

Pré-hidrólise da madeira: Influência de algumas variáveis

MFN -0826

N CHAMADA:

TITULO: Pré-hidrólise da madeira: Influência de algumas variáveis

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: São Paulo, 1981, ABTCP

PAG/VOLUME: p.965-993, v.3

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 14, 1981, São Paulo, v.3, p.965-993

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

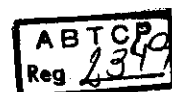
RESUMO:

PRÉ-HIDRÓLISE DA MADEIRA: INFLUÊNCIA DE ALGUMAS VARIÁVEIS

Alberto Ferreira Lima

Rosely Maria Viegas Assumpção

Centro Técnico em Celulose e Papel



RESUMO

O cozimento kraft com pré-hidrólise consiste basicamente de dois estágios: uma pré-hidrólise aquosa e o cozimento kraft convencional.

No presente trabalho, estudou-se o primeiro dos dois estágios, a pré-hidrólise, procurando demonstrar o efeito de algumas variáveis - tempo e temperatura da pré-hidrólise bem como as dimensões dos cavacos - sobre certas características da madeira pré-hidrolisada que possam ter influência no segundo estágio.

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

Os resultados obtidos revelam a influência acentuada das variáveis tempo e temperatura de pré-hidrólise sobre o rendimento do processo e sobre o grau de remoção de pentosanas, e uma influência menos intensa no grau de remoção da lignina Klason e no teor de celulose Cross-Bevan. Uma diminuição no tamanho dos cavacos causou um ligeiro aumento da solubilidade da madeira pré-hidrolisada em etanol-benzeno e, em interação com as outras variáveis, o mesmo efeito com relação a solubilidade em hidrólise de sódio 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.

ABSTRACT

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.

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.

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.

I. INTRODUÇÃO

As polpas para manufatura de derivados celulósicos requerem técnicas especiais em sua preparação de modo a garantir certas características ao produto final. Segundo Ott (1), 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 para dissolução. 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 (2) e Kaila (3) 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 (1), além de confirmar este fato, adverte que as hemiceluloses, particularmente as pentosanas, influenciam na reatividade e na condução 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 (4).

De acordo com Rydholm (5), 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 (6 e 7).

II. VARIÁVEIS DA 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 (8) 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 pela água que solubiliza somente parte dos constituintes denominados co

mo extrativos da madeira. A quantidade de material solubilizado pela água aumenta de um modo significativo com a elevação da temperatura que provoca a hidrólise e a liberação dos grupos acetilas da madeira, assim como a formação de ácido acético o que dá ao meio um pH de 3,0 a 4,5.

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 (9) 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.

Neste trabalho procurou-se demonstrar os efeitos de algumas variáveis da pré-hidrólise, tempo e temperatura de pré-hidrólise bem como as dimensões de cavacos de madeira de folhas, sobre certas características do material pré-hidrolisado que possam ter influência na polpação kraft subsequente.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Conforme recomendado em alguns textos de estatística (10 e 11) o estudo foi realizado segundo um delineamento 3^3 com duas repetições, num total de 54 experimentos. A fim de se evitar erros sistemáticos a ordem de realização das experiências foi determinada por sorteio ao acaso.

Os níveis das variáveis foram os seguintes:

- . temperatura máxima de pré-hidrólise (T): 150, 160 e 170°C
- . tempo de permanência à temperatura máxima de pré-hidrólise (θ) : 30, 60 e 90 min
- . dimensão de cavacos (E) : 0,95; 1,58 e 2,21 cm

A dimensão dos cavacos é correspondente à fração de cavacos que ficou retida em peneiras com furos de 0,95; 1,58 e 2,21 cm de diâmetro, respectivamente.

Com a finalidade de se obter dados mais confiáveis fixou-se a espécie 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.

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

Na madeira pré-hidrolisada determinaram-se os teores de: pentosanas, celulose Cross-Bevan, lignina Klason, solúveis em etanol-benzeno, solúveis em solução aquosa de hidróxido de sódio a 1%, pentose e hexoses; e no licor de pré-hidrólise: acidez e concentração de açúcares redutores.

A metodologia utilizada nos experimentos assim como a descrição do modelo estatístico empregado, estão descritos em um trabalho prévio (12). A análise de variância dos resultados experimentais e a determinação dos modelos matemáticos através do método de regressão múltipla passo a passo ("step wise") foram executados com o auxílio de um programa de computador elaborado pela equipe de Engenharia de Sistemas do IPT (13).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das diversas determinações e análises químicas relativas à madeira pré-hidrolisada são apresentados nas tabelas 1 a 7.

As tabelas 8 e 9 contêm respectivamente um resumo da análise de va

riância e os modelos matemáticos determinados a partir dos dados experimentais.

IV.1 Rendimento da Prê-Hidrólise

Na tabela 1 encontram-se os resultados dos rendimentos das pré-hidrólises aquosas em função das variáveis: tempo (θ), temperatura (T) e dimensão de cavacos (E).

Observando-se os valores da tabela 1 em conjunto com o resultado da análise de variância (tabela 8) vê-se que foi correto a adoção de um modelo com repetição para o teste de hipóteses. Pela análise de variância têm-se ainda que a temperatura e o tempo de pré-hidrólise são significantes nos resultados de rendimento.

Os dados experimentais, submetidos ao programa para cálculo de regressão passo a passo, resultou na equação I da tabela 9.

Como já era esperado e é evidenciado pela figura 1, quanto mais energias forem as condições de pré-hidrólise maior será a solubilização ocorrida com a madeira, fato este que explica o baixo rendimento do processo kraft com pré-hidrólise (30 a 40%) quando comparado ao processo kraft normal (45 a 50%).

IV.2 Pentosanas

Pela análise de variância (tabela 8) nota-se que somente os fatores tempo e temperatura de pré-hidrólise são significantes ao nível de 5% na remoção das pentosanas da madeira.

Como verificou-se que a interação entre tempo e temperatura de pré-hidrólise é significativa, a apresentação dos resultados da tabela 2 pode ser feita em forma de uma tabela de dupla entrada (tabela 10).

Analisando-se os valores da tabela 10, tem-se que quanto maior o tempo e temperatura de pré-hidrólise, maior será a remoção das pentosanas. Considerando-se o teor de pentosanas na madeira original igual a 15,8% a pré-hidrólise aquosa promoveu uma remoção das pentosanas entre 8 e 69% desse valor, relativos aos valores das condições extremas estudadas ($150^{\circ}\text{C} - 30 \text{ min}$ e $170^{\circ}\text{C} - 90 \text{ min}$).

Simmonds (14 e 15) e Bernardin (16) também obtiveram remoções desta ordem com a pré-hidrólise de madeiras de folhosas.

Ainda com base na tabela 10 pode-se concluir que se houver uma escolha conveniente dos fatores tempo e temperatura, não será difícil

TABELA 1 Resultados do rendimento das prē-hidrōlises 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	92,5	92,3	84,1	82,5	90,0	80,2	77,7
	R ₂	96,9	94,9	92,6	92,2	84,3	83,3	88,9	80,5	78,0
	\bar{R}	96,6	95,4	92,6	92,3	84,2	82,9	89,5	80,4	77,9
E ₁ (1,58cm)	R ₁	95,8	95,8	91,5	94,5	87,7	82,5	87,8	80,2	78,0
	R ₂	96,8	96,1	91,9	94,6	87,9	84,5	89,8	82,2	77,7
	\bar{R}	96,3	96,0	91,7	94,6	87,8	83,5	88,8	81,2	77,9
E ₂ (2,21cm)	R ₁	97,0	94,3	93,1	92,7	88,3	83,7	86,1	80,7	77,7
	R ₂	97,3	95,7	92,2	94,4	90,3	82,6	88,1	81,7	79,7
	\bar{R}	97,2	95,0	92,7	93,6	89,3	83,2	87,1	81,2	78,7

Legenda:

T = temperatura de prē-hidrōlise

θ = tempo de prē-hidrōlise

E = dimensāo de cavacos

R = repetiçōes

\bar{R} = mēdia dos valores

TABELA 2 Resultados do teor de pentosanas 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	14,0	13,6	12,1	11,8	8,4	7,9	9,3	6,7	4,3
	R ₂	14,4	13,4	13,3	12,6	9,8	7,4	9,7	6,2	4,5
	\bar{R}	14,2	13,5	12,7	12,2	9,1	7,7	9,5	6,5	4,4
E ₁ (1,58cm)	R ₁	14,7	14,0	12,5	12,5	10,5	8,1	9,7	7,0	5,5
	R ₂	14,4	13,7	13,3	13,0	9,2	7,9	10,5	6,2	4,5
	\bar{R}	14,6	13,9	12,9	12,8	9,9	8,0	10,1	6,6	5,0
E ₂ (2,21cm)	R ₁	15,0	14,0	12,9	13,5	10,2	8,0	9,3	6,1	5,3
	R ₂	14,6	14,5	12,7	13,0	12,2	8,2	11,5	7,5	5,4
	\bar{R}	14,8	14,3	12,8	13,3	11,2	8,1	10,4	6,8	5,4

Legenda:

T = temperatura de pré-hidrólise

θ = tempo de pré-hidrólise

E = dimensão de cavacos

R = repetições

\bar{R} = média dos valores

TABELA 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 4 Resultados do teor de lignina Klason da madeira prē-hidrōlisada 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)	23,8	23,4	21,8	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	20,9	19,6	19,0
E ₂ (2,21cm)	24,2	24,0	22,2	22,3	21,9	19,8	20,4	20,2	19,5

Legenda: T = temperatura de prē-hidrōlise θ = tempo de prē-hidrōlise
 E = dimensāo de cavacos

TABELA 5 Resultados da solubilidade em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada referida 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	1,9	3,4	5,0	4,6	5,5	6,6	8,6	9,6	10,0
	R_2	0,9	3,7	3,8	3,0	6,4	7,0	8,2	8,4	9,0
	\bar{R}	1,4	3,6	4,4	3,8	6,0	6,8	8,4	9,0	9,5
E_1 (1,58cm)	R_1	1,7	2,9	4,5	2,7	6,4	8,0	7,8	9,3	10,0
	R_2	1,6	3,3	4,5	3,7	6,0	7,1	9,2	8,8	9,2
	\bar{R}	1,7	3,1	4,5	3,2	6,2	7,6	8,5	9,1	9,6
E_2 (2,21cm)	R_1	2,0	4,1	3,8	4,6	6,3	8,2	8,8	9,4	9,6
	R_2	2,4	3,5	4,9	3,3	6,3	7,4	8,5	9,5	9,5
	\bar{R}	2,2	3,8	4,4	4,0	6,3	7,8	8,7	9,5	9,6

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

θ = tempo de pré-hidrólise
 R = repetições

TABELA 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
 E = dimensão de cavacos
 \bar{R} = média dos valores

θ = tempo de pré-hidrólise
 R = repetições

TABELA 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

TABELA 8. Resumo da análise de variância dos resultados experimentais

Ensaio Fator	Rendimento	Pentosanas	Celulose Cross Bevan	Lignina Klason	Solubilidade em Etanol Benzeno	Solubilidade em NaOH 1%	Concentração de Açúcares
E	NS	*	NS	NS	**	NS	NS
e	**	**	**	***	**	**	**
T	***	***	***	***	**	**	***
Eθ	NS	NS	*	NS	NS	NS	NS
ET	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
eT	**	***	NS	**	***	NS	***
EθT	***	NS	-	-	NS	**	-
réplica	***	NS	-	-	NS	NS	-

Notação: NS - não significante
 * - pouco significante ($10\% < \alpha < 5\%$)
 ** - significante ($5\% < \alpha < 1\%$)
 *** - altamente significante ($\alpha < 1\%$)

TABELA 9. Modelos matemáticos determinados a partir dos dados experimentais

Nº	Equação	Coefficiente de regressão (r ²)
I	$\eta = 148,19 + 0,65\theta - 0,32T - 0,49 \cdot 10^{-2}\theta T$	0,952
II	$P = 39,72 + 0,38\theta - 0,16T - 0,28 \cdot 10^{-2}\theta T$	0,970
III	$P = 0,48\eta - 31,68$	0,932
IV	$C = 457,30 - 0,51\theta - 4,59T + 0,21 \cdot 10^{-2}\theta T + 0,91 \cdot 10^{-3}\theta^2 + 0,01T^2$	0,897
V	$L = 47,99 - 0,16T - 0,23 \cdot 10^{-3}\theta^2$	0,938
VI	$S_{eb} = -26,78 + 0,27\theta - 0,14 \cdot 10^{-2}\theta T + 0,12 \cdot 10^{-2}T^2$	0,963
VII	$L = 25,01 - 0,57S_{eb}$	0,932
VIII	$S_s = 4,98 + 0,06T + 0,30 \cdot 10^{-3}\theta T + 0,20 \cdot 10^{-2}TE$	0,774
IX	$P = 28,8 - 1,5S_s$	0,790
X	$L = 39,23 - 0,93S_s$	0,670
XI	$A_{rt} = 539,21 - 1,18\theta - 7,18T + 0,84 \cdot 10^{-2}\theta T + 0,024T^2$	0,984
XII	$A_{rt} = 39,18 - 2,64P$	0,970

NOTAÇÃO:

- θ = tempo de manutenção à temperatura máxima de pré-hidrólise, min
- T = temperatura máxima de pré-hidrólise, °C
- E = dimensão dos cavaços, cm
- η = rendimento de pré-hidrólise, %
- P = teor de pentosanas na madeira pré-hidrolisada, %
- C = teor de celulose Cross-Bevan na madeira pré-hidrolisada, %
- L = teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada, %
- S_{eb} = solúveis em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada, %
- S_s = solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada
- A_{rt} = concentração de açúcares redutores totais no licor de pré-hidrólise, g/L

TABELA 10. Teor de pentosanas da madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas estudadas, em %

		TEMPERATURA DE PRÉ-HIDRÓLISE		
		T 150°C	T ₁ 160°C	T ₂ 170°C
Tempo de pré-hidrólise				
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

a obtenção do teor desejado de pentosanas na madeira pré-hidrolisada para, posteriormente, se atingir teores finais na pasta celulósica, inferiores a 5% como recomenda Ott.

Nas figuras 2a e 2b estão representados os valores da tabela 10 e as curvas calculadas pela expressão II (tabela 9) que ilustram bem a variação do teor de pentosanas em função das condições de processo. A figura 3 é uma representação tridimensional, em perspectiva, da equação II (teor de pentosanas x tempo x temperatura) onde estão evidenciadas as curvas de teores constantes de pentosanas remanescentes na madeira pré-hidrolisada.

A análise da figura 4, resultante da expressão III, permite concluir que há uma certa relação entre o teor de pentosanas e o rendimento da pré-hidrólise.

IV.3 Celulose Cross-Bevan

Da análise de variância (tabela 8) 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.

A expressão IV foi determinada a partir dos dados da tabela 3 e deu origem às figuras 5a e 5b. Por estas figuras conclui-se que embora a celulose Cross-Bevan seja diminuída com a severidade da pré-hidrólise, as remoções observadas são inferiores às aquelas ocorridas com as frações hemicelulósicas (tabelas 2 e 10) e atingem valores máximos da ordem de 20%. Uma possível explicação para tal decréscimo é a ocorrência da hidrólise de algumas frações celulósicas de menor peso molecular. Este fato também é relatado por Rydholm (5) e Bernardin (16).

Outro aspecto a ser salientado é que a diminuição dos teores de celulose Cross-Bevan é mais acentuada nos primeiros 60 minutos o que vem reforçar a explicação acima, ou seja que, o ataque hidrolítico se dá inicialmente às frações de cadeia mais curta e provavelmente à região amorfa da celulose, para posteriormente diminuir de intensidade devido ao aumento relativo das frações celulósicas com estrutura cristalina e que são mais resistentes às reações de hidrólise.

IV.4 Lignina Klason

Os resultados das determinações de lignina Klason encontram-se na tabela 4. Pela análise de variância (tabela 8) somente os fatores

tempo e temperatura foram significativos e como apresentaram uma interação entre si pode-se resumir os dados obtidos em uma tabela de dupla entrada (tabela 11).

TABELA 11. Teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada para os diferentes tempos e temperaturas de pré-hidrolise, 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

As figuras 6a e 6b (expressão V) mostram a variação do teor de lignina em função da variação do tempo e temperatura de pré-hidrólise. Nota-se que a remoção da lignina Klason durante a pré-hidrólise aumenta gradativamente com a elevação da temperatura mas, não ultrapassa 20% do valor da madeira original, (24,3%). A remoção à 150°C é cerca de 4%, ao passo que, à 170°C atinge-se valores máximos da ordem de 17%.

IV.5 Solubilidade em etanol-benzeno

Os resultados dos teores de solúveis em etanol-benzeno da madeira pré-hidrolisada constam da tabela 5 e como pode ser observado pela análise de variância, as tres variáveis estudadas são significantes a um nível de 5% nos valores da solubilidade em etanol-benzeno. A expressão VI retrata o modelo matemático obtido pela regressão múltipla passo a passo dos dados experimentais.

A figura 7 (expressão VII) correlaciona os valores de lignina Klason (tabela 11) e os de solúveis em etanol-benzeno. Como pode ser observado, há um aumento da solubilidade à 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.

IV.6 Solubilidade em hidróxido de sódio a 1%

A tabela 6 traz os resultados experimentais da solubilidade em hidróxido de sódio a 1% da madeira pré-hidrolisada. Observa-se o aumento ocorrido na solubilidade a medida que eleva-se o tempo e temperatura de processo. Este acréscimo já era esperado e pode ser atribuído, em parte às frações celulósicas e principalmente às frações hemicelulósicas degradadas durante a pré-hidrólise à uma estrutura mais simples, e que são facilmente dissolvidas por uma extração alcalina. Este fato é evidenciado pela figura 8 (expressão IX) onde pode-se notar o aumento dos solúveis à medida que as frações de hemiceluloses vão sendo depolimerizadas e não mais detectadas na madeira como pentosanas.

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 poderá haver um decréscimo no teor de álcali durante a polpação o que irá resultar em uma pasta com número Kappa maior.

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 9 (expressão X) mostra a tendência do aumento dos solúveis em hidróxido de sódio a 1% à medida que o teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolisada diminui.

IV.7 Pentoses e Hexoses

Em algumas amostras de madeira com e sem pré-hidrólise foram determinados os teores de pentoses e hexoses, cujos valores estão na tabela 12. Utilizou-se como amostra para este ensaio os cavacos retidos na peneira com diâmetro de furo igual a 1,58cm.

Como pode ser visto pela tabela 12, há um decréscimo considerável dos teores de pentoses na madeira pré-hidrolisada com a elevação da temperatura de reação. De um valor de pentoses igual a 22,8% na ma

TABELA 12. Teores de pentoses e hexoses na madeira antes e após a pré-hidrólise.

CONDIÇÕES DE PRÉ-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

deira sem pré-hidrólise atingiu-se um valor ao redor de 9,0% após 60 minutos de pré-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 redução equivalente a 6% do valor encontrado na madeira sem pré-hidrólise.

Estas tendências vem de encontro às observações relativas à variação do teor de pentosanas e de celulose Cross-Bevan na madeira pré hidrolisada.

A diminuição mais acentuada da fração de pentoses vem reforçar a afirmação de 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.

IV.8 Açúcares redutores totais

Os açúcares redutores totais foram determinados nos licores residuais de pré-hidrólise e os valores encontrados são apresentados na tabela 7.

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.

Com os dados experimentais obteve-se as figuras 10a e 10b (expressão XI) 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 à depolimerização dos carboidratos da madeira, principalmente as hemiceluloses.

A figura 11 (expressão XII) 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.

IV.9 Acidez do licor de pré-hidrólise

Como as dimensões de cavacos não foram consideradas significantes na degradação das pentosanas e nem nos resultados de celulose Cross Bevan bem como, não influenciaram 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 13).

TABELA 13. Acidez do licor residual de pré-hidrólise

CONDIÇÕES DE PRÉ-HIDRÓLISE		ACIDEZ*
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 13 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. Devido a este 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.

V. 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 dimensional dos cavacos causa um ligeiro aumento da 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 decréscimo 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. 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 - 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.

BIBLIOGRAFIA

1. OTT, E; HAROLD, M.S. e MILDRED, W.G. - Cellulose and Cellulose Derivatives - Interscience Publishers, Inc., New York - 1963
2. TEMMING, H. e HEINZ, G. - Temming Linters - Technical Information on Cotton Cellulose - Peter Temming AG. - Gluckstadt - 1973
3. KAILA, E. - Pulp as a raw material in the chemical industry Paperi ja Puu - 38 : 9 - 1956
4. WENZL, H.F.J. - The Chemical Technology of Wood - Academic Press, New York - 1970
5. RYDHOLM, S.A. - Pulping Processes - Interscience Publishers New York - 1967
6. 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)
7. ANNERGREN, G, et alii; Continuous prehydrolysis - kraft cooking - Tappi - Vol. 48, nº 7, July 1965
8. KERR, A.J. et alii - Prehydrolysis - Kraft pulping of New Zealand beech - Appita - vol. 30, nº 2, September - 1976
9. RICHTER, G.A. - Production of high alpha - cellulose wood pulps and their properties - Tappi - Vol. 38, nº 3, March 1955
10. DAVIES, O.L. e GOLDSMITH, P.L. - Statistical Methods in Research and Production; Longman Group Limited - Inglaterra 1976
11. PENG, K.C. - The Design and Analysis of Scientific Experiments; Addison - Wesley Publ. Co.; USA - 1967
12. LIMA, A.F. - Estudo da Pré-Hidrólise de Madeira: Influência de Algumas Variáveis e Cinética Química - Tese de Mestrado em Engenharia Química - EPUSP - 1981
13. Rotinas Científicas para Análise e Interpretação de Dados Vol. I e II - Departamento de Engenharia de Sistemas - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. IPT - 1980

14. SIMMONDS, F.A. et alii - Purified hardwood pulps for chemical conversion - II - Sweetgum prehydrolysis - sulphate pulps - Tappi - vol. 38, n^o 3, March 1955
15. SIMMONDS, F.A. et alii - Loblolly pine high alpha prehydrolysis sulphate pulps - Tappi - Vol. 39, n^o 9, September 1956
16. BERNARDIN, L.J. - The nature of the polyssacharide hydrolysis in black gumwood with water at 160^oC - Tappi, vol. 41, n^o 9 - September 1958

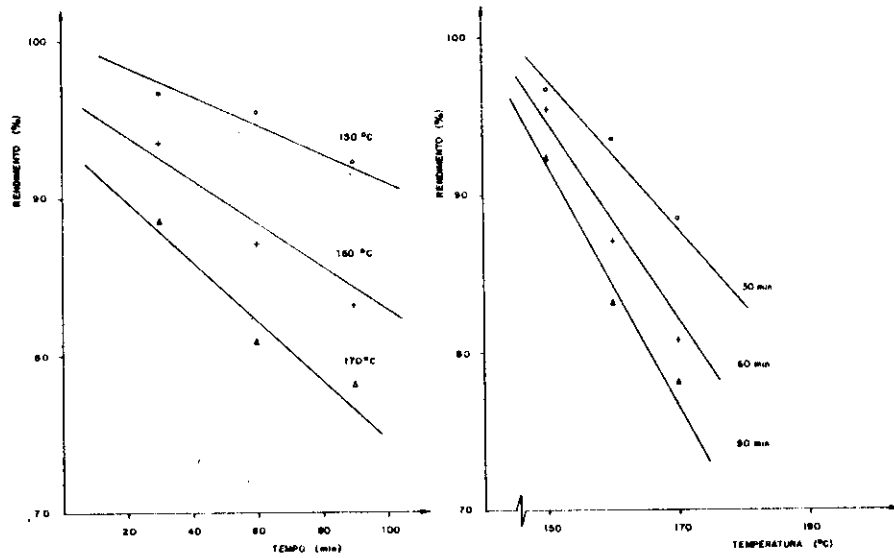


FIGURA 1 – Variação do rendimento da pré-hidrólise em função:
a) do tempo de pré-hidrólise
b) da temperatura de pré-hidrólise

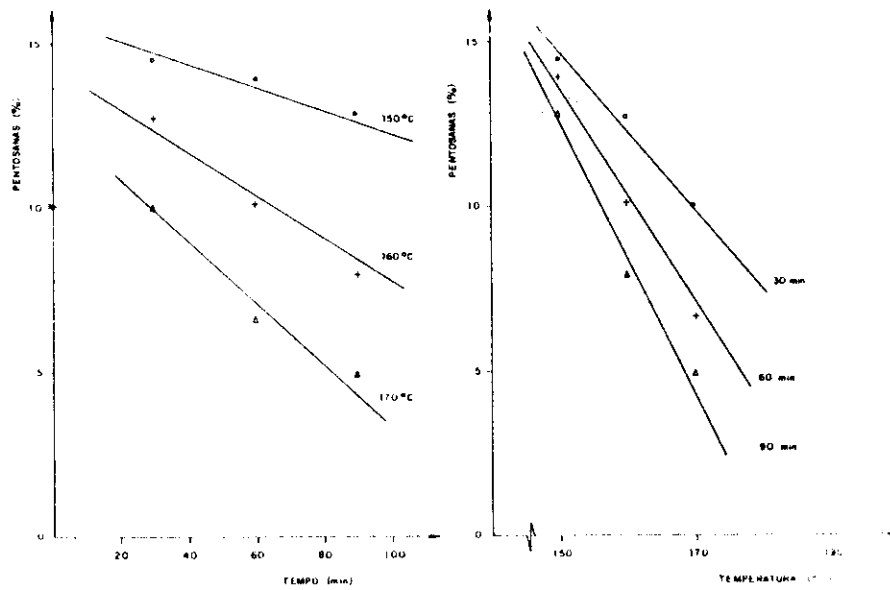


FIGURA 2 – Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolizada em função:
a) do tempo de pré-hidrólise
b) da temperatura de pré-hidrólise

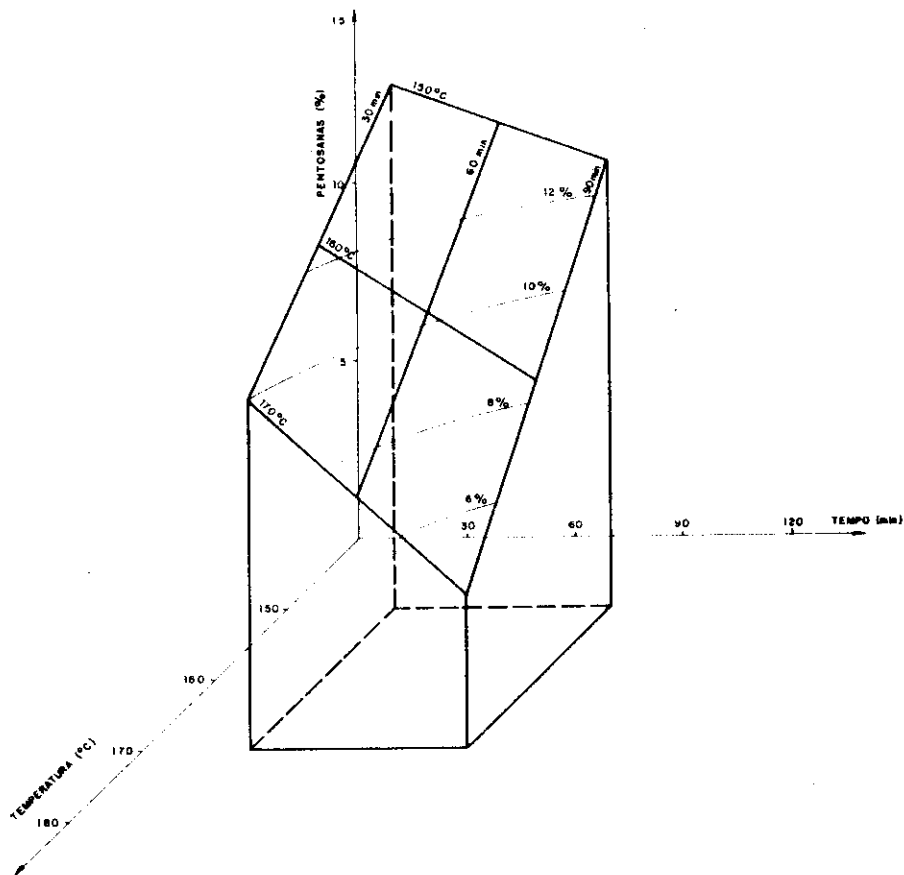


FIGURA 3 – Teor de pentosanas na madeira pré-hidrolizada em função do tempo e temperatura de pré-hidrólise.

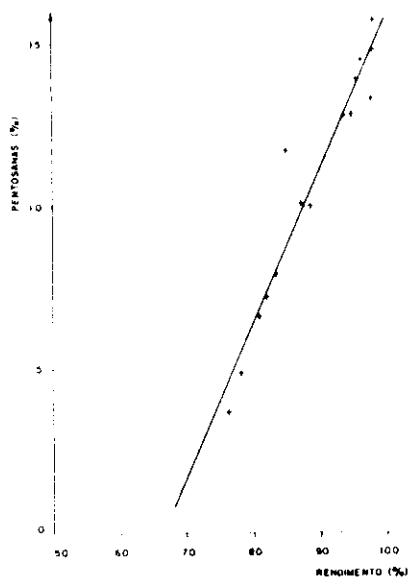


FIGURA 4 – Variação do teor de pentosanas na madeira pré-hidrolizada em função do rendimento de pré-hidrólise.

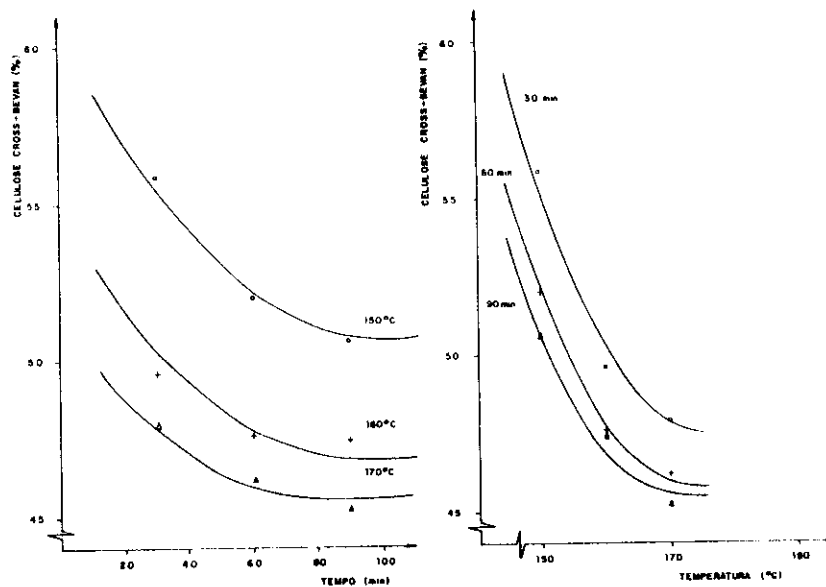


FIGURA 5 – Variação do teor de celulose Cross-Bever na madeira pré-hidrolizada em função:
a) do tempo de pré-hidrólise
b) da temperatura de pré-hidrólise

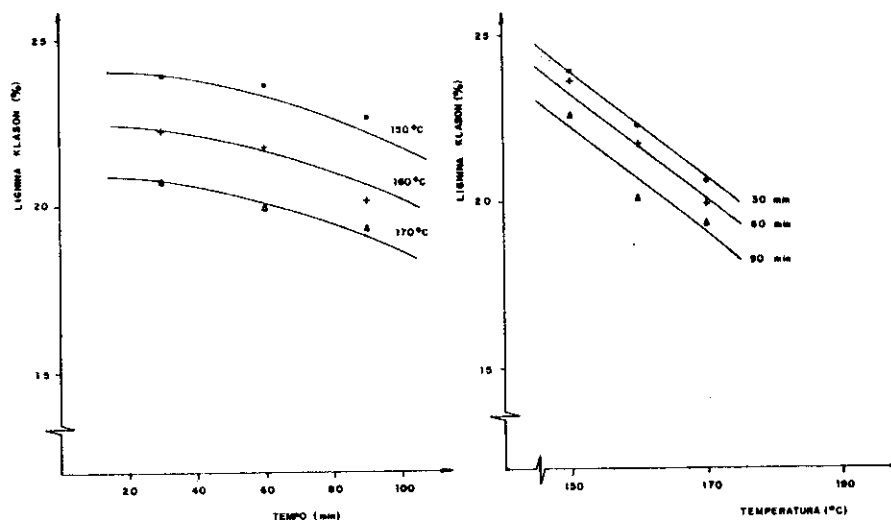


FIGURA 6 – Variação do teor de lignina Klason na madeira pré-hidrolizada em função:
a) do tempo de pré-hidrólise
b) da temperatura de pré-hidrólise

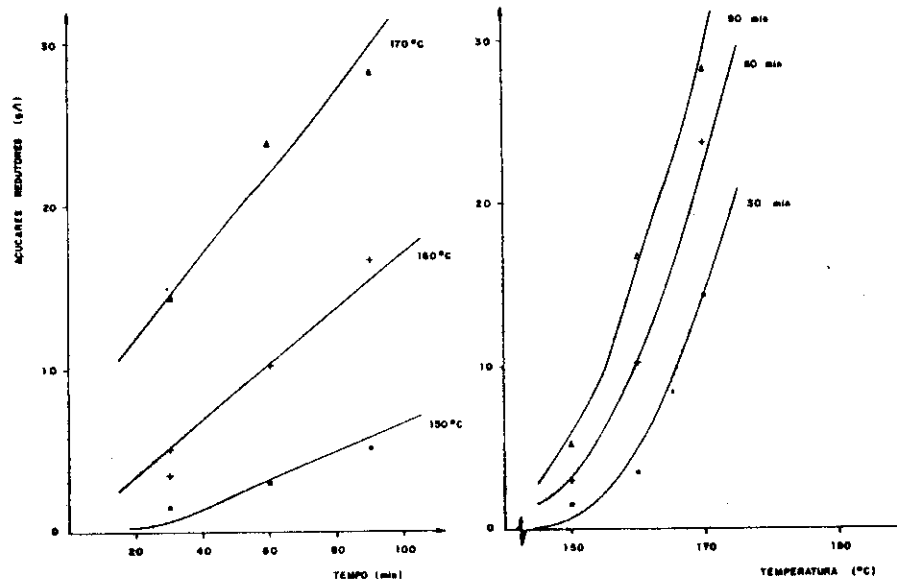


FIGURA 10 -- Variação de concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função:
 a) do tempo de pré-hidrólise
 b) da temperatura de pré-hidrólise

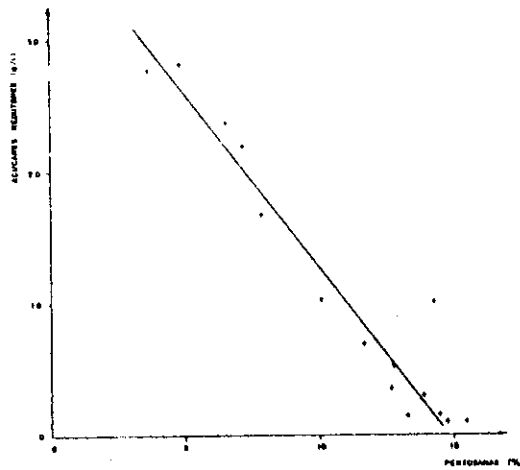


FIGURA 11 -- Variação da concentração de açúcares redutores no licor residual de pré-hidrólise em função do teor de pentosanas da madeira pré-hidrolizada.