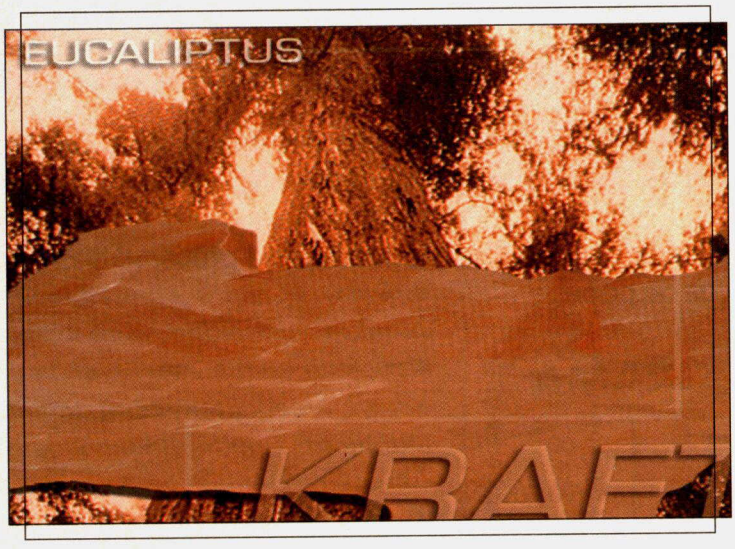


*José Lívio Gomide

*Humberto Fantuzzi Neto

In this study it was analyzed the degradation and dissolution of *Eucalyptus grandis* chemical constituents and alkali consumption during kraft batch pulping. Removal of cellulose, hemicellulose and lignin was determined along the different stages of kraft cooking. Factors to correlate kappa number and lignin content were determined for different levels of deslignification.

Aspectos Fundamentais da Polpação *Kraft* de Madeira de *Eucalyptus*

Fundamentals of eucalyptus wood kraft pulping

Resumo

Este estudo consistiu na análise da dissolução e remoção dos constituintes da madeira de *Eucalyptus grandis* e do consumo de álcali durante o cozimento *kraft*, utilizando o processo de polpação descontínuo.

Foi realizado o monitoramento da remoção das diferentes hemiceluloses, da celulose e da lignina ao longo do cozimento. Foram estabelecidos fatores de correlação entre o número *kappa* e o teor de lignina para diferentes níveis de deslignificação.

Introdução

Apesar de o Brasil ser o maior produtor mundial de celulose branqueada de eucalipto, os conhecimentos científicos nacionais sobre as reações básicas da polpação *kraft* dessa madeira, incluindo a degradação e remoção da lignina e carboidratos durante o cozimento, são deficientes e muito raramente relatados na literatura especializada.

Normalmente, são aceitos para a madeira de eucalipto nacional conceitos estabelecidos para madeiras de coníferas de climas temperados. A qualidade da celulose brasileira de eucalipto, considerada de alto padrão no mercado mundial, poderá atingir níveis ainda mais elevados se forem estudadas, com detalhes, as reações dos constituintes da madeira de eucalipto durante a polpação *kraft*.

*Universidade Federal de Viçosa

O processo *kraft* de produção de celulose apresenta seletividade relativamente baixa nas reações de remoção da lignina, resultando em significativa degradação dos carboidratos durante a deslignificação da madeira. Para melhorar a seletividade do processo durante o processamento industrial da madeira é indispensável o conhecimento técnico-científico das reações que ocorrem durante a polpação e os efeitos dessas reações nos constituintes da madeira. Um perfeito conhecimento da dissolução e conseqüente remoção tanto da lignina como dos carboidratos durante a polpação *kraft* poderá ser de grande importância para a produção de celulose com maximização da qualidade e do rendimento.

Em madeiras de clima temperado, é bem conhecido que a deslignificação *kraft* ocorre em três fases bem definidas, denominadas fases de deslignificação inicial, deslignificação principal e deslignificação residual (1, 2). Essas três fases são governadas por diferentes reações químicas e fenômenos físicos que afetam diferentemente a taxa de degradação e dissolução da lignina (3).

No início do cozimento são removidos, provavelmente, apenas estruturas de lignina mais acessíveis, de baixo peso molecular, solúveis em álcali, e fragmentos solubilizados

pela quebra de ligações facilmente hidrolisadas (4). A remoção da lignina na fase inicial ocorre, principalmente, em razão das rupturas das ligações α e β-aril éter em estruturas fenólicas (5, 6). A taxa de deslignificação nessa fase é de primeira ordem, com respeito à concentração da lignina e independe da concentração de hidróxido e hidrossulfeto, desde que quantidades mínimas desses íons sejam usadas (5, 6).

A clivagem das ligações β-aril éter não-fenólicas pode ser considerada a reação que determina a taxa de deslignificação principal (5, 6). A deslignificação é de primeira ordem com respeito à concentração de lignina e à concentração de álcali. A clivagem das ligações é muito dependente da concentração de hidróxido (relação linear), mas apenas ligeiramente dependente da concentração de sulfeto (5, 6). O hidrossulfeto não tem efeito na clivagem de ligações β-aril éter em estruturas não-fenólicas, mas aumenta a extensão da clivagem de tais ligações em unidades fenólicas de aril propano (6).

A deslignificação residual compreende o período final do cozimento e é muito lenta, em contraste com a fase anterior. A remoção da lignina residual é afetada pela concentração de álcali e pela temperatura, mas independe da concentração dos íons hidrossulfeto (5). Essa fase de cozimento é importante para remover parte da lignina residual, que possui estrutura muito condensada, com elevado teor de ligações C-C, tanto as originalmente presentes na protolignina como as formadas durante a polpação (reação de condensação).

As reações que resultam na formação de estruturas condensadas de lignina são teoricamente possíveis e têm sido demonstradas, utilizando-se modelos experimentais. Entretanto, em materiais poliméricos, como a lignina, é muito difícil provar que essas reações de condensação tenham ocorrido (7).

O comportamento dos carboidratos durante a polpação *kraft* tem sido menos estudado que a deslignificação. Pelo menos três maneiras distintas de perda de carboidratos ocorrem no processo *kraft* (8): dissolução rápida de hemiceluloses de baixo peso molecular, reação de despolimerização terminal e hidrólise alcalina de ligações glicosídicas. A degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pelas perdas de viscosidade e de rendimento.

Estudos sobre a deslignificação de madeira de *Eucalyptus urophylla* pelo processo *kraft* mostraram que a composição da madeira e do licor residual é drasticamente afetada pelo desenvolvimento do cozimento. Até 145°C, as reações da madeira com o álcali consistiram na dissolução de carboidratos e extrativos, com redução de 25% do peso da madeira e 50% de consumo de álcali (9).

Apesar de já terem sido publicados vários trabalhos, relacionados com o cozimento de eucalipto, são raros os que contêm informações detalhadas sobre as fases de deslignificação e a dissolução dos carboidratos dessa madeira. Este estudo visou analisar o comportamento da madeira de *Eucalyptus grandis* no processo de polpação *kraft*, analisando-se o consumo de reagentes químicos e a degradação e dissolução da lignina e dos carboidratos.

Material e Métodos

Foram utilizados, neste estudo, cavaco de madeira de *Eucalyptus grandis* de seis anos, com densidade de 457 Kg/m^3. As análises químicas realizadas na madeira consistiram na determinação dos teores de lignina insolúvel (10), lignina solúvel (11), grupos acetil (12) e carboidratos (análise cromatográfica HPLC).

Os cozimentos *kraft* foram realizados em digestor rotativo de 20 L, aquecido eletricamente e dotado de tampa com quatro células cilíndricas de dois litros cada uma, viabilizando a realização de quatro cozimentos simultâneos. Em cada célula era acoplado um reator, também cilíndrico, com capacidade de 1,2 L. Em um dos reatores foi adaptado um termômetro para controle da temperatura do cozimento. Essa metodologia permitiu interromper o cozimento em diferentes períodos.

Foram realizados vários cozimentos, em duplicata, sendo o primeiro interrompido aos 30 min, e os subseqüentes 30 min após o antecedente, em um intervalo total de 240 min. Nos cozimentos encerrados aos 210 e aos 240 min, determinou-se apenas o número *kappa* e o rendimento, a fim de se analisar a seletividade do processo com o prolongamento do cozimento.

As condições utilizadas nos cozimentos foram: cavacos = 150 gramas; álcali efetivo (NaOH) = 15%; sulfidez = 25%; licor/madeira = 4/1; temperatura máxima = 168°C; tempo até temperatura máxima = 90 minutos; e tempo à temperatura máxima = 150 minutos.

Os cavacos obtidos nos tempos de cozimento insuficientes para separação das fibras foram lavados e secados, determinando-se o rendimento. Posteriormente, transformados em serragem para determinação do número *kappa* e das análises químicas. As polpas celulósicas obtidas foram lavadas, desintegradas em *hidrapulper* laboratorial de 20 litros, depuradas e desaguadas por centrifugação, determinando-se rendimento e o número *kappa*. As metodologias utilizadas para as análises químicas das polpas e dos cavacos semicozidos foram as mesmas descritas para a madeira.

A viscosidade foi determinada apenas para os cozimentos em que houve individualização das fibras, ou seja, nos tempos de cozimento acima de 90 min, utilizando-se a Norma Tappi. Ao final de cada cozimento eram coletadas amostras do licor residual, para determinação das concentrações de álcali, conforme Norma Tappi.

Resultados e Discussão

A composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* está apresentada no Quadro 1. Essas análises foram realizadas para caracterizar a madeira e servir de referência ao estudo do comportamento dos

seus constituintes durante a polpação *kraft*. O somatório dos constituintes químicos da madeira foi de 94,7%. A diferença de 5,3% é um valor aceitável, uma vez que não foram considerados os extrativos solúveis em outros solventes, os grupos urônicos, os compostos voláteis e o teor de cinzas.

No Quadro 1, pode-se verificar que as principais hemiceluloses de *Eucalyptus grandis* são as xilanas, que correspondem à aproximadamente 64% do total, seguidas pelas mananas (17%), arabinanas (12%) e galactanas (7%). O elevado teor de xilanas indica que as principais hemiceluloses do *Eucalyptus grandis* são as 4-O-metilglucuronoxilanas.

Quadro 1 - Composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*

Lignina:	insolúvel	23,5%
	solúvel	3,0 %
	total	26,5%
Grupos acetil		1,7%
Extrativos em álcool/tolueno		1,9%
Carboidratos:		64,6%
	Glucanas	48,4%
	Xilanas	10,3%
	Mananas	2,7%
	Arabinanas	2,0%
	Galactanas	1,2%

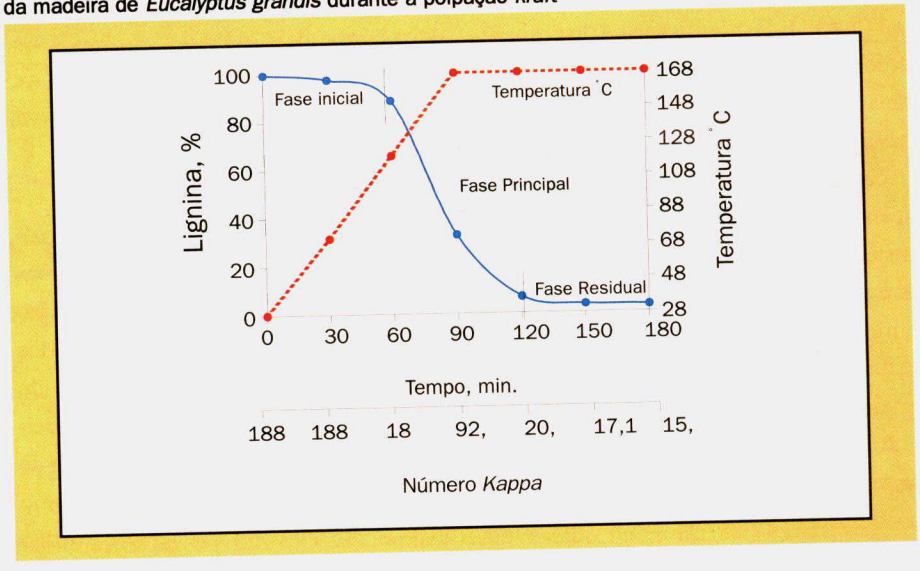
Polpação *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis*

O cozimento *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou três fases de deslignificação bem caracterizadas, como pode ser observado na Figura 1. Cerca de 7% da lignina foi removida da madeira durante o início do cozimento (deslignificação inicial), em temperaturas até 110°C.

Na fase de deslignificação principal, que ocorreu dos 50 aos 120 min de cozimento, foi removida cerca de 85% da lignina. Essa fase compreendeu a faixa de elevação de temperatura de 110°C a 168°C, e os primeiros 30 min à temperatura máxima do cozimento (168°C).

No estágio final da deslignificação (deslignificação residual), que compreendeu os últimos 60 min do cozimento, apenas cerca de 4% da lignina foi removida. A deslignificação nessa fase foi muito lenta, em contraste com a fase anterior. No final do cozimento, a temperatura era alta, mas a carga alcalina era relativamente baixa, condições que dificultavam a quebra de ligações carbono-carbono.

Figura 1 - Fases da deslignificação da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação *kraft*



Quadro 2 - Relação entre o número *kappa* e o teor de lignina

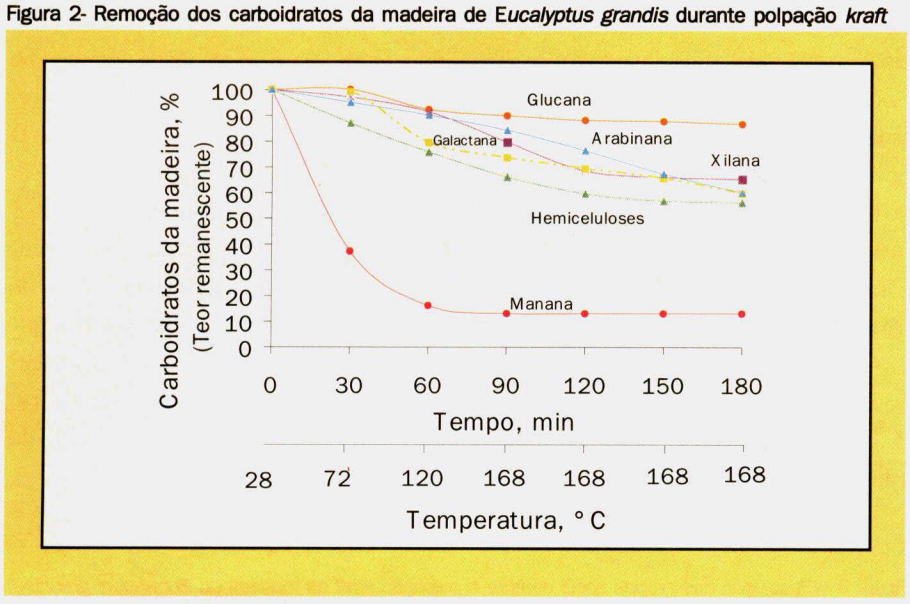
Número *Kappa*	Lignina, %	Fator Lignina/*Kappa*
188	26,5	0,141
92,6	13,4	0,145
20,8	3,0	0,144
17,1	1,8	0,105
15,8	1,3	0,082

Relação entre o teor de lignina e o número *kappa*

No Quadro 2 estão apresentados os números *kappa* dos cozimentos *kraft*, os teores de lignina Klason correspondentes e os fatores de transformação de números *kappa* em teores de lignina Klason.

Segundo *D'ALMEIDA (13)*, o número *kappa* é proporcional à concentração de lignina Klason, embora a proporcionalidade existente seja influenciada pela espécie de madeira e processo de polpação usado. *CHIANG et al. (14)* relata que o fator de 0,152 é amplamente usado para madeira de conífera. O fator médio para conversão matemática de número *kappa* em conteúdo de lignina, encontrado neste estudo para o *Eucalyptus grandis*, foi 0,143 para número *kappa* superior a 20. Para números *kappa* abaixo de 20 foram determinados fatores inferiores, como apresentado no Quadro 2. Essa variação evidencia que não há um único fator para se calcular o conteúdo de lignina residual, com base no número *kappa*, sendo necessário utilizar fatores específicos para diferentes níveis de números *kappa*.

Figura 2- Remoção dos carboidratos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação *kraft*



Dissolução dos carboidratos

A dissolução dos carboidratos da madeira de *Eucalyptus grandis* é apresentada na Figura 2, em que os diferentes polímeros de carboidratos foram analisados individualmente.

A curva de dissolução das hemiceluloses foi representada pelo somatório das xilanas, mananas, arabinanas e galactanas. Nesse somatório não foram inclusos os monômeros de glucose pertencentes às hemiceluloses, uma vez que, pela técnica utilizada de HPLC, não foi possível separar os monômeros de glucose provenientes das hemiceluloses dos provenientes da celulose.

Nos primeiros 60 min de cozimento até à temperatura atingir cerca de 120°C, correspondente à fase de deslignificação inicial, houve a dissolução de cerca de 23% do teor de hemiceluloses. Nessa fase, ocorreu pequena dissolução das xilanas (9%) e das arabinanas (10%). A dissolução foi maior para as galactanas, cerca de 20%, e muito intensa para as mananas, que já nessa fase inicial do cozimento apresentaram solubilização de cerca de 85%.

Até os 30 min (72°C), as glucanas ainda não haviam sido degradadas. Na faixa de 30 a 60 min (72°C - 120°C) houve dissolução de 8% das glucanas e, após esta fase, ocorreu apenas uma ligeira dissolução, cerca de 5%. Como a celulose é mais estável que as hemiceluloses, como demonstrado pela dissolução das galactanas e mananas nessa faixa, pode-se concluir que os monômeros de glucose dissolvidos, nessa fase inicial, devem ser atribuídos, principalmente, às reações de despolimerização terminal e à degradação das glucomananas e galactoglucomananas. Segundo esse raciocínio, o teor de glucanas, após os 60 min representa, aproximadamente, o teor de celulose presente na polpa celulósica. As curvas de degradação das mananas e galactanas indicam que, na madeira de *Eucalyptus grandis*, as glucomananas parecem ser mais instáveis que as galactoglucomananas durante o cozimento *kraft*.

No período de 60 a 120 min, quando a temperatura foi elevada de 120°C para 168°C, ocorreu a dissolução de 15% no teor de hemiceluloses inicialmente presente na madeira. Nessa fase, as glucanas, mananas e galactanas permaneceram praticamente estáveis, ocorrendo a dissolução, até essa fase do cozimento, de 14% das arabinanas e 25% das xilanas. Pela dissolução das xilanas, pode-se concluir que as hemiceluloses 4-O-metilglucuronoxilanas foram degradadas em temperaturas mais elevadas que as glucomananas e as galactoglucomananas.

Na fase residual do cozimento, após os 120 min, ocorreu dissolução de cerca de 5% das hemiceluloses. No final do cozimento, a fração residual dos carboidratos, especialmente as glucanas, mananas e xilanas, mostrou-se muito resistente à dissolução. Nessa fase, ocorreu a dissolução de cerca de 17% das arabinanas e 12% das galactanas.

Dissolução dos grupos acetil no processo *kraft*

Os grupos acetil das cadeias de xilanas foram facilmente hidrolisados pelo licor de cozimento, mesmo no período inicial, a baixas temperaturas. Como pode ser observado na Figura 3, nos primeiros 30 min de cozimento (temperatura entre 28°C e 72°C) cerca de 60% dos grupos acetil foram removidos da madeira antes mesmo da completa saturação dos cavacos pelo licor.

Quando a temperatura alcançou 120°C, 83% dos grupos acetil já haviam sido removidos da madeira. Aos 90 min de cozimento (168°C), os grupos acetil já haviam sido completamente dissolvidos.

Rendimento do processo *kraft*

Na Figura 4 são mostrados os rendimentos total e depurados e o teor de rejeitos nos vários estágios da polpação *kraft*.

Nos primeiros 60 min de cozimento, o decréscimo de rendimento foi de cerca de 10%. Nessa fase, a dissolução da lignina foi muito baixa (Figura 1), não tendo ocorrido a individualização das fibras e, conseqüentemente, não foi obtida polpa celulósica depurada. A queda de rendimento nessa fase deve ser atribuída à degradação e dissolução das hemiceluloses, grupos acetil e extrativos.

A individualização das fibras começou a ocorrer após 60 min de cozimento, quando a temperatura atingiu 120°C, como

demonstrado pela evolução do rendimento depurado na Figura 4. A partir desse ponto, houve um acentuado aumento no rendimento depurado e, simultaneamente, fortes decréscimos no teor de rejeitos e no rendimento total.

O decréscimo no rendimento total nessa fase está relacionado à intensa dissolução da lignina (Figura 1) e das hemiceluloses (Figura 2). Aos 120 min, ao ser alcançada a temperatura máxima de cozimento (168°C), os rejeitos haviam sido totalmente eliminados. Durante a fase final do cozimento, correspondente à deslignificação residual, o rendimento depurado apresentou apenas ligeiro decréscimo. Ao término do cozimento, quando foi obtido número *kappa* de 15,8, 47% do peso inicial da madeira havia sido perdido como conseqüência da degradação e solubilização de carboidratos, lignina, grupos acetil e extrativos.

Seletividade do processo *kraft*

O limite para deslignificação durante a polpação *kraft* é estabelecido pela seletividade do processo, usualmente definida pela relação entre número *kappa* e o rendimento ou entre número *kappa* e viscosidade.

Na Figura 5 é apresentada a relação entre rendimento e número *kappa* para cozimento *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis*. Pela análise da Figura 5, observa-se que, no início do cozimento, ainda na fase de deslignificação inicial, quando o número *kappa* decresceu de 188 para apenas 186, ocorreu um decréscimo de cerca de 10% no rendimento, sem remoção significante da lignina.

Isso indica que, nessa fase do cozimento, os carboidratos são preferencialmente degradados e dissolvidos. A relação entre a redução do número *kappa* e a perda de rendimento (D *kappa*/D rendimento) foi igual a 0,18, indicando que nessa fase a seletividade é muito baixa.

No intervalo entre os números *kappa* 186 e 20,8, que foi a fase de deslignificação principal, o rendimento foi reduzido em 34,7%. Essa elevada perda de rendimento foi causada pela intensa dissolução da lignina, o que pode ser comprovado pela grande redução do número *kappa*. A seletividade de deslignificação nessa fase foi superior às do início e final do cozimento, com uma relação entre *D kappa* /D rendimento de 4,76.

Na faixa de número *kappa*, entre 20,8 e 15,3, o rendimento apresentou outra queda brusca em relação à redução do número *kappa*, como demonstrado pela mudança da inclinação da curva de rendimento/*kappa* (Figura 5). A seletividade do processo *kraft* convencional nessa fase final foi reduzida, tendo a relação entre D *kappa* /D rendimento sido de apenas 1,45.

Os resultados apresentados na Figura 5 demonstram que, para preservação de rendimento, a polpação *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis* deve ser interrompida, quando a deslignificação atingir número *kappa* de aproximadamente 17 a 18, correspondendo à cerca de 1,5 a 2,0% de lignina residual na polpa.

Figura 3 - Dissolução dos grupos acetil durante a polpação *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis*

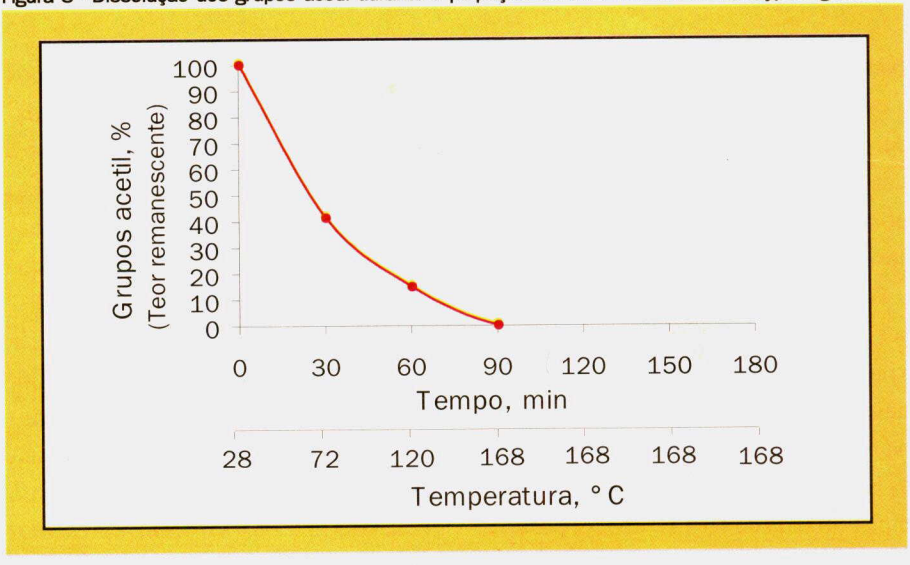


Figura 4- Variação no rendimento do processo *kraft*

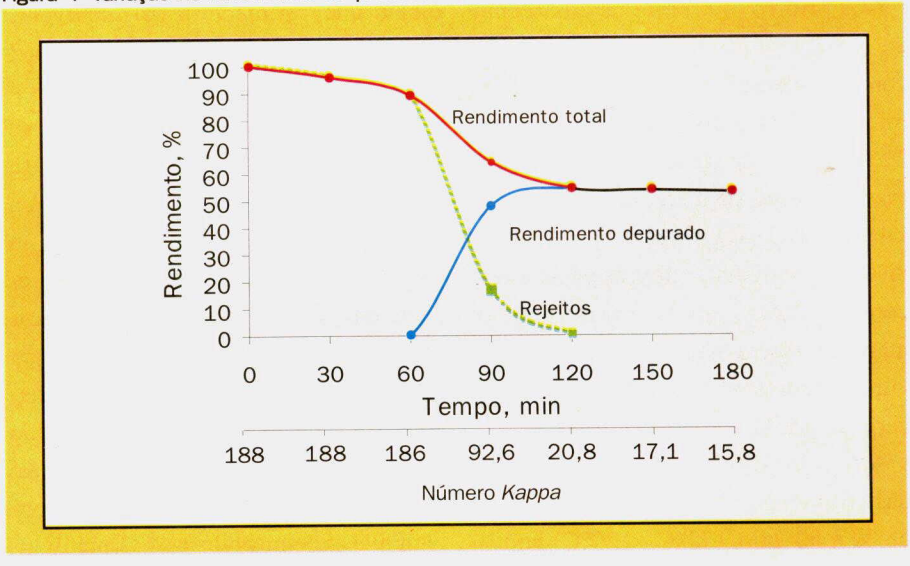


Figura 5 - Variação do rendimento da polpação em relação ao grau de deslignificação

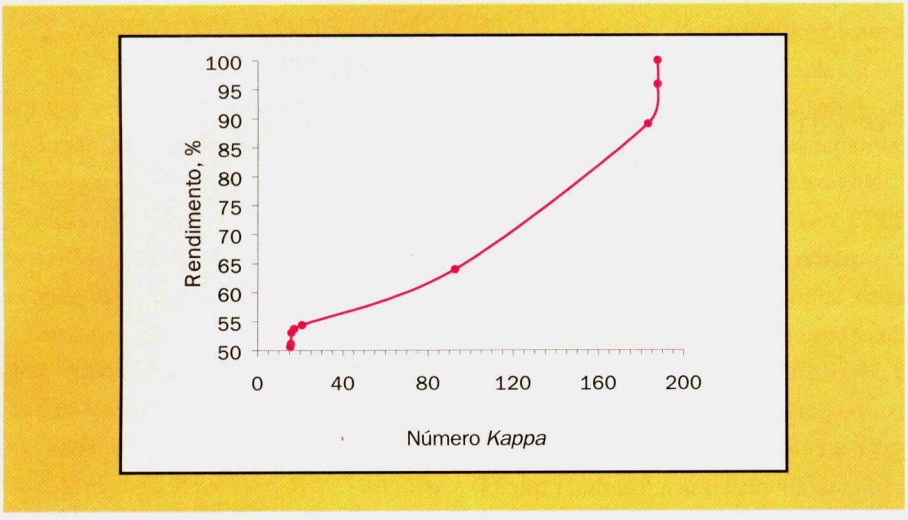


Figura 6 - Modificações da viscosidade e do número *kappa* durante a polpação *kraft* da madeira de *Eucalyptus grandis*

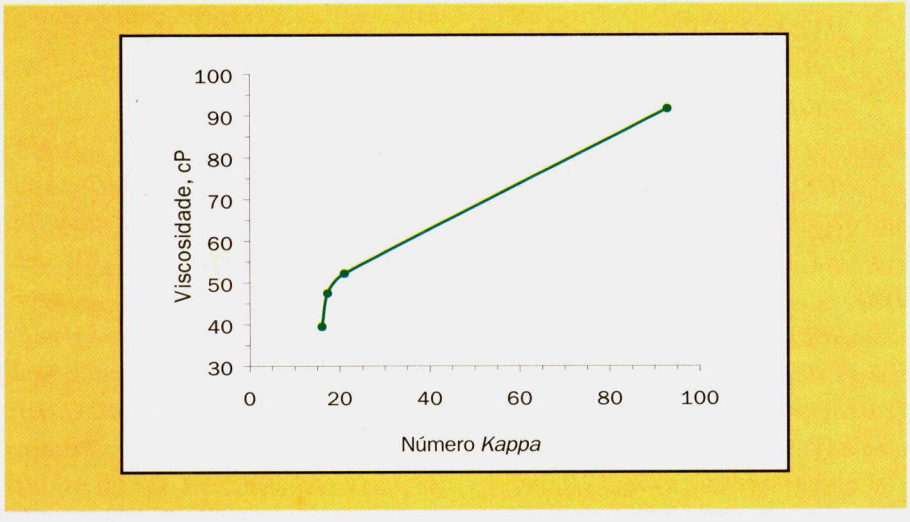
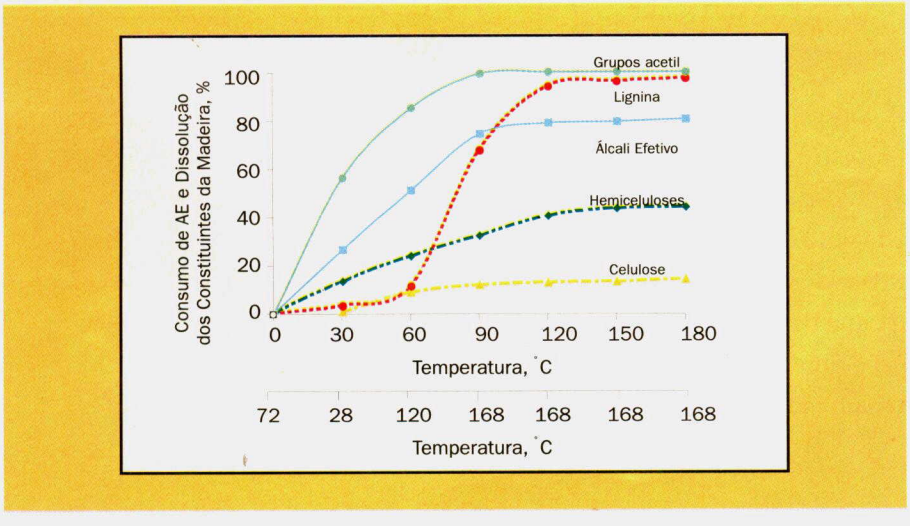


Figura 7 - Consumo de álcali e remoção dos constituintes da madeira durante o cozimento *kraft* convencional



Outra forma de avaliar a seletividade de um processo de polpação, como já mencionado, é analisar o comportamento da viscosidade ao longo do cozimento. Na Figura 6 é apresentado o comportamento da viscosidade da polpa celulósica de *Eucalyptus grandis* em relação ao número *kappa*.

Nessa Figura pode ser observado que a queda de viscosidade na fase de deslignificação principal foi de 39,5 cP, passando de 91,5 cP para 52 cP quando o número *kappa* foi reduzido de 92,6 para 20,8. Essa redução de número *kappa* em relação à redução da viscosidade corresponde à uma seletividade de 1,82 (D *kappa* /D viscosidade).

Na fase residual da deslignificação (número *kappa* entre 20,8 e 15,8) ocorreu uma queda de 14 cP na viscosidade da polpa, correspondendo à uma seletividade de 0,36, indicando que, nessa fase, os carboidratos são preferencialmente degradados. Considerando apenas a viscosidade da celulose, esses resultados demonstram que o cozimento da madeira de *Eucalyptus grandis* deve ser interrompido em número *kappa* de cerca de 20.

Consumo de álcali durante a polpação *kraft*

No processo *kraft* convencional, a carga total de álcali é introduzida de uma só vez no digestor, logo no início do cozimento, tendo resultado nesse estudo em elevada concentração alcalina inicial (37 g/l de álcali efetivo). O consumo total de álcali no final do cozimento foi de cerca de 80%.

Na Figura 7 é apresentado o consumo de álcali e a remoção dos constituintes da madeira. A celulose é representada nessa figura pela curva de dissolução das glucanas, uma vez que a celulose é dominante na fração da glucanas.

Na fase inicial do cozimento, correspondente à deslignificação inicial (0 a 60 minutos), o consumo do álcali foi muito intenso, tendo cerca de 50% da carga aplicada sido consumida nesse período.