

# ACERCA DA SOLUBILIDADE EM ÁLCALIS DE MATERIAIS CELULÓSICOS

## I. MADEIRAS DO EUCALIPTO E DA ACÁCIA NEGRA E POLPAS COMERCIAIS DE FIBRAS CURTAS

CELSO E. B. FOELKEL  
JOSÉ VILTON MARENGO  
CÉSAR A. A. MENDONÇA  
CARLOS A. BRAGA  
FLÁVIO R. B. DILELIO  
*Riocell*

### SINOPSE

O trabalho procura analisar a influência de tipos de concentrações de dois álcalis, a saber, NaOH e KOH, sobre a solubilidade da madeira do eucalipto e da acácia negra e sobre a solubilidade de diversas polpas comerciais dos tipos solúvel e para papel. O objetivo é conhecer o comportamento da extração alcalina de matéria seca, principalmente hemi celulosos, desses materiais.

### INTRODUÇÃO

O comportamento de materiais celulósicos em soluções alcalinas reveste-se da maior importância para os produtores de celulose, quer do tipo usado para papel, como para o tipo solúvel, utilizado para produção de derivados de celulose. As razões são muito simples: a) a madeira e demais matérias-primas fibrosas são ricas em celulose e hemicelulosos, cuja afinidade por álcalis é sobejamente conhecida; b) os principais processos de conversão da matéria-prima vegetal fibrosa em polpa são processos alcalinos; c) a produção de celulose solúvel se baseia na obtenção de um produto celulósico pu-

ro, isento praticamente de hemicelulosos, as quais são muito suscetíveis à remoção por soluções alcalinas.

Como se sabe, a fibra celulósica é capaz de reagir com álcali de soluções aquosas, sendo que os modelos principais de reações são: adsorção do álcali pelos carboidratos e/ou reação dos mesmos. Em quaisquer dos casos, ocorre paralelamente um fenômeno típico da fibra celulósica, que é o inchamento. Até um certo limite, o inchamento da fibra favorece a reação dos carboidratos com o álcali, pois ele colabora para afastar as microfibrilas celulósicas umas das outras, tornando-as mais acessíveis. Entretanto, como a fibra ou a madeira são estruturas rígidas, existe um limite para o inchamento. Nesse momento, quando o inchamento torna-se máximo, passa a haver um equilíbrio entre as forças relativas a ele. Em geral, nesse ponto, a disponibilidade das microfibrilas é diminuída e as reações entre os carboidratos e o álcali é menor. Consiste, apenas, em um fenômeno físico de acessibilidade, disponibilidade e restrição ao fluxo do álcali na parede celular.

O comportamento peculiar da fibra celulósica em soluções aquosas de álcali é conhecido há muito tempo. Em 1848, John Mercer observou que o fio do algodão, quando imerso em solução 16 a 18% de NaOH, tinha seu comportamento alterado. Essas alterações logo se provaram de alto valor comercial, e a descoberta de Mercer recebeu o nome de mercerização. Por outro lado, a madeira sofre os mesmos tipos de ações que as fibras individualizadas, visto que em sua composição química ocorrem os mesmos componentes sujeitos ao fenômeno. Além disso, a madeira contém ainda alta proporção de lignina, que é parcialmente solúvel em soluções alcalinas a quente. Entretanto, são as hemicelulosos e a celulose, os principais componentes da fibra e da madeira a mostrar inter-relações com álcali em condições suaves. Embora a celulose seja parcialmente resistente ao álcali a frio, ela é sujeita a reações de despolimerização, quando as condições são mais severas. Já as hemicelulosos são bastante reativas aos álcalis, quer com a soda, como com a potassa cáustica. As reações das hemicelulosos com as soluções alcalinas favorecem a fragmentação e

dissolução das mesmas na solução, mesmo em condições suaves.

Quando se produz celulose a partir da madeira, com a finalidade de que ela se constitua em matéria-prima para fabricação do papel, é desejável a máxima preservação das hemiceluloses, pois com isso, aumenta-se o rendimento do processo e as características das folhas são melhoradas. É bem conhecido o papel benéfico das hemiceluloses no fenômeno de interligação das fibras na folha. Opostamente, quando se deseja produzir celulose solúvel para ser utilizada na fabricação de derivados de celulose (viscose "rayon", celofane, acetato de celulose, nitrocelulose, etc), é fundamental, que o teor de hemiceluloses seja mínimo, pois elas se constituem em impurezas indesejáveis nesses processos de conversão. Dessa forma, faz-se necessário a remoção, a mais seletiva possível, das hemiceluloses, com o intuito de purificar o produto resultante.

A solubilidade fácil das hemiceluloses em soluções alcalinas tem sido utilizada com sucesso como prática industrial para purificação de polpas solúveis.

Do exposto, pode-se verificar que o conhecimento dos fenômenos envolvidos na solubilidade parcial de polpas e de madeiras em soluções alcalinas merece importância. Essa é a razão de se iniciar na Riocell - Rio Grande Cia de Celulose do Sul, uma série de estudos em que esse trabalho consiste na primeira apresentação de dados e resultados.

### MATERIAL

Os estudos sobre a solubilidade de materiais celulósicos em soluções alcalinas foram realizados sobre dois tipos de materiais: madeiras e polpas.

No caso da madeira, os estudos concentraram-se sobre as madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. urophylla*, *E. grandis*, *E. tereticornis* e *Acacia mollissima*. Obtidas amostras representativas das madeiras em questão, essas foram reduzidas a serragem (fração 40/60 mesh) e essa serragem foi tratada no sentido de remoção de extrativos. Assim sendo, o material básico para o estudo consistia em serragem de madeira isenta de extrativos.

No caso de polpas, separaram-se polpas comerciais de diversos fabricantes tradicionais e sobre elas reali-

zaram-se os testes de solubilidade em álcalis. Foram utilizadas polpas com as seguintes marcas comerciais:

**Brasil:** Riocell não-branqueada tipo papel (eucalipto/acácia); Riocell branqueada tipo papel (eucalipto/acácia); Cenibra CE (eucalipto); Aracruz (eucalipto); Riocell não-branqueada tipo solúvel (eucalipto/acácia); Riocell branqueada tipo solúvel (eucalipto/acácia).

**Europa:** Celbi (eucalipto), Metsa-Botnia (bétula)

**América do Norte:** Rayonier, Ultrancier, BHS (polpa solúvel de madeira).

As celuloses podiam ser divididas em dois grupos:

**polpa tipo papel:** Riocell, Cenibra, Aracruz, Celbi, Metsa-Botnia.

**polpa tipo solúvel:** Riocell, Rayonier, Ultrancier, BHS.

À exceção das polpas da Riocell, que eram ensaiadas tanto na forma branqueada como não-branqueada, todas as demais consistiam de polpas branqueadas.

## MÉTODOS

### Makeiras

As serragens foram ensaiadas no que diz respeito à sua solubilidade em soluções de NaOH a diversas concentrações, expressas em porcentagem base peso. O tratamento alcalino era realizado a 20°C durante 1 hora e 1,5 g do material era colocado em contato com 100 ml da solução alcalina. Ao final do tratamento, a serragem era lavada, seca e pesada e se calculava a sua

perda de peso, que era referida porcentualmente como solubilidade em álcali a uma dada concentração.

Para as serragens do *Eucalyptus saligna* e *Acacia mollissima* decidiu-se também remover seletivamente a lignina por tratamentos sucessivos em clorito de sódio. Obtida a holocelulose de cada espécie, procedeu-se também ao teste da solubilidade em NaOH a diferentes concentrações. Nesse caso, o filtrado, constituído de solução alcalina mais orgânicos, teve o teor de pentosanas determinado pelo método titulométrico brometo/bromato e o resultado foi referido porcentualmente base holocelulose.

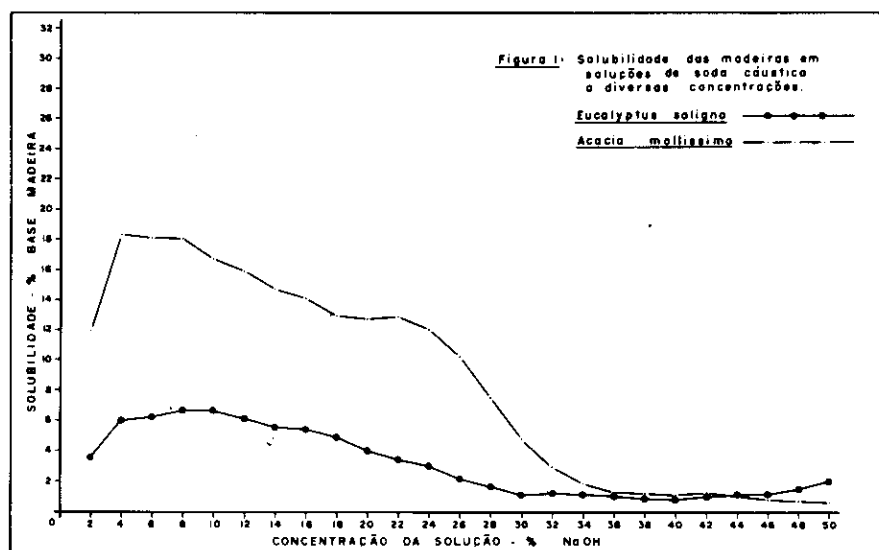
### Polpas comerciais

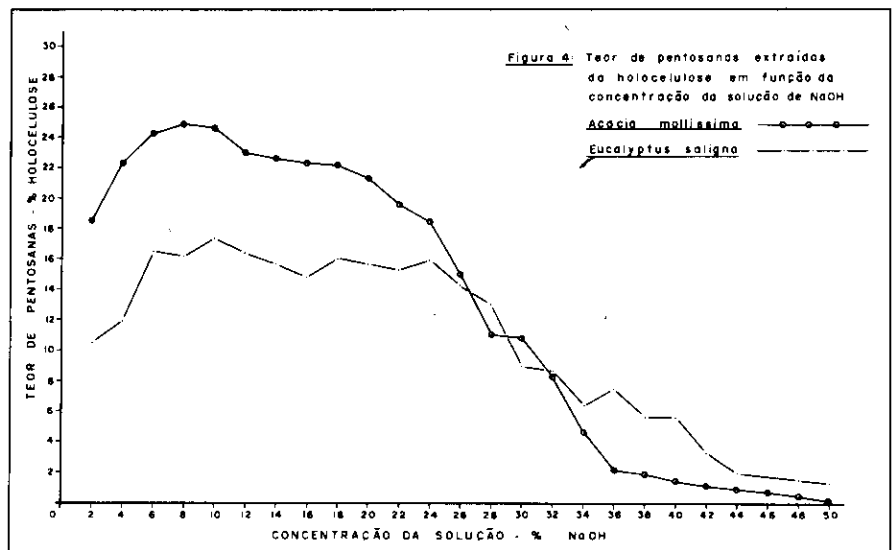
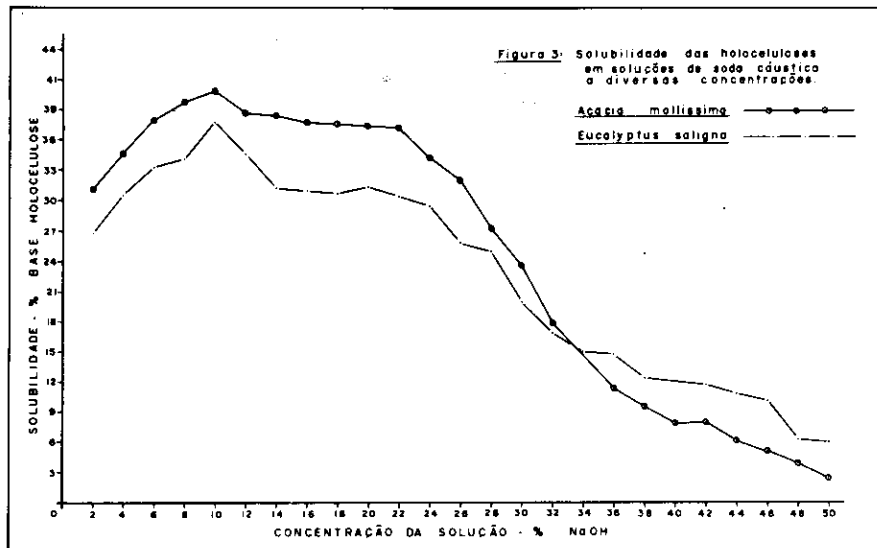
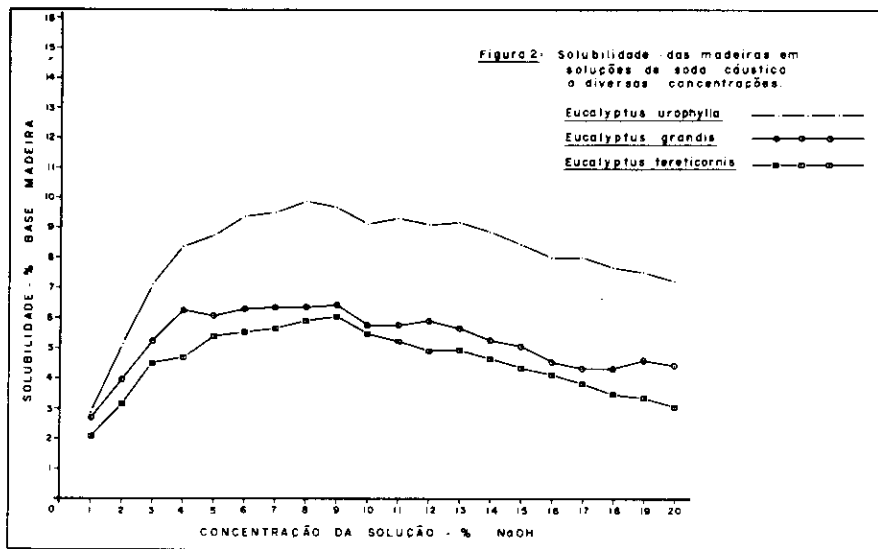
Todas as polpas foram ensaiadas no que concerne à sua solubilidade em álcali. Foram adotadas diversas concentrações em peso dos seguintes álcalis: soda cáustica (NaOH) e potassa cáustica (KOH). A metodologia adotada para esse ensaio foi adaptada a partir do método SCAN C-2:61. Após extração pelo álcali, em cada teste, a polpa era perfeitamente lavada e nela se determinava a viscosidade intrínseca conforme método SCAN-15-16:62.

## RESULTADOS

### Makeiras

Para simplificar a apresentação dos dados foram construídos gráficos (Figuras 1 a 4), mostrando a variação da solubilidade das diversas madeiras em função da concentração da solução de NaOH. Os gráficos constam em anexo ao trabalho.

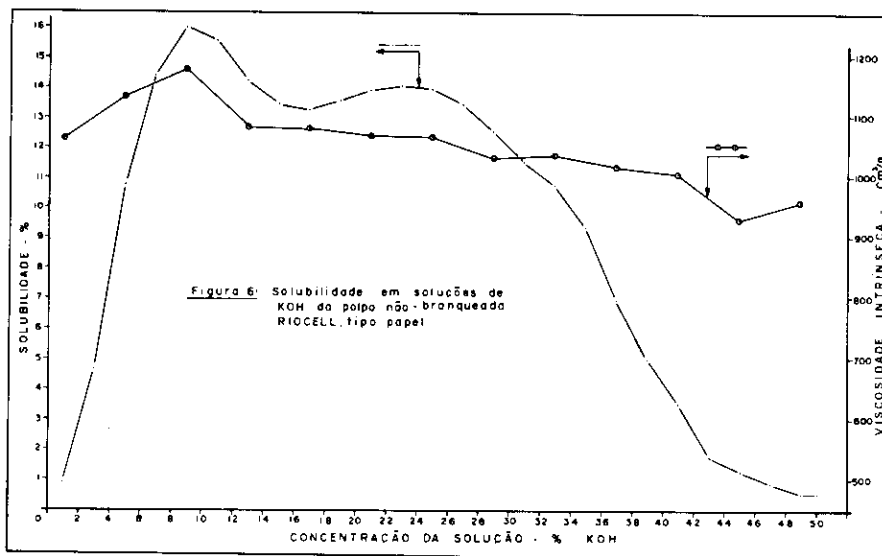
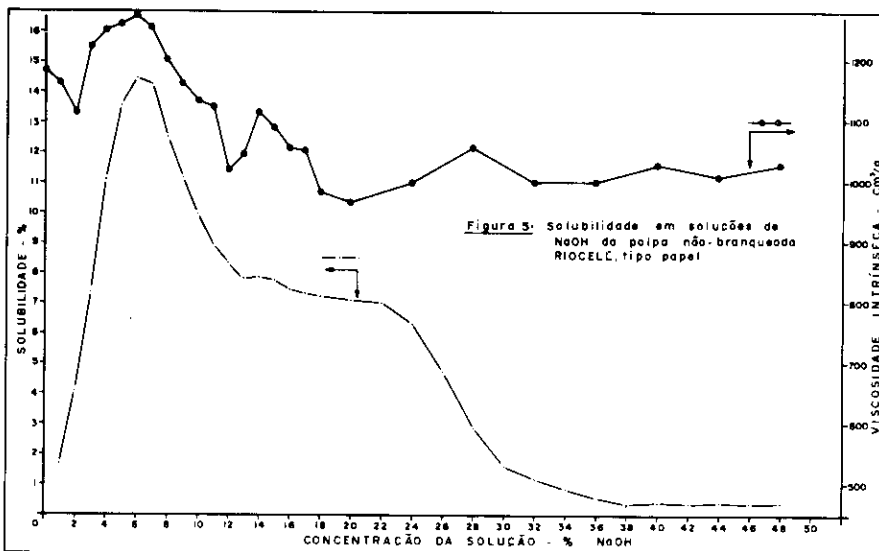




### Polpas comerciais

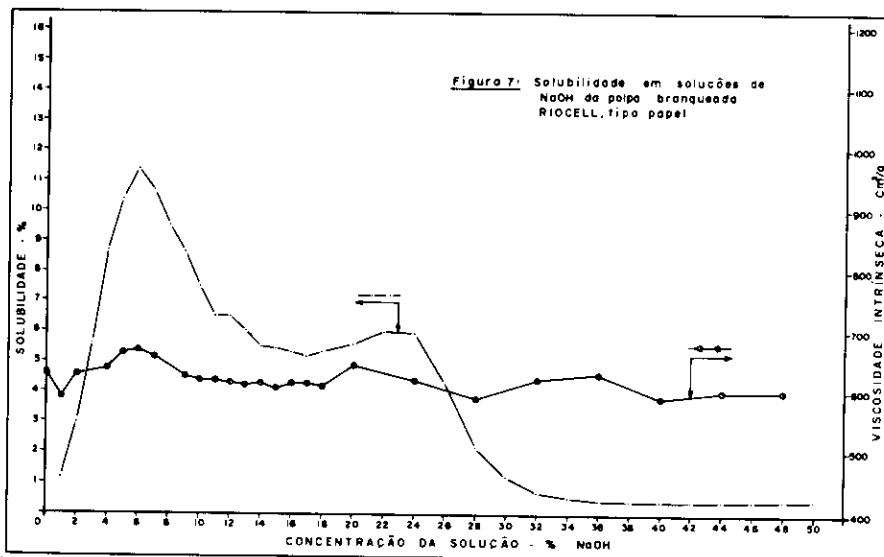
Da mesma forma, foram construídas figuras (Figuras 5 a 26), relacionando tanto a solubilidade das polpas em porcentagem base polpa a.s.,

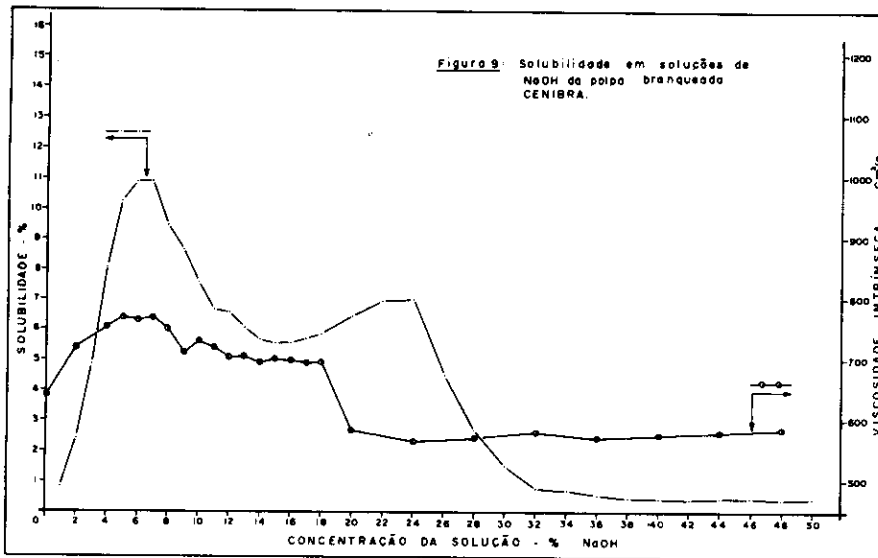
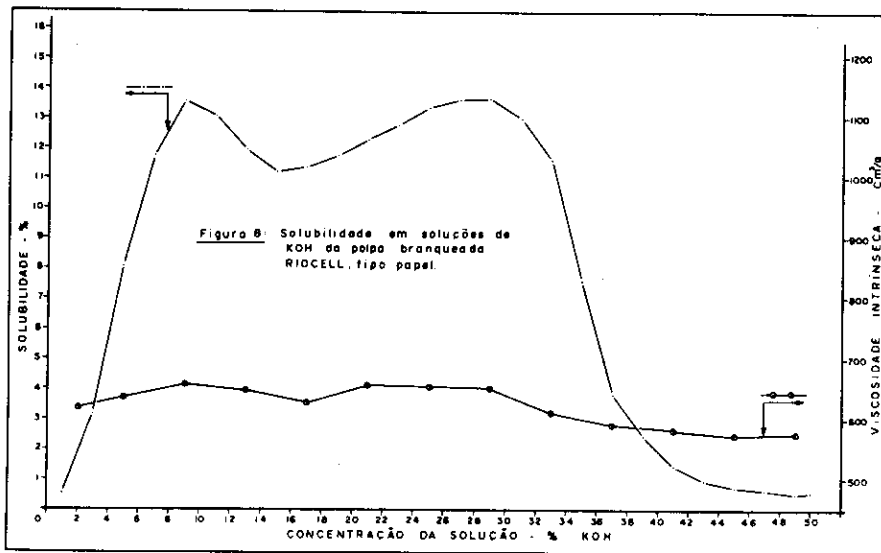
como a viscosidade intrínseca em  $\text{cm}^3/\text{g}$ , com as concentrações das soluções de NaOH e KOH. As figuras estão apresentadas em anexo ao trabalho.



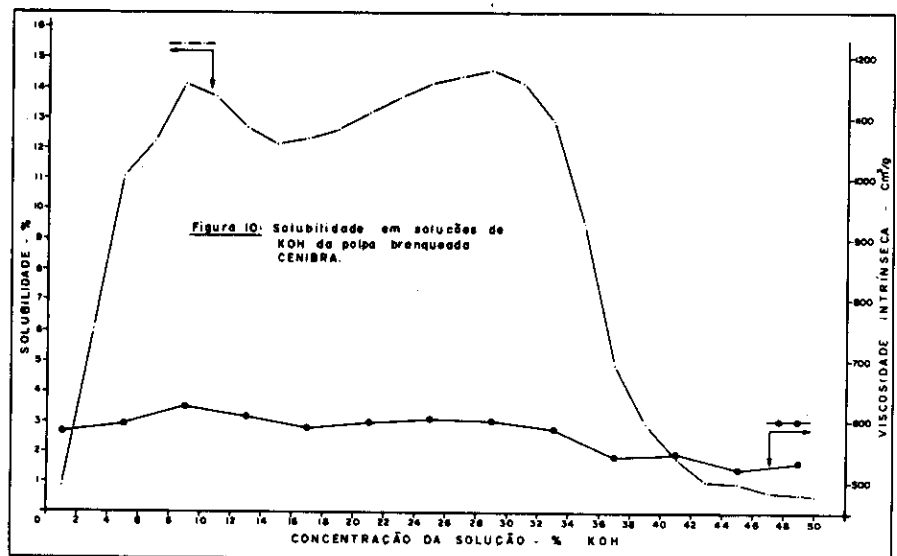
### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS Madeiras

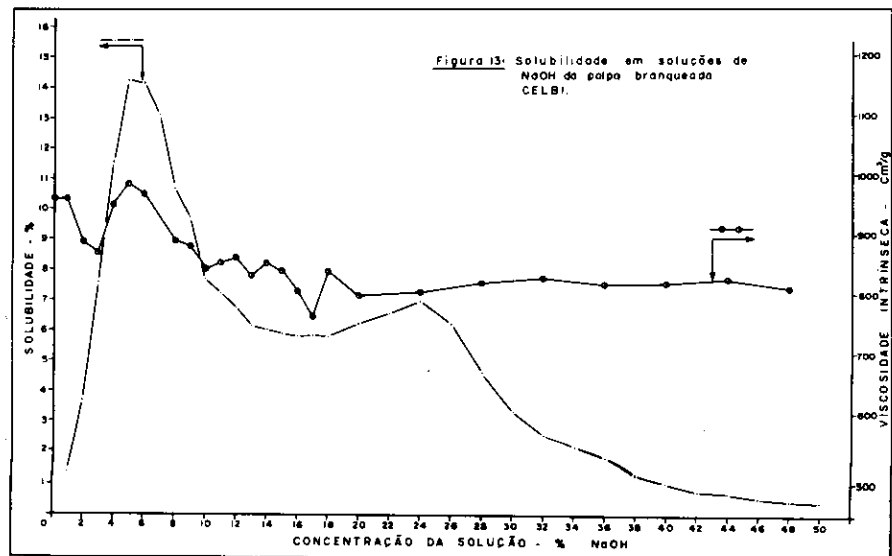
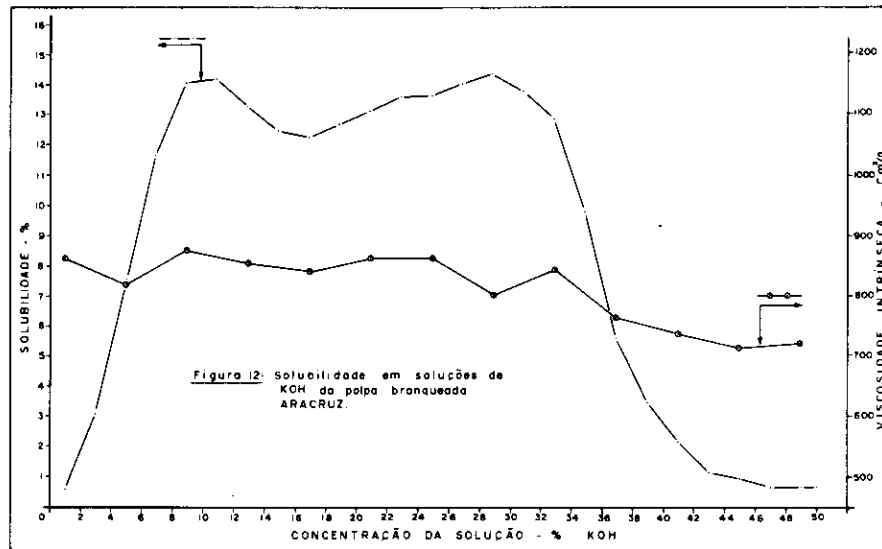
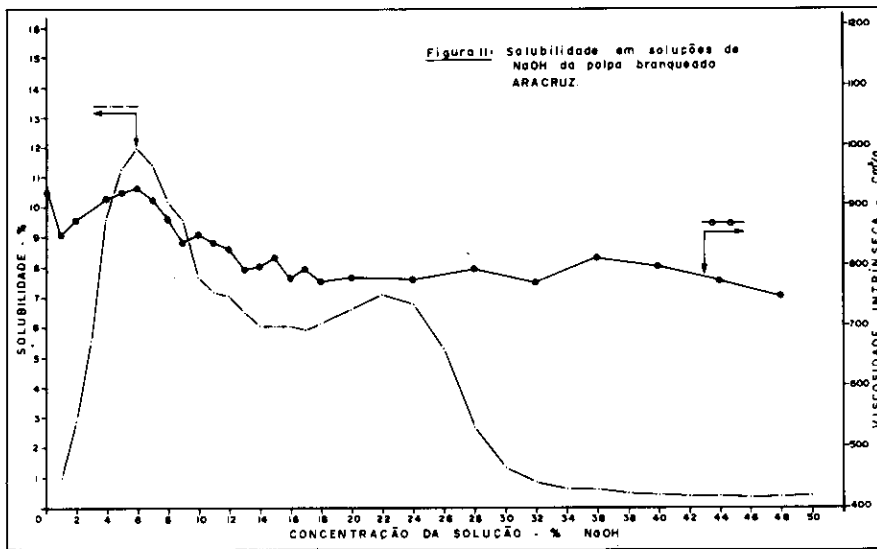
As diversas madeiras estudadas mostraram respostas diferentes quanto à solubilização parcial de sua matéria seca por soluções alcalinas de NaOH. Notou-se um comportamento distinto para a acácia negra em relação aos eucaliptos. A primeira mostrou altas solubilidades em soluções alcalinas a frio, mesmo em concentrações tão baixas quanto 2% de NaOH. Já os eucaliptos apresentavam maior resistência à solubilização pelo álcali, principalmente no caso das espécies *E. saligna*, *E. grandis* e *E. tereticornis*. A madeira de *E. urophylla* ensaiada já mostrava valores de solubilidade algo maiores que as demais, mas ainda assim bem inferiores aos obtidos para a *Acacia mollissima*.





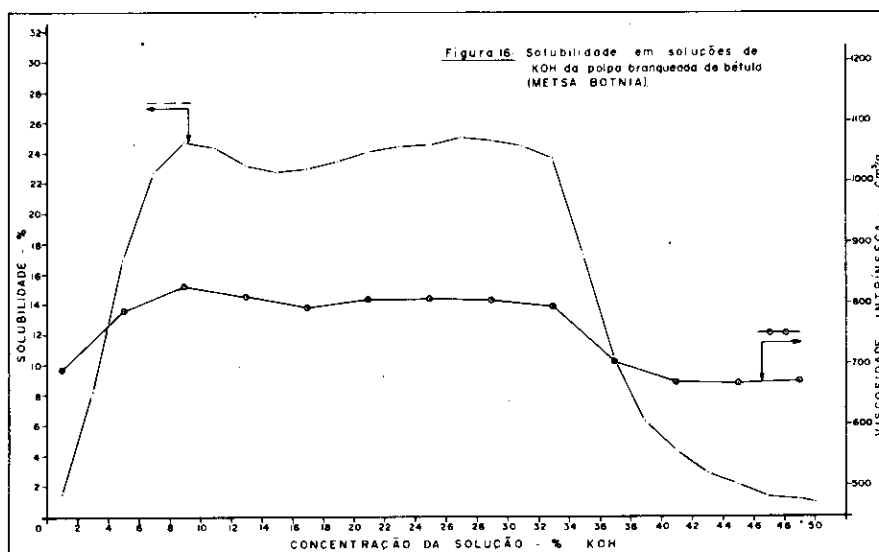
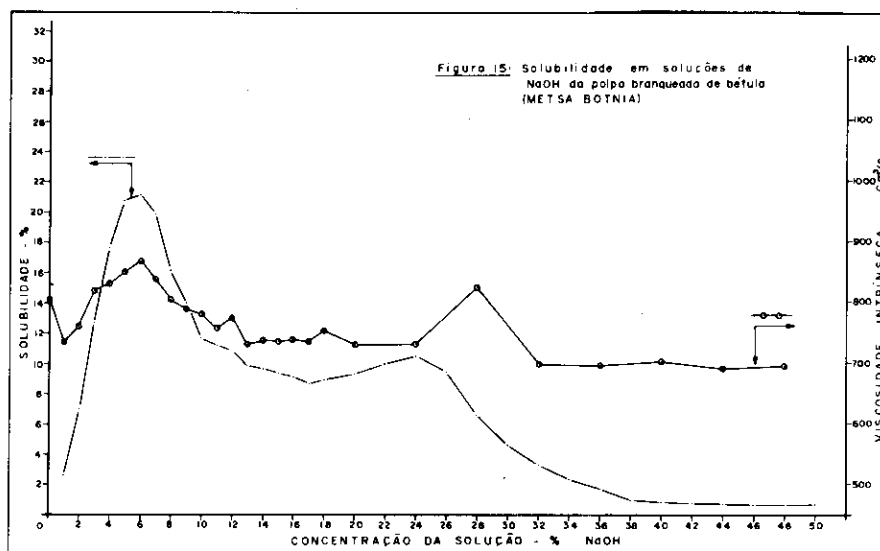
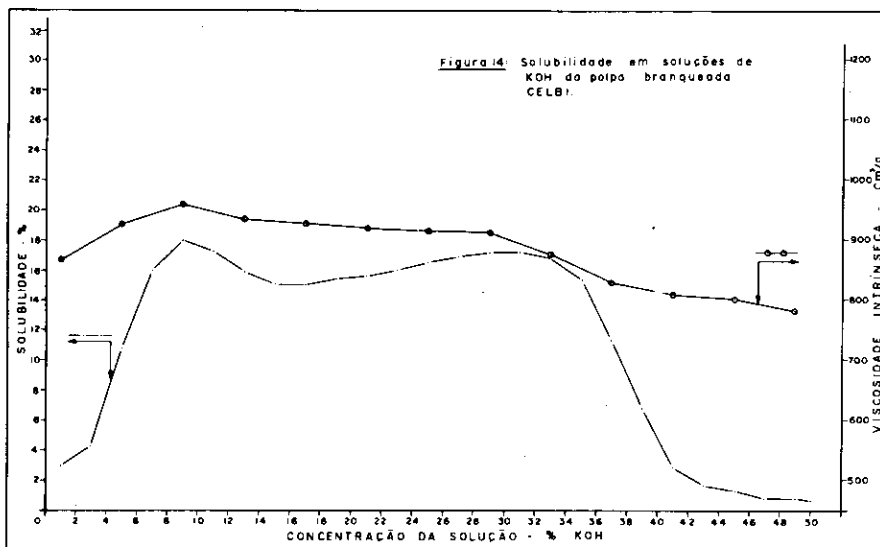
Em geral, as concentrações dos licores de cozimento nos processos alcalinos são da ordem de 30 a 70 g de NaOH/l, o que corresponde a valores percentuais em peso entre 2 a 6%. Isso posto, significa que a madeira da *Acacia mollissima* é fácil e parcialmente solubilizada nessa faixa de concentração. Comparativamente aos eucaliptos, a acácia deve perder fração maior de hemiceluloses no início do cozimento e seu consumo de álcali deve ser maior nessa fase.





As solubilidades das madeiras mostraram ser maiores na faixa de concentração de 4 a 12%, indicando que nessas condições ocorria a me-

lhor combinação entre o inchamento das fibras e o fluxo de retirada de compostos orgânicos do interior da parede celular.



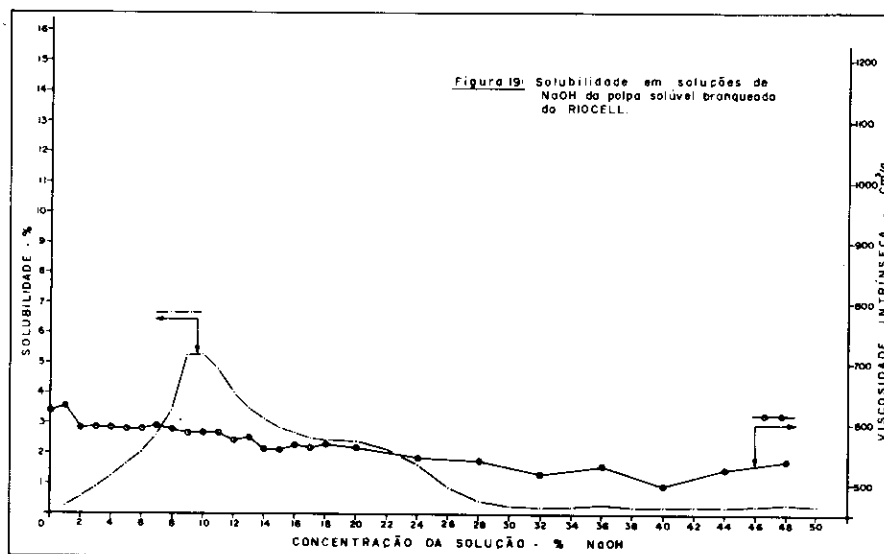
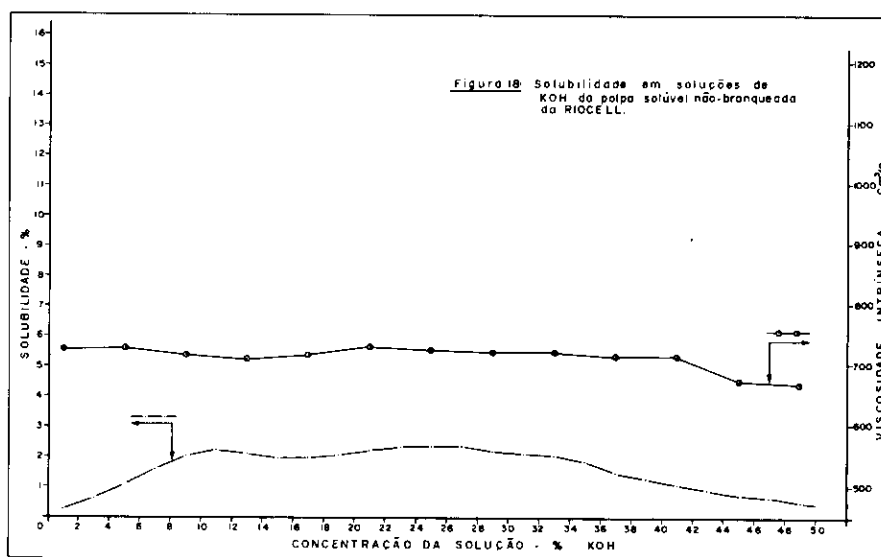
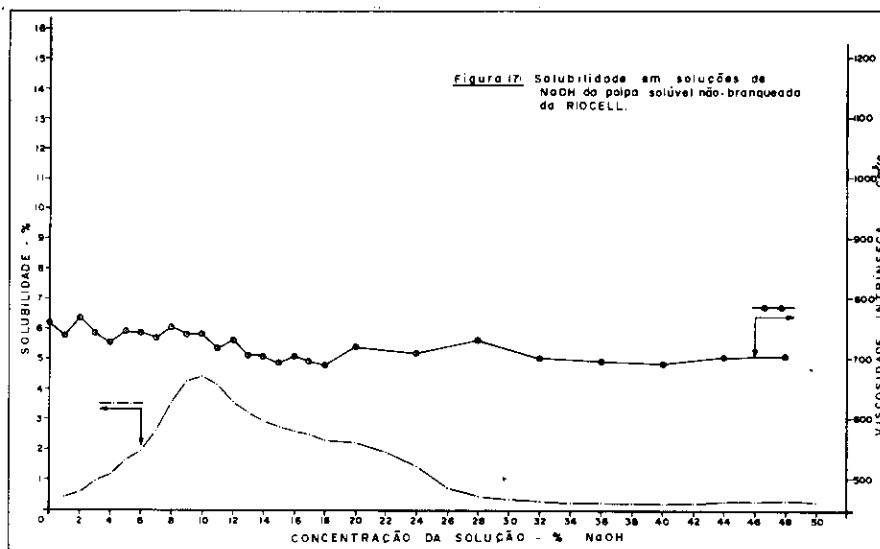
Quando as holoceluloses obtidas das madeiras da *Acácia mollissima* e *Eucalyptus saligna* foram submetidas aos ensaios de solubilização alcalina, notou-se que o material de acácia negra continuava a mostrar maiores valores para a solubilidade. Era também evidente, que o máximo de extração ocorria, tanto para o eucalipto como para a acácia, na solução de soda de concentração igual a 10%. Os resultados diferenciais para os dois tipos de madeira puderam ser explicados pela maior quantidade de pentosanas extraídas da holocelulose da acácia pela solução alcalina. Dessa forma, pode-se confirmar o conceito de que a madeira da acácia, sendo mais rica em

pentosanas (xilanas) que a do eucalipto, apresenta maior e mais fácil solubilização em soluções alcalinas. É mesmo possível, que as hemice-

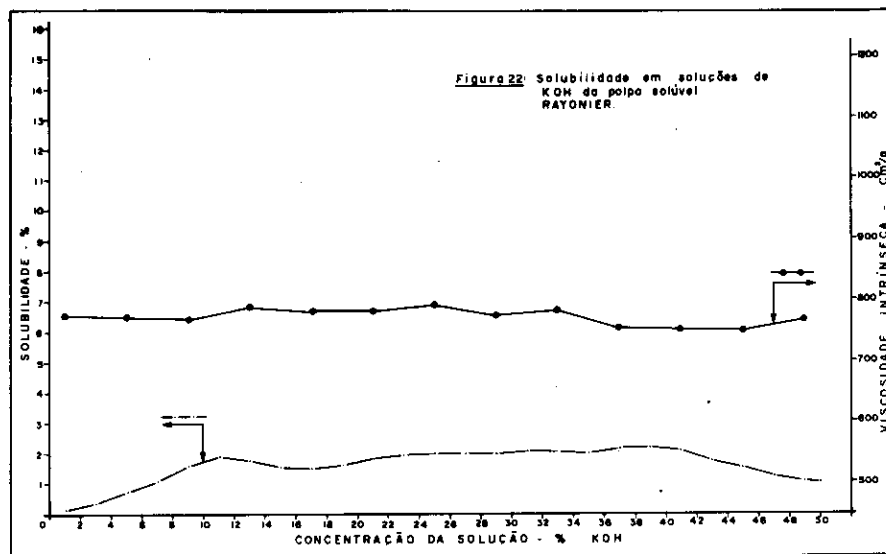
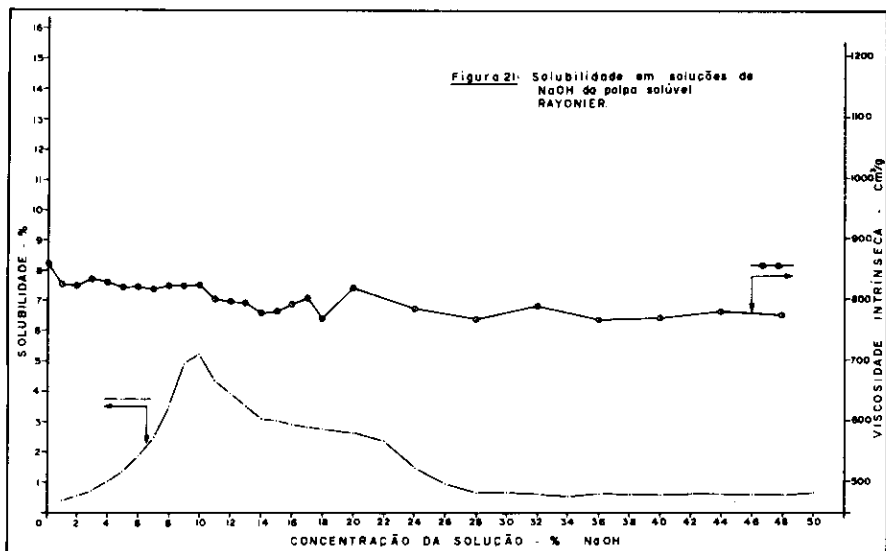
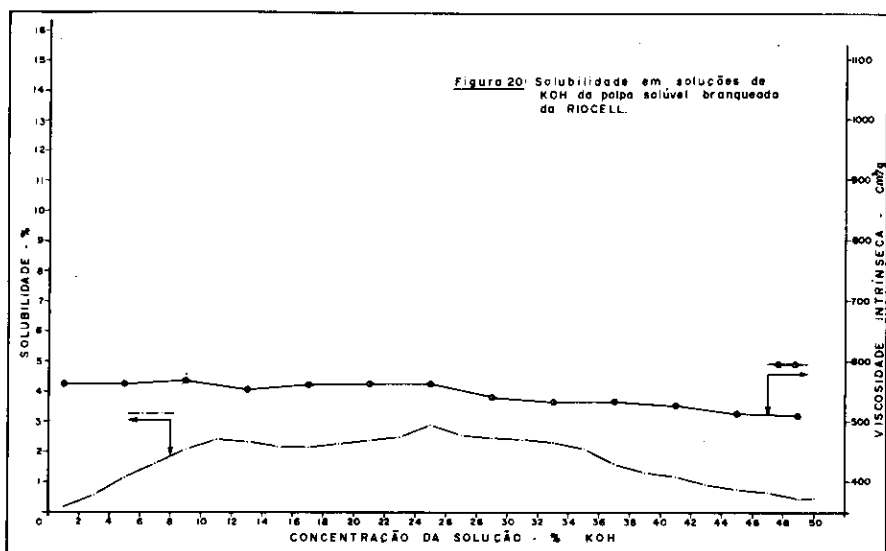
luloses da madeira da acácia, além de serem mais abundantes, possam ser também mais acessíveis que as dos eucaliptos.

## Polpas comerciais

Há algum tempo, o conceito de solubilidade em álcali a frio tem sido utilizado com sucesso para o controle de qualidade de polpas celulósicas. Isso é mais freqüente em fabricação e controle de polpas solúveis, porém, mesmo para polpas do tipo papel, o conceito vem ganhando projeção. Recentemente, a Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel lançou norma técnica disciplinando a análise da solubilidade em soda de polpas. Em geral, a solubilidade é realizada em três níveis de concentração da solução de NaOH: 5%, 10% e 18%. As análises, por tradição, foram definidas como S5, S10 e S18. Elas são extremamente valiosas em controle de polpas solúveis, que venham a ser utilizadas para os derivados de celulose, onde a ativação da celulose é feita por álcali. Podemos citar, por exemplo, a produção de viscoso, a qual é usada para manufatura de "rayon" e celofane. Em uma primeira fase do processo, a polpa solúvel é ativada com NaOH 17-18%, visando torná-la mais reativa e uniforme.



Como o processo viscoso é antigo e, talvez seja, dentre os processos de fabricação de derivados de celulose, o mais popular, alguns de seus passos básicos foram incorporados na forma de análises padrões. É o caso, por exemplo, da fase de mercerização ou reação da celulose com álcali. Nessa fase, a polpa reage com NaOH 17-18% durante um certo tempo. Além de ser ativada, ocorre uma solubilização parcial dessa polpa pelo álcali, havendo portanto um rendimento. A partir dessa situação prática, foi criada uma análise, que durante muito tempo tem sido aplicada e confundida erroneamente



com o teor de celulose pura que a polpa possui: essa análise é o teor de alfa-celulose. Mais recentemente, a determinação de alfa-celulose vem sendo substituída pela determinação do S<sub>18</sub> que é mais fácil e rápida.

Além da solubilidade da polpa em NaOH, outro álcali tem sido utilizado com sucesso no isolamento em laboratório de hemiceluloses da madeira e da polpa. É o KOH ou potassa cáustica, que mostra grande

afinidade pelas xilanas de folhosas (acetato de 4-0- metil glucurono-xilana), removendo-as facilmente.

Em quaisquer dos casos, utilizando-se NaOH ou KOH, ocorrem remoções de matéria seca das polpas, quer do tipo papel ou do tipo solúvel. As extrações não são homogêneas e dependem fundamentalmente da concentração e do tipo do álcali empregado. Como as hemiceluloses, que são carboidratos de cadeias curtas, são bem mais passíveis de serem extraídas que a celulose, certamente a viscosidade das polpas, após extração, eram afetadas pela solubilização. Isso porque, dentro de certos limites, o álcali remove os carboidratos de cadeias curtas, deixando uma proporção maior de carboidratos de cadeia longa no material residual.

Para facilitar a discussão dividiu-se o item polpas em dois, a saber:

#### a) Polpas tipo papel

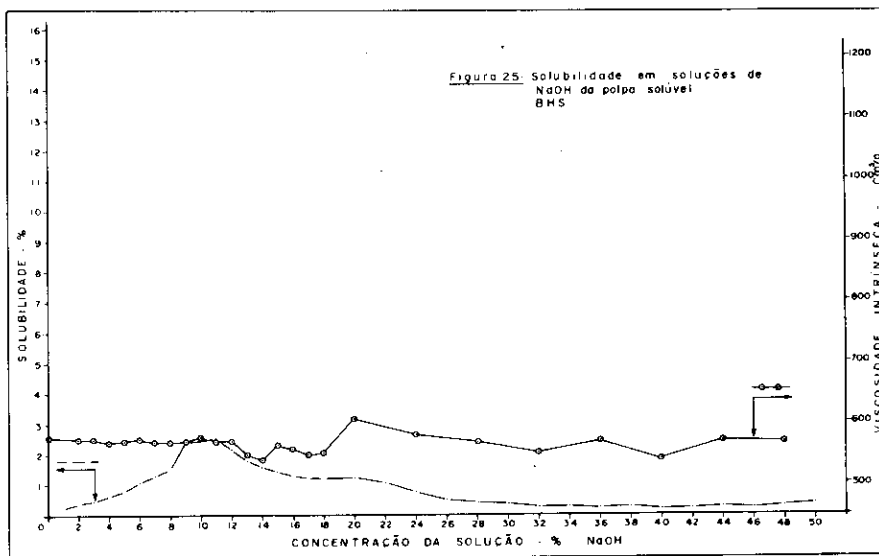
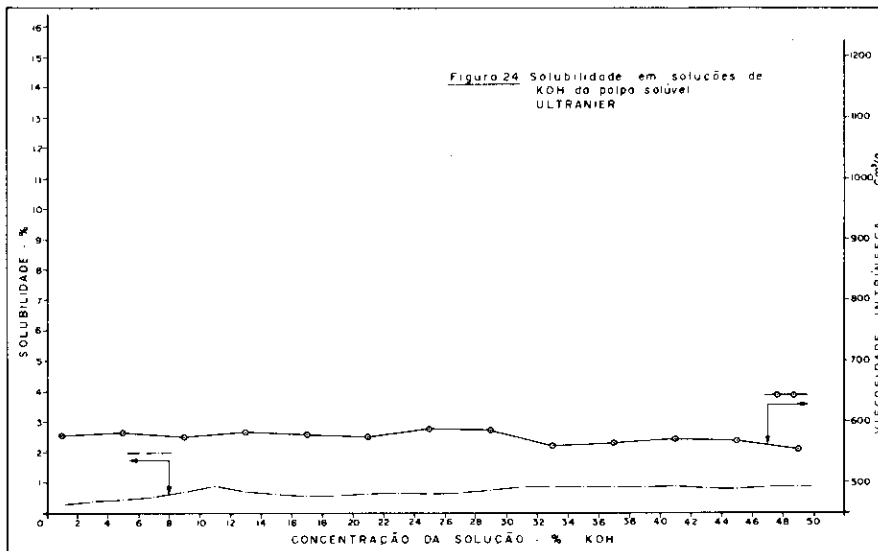
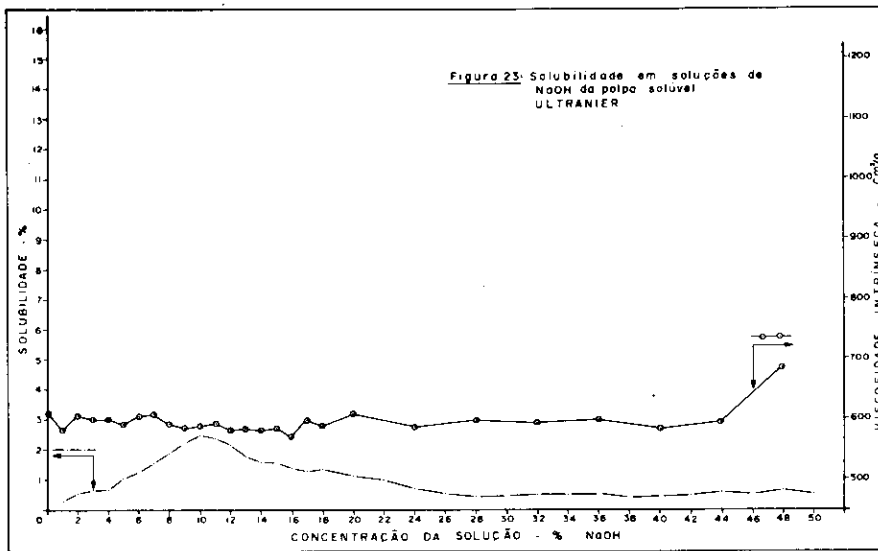
Algumas importantes considerações podem ser levantadas a partir dos gráficos de variação mostrados nas Figuras 5 a 16. De uma forma geral pode-se mencionar que:

- O hidróxido de potássio mostrava-se mais efetivo que o NaOH na solubilização, confirmando assim as informações de que o mesmo é bastante recomendável para extração de hemiceluloses.

- Os comportamentos de todas as polpas comerciais tipo papel foram similares, tanto para a solubilização em NaOH como em KOH. Inclusive, o modelo de variação da solubilidade das polpas em NaOH, em função da concentração da solução, lembrava o modelo de variação da solubilidade da madeira no mesmo álcali.

- Para a solubilidade das polpas em NaOH foram detectados dois pontos de máximo, um ocorrendo para concentração da soda cáustica igual a 6% e o outro, de menores proporções, ocorrendo para concentração de NaOH entre 21 e 24%. Entre esses dois máximos, a curva de variação formava uma concavidade, cujo ponto de mínimo estava na ordem de 14-18% NaOH. Assim, pode-se notar que a determinação do teor de alfa-celulose e do S<sub>18</sub> são realmente valores mais de cunho prático do que teórico, pois realmente não fornecem informação do teor exato de hemiceluloses que a polpa ou a madeira apresentam.

- Para a solubilidade das polpas em KOH também foram detectados dois pontos de máximo: o primeiro,



ocorria para concentrações de KOH de 9% e o segundo para KOH entre 22 e 26%. Os dois picos eram quase equivalentes. Resta lembrar que os procedimentos para se isolar hemiceluloses com KOH se baseiam no

uso de soluções de KOH com concentração 24%, o que está consoante com o valor de máximo obtido nesse estudo.

- As soluções de KOH tinham menor efeito sobre a viscosidade das

celuloses após extração, que as de NaOH. A viscosidade das polpas extraídas por KOH ou NaOH aumentava com o aumento da solubilização até o primeiro ponto de máxima solubilidade. A partir daí caíam e se estabilizavam em valores mais baixos que o da polpa original.

- A qualidade das polpas influenciava também a quantidade de material que era extraído pelo álcali. Polpas não-branqueadas conduziam a valores de solubilidade maiores, visto que o branqueamento extrai hemiceluloses nos estágios alcalinos. As polpas brasileiras de eucalipto mostravam modelos de variação da solubilidade bastante similares. Já a polpa portuguesa Celbi, também de eucalipto, apresentava solubilidades ligeiramente maiores que as nacionais. Significativamente maiores eram os valores de solubilidade em álcali da polpa europeia de bétula, indicando que a mesma é rica em hemiceluloses, o que se deve refletir em suas propriedades de ligação de forma benéfica, prejudicando porém a opacidade e volume específico aparente das folhas.

#### b) Polpas solúveis

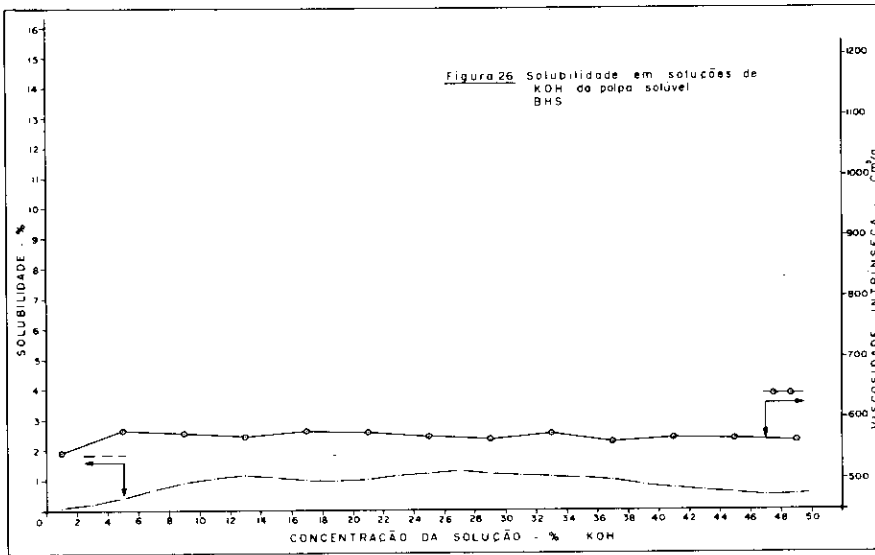
Embora em menor escala, era também possível se visualizar influências de diversos parâmetros sobre a solubilidade em álcali das polpas solúveis. As principais influências eram as seguintes:

- O hidróxido de potássio tinha menor eficiência que o de sódio para as polpas solúveis, embora sua ação fosse mais uniforme, já que praticamente a máxima solubilidade era alcançada a cerca de 10% de concentração e mantida em ampla gama de concentrações de KOH.

- A concentração do NaOH era da maior importância na solubilização de hemiceluloses das polpas solúveis. O máximo de solubilização ocorria para 10% de concentração (S<sub>10</sub>). Para concentrações de NaOH acima de 30%, praticamente não ocorria extração.

- O comportamento das polpas era bastante semelhante no que diz respeito aos modelos de variação da solubilidade em função da concentração dos dois tipos de álcali.

- As viscosidades das polpas após extração eram bastante próximas da viscosidade inicial, indicando a pouca ação do NaOH e do KOH sobre as mesmas.



- As solubilidades eram também afetadas pelo tipo de polpa, visto que as celuloses Ultrancier e BHS as mostravam significativamente mais baixas que as demais.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Determinados os modelos de variação da solubilidade de madeiras e polpas dos tipos papel e solúvel em soluções alcalinas e conhecidas as influências que as diversas condições exercem sobre a qualidade do produto final, uma grande abertura passa a ocorrer, permitindo que novos estudos se sucedam para otimizar a produção e uso de polpas solúveis e igualmente para as polpas do tipo papel.