

## RENDIMENTO DE POLPA KRAFT APÓS REMOÇÃO PARCIAL DAS HEMICELULOSES POR AUTO-HIDRÓLISE A 140°C EM CAVACOS DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*

SOUZA, Ranieri Josue<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva – FAIT

GARCIA, Felipe Manente<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Agrônômicas – FCA/UNESP – Departamento de Ciência Florestal

### RESUMO

A indústria papelreira vem focando em estudos atuais, alternativas para separar a madeira em seus componentes, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois eles que restringem as diversas oportunidades da biorrefinaria integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa. A solubilização das hemiceluloses por auto hidrólise tem sido proposta como o primeiro passo da biorrefinaria, e os materiais extraídos com a auto hidrólise podem ser usados na produção de produtos químicos e biocombustíveis. Assim, este trabalho avaliou o efeito da temperatura (140°C) na auto hidrólise, e posteriormente no rendimento da polpação Kraft em diferentes cargas de álcali ativo (12%, 13%, 14%) em cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. Os resultados mostraram que com o incremento da temperatura no processo de auto hidrólise, altera o rendimento para ambas espécies; reações com o maior valor de temperatura afeta negativamente o rendimento do processo de auto hidrólise. A utilização da *Eucalyptus grandis* mostrou ser mais eficaz no processo de auto hidrólise quando comparado ao híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*. Conclui-se que, a auto hidrólise apresentou eficácia removendo a maior parte das hemiceluloses e apenas atacando ligeiramente a lignina e a celulose.

**Palavras-chave:** Auto hidrolisada; Híbrido de eucalipto; Indústria de celulose e Rendimento de madeira

**Linha de Pesquisa:** Tecnologia de produtos madeireiros

### ABSTRACT

The paper industry has been focusing on current studies, alternatives to separate wood into its components, pulp, hemicelluloses, lignin and extractives, as they restrict the various opportunities of biorefinery by integrating fuel and chemical production processes from biomass. Solubilization of hemicelluloses by self-hydrolysis has been proposed as the first step of biorefinery, and materials extracted with self-hydrolysis can be used in the production of chemicals and biofuels. Thus, this work evaluated the effect of temperature (140 ° C) on self hydrolysis, and later on the yield of Kraft pulping at different active alkali charges (12%, 13%, 14%) in *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. The results showed that with the increase of temperature in the process of self hydrolysis, it changes the yield for both species; reactions with the highest temperature value negatively affect the performance of the self hydrolysis process. The use of *Eucalyptus grandis* proved to be more effective in the process of self hydrolysis when compared to the hybrid *E. grandis* x *E.*

*urophylla*. In conclusion, self-hydrolysis was effective in removing most hemicelluloses and only slightly attacking lignin and cellulose.

Keywords: Self hydrolyzed; Eucalyptus Hybrid; Pulp Industry and Wood Yield

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor de celulose mundial, é o maior produtor mundial de celulose de eucalipto, e em relação à produção de papel o Brasil ocupa o décimo primeiro lugar no ranking mundial (BRACELPA, 2014).

No entanto, a indústria papelreira vem focando em estudos para isolar a madeira em seus componentes tais como, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois são estes componentes que disfarçam as diversas oportunidades da biorrefinaria, integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa.

A celulose é um polímero não ramificado de  $\beta$ -D-glicose cujas unidades estão unidas por ligações  $\beta$ -1,4 com uma estrutura semi-cristalina altamente ordenada e de alta massa molar. Já as hemiceluloses são macromoléculas ramificadas compostas de polissacarídeos de baixa massa molar denominada heteroglicanas constituídas por unidades de monossacarídeos (D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose e L-arabinose). Todavia, a lignina é composta de uma macromolécula amorfa e tridimensional de alta massa molar associada com a celulose e as hemiceluloses. Enfim, todas as espécies de madeira possuem quantidades variáveis de outras substâncias, os compostos orgânicos e inorgânicos, referidas como o teor de extrativos e cinzas da madeira, respectivamente (KESHWANI, 2010).

Segundo Garcia (2017), El Hage et al. (2010) e Rafqul Sakinah (2011), a pré-hidrólise ou auto hidrólise é uma alternativa para a solubilização das hemiceluloses, com várias vantagens sobre a hidrólise ácida, como pequenas quantidades de produtos de degradação do açúcar e o de não se utilizar nenhum produto químico, somente água. Geralmente, a auto hidrólise é utilizada como um

pré-tratamento para produzir principalmente oligossacarídeos, sem modificar substancialmente a estrutura da celulose e lignina.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O material para o estudo foi obtido na fazenda Nova Santana localizada no município de Lençóis Paulista, localizado no interior do estado de São Paulo, distante 320 km da capital, apresentando 550 de altitude, segundo (ALVARES et al; 2014). A classificação climática é o clima tropical de altitude (CWA), e solo predominante na região são os Latossolo segunda a Classificação Brasileira de Solos. (GARCIA, 2017). Utilizou-se 10 árvores de um clone do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e 10 árvores de um clone de *Eucalyptus grandis*. As árvores amostradas foram previamente mensuradas quanto a altura total e comercial. Posteriormente, amostradas representativas do DAP (diâmetro a 1,3m do solo) médio do talão. Foram analisadas na forma de disco com 3 cm de espessura no sentido longitudinal do fuste (base 25%, 50%, 75% e 100%), a metodologia adaptada de **Smalian** (totalizando 5 discos por árvore). Além de discos retirados nas diferentes alturas, extraiu-se também toretes de madeira entre os discos, os quais foram descascados e picados para a realização do auto hidrólise e cozimento Kraft.

A picagem dos toretes ocorreu por meio de picagem (PPK220/500, série 0457/02, com potência de 60 a 175 cv e capacidade de 34 mst/h) e classificados, para obtenção da amostra de cavacos. Os cavacos foram acondicionados em sacos plásticos para transporte e armazenados no laboratório de secagem de madeira da FCA-UNESP. Para avaliação diâmetro com casca e sem casca, a amostragem foi feita nos discos coletados de cada árvore. Depois da retirada, foram separadas para avaliação da densidade básica. O volume comercial de cada árvore, com e sem casca foi determinado, conforme Smalian (1937). Os discos de foram cortados em quatro cunhas com ângulo de 90°, duas foram utilizadas na determinação da densidade básica e a outra para a avaliação da composição química da madeira.

Para a determinação da densidade básica da cunha de madeira, o método utilizado foi o da balança hidrostática (GARCIA, 2017). Foi avaliada a densidade

REVISTA CIENTÍFICA ELETRÔNICA DE CIÊNCIAS APLICADAS DA FAIT, Ano VIII. v 15, n1, maio, 2020.

básica média de cada árvore, determinada mediante a densidade básica de cada cunha de madeira e respectivo diâmetro sem casca. Já para a densidade aparente dos cavacos foi efetuada usando um recipiente cilíndrico de capacidade 10 litros. As determinações foram efetuadas em triplicata e determinada de acordo com a metodologia descrita por (GARCIA, 2017)

A amostra composta de madeira de cada árvore foi realizada através do agrupamento de sub amostras obtidas manualmente de cunhas retiradas dos discos amostrados nas diferentes alturas. Estas sub-amostras foram reduzidas à serragem em macro moinho Wiley. Sendo classificada para obtenção da fração 40/60 mesh e análises em cada árvore: teor de extrativos totais (TAPPI T 12 wd-82), teor de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico (TAPPI T 249 cm-85) e holocelulose (deslignificação com clorito de sódio).

Para a avaliação do auto hidrólise do cavaco, as amostras compostas de cavacos provenientes da picagem dos toretes das dez árvores. Estes tratamentos foram efetuados em digestor rotativo (marca Regmed), com 20 litros de capacidade, utilizando o equivalente a 1000g de madeira seca. A condição variável foi a temperatura de auto hidrólise (140°C). As condições fixas foram tempo até temperatura máxima de 90 minutos, tempo na temperatura máxima de 30 minutos e relação água/madeira (4L/kg de madeira seca), determinando assim, o rendimento e as análises da composição química (teor de extrativos totais, teor de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico e holocelulose).

As polpações Kraft dos cavacos (testemunha e auto hidrolisados) foram realizadas em cápsulas com capacidade para 50 g de madeira seca em digestor (marca Regmed). A condição variável na polpação Kraft foi a carga de álcali ativo como Na<sub>2</sub>O (12%,13%,14%). A quantidade total de polpações em cápsulas foi 48 em 2 materiais genéticos (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*), auto hidrólise (testemunha e 140°C), 3 cargas de álcali ativo (12%,13%,14%) e 2 repetições. As condições fixas foram sulfidez (25%), antraquinona base madeira seca (0,05%), temperatura máxima (170°C), tempo até temperatura máxima de 90 minutos, tempo na temperatura máxima de 30 minutos e

relação licor/madeira (4L/kg de madeira seca). Após a polpação Kraft, as cápsulas com os cavacos foram lavadas para retirada do licor negro. Os cavacos cozidos de cada cápsula foram desintegrados em desfibrador marca Regmed D-3000, e depois depurado em depurador Brecht Holl utilizando peneira com fendas de 0,2 mm de abertura, para completar a lavagem da polpa e para determinar o teor de rejeitos (rendimento bruto, base celulose e base madeira, rendimento depurado e consumo específico de madeira). Por fim, o número Kappa foi efetuado em amostras de polpas depuradas conforme norma TAPPI T 236 om-85.

Os resultados obtidos neste estudo foram analisados utilizando o programa STATISTIC7 realizando a análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de médias (teste F) no nível de 5% de significância, além das análises de regressão e correlação para aferir os resultados no programa SISVAR.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dendrométricos médios para as árvores de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophyllae* *Eucalyptus grandis* apresentou uma diferença estatística significativa entre os materiais, sendo que o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* apresentou uma média de altura total maior (27,95 metros) que o clone *E. grandis* (26,36 metros).

Para os resultados médios para densidade básica média das árvores e densidade aparente dos cavacos, observam-se que houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em ambas as densidades, sendo que o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* foi o que apresentou maior densidade básica média por árvore (0,510 g/cm<sup>3</sup>) e densidade aparente dos cavacos (0,184 g/cm<sup>3</sup>) g/cm<sup>3</sup> em relação ao clone *E. grandis*.

Os valores de rendimento após a auto hidrólise encontrados na literatura para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* são de 96,6% para 152 °C e 30 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 98,83% para 150 °C e 30 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008), 93,1% para 152 °C e 60 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE,



2011), 97,37% para 150 °C e 60 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008). Valores estes superiores aos encontrados neste trabalho.

Em relação ao teor de extrativos na testemunha que foi de 1,61% em *E. grandis* x *E. urophylla*, o incremento de temperatura fez com que tivesse aumento também no teor de extrativos passando para (10,51%) em 140°C, na mesma espécie citada anteriormente, mostrando assim maior degradação dos cavacos de madeira. Situação parecida ocorre também com a espécie *Eucalyptus grandis*, que quando recebe condição de temperatura amena, não sofre com grande aumento de extrativos e após o incremento de temperaturas, aumento a quantidade percentual do teor de extrativos totais.

Quando comparadas as espécies nas mesmas temperaturas de auto hidrólise, percebe-se que a espécie de *Eucalyptus grandis* mostrou-se menos atingida pela temperatura no que tange a variáveis extrativos totais; ou seja; seria mais interessante utilizar esta espécie na conformidade de diminuir a formação de “pitch”, termo este utilizado que dificulta a produção de papel e celulose em escala industrial. Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), afirma o valor de 9,06% de extrativos totais na pré-hidrólise a 170 °C e 30 min para *E. grandis* x *E. urophylla*, 1,4% para *E. saligna* 150 °C e 30 min, 3,6% para *E. saligna* a 150 °C e 60 min, 8,4% para *E. saligna* 170 °C e 30 min, 9,0% para *E. saligna* a 170 °C e 60 min (GARCIA, 2017).

Os valores divergentes nas pesquisas acima citadas podem ser explicados pelas seguintes situações: material genético, temperatura e tempo de auto hidrólise diferente, o que justifica a proposta da pesquisa em encontrar novos parâmetros para as espécies e condições envolvidas no processo.

Com relação ao teor de lignina insolúvel, pode-se observar que após a auto hidrólise o teor de lignina diminuiu em relação a testemunha de *E. grandis* x *E. urophylla* e do *E. grandis*. À 140 °C para os cavacos de *E. grandis* observou-se que os resultados do teor de lignina em relação a testemunha são menores.

Quanto ao teor de holocelulose, na temperatura de 140°C, houve decréscimo em relação no teor de holocelulose em comparação as testemunhas. Este fato



mostra que deve ser avaliado temperaturas mais amenas no processo de auto hidrólise, a fim de ajustar a ótima relação auto hidrólise-holocelulose.

A temperatura e o tempo de auto hidrólise são significantes nos resultados de rendimento. A redução no rendimento pode ser explicada pelo fato de que quanto mais energéticas forem as condições de auto hidrólise maior será a solubilização ocorrida com a madeira. Devido esse fato, é observado o baixo rendimento do processo kraft com auto hidrólise (30 a 40%) quando comparado ao processo kraft normal (45 a 50%) para produção de celulose para papel (GARCIA 2017).

As tabelas 1, 2 e 3 mostram a influencia da temperatura na auto hidrólise a 140°C comparado com a testemunha na polpação Kraft nos 3 diferentes teores de álcali ativo proposto na pesquisa (12%, 13% e 14%). Foram avaliados os seguintes parâmetros: rendimento bruto, teor de rejeitos base celulose, teor de rejeitos base madeira, rendimento depurado, consumo específico de madeira e número Kappa.

Tabela 1. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 12%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Variáveis	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Rendimento bruto, %	Testemunha	47,69 a	48,9 a
	140°C	47,41 a	59,2 a
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	61,00 a	58,00 a
	140°C	7,04 a	13,37 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	28,89 a	28,02 a
	140°C	3,35 a	7,86 b
Rendimento depurado, %	Testemunha	18,80 a	20,86 b
	140°C	44,06 a	51,33 b
Consumo específico de madeira, m <sup>3</sup> /t celulose	Testemunha	10,43 a	10,51 a
	140°C	4,45 a	4,27 a
Número Kappa	Testemunha	57,15 a	51,77 a
	140°C	22,80 a	30,61 b



Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 2. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 13%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Variáveis	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Rendimento bruto %	Testemunha	64,06 a	60,8 b
	140°C	49,34 a	59,1 b
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	53,30 a	56,99 a
	140°C	10,30 a	10,70 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	34,14 a	34,65 a
	140°C	5,07 a	6,07 a
Rendimento depurado %	Testemunha	29,93 a	26,14 b
	140°C	44,28 a	53,01 b
Consumo específico de madeira, m <sup>3</sup> /t celulose	Testemunha	6,55 a	8,39 a
	140°C	4,43 a	4,14 a
Número Kappa	Testemunha	56,89 a	58,17 b
	140°C	24,99 a	34,58 b

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 3. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 14%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Madeiras	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Rendimento bruto, %	Testemunha	48,04 a	48,00 a
	140°C	45,96 a	50,4 a
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	2,36 a	1,61 a
	140°C	0,25 a	0,60 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	1,16 a	3,01 a
	140°C	0,11 a	1,35 a
Rendimento depurado, %	Testemunha	46,88 a	45,01 a
	140°C	45,84 a	49,20 a
Consumo específico de madeira, m <sup>3</sup> /t celulose	Testemunha	4,18 a	4,87 a
	140°C	4,28 a	4,47 a
Número Kappa	Testemunha	18,51 a	18,14 a
	140°C	12,49 a	13,69 a

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

#### 4. CONCLUSÃO

Com o incremento da temperatura no processo de auto hidrólise o rendimento apresenta alteração para ambas as espécies. Reações com maiores índices de temperaturas afetam significativamente o rendimento do processo de auto hidrólise.



Dentre todas as condições de combinações, destaca-se a condição de 140°C a 13% de álcali ativo e 140°C a 12% para *Eucalyptus grandis* onde as amostras mostram valores parecidos com a testemunha.

A utilização da *Eucalyptus grandis* mostrou mais eficaz no processo de auto hidrólise quando comparado a espécie *E. grandis* x *E. urophylla*.

Conclui-se que, a auto hidrólise apresentou eficácia removendo a maior parte das hemiceluloses e apenas atacando ligeiramente a lignina e a celulose.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] ALVARES, C. A. et al., Köppen's climate classification map for Brazil. **Open access article**. Piracicaba, 22, 6, 711- 728, janeiro de 2014.
- [2] BRACELPA. **Relatório Estatístico** 2014. Associação Brasileira de Celulose e Papel.
- [3] EL HAGE, R. et al. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9321. 2010.
- [4] KESHWANI, D. R. Biomass Chemistry. In: CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**. London: Boca Raton, 2010. 505p.
- [5] GARCIA, F. M. **Rendimento de polpa Kraft após remoção parcial das hemiceluloses por auto-hidrólise em cavacos Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla e Eucalyptus grandis**. 2017. 73 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Botucatu, 2017.
- [6] LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 541-550, jul.-set. 2011.
- [7] RAFQUL, I. S. M. A.; SAKINAH, A. M. M. Design of process parameters for the production of xylose from wood sawdust. **Chemical engineering research and design**, dec. 2011.
- [8] SANTIAGO, L. F. F.; CARASCHI, J. C. Processo de pré-hidrólise para madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: **Simposio Internacional de iniciação científica da USP**, REVISTA CIENTÍFICA ELETRÔNICA DE CIÊNCIAS APLICADAS DA FAIT, Ano VIII. v 15, n1, maio, 2020.



16., Piracicaba, 2008. Resumos. Disponível em: <

[https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numero](https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4483&numeroEdicao=16)

[InscricaoTrabalho=4483&numeroEdicao=16](https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4483&numeroEdicao=16)>. Acesso em: 20 ago. 2016.

[9] SANTOS, R. et al. Produção de polpa kraft a partir de madeira pré-hidrolisada de eucalipto. In: **ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 45.; IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 7.**, São Paulo, 2012. Proceedings.... São Paulo: ABTCP, 2012.

[10] SANTOS, R.; CARASCHI, J. C. Influência da pré-hidrólise na madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP**, 17., São Carlos, 2009. Disponível em: Acesso em: 17 ago. 2016.

[11] SMALIAN, H. L. Beitrag zur Holzmesskunst Strausund: **Dank**, 1937. 124 p.