é de grande interesse no caso dos processos de polpação, pois permite aumentar a eficiência do controle de processo de modo a se alcançar os níveis de qualidade da pasta celulósica prefixados.

No caso do processo de pré-hidrólise kraft poucos estudos têm sido realizados sobre a influência dos parâmetros de processo nas características ou dos cavacos pré-hidrolisados ou da pasta celulósica.

Tais informações crescem de importância quando se considera que o processo de pré-hidrólise kraft além de produzir pasta celulósica para dissolução (alto teor de alfa celulose e baixo teor de pentosanas) pode ser empregado, como ressalta Richter (1), para o aumento da branqueabilidade das pastas kraft ou ainda para produzir polpas com certas propriedades físico-químicas superiores.

Além das variáveis associadas à madeira, os principais fatores da pré-hidrólise que irão definir o comportamento da madeira pré-hidrolisada no cozimento alcalino são: a temperatura e o tempo de pré-hidrólise. A acidez da solução hidrolisante só é de interesse

quando se emprega um ácido mineral para a pré-hidrólise, mas na maioria das instalações fabris se realiza a pré-hidrólise kraft somente com água.

Os objetivos deste trabalho foram calcular os parâmetros cinéticos da reação de hidrólise das pentosanas e desenvolver, com base nestes parâmetros, um fator de pré-hidrólise - FH - que engloba em um único índice as variáveis tempo e temperatura.

## 2- PARTE EXPERIMENTAL

A madeira utilizada para este trabalho foi o Eucalyptus saligna com 7 anos de idade, proveniente da região de Mogi Guaçu - SP.

O equipamento e o procedimento para a pré-hidrólise kraft estão descritos em trabalho anterior (2).

Como ficou provado pelos resultados de estudos prévios (2 e 3) que a dimensão de cavacos não tem influência na remoção das pentosanas, escolheu-se para a realização do estudo cinético a fração de cavacos que ficou retida em peneira de furo 1,58 cm de diâmetro.

A tabela 1 apresenta as condições empregadas.

TABELA 1 - 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

As pré-hidrólises foram feitas em duplicatas num total de 30 ensaios.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. - Cinética da Reação de Hidrólise das Pentosanas

A tabela 2 apresenta os valores encontrados para os teores de pentosanas na madeira pré-hidrolisada e com os quais serão calculadas as constantes cinéticas.

As reações que ocorrem no meio madeira/solução devem ser consideradas heterogêneas segundo Bernardin (4) e Levenspiel (5).

A respeito da seleção de um modelo satisfatório para aplicações em engenharia, Levenspiel (5) recomenda que o mesmo deve:

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

Com base em trabalho prévio (6) pode-se dizer que um modelo cinético simples e o mais provável com relação à hidrólise das hemiceluloses é o que considera esta como sendo reação de primeira ordem.

Conforme Levenspiel (5) e Glasstone (7) este modelo pode ser

TABELA 2 - Teores de pentosanas na madeira pré-hidrolisada, em %.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	PENTOSANAS	
		R* <sub>1</sub>	R* <sub>2</sub>
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

\* 1ª.e 2ª.repetições.

expresso pela equação:

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

válida para reação isométrica, onde:

T = temperatura de pré-hidrólise, °C

X<sub>i</sub> = concentração de pentosanas no resíduo de pré-hidrólise após o tempo  $\theta$  à temperatura T, %

X<sub>o</sub> = concentração de pentosanas no resíduo de pré-hidrólise considerando-se apenas o tempo de elevação da temperatura até T, %

$\theta$  = tempo de manutenção à temperatura máxima T de pré-hidrólise, min

K<sub>T</sub> = constante de velocidade da hidrólise das pentosanas à temperatura T, min<sup>-1</sup>.

Com os valores da tabela 2 foram efetuadas regressões dos logaritmos naturais das razões X<sub>o</sub> / X<sub>i</sub> em função do tempo  $\theta$  de pré-hidrólise à temperatura T. As retas obtidas encontram-se na figura 1.

O valor do coeficiente angular das retas da figura 1 será a constante de velocidade de reação àquela temperatura. Com base nisto foram calculadas as constantes de velocidade de hidrólise das pentosanas para as três temperaturas estudadas (Tabela 3).

TABELA 3 - Constantes de velocidade da hidrólise de pentosanas, em min<sup>-1</sup>.

	TEMPERATURA		
	150°C	160°C	170°C
Constantes de velocidade (min <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-3</sup> )	2,31	6,38	10,87

Os valores apresentados na tabela 3 vêm confirmar a observação feita por Harris (8) e Saeman (9) de que um aumento de 10°C na tempe-

ratura de pré-hidrólise praticamente dobra a velocidade de reação.

A energia de ativação da reação de pré-hidrólise das pentosanas pode ser calculada a partir dos valores das constantes de velocidade a diferentes temperaturas. Este cálculo pode ser feito através da equação de Arrhenius:

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

onde:

$K_T$  = constante de velocidade da reação de pré-hidrólise das pentosanas,  $\text{min}^{-1}$   
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.

Foi feita a regressão dos logaritmos naturais das constantes de velocidade de hidrólise (Tabela 3) em função do inverso da temperatura absoluta. A curva encontrada está apresentada na figura 2, e a partir desta se calculou que a energia de ativação da reação de hidrólise das pentosanas é:

$$E = 30.773 \text{ cal/mol}$$

### 3.2. - Fator de Pré-Hidrólise

Vários métodos de expressar o tempo e temperatura de processos de polpação como um único valor numérico têm sido desenvolvidos.

Um dos primeiros trabalhos sobre o assunto é atribuído a Felton (10). Ele assumiu que a reação de polpação alcalina era de primeira ordem e assim pôde calcular valores numéricos que representavam o ciclo de cozimento.

Posteriormente Vroom (11) aplicou a equação de Arrhenius à polpação kraft para tratar o tempo e a temperatura de cozimento como um único valor numérico.

No presente trabalho, 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.

Como ilustrado na figura 3 o fator de pré-hidrólise - 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:

$$FH = S_{\theta_1}^{\theta_2} K d\theta \quad (III)$$

onde:

FH = fator de hidrólise

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

K = velocidade relativa da reação pré-hidrólise,  $\text{min}^{-1}$   
 $\theta$  = tempo de pré-hidrólise, min.

A velocidade relativa de reação, K, foi assumida dependente da temperatura absoluta T. Foi calculada a partir da equação de Arrhenius admitindo-se que seja igual a 1,0 a 100°C (373°K). Deste modo a velocidade relativa a uma outra temperatura é dada pela expressão (IV)

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

A tabela 4 apresenta alguns valores calculados a partir desta equação.

TABELA 4 - Velocidade relativa em função da temperatura.

TEMPERATURA DE PRÉ-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

O cálculo do fator de pré-hidrólise é feito de maneira similar ao do fator desenvolvido por Vroon(11). A tabela 5 mostra um cálculo efetuado para um ciclo de pré-hidrólise com 1 hora para elevação de temperatura de 25°C a 170°C e 2 horas a 170°C. O fator - FH - calculado é aproximadamente igual a 1510.

Para demonstrar a aplicabilidade do fator de pré-hidrólise uma série de material pré-hidrolisado (aproximadamente 70 ensaios) foi preparada. As condições de pré-hidrólise foram variadas com relação a tempo e temperatura.

O fator FH foi calculado para cada pré-hidrólise e a figura 4 mos

TABELA 5 - Cálculo do fator - FH - de Prê-Hidrólise.

Tempo a partir do início (h)	Temperatura (°C)	Velocidade Relativa	Velocidade Relativa Média x Intervalo de Tempo	Fator -FH-
0,0	25	0	0	0
0,25	62	0	0	0
0,50	98	0	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
TOTAL				1508,6

tra a variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do fator FH.

Como é evidenciado pela figura 4, 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 aumento da produtividade do digestor (menor tempo de remoção).

#### 4- CONCLUSÃO

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

- 1- Os pontos experimentais se afastam tão pouco do modelo cinético proposto - reação de primeira ordem - que, para estes casos, as constantes cinéticas calculadas representam satisfatoriamente a reação de pré-hidrólise das pentosanas.
- 2- 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.
- 3- 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.

6- BIBLIOGRAFIA

- 1- RICHTER, G.A. - Some aspects of prehydrolysis pulping - TAPPI' vol 39, nº 4 April 1956
- 2- LIMA, A.F. - Estudo da pré-hidrólise de madeira: influência de algumas variáveis e cinética química. Tese de Mestrado em Engenharia Química - EPUSP 1981.
- 3- LIMA, A.F. e ASSUMPCÃO, R.M.V. - Pré-Hidrólise da madeira: influência de algumas variáveis - a ser apresentado no XIV Congresso Anual da ABCP.
- 4- 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.
- 5- LEVENSPIEL, O. - Chemical reaction engineering - John Wiley and ' Sons Inc. - N.Y. 1972.
- 6- LIMA, A.F. e DANIEL, T.B.G. - Degradação de carboidratos em cava- cos de eucaliptos: I- Cinética da hidrólise aquosa - IX Congresso ' Anual da ABCP - Trabalhos Técnicos-1976.
- 7- GLASSTONE, S. - Textbook of physical chemistry - D.Van Nostrand Co Inc. 1946.
- 8- HARRIS, J.F. et alii - Chemical conversion of wood residues. Part ' I: Separation and utilization of hardwood hemicelluloses - Forest ' Products Journal - vol.VIII, nº 9, 1958.
- 9- SAEMAN, J.F. et alii - Quantitative saccharification of wood and cellulose - Industrial and Engineering Chemistry vol.17, nº 1, Jan ' 1945.
- 10- FELTON, E.W. - World's Paper Trade R. 140:1905 (1953).
- 11- VROOM, K.E. - The H factor - A means of expressing cooking times ' and temperatures as a single variable - Pulp and Paper Mag. of Ca- nada - vol 58, nº 3, 1957.



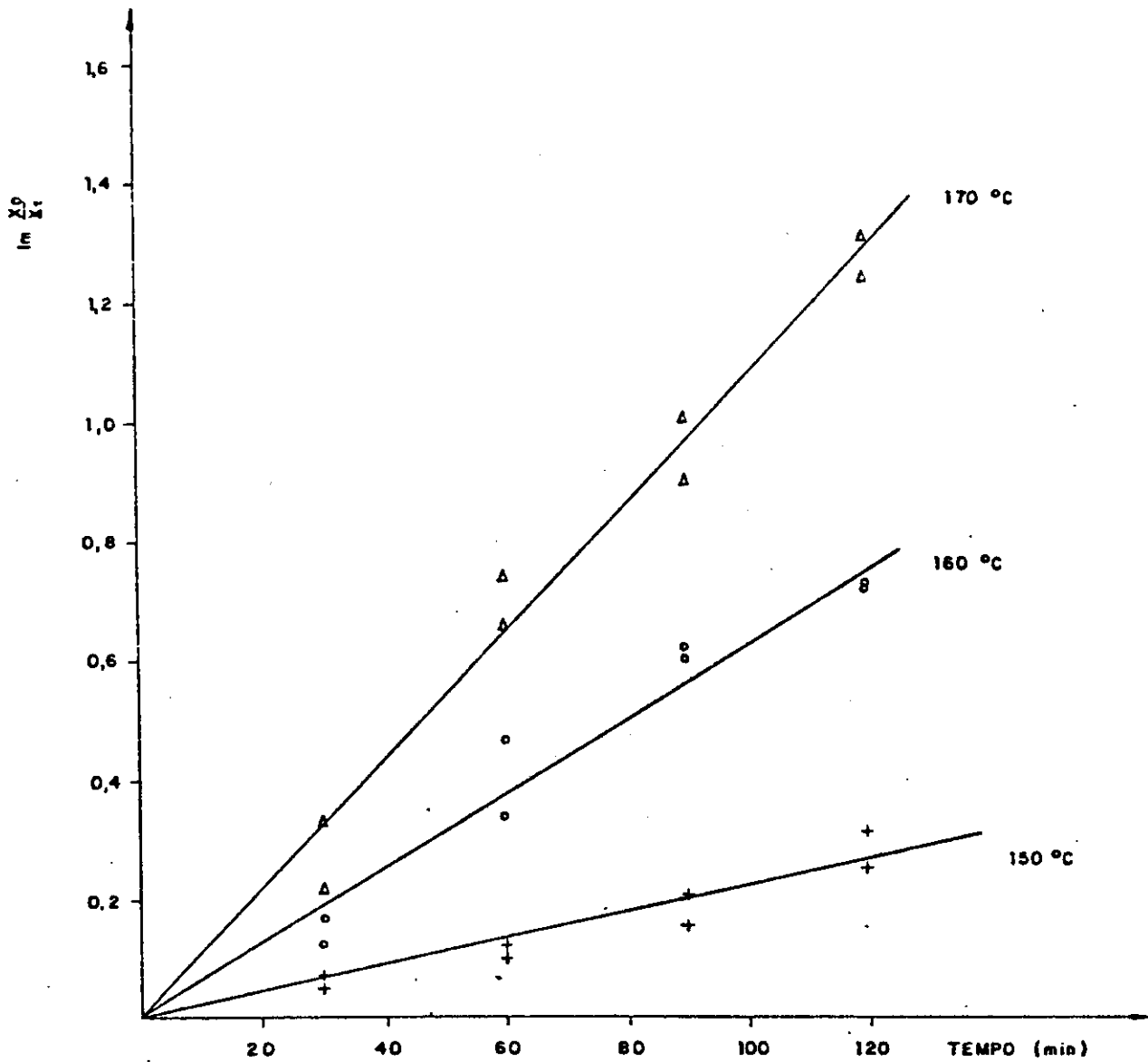


FIGURA 1 Variação de  $\ln X_0/X_i$  em função do tempo de pré-hidrólise

$X_0$  = 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

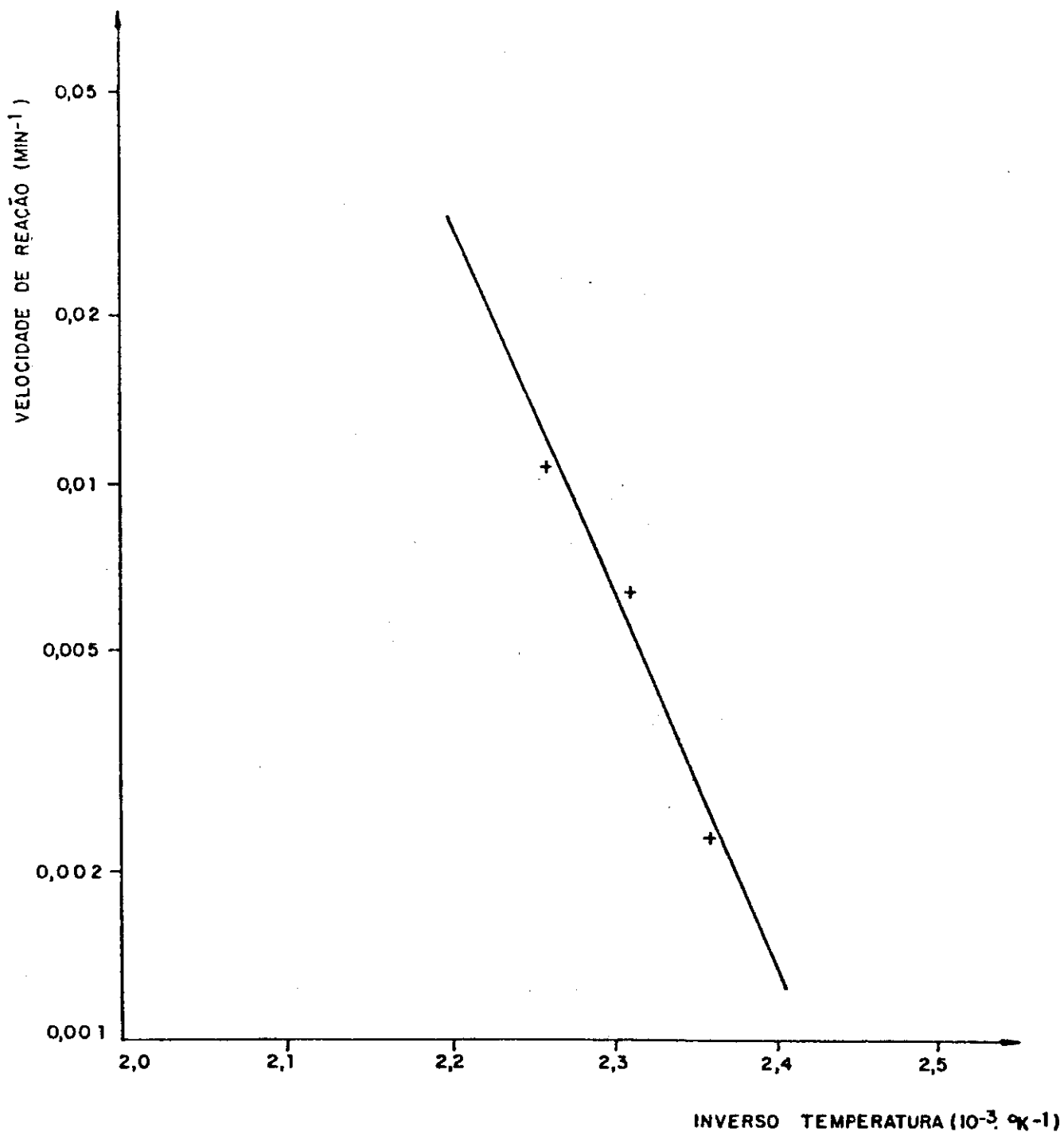


FIGURA 2 Variação do logarítmo natural da constante de velocidade da reação de hidrõlise das pentosanas em função do inverso da temperatura absoluta de prõ-hidrõlise

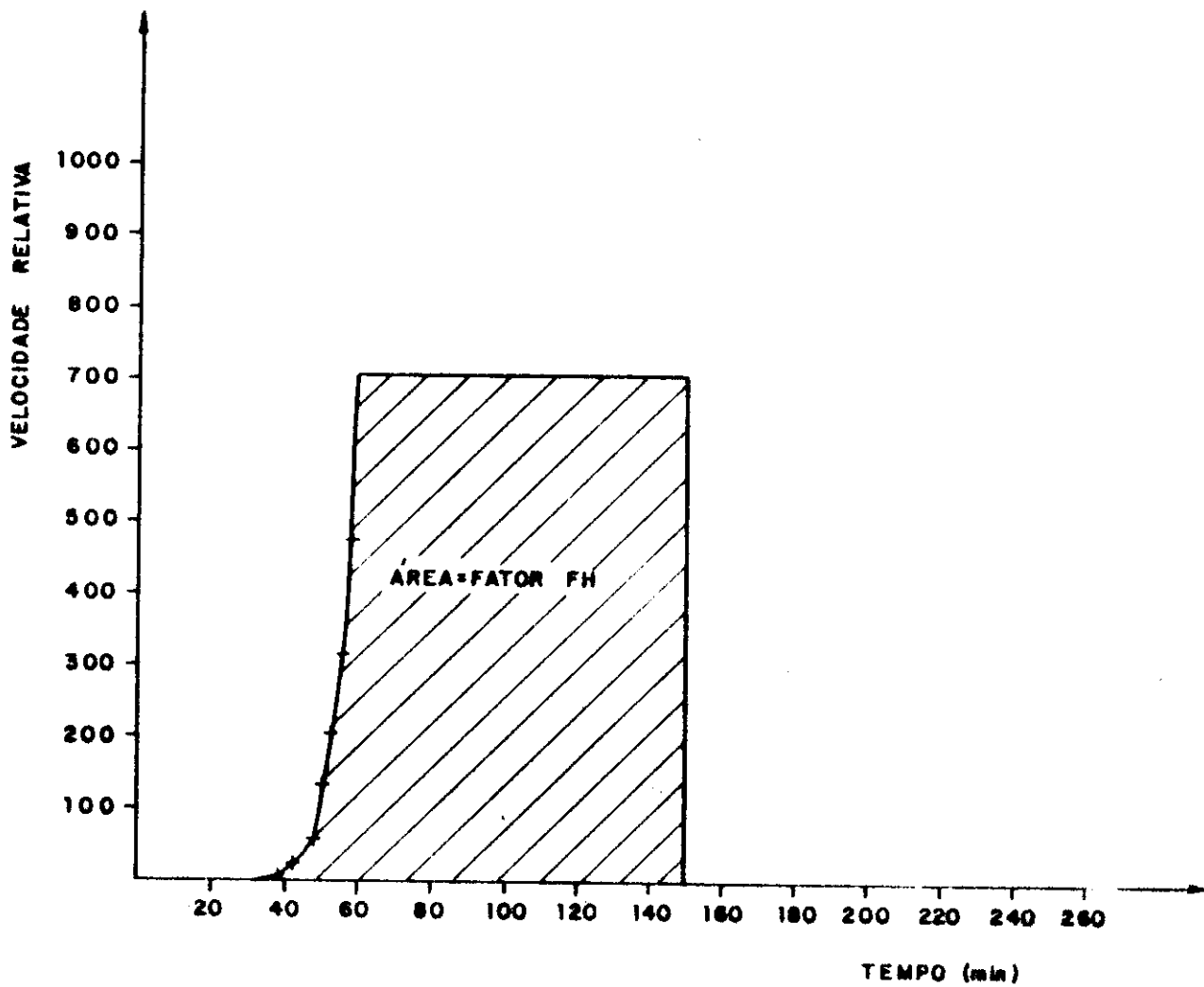


FIGURA 3 Velocidade relativa da reação de hidrólise das pentosanas em função do tempo de pré-hidrólise

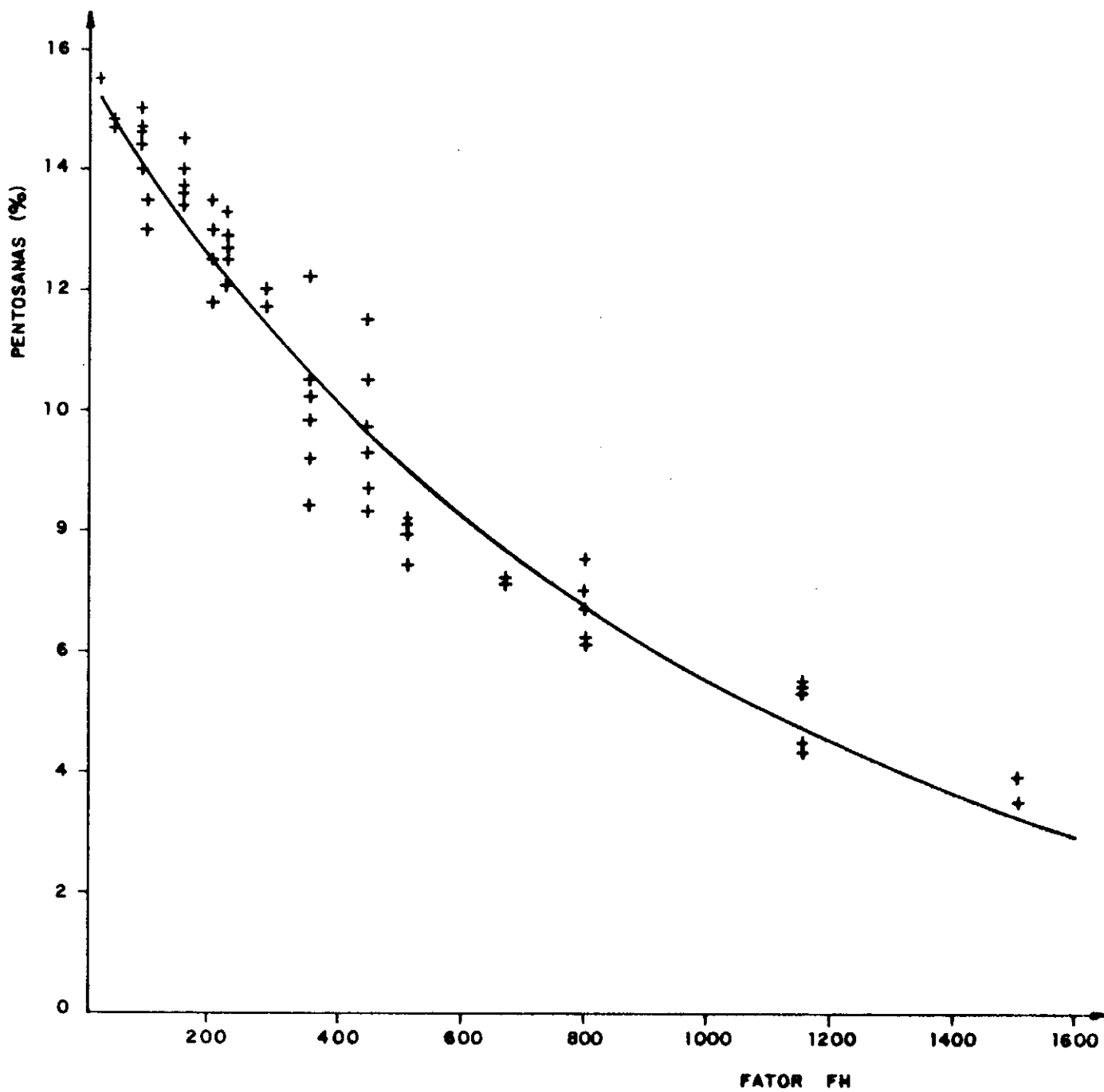


FIGURA 4 Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada em função do fator FH de pré-hidrólise