

DALTON LONGUE JÚNIOR

**BIORREFINARIA DA MADEIRA DE EUCALIPTO ASSOCIADA À INDÚSTRIA
DE CELULOSE E PAPEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L858b
2013
Longue Júnior, Dalton, 1981-
Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria
de celulose e papel / Dalton Longue Júnior. – Viçosa, MG, 2013.
118f. : il. (algumas color) ; 29cm.

Texto em português e inglês.

Inclui anexos.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis. 2. Eucalipto. 3. Hemicelulose.
4. Xilana. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência
Florestal. II. Título.

CDO adapt CDD 22. ed. 634.989

DALTON LONGUE JUNIOR

**BIORREFINARIA DA MADEIRA DE EUCALIPTO ASSOCIADA À INDÚSTRIA
DE CELULOSE E PAPEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 31 de julho de 2013.

Vanessa Lopes Silva Santos

Fernando Almeida Santos

José Lívio Gomide
(Coorientador)

Rubens Chaves de Oliveira
(Coorientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

À Deus

Aos meus pais Dalton e Maria

Aos meus irmãos Mirella e Geovani

Dedico com amor e carinho

AGRADECIMENTOS

À Deus por guiar meus caminhos e me dar saúde e força;

À toda minha família, em especial aos meus pais, pela educação e exemplos a mim concedidos durante toda minha vida;

Ao professor e amigo Jorge Luiz Colodette, sábio e dedicado orientador, que conduz trabalhos com críticas sempre valiosas e nunca mediu esforços para ensinar, mesmo quando os desafios eram grandes, agradeço a paciência e os ensinamentos;

Aos professores e amigos José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira pela vivência e pelos ensinamentos ao longo dos anos;

Aos amigos Vanessa Santos, Fernando Santos, Andréia Magaton e Cristiane Pedrazzi pela amizade e apoio;

Ao professor Hasan Jameel pela dedicada atenção prestada durante meu período de aperfeiçoamento e ensinamentos de vida;

À Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realização desse trabalho de pesquisa com qualidade;

Aos funcionários do programa de Pós Graduação em Ciência Florestal, em especial a Ritinha e Alexandre pelo excelente profissionalismo;

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel Adriana, Carlinho, Carol, Cláudio, Daniela, Danila, Diego, Dora, Fernanda, Fernando, Gabriel, Janaína, Marcela, Maurício, Mauro, Sandra e Valéria, bem como todos os demais que tornam nosso dia-a-dia sempre mais agradável;

Aos amigos da North Carolina State University, Abraham, Ali, Angelica, Barbara, Carlos1, Carlos2, Carlos3, Daniel, Dr. Hou-Min, Dr. Venditti, Dr. Rojas, Erick, Ericka, Flower, Ingrid, Jimmy, João, Joonas, Linda, Milad, Min, Nino, Qiang, Thomas, Tiina, Velli, Zouyaung e, em especial aos amigos Ricardo e Emília meu muito obrigado!!!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES) pela concessão das bolsas de estudo no país e no exterior respectivamente.

À todos que estiveram próximo a mim, por curtos ou longos momentos e contribuíram de alguma forma com a realização desse trabalho.

BIOGRAFIA

Dalton Longue Júnior, filho de Dalton Longue e Maria do Carmo Abreu Longue, nasceu em 26 de junho de 1981, em Carmo - RJ.

Cursou o ensino fundamental na Escola Estadual Luiza de Araújo Braz em Córrego da Prata/Carmo (1989-1996) e o ensino médio no Centro Educacional Cêfel em Nova Friburgo (1997-1999). Ingressou no ano 2000 no curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa onde se graduou Engenheiro Florestal em 2004.

Em 2007 obteve o título de Mestre em Ciência Florestal (Tecnologia de Celulose e Papel) pela UFV ao desenvolveu trabalhos sobre a remoção de hemiceluloses da madeira e seus impactos no cozimento e branqueamento da celulose.

Após uma passagem pela indústria de celulose brasileira (2006- 2008), retornou ao programa de Doutorado em Ciência Florestal (2009) onde realizou um programa de aperfeiçoamento na North Carolina State University (2012-2013), vindo a obter o título de Doutor em Ciência Florestal (Tecnologia de Celulose e Papel) em 2013, ao desenvolver trabalhos na área de biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCE – Extração alcalina a frio (Cold Caustic Extraction)
AE – álcali efetivo
kgAE/t – quilograma de álcali efetivo por tonelada
tas – tonelada absolutamente seca
kg/tas – quilograma por tonelada absolutamente seca
MPE – material precipitado em etanol
EPM – ethanol precipitated material
DD – distância entre discos de refino
VEA – volume específico aparente
°SR – grau Schopper-Riegler
P&W – printing and writing paper (papéis imprimir e escrever)
odt – oven dry tonne (tonelada absolutamente seca)
NaOH e Na₂S – hidróxido de sódio e sulfeto de sódio
LB – licor branco
SAPPI – South Africa Pulp and Paper Industry
S10 e S18 – solubilidade da celulose em solução NaOH a 10% e 18%
Paa – ácido peracético
FPU – Filter Paper Unit
EG – enzima endoglucanase
HPLC – cromatografia líquida de alta performance
FT-IR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPC – cromatografia de permeação em gel
DSC – calorimetria exploratória diferencial
TGA – análise termogravimétrica
HMF – hidroximetil furfural
DMF – dimetil-formamida
THF – tetra-hidrofurano
DTPA – Ácido dietileno triamino pentacético

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	5
A IMPORTÂNCIA E A VERSATILIDADE DO EUCALIPTO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O SETOR INDUSTRIAL BRASILEIRO.....	5
RESUMO	5
ABSTRACT	6
INTRODUÇÃO.....	7
Eucalipto com fonte de madeira	10
Eucalipto como fonte de energia	13
Eucalipto como fonte de celulose e papel.....	16
Eucalipto como fonte de bioproductos.....	19
CONCLUSÕES.....	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
CAPÍTULO 2	27
EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO DE REJEITOS GROSSOS NA PRODUÇÃO E NA QUALIDADE DE POLPA TGW DE EUCALIPTO	27
RESUMO	27
ABSTRACT	28
INTRODUÇÃO.....	29
MATERIAL E MÉTODOS	30
Testes preliminares.....	30
Tratamento químico com hidróxido de sódio e refino subsequente.....	31
Análise tecnológica das polpas associada à morfologia das fibras	31
Testes ópticos e físico-mecânicos das polpas	32
Análise estatística	32
RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
Análise tecnológica das polpas associada à morfologia das fibras	32
Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas.....	33
CONCLUSÕES.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
CAPÍTULO 3	41
APERFEIÇOAMENTO DO PROCESSO COLD CAUSTIC EXTRACTION (CCE) PARA PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO NUMA FÁBRICA INTEGRADA DE CELULOSE	41
RESUMO	41
ABSTRACT	43

INTRODUÇÃO.....	44
MATERIAL E MÉTODOS	46
Extração alcalina a frio – CCE	46
Índice de cristalinidade da polpa	48
Isolamento e caracterização das xilanas do licor residual (Licor CCE).....	49
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
Aperfeiçoamento da extração alcalina da polpa para remoção de xilanas.....	50
<i>Efeito da fonte/carga de álcali (licor NaOH e licor branco kraft)</i>	50
<i>Efeito do tempo de reação</i>	52
<i>Efeito da consistência da polpa</i>	53
Índice de cristalinidade das polpas com melhor desempenho no estágio CCE	54
Isolamento e caracterização das xilanas.....	56
CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
CAPÍTULO 4	60
PRODUÇÃO INTEGRADA DE POLPA CELULÓSICA DE EUCALIPTO UTILIZANDO TECNOLOGIA CCE: POLPA PAPEL COM ELEVADO TEOR DE XILANAS E POLPA PARA DISSOLUÇÃO BRANQUEADA	60
RESUMO	60
ABSTRACT	61
INTRODUÇÃO.....	62
MATERIAL E MÉTODOS	64
Extração alcalina a frio da polpa – CCE.....	65
Isolamento e reabsorção do material precipitado em etanol (MPE) e avaliação da qualidade de polpa P&W.....	65
Branqueamento das polpas para dissolução e polpa para papel.....	66
Teste de Fock	68
RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
Isolamento e redeposição do MPE e avaliação da qualidade de polpa P&W.....	70
Branqueamento das polpas para dissolução.....	73
CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
CAPÍTULO 5	80
EXTRACTION OF WOOD HEMICELULOSES THROUGH NaOH LEACHING	80
RESUMO	80
ABSTRACT	81

INTRODUCTION.....	82
MATERIAL AND METHODS.....	83
Alkaline leaching of the chips.....	84
Kraft cooking of non-leached (control) and NaOH leached chips.....	85
RESULTS AND DISCUSSION.....	85
Alkaline leaching of the chips – non-pressurized process.....	87
Alkaline leaching of the chips – pressurized process.....	89
Kraft cooking of alkali leached chips.....	90
CONCLUSIONS.....	91
REFERENCES.....	92
CAPÍTULO 6.....	93
ETHANOL PRECIPITATION OF HETERO-POLYSACCHARIDE MATERIAL FROM HARDWOOD BY ALKALINE EXTRACTION PRIOR TO THE KRAFT COOKING PROCESS.....	93
RESUMO.....	93
ABSTRACT.....	94
INTRODUCTION.....	95
MATERIAL AND METHODS.....	97
Material.....	97
Methods.....	97
Wood pretreatment.....	97
Lignin content and sugar analysis.....	98
Byproducts content in acid liquor.....	99
FTIR analysis.....	100
Thermal analysis.....	100
Acetylation of hemicellulose.....	100
Gel permeation chromatography (GPC).....	101
RESULTS AND DISCUSSION.....	102
Wood composition.....	102
Characterization of autohydrolysis liquor.....	103
Characterization of Ethanol Precipitated Material (EPM).....	103
Recovering sodium hydroxide and ethanol after EPM separation.....	104
Characterization of the EPM.....	106
CONCLUSIONS.....	109
REFERENCES.....	110
CONCLUSÕES GERAIS.....	113

RESUMO

LONGUE JÚNIOR, Dalton, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

A madeira de eucalipto tem sido uma fonte de biomassa largamente utilizada pela indústria de celulose e papel, de carvão vegetal, de produtos sólidos de madeira, etc. Com o surgimento do moderno conceito de biorrefinarias em que a madeira e outras biomassas são vistas como potenciais substitutos do petróleo, as pesquisas com a madeira de eucalipto passaram a focalizar em alternativas com potencial de gerar maior valor desta importante biomassa para o Brasil e para o mundo. Esse trabalho trata de algumas potenciais alternativas de uso da madeira de eucalipto que ainda carecem de maiores estudos científicos, com uma atenção muito especial ao melhor aproveitamento de suas hemiceluloses. Dessa forma, essa tese foi desenvolvida em 6 capítulos com o intuito de abordar o tema de biorrefinaria associada ao uso alternativo da madeira de eucalipto. No capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os usos correntes da madeira de eucalipto, especialmente no Brasil, focalizando nas suas principais vantagens e desvantagens. No capítulo 2 é abordada a utilização da madeira de *Eucalyptus grandis* na produção de pasta termomecânica de rebole (TGW) em substituição da madeira de *Pinus patula*. Nos capítulos 3 e 4 o assunto biorrefinaria das hemiceluloses do eucalipto é abordado com profundidade pelo estudo da integração de processos de produção de celulose e papel pelo próprio gerenciamento desses polímeros na unidade fabril. No capítulo 5 foram avaliadas metodologias de remoção das hemiceluloses da madeira do híbrido de *Eucalyptus urograndis*, previamente ao processo kraft de polpação, com vistas a tirar mais valor desses polímeros. No capítulo 6 (realizado na Universidade Estadual da Carolina do Norte durante DS sanduíche, foram investigadas metodologias de caracterização e utilização de hemiceluloses extraídas das madeiras de *Eucalyptus globulus* e sweetgum para produção de bioprodutos. Os resultados desse estudo conduziram às seguintes conclusões principais: as espécies florestais do gênero *Eucalyptus* são muito importantes para o setor florestal brasileiro, principalmente para o setor de Celulose e Papel que busca cada vez mais utilizar os componentes das madeiras de eucalipto na

sua totalidade dentro do conceito de biorrefinarias (capítulo 1); o tratamento do rejeito grosso TGW de *Eucalyptus grandis* com álcali (50 kg/tas), seguido de refino controlado (10 minutos) melhora significativamente as propriedades de resistência da polpa resultante, porém apresenta efeito negativo na alvura e no volume específico aparente da polpa (capítulo 2). A conversão de polpa kraft em polpa para dissolução é possível pelo tratamento da polpa kraft com álcali a frio utilizando licor branco no tratamento CCE, sendo a produção de uma polpa para dissolução com teor de xilanas menor que 5% conseguida com 550 kgAE/tas a 10% de consistência, 20 °C e 15 minutos e ainda, aproximadamente 4,2% das xilanas dissolvidas no licor CCE podem ser recuperadas (capítulo 3). No capítulo 4 foi possível integrar as linhas de fibra mostrando a viabilidade da produção integrada de polpa papel e polpa para dissolução, desde que alterações e investimentos sejam feitas nas linhas de produção. A produção de polpa para papel com maior teor de xilanas após o refino (3%) quando utilizado MPE extraído do estágio CCE numa polpa pré-O₂ foi possível, sendo essa polpa mais fácil de ser refinada. O branqueamento das polpas para dissolução somente atingiram a qualidade da polpa referência (grau viscoso) quando utilizado estágio final de branqueamento com ácido peracético. No capítulo 5 a extração com NaOH a quente das xilanas da madeira foi ineficiente, atingindo 42% de 4-O-metilglucuronoxilanas. Entretanto foi mostrada a importância da concentração de NaOH no aumento da remoção das xilanas e seu efeito no cozimento subsequente, principalmente na redução do rendimento. Finalmente no capítulo 6, o tratamento alcalino de cavacos de madeira com 50% de NaOH foi mais eficiente para madeiras de sweetgum que para madeiras de eucalipto, permitindo a recuperação de 4,3% de biomassa com predominante fração de hemiceluloses (grau de polimerização de 250 e características térmicas e químicas similares a das xilanas comerciais), bem como a recuperação do etanol utilizado para precipitação das xilanas.

ABSTRACT

LONGUE JÚNIOR, Dalton, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Eucalyptus wood biorefinery related to pulp and paper industry.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

Eucalypt woods have been a biomass source largely used for the pulp and paper industry, charcoal and wood solid products, etc. With the emergence of the modern concept of biorefineries where wood and other biomass have been seen as potential replacements for petroleum and its derivatives, research on eucalyptus wood began to focus on alternatives with potential to generate higher value products of this important biomass for Brazil and for all the world. This thesis deals with a number of potential alternatives that use eucalyptus wood that still require further scientific studies, with special attention to better efficiency of the use of hemicellulose. So, this thesis was developed in six chapters aiming to address the issue of biorefinery associated with alternative uses of eucalyptus wood. Chapter 1 presents a literature review on the current uses of eucalyptus wood, especially in Brazil, focusing on its main advantages and disadvantages. Chapter 2 addresses the use of *Eucalyptus grandis* wood in the production of thermomechanical thermo ground wood (TGW) replacing wood of *Pinus patula* tree. In Chapters 3 and 4 the biorefinery of eucalyptus hemicellulose is discussed in a in depth study of the integration process of pulp and paper by the management in these polymers plant. In chapter 5 were evaluated methodologies showing how to remove hemicellulose from the *Eucalyptus urograndis* hybrid previously the kraft pulping process, in order to add more value of these polymers. In chapter 6, which was held at the North Carolina State University during the DS sandwich program when methodologies for characterization and utilization of hemicellulose extracted for *Eucalyptus globulus* and sweetgum for bioproducts production was investigated. The results of this study led to the following main conclusions: forest species of the genus *Eucalyptus* are very important for the forestry sector, mainly for the Pulp and Paper industry seeking to increasingly use the components of eucalypt woods entirely within biorefinery concept (chapter 1); the treatment of *Eucalyptus grandis* TGW raw rejected with alkali (50 kg/odt), followed by controlled refining (10 minutes) significantly improves the strength properties of

the resulting pulp, but has a negative effect on brightness and the bulk of the pulp (chapter 2). The conversion of kraft pulp in dissolving pulp is possible treating the kraft pulp with cold alkali using white liquor during the CCE stage, also, showing to be possible the production of dissolving pulp with less than 5% of xylans achieved when 550 kgEA/t in 10% of consistency, at 20 °C and 15 minutes was used. In this case, approximately 4.2% of xylan dissolved in the CCE liquor could be recovered (Chapter 3). The possibility to integrate the fiber lines showing the feasibility of the integrated production of pulp paper grade and dissolving pulp, since changes and investments were made in production lines. The production of pulp paper grade with higher xylan content after refining (3%) when MPE extracted from the CCE stage was used in the oxygen stage and this pulp can be easily refined. The bleaching of dissolving pulp only assessed the reference pulp quality (viscose grade) when peracetic acid was used as the last bleaching stage (Chapter 4). The extraction of xylan with hot NaOH from wood was inefficient, reaching 42% of 4-O-methylglucuronoxylans. However, it was shown the importance of the increasing NaOH concentration in the efficiency of xylan removal and its effect on subsequent cooking, especially in the reduction of yield (Chapter 5). Finally, alkaline treatment of wood chips with 50% NaOH was more efficient when sweetgum chips were used rather than eucalyptus chips, allowing recovery of 4.3% of biomass with predominant hemicellulose fraction (degree of polymerization 250 and thermal and chemical characteristics similar to the commercial xylans) as well as recovery of ethanol used for precipitation of xylans (Chapter 6).

INTRODUÇÃO GERAL

A biomassa florestal, em especial o lenho das madeiras, é considerado um rico e abundante material renovável, composto em sua quase totalidade por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e lignina, muito utilizados por vários setores industriais brasileiros, dentre eles os setores de energia e de celulose e papel principalmente.

A utilização da biomassa vem ganhando destaque nos últimos anos devido à preocupação mundial em substituir gradativamente os produtos derivados dos combustíveis fósseis por produtos oriundos de fontes renováveis de matéria-prima, não somente pela escassez desses combustíveis no futuro, mas também pelos efeitos deletérios causados ao meio ambiente e sentidos pela população mundial.

Especificamente sobre o setor de celulose e papel, o uso da madeira de florestas plantadas de eucalipto e pinus como matéria-prima é uma prática sustentável e que tem permitido ao Brasil um crescimento estável e contínuo do setor florestal. O Brasil é atualmente o quarto maior produtor mundial de celulose, atrás apenas de Estados Unidos, China e Canadá, e o maior produtor de celulose branqueada de eucalipto. Condições climáticas favoráveis em todo território durante o ano inteiro, mão de obra qualificada e de baixo custo e tecnologia estabelecida são as principais vantagens que têm levado grupos internacionais a instalarem suas unidades fabris de celulose e papel em território nacional.

Entretanto algumas empresas localizadas mais ao sul do Brasil, devido ao clima mais frio e por possuírem tecnologia não tão recente, ainda utilizam a madeira de pinus ou misturas de madeiras de pinus/eucalipto como matéria-prima para produção de celulose especificamente para algumas aplicações, como polpa para papel jornal e para miolo de papel cartão, produtos esses tradicionalmente produzidos a partir das fibras de madeira de pinus por suas características anatômicas vantajosas. Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel, ao apresentar seus dados do setor em maio de 2013 divulgou que a produtividade média das madeiras de pinus no Brasil é de 38 m³/ha/ano, enquanto as florestas de eucalipto crescem em média 44 m³/ha/ano, podendo chegar a 60 m³/ha/ano em alguns estados do Nordeste

devido principalmente a trabalhos de melhoramento genético, condições edafoclimáticas e introdução de espécies/procedências adaptadas de eucaliptos.

Essa menor produtividade das madeiras de pinus tem despertado interesse de algumas unidades industriais em substituir essas madeiras por madeiras de eucalipto, visando não somente aumentar a produtividade das florestas, mas também a possibilidade de diversificação da produção e aumento da competitividade.

Outra particularidade recente do setor de celulose é relativa à produção de polpa para dissolução, que tem despertado interesse de algumas unidades fabris. A principal matéria-prima utilizada nesse setor é a fibra do algodão por apresentar naturalmente elevada pureza química (alto teor de alfa-celulose) quando comparada a outras fontes como madeira por exemplo. Entretanto, o mercado mundial de algodão é muito instável, sendo o preço do algodão uma variável extremamente oscilante ao longo dos últimos anos de acordo com a oferta e demanda anual, deixando os grandes produtores mundiais de tecidos temerosos quanto ao futuro de sua matéria-prima.

De modo a reduzir a dependência do algodão, a madeira de eucalipto também surge como matéria-prima adequada para produção de polpa para dissolução desde que estágios de purificação sejam realizados adequadamente, podendo ser citados a pré-hidrólise kraft, largamente utilizada e eficiente na remoção das hemiceluloses dos cavacos, e o estágio CCE (*Cold Caustic Extraction*), tecnologia que tem sido utilizada para remoção das hemiceluloses da polpa celulósica não branqueada mantendo suas cadeias polissacarídicas menos degradadas. As hemiceluloses na forma polimérica podem ser recuperadas e reutilizadas como aditivos na própria indústria de celulose e papel, bem como para produção de produtos derivados das xilanas de alto valor agregado.

As hemiceluloses recuperadas após extração alcalina podem ser hidrolisadas para produção de combustíveis (etanol celulósico), podem ser processadas para produção de géis e filmes ou ainda, podem ser aplicadas como aditivo na linha de fibras de polpa para papel/máquina de papel, com intuito de aumentar as propriedades de resistência da polpa, o rendimento do processo bem como reduzir o consumo de energia durante a etapa de refino.

Assim, uma indústria de celulose e papel, sob o ponto de vista atual, pode ser entendida como produtora de multiprodutos: geradora de energia

elétrica (totalmente autossuficiente quando produz somente celulose), vapor e produtos químicos (fracionamento do licor negro), bem como polpa e/ou papel como produto final. Entretanto é possível através da aplicação do conceito de biorrefinaria florestal a diversificação ainda maior da produção devido à recuperação de produtos subutilizados da madeira (hemiceluloses e lignina), fração sólida que ao ser separada dos licores podem ser reutilizadas dentro da própria indústria ou ainda, serem comercializadas como produtos de maior valor agregado.

Os objetivos desse trabalho foram: mostrar a importância da madeira de eucalipto para o setor florestal brasileiro com foco no setor de Celulose e Papel, bem como a possibilidade de utilização de todos os componentes químicos da madeira dentro do conceito da biorrefinaria florestal (capítulo 1); apresentar algumas alternativas adotadas pelas indústrias de pasta de alto rendimento (TGW) para substituir a madeira de pinus por madeira de eucalipto através de alterações de processo utilizando diferentes dosagens de hidróxido de sódio e diferentes tempos de refino e os efeitos nas propriedades da pasta final como grau Schopper-Riegler, alvura, índices de tração, rasgo e estouro; scott-bond, volume específico aparente e resistência à delaminação, entre outras (capítulo 2); encontrar as melhores condições para produção de polpa para dissolução branqueada utilizando tecnologia CCE após testar diferentes fontes alcalinas (licor branco kraft e licor NaOH), diferentes dosagens desses licores sob tempos variados de reação e em diferentes consistências, bem como investigar o reaproveitamento dessas hemiceluloses extraídas para produção de papel avaliando suas propriedades de resistência e refinabilidade (capítulo 3); apresentar um estudo do branqueamento das polpas para dissolução utilizando diferentes estágios e as características finais apresentadas por essas polpas como alvura, viscosidade, teor de alfa-celulose, solubilidade em NaOH 10 e 18%, com foco na reatividade da polpa (Teste de Folk). Também foi objetivo desse trabalho apresentar uma possibilidade de remover as hemiceluloses diretamente de cavacos de madeira utilizando estágios alcalinos a quente aplicando várias concentrações de NaOH, diferentes tempos de reação e pressão, e os efeitos desses tratamentos na performance do cozimento kraft (capítulo 5); e apresentar informações sobre as características das hemiceluloses extraídas diretamente de cavacos de madeira para futuras aplicações como bioprodutos: composição química do

material recuperado, propriedades térmicas (TGA e DSC), caracterização dos principais grupos funcionais presentes no material (FT-IR), e distribuição do peso molecular e grau de polimerização do material (GPC).

CAPÍTULO 1

A IMPORTÂNCIA E A VERSATILIDADE DO EUCALIPTO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O SETOR INDUSTRIAL BRASILEIRO

RESUMO

A madeira sempre foi um material largamente utilizado pelo homem desde a antiguidade, sendo no princípio utilizada diretamente na produção de ferramentas e construção de abrigos, bem como fonte de energia (lenha) a partir da descoberta do fogo. Recentemente, a utilização da madeira vem ganhando cada vez mais importância no cenário mundial por substituir produtos oriundos de fontes de recursos naturais não renováveis tais como combustíveis e plásticos derivados do petróleo principalmente. Materiais oriundos de fontes renováveis como as florestas plantadas são relevantes por minimizar a pressão sobre as florestas nativas e contribuir para a manutenção da qualidade de vida do planeta. Nesse contexto surgem as florestas plantadas de eucalipto responsáveis por considerável fração do mercado nacional de produtos florestais, incluindo madeira serrada, carvão vegetal e papel e celulose. Mais recentemente, a busca pela mais eficiente utilização dos componentes da madeira de eucalipto tem despertado atenção, especialmente em relação a biocombustíveis e bioprodutos em geral. O isolamento e conversão da lignina e hemiceluloses da madeira em produtos de alto valor agregado como produtos químicos e materiais têm sido largamente estudados em associação com madeiras de eucalipto. O principal objetivo desse estudo foi uma revisão da importância e a versatilidade do uso da madeira de eucalipto como matéria prima para indústria de base florestal.

Termos de indexação: eucalipto; usos da madeira; componentes da madeira, biorrefinarias.

IMPORTANCE AND VERSATILITY OF EUCALYPT USING AS RAW MATERIAL TO INDUSTRIAL BRAZILIAN MARKET

ABSTRACT

Wood has always been a material widely used by human beings since ancient times, and in the beginning it was directly used for production of manual tools and building shelters, as well as energy source (firewood) after fire had been discovered. In recent times, wood utilization has gained worldwide attention as a potential replacement for non-renewable natural resources such as fossil fuels and plastics, derived mostly from petroleum. Materials derived from renewable sources such as planted forests are relevant since they minimize the pressure on native forests, thus helping to keep the planet's life quality. In this situation arises the eucalypt planted forests which are already responsible for significant amount of the market of national forest products, including lumber, charcoal, and pulp and paper. More recently, the search for more efficient use of eucalypt wood components has been at the focus, especially regarding biofuels and bio-products in general. The isolation and conversion of wood lignin and hemicelluloses into products of high added value such as chemicals and materias have been largely studied in connection with the eucalypt wood. The main objective of this study was reviewing the importance and versatility of the eucalypt wood as a raw material for the forest-based industries.

Index terms: eucalypt; wood reuse; wood components, biorefinery.

INTRODUÇÃO

Nativo da Austrália, o gênero *Eucalyptus* pertence à família Myrtaceae e conta com cerca de 600 espécies já catalogadas, além de muitos cultivares e alguns híbridos (Andrade, 1961; Lima, 1993; Boland et al., 1994). O primeiro cientista brasileiro a estudar e cultivar o eucalipto foi Edmundo Navarro de Andrade em 1904, que ao trabalhar para o setor ferroviário objetivava utilizar as árvores plantadas para alimentar as caldeiras das locomotivas bem como para a produção de moirões e postes. Navarro de Andrade introduziu quase todas as espécies de eucalipto existentes no Horto de Rio Claro em São Paulo, constituindo desta forma um dos mais completos bancos de germoplasma do país (Ferreira & Santos, 1997).

Apesar de um começo tímido e com poucas e simples aplicações, o eucalipto passou a se mostrar como uma espécie de grande potencial produtivo devido ao incentivo à pesquisa e à necessidade de abastecimento e desenvolvimento de alguns setores de base florestal brasileiros durante as décadas de 70 e 80 (Valverde et al., 2012). Como mostrado na Tabela 1, a madeira de eucalipto é principalmente utilizada pelos setores de celulose e papel, energia (lenha industrial e carvão vegetal) e madeira de modo geral. Empresas atuantes no setor celulose e papel e/ou madeira utilizam o eucalipto para o suprimento de matéria-prima direta, enquanto que empresas de outras áreas, como energia, plantam o eucalipto principalmente para obtenção indireta de sua matéria-prima, o carvão vegetal.

Tabela 1: Consumo brasileiro de madeira em tora para uso industrial por segmento (Fonte: ABRAF 2012)

Segmento	Eucalipto		Total por segmento	
	m ³	% ⁽³⁾	m ³	% ⁽⁴⁾
Celulose e Papel	53.239.020	86,8	61.346.966	36,1
Energia ⁽¹⁾	52.696.088	85,5	61.661.877	36,2
Madeira ⁽²⁾	10.918.851	23,7	46.088.098	27,1
Outros	774.144	73,0	1.059.845	0,6
Total	117.628.103	69,1	170.156.786	

⁽¹⁾ inclui carvão vegetal e lenha industrial.

⁽²⁾ inclui painéis industrializados e madeira tratada.

⁽³⁾ participação da madeira de eucalipto no consumo total de madeira de florestas plantada por segmento.

⁽⁴⁾ participação de cada segmento no consumo total de madeira de florestas plantadas.

Dentre as espécies florestais cultivadas no Brasil para uso industrial ou residencial, o eucalipto se destaca perante o pinus e a teca enquanto a região Sudeste se mostra como a principal produtora devido a maior utilização pelos setores de celulose e papel e energia com 59,3% (Figura 1). O sudeste brasileiro é um grande produtor de carvão vegetal (Minas Gerais) e celulose e papel (Espírito Santo, Minas Gerais e São Paulo).

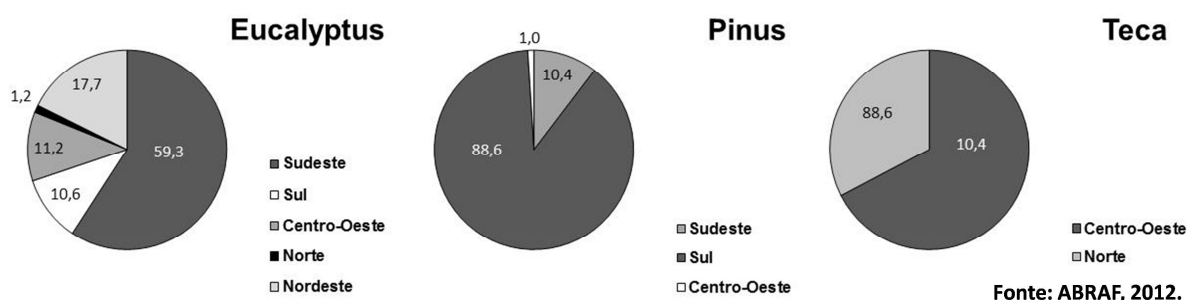


Figura 1: Área de florestas plantadas por região com as principais espécies cultivadas no Brasil (Fonte: ABRAF, 2012).

A madeira proveniente dos povoamentos de eucalipto era, até alguns anos, exclusivamente voltada para produção de matéria-prima ou abastecimento para as empresas dos grandes setores industriais brasileiros como celulose e papel, energia (siderurgia a carvão vegetal), moirões e postes. Porém, com o crescente desenvolvimento de novos produtos e o aumento da demanda de mercado por produtos madeiráveis, as empresas do setor florestal buscaram ampliar as possibilidades de utilização da madeira e diversificar sua produção com bioprodutos derivados dos componentes da madeira, como combustíveis e géis, por exemplo (Assis, 2000; Soares et al., 2003).

Em 2011, com relação aos plantios de eucalipto, o segmento de celulose e papel concentrou 71,2% da área plantada, seguido pelos segmentos de siderurgia a carvão vegetal com 18,4%, painéis de madeira industrializada 6,8% e produtores independentes com 3,6% (ABRAF, 2012). Todos esses grandes setores, mas em especial o setor de celulose e papel, contribuíram para que o Brasil se tornasse um grande produtor dessa espécie florestal, mostrando ao mundo inclusive a possibilidade de produzir papel de excelente qualidade a partir de madeira de fibra curta e lançando o eucalipto como uma adequada matéria-prima, contrariando aqueles que acreditavam na produção de papel apenas a partir das fibras longas das coníferas (Martin, 2012).

Dentre os fatores que conferem aos eucaliptos brasileiros destaque entre as matérias-primas podem ser citados a alta produtividade atribuída ao clima tropical ou subtropical na maioria do território o que permite um crescimento ininterrupto e, conseqüentemente, um rápido acúmulo de biomassa. Também às condições de solo são favoráveis, além dos diversos programas de melhoramento genéticos existentes que contribuem significativamente para o fornecimento de material superior para os plantios, respeitando e adaptando as espécies às diferenças edafo-climáticas existentes nas diferentes regiões onde ele é cultivado no país (BRACELPA, 2011; Valverde et al., 2012).

Como reflexo dessa alta produtividade, a idade de rotação dos plantios de eucalipto no Brasil varia entre 5 e 7 anos com produtividade de aproximadamente 44 m³/ha/ano, enquanto que em países de clima temperado como Portugal e Espanha varia entre 12 e 15 anos com produtividade média de 11 m³/ha/ano (BRACELPA, 2011).

O Brasil possui atualmente cerca de 6,9 milhões de hectares em área com florestas plantadas, sendo 69,6% ocupada com eucalipto e 23,4% com pinus, sendo essas duas espécies as principais responsáveis pelos plantios comerciais brasileiros. Ainda existem plantios de teca (1%) e de outras espécies de menor expressão (6%) como acácia, araucária, pópulus, seringueira, paricá, entre outras (Valverde et al., 2012; ABRAF, 2012). Dentre as espécies de eucalipto mais cultivadas podem-se destacar os *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus pellita*, bem como diversos outros híbridos (Garcia & Pimentel-Gomes, 1992). Estima-se que a área de plantio mundial em eucalipto seja hoje em torno de 10 a 15 milhões de hectares, estando mais de 40% destas áreas localizadas no Brasil (Eldridge et al., 1993).

Apesar da grande vocação florestal o Brasil ainda não explora todo seu grande potencial produtivo tanto para o cultivo quanto para a produção de produtos derivados de madeira. Como mostrado na Tabela 2, apesar de ser considerado um país de dimensões continentais, o Brasil possui percentualmente menos áreas com florestas plantadas que outros pequenos países como a Finlândia e o Japão e apresenta uma área total com florestas

plantadas muito menor que seus tradicionais países competidores como EUA e China.

Nesse contexto de valorização da madeira de eucalipto o objetivo desse estudo foi mostrar a importância e a versatilidade em sua utilização como matéria-prima para vários setores da indústria de base florestal.

Tabela 2: Comparativo entre áreas de florestas plantadas no mundo

Países	Área Total do País(1000 ha)	Área com Florestas Plantadas (1000 ha) ⁽¹⁾	%
Japão	36,450	10,326	28,3
Finlândia	30,409	5,904	19,4
Alemanha	34,887	5,283	15,1
Suécia	41,033	3,613	8,8
China	942,530	77,157	8,2
Índia	297,319	10,211	3,4
Chile	74,880	2,384	3,2
Estados Unidos	916,193	25,363	2,8
Indonésia	181,157	3,549	2,0
Brasil ⁽²⁾	851,196	6,973	0,8
Celulose e Papel ⁽³⁾		2,196	0,3

Fonte: ⁽¹⁾FAO, 2011. ⁽²⁾ABRAF, 2012. ⁽³⁾BRACELPA, 2012.

Eucalipto com fonte de madeira

A madeira na forma de tora ou serrada pode ser considerada um dos primeiros materiais usados pelo homem através dos tempos na construção de sua habitação e como seus primeiros equipamentos de transporte (Ponce, 1995) sendo sua utilização perpetuada até os tempos modernos devido a uma ampla diversificação da produção.

A madeira de eucalipto pode ser utilizada na forma de tora o que exige um menor grau de processamento e consiste num segmento do fuste da árvore podendo ser empregada de forma temporária em escoramento de lajes e construção de andaimes do setor civil, bem como de forma definitiva na construção de postes de distribuição de energia elétrica. A madeira serrada é produzida em unidades industriais (serrarias) onde as toras são processadas mecanicamente, transformando a peça originalmente cilíndrica em peças quadrangulares ou retangulares, de menor dimensão (Ferreira, 2003).

Estima-se que a produção madeireira potencial de eucalipto, pinus e teca (oriundas de florestas plantadas) seja da ordem 255,4 milhões de m³/ano, ao considerar a atual área de plantios florestais e o incremento médio anual

(IMA) para cada região brasileira. Do total estimado, 69,6% correspondem à madeira de eucalipto e 23,4% de pinus, enquanto a produção de madeira de teca representa apenas 1% (ABRAF, 2012).

A madeira serrada, obtida pelo desdobramento direto de toras em serras, com espessura superior a cinco milímetros, e os painéis à base de madeira, são os principais produtos sólidos de madeira da indústria brasileira. As diversas operações pelas quais a tora passa são determinadas pelos produtos que serão fabricados. As serrarias produzem maior diversidade de produtos, como pranchas, pranchões, blocos, tábuas, caibros, vigas, vigotas, sarrafos, pontaletes e ripas bem como peças com dimensões variáveis e em diferentes graus de acabamento para uso externo e interno (Murara Junior et al., 2005; Ferreira, 2003).

A produção anual mundial de madeira serrada tem se mantido nos últimos anos em torno de 500 milhões de metros cúbicos dos quais 75% são oriundas de coníferas e 25% não coníferas (Ponce, 1995). A produção de madeira serrada brasileira, de acordo com a FAO (2011), é de mais de 20 milhões de metros cúbicos, dos quais 46% coníferas e 54% não coníferas.

O Brasil produz cerca de 120 milhões de metros cúbicos de madeira em toras (MTT – madeira em toras total), sendo que 37% dessa produção advêm de madeira de coníferas (MTC – madeira em toras conífera) e 63% de madeiras não coníferas (MTNC – madeira em toras não-conífera), onde estão agrupados os eucaliptos (FAO, 2011). Como mostrado na Figura 2, a produção nacional de madeira em toras tem aumentado nos últimos anos devido ao desenvolvimento do país, podendo ser observado principalmente o aumento da produção de madeiras não coníferas devido a diversificação e ao uso múltiplo conferido pelos eucaliptos (Soares et al., 2003), com destaque para o setor de celulose e papel que utiliza principalmente as toras de menor diâmetro.

A produção de madeira serrada brasileira, de acordo com a FAO (2011), é de mais de 20 milhões de metros cúbicos (MST – madeira serrada total), dos quais 46% coníferas (MSC – madeira serrada conífera) e 54% não coníferas (MSNC – madeira serrada não conífera). A madeira não conífera origina-se quase que totalmente da floresta amazônica, enquanto que as coníferas são produzidas principalmente no sul do país nas florestas plantadas de pinus e nas florestas nativas de pinheiro do Paraná.

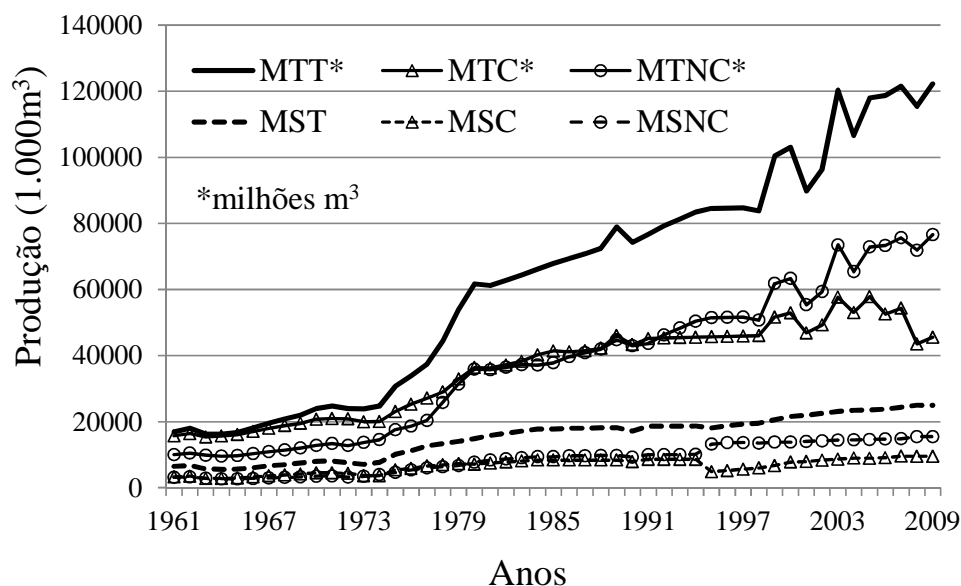


Figura 2: Evolução da produção nacional de madeira em tora e serrada (Fonte: FAO, 2011).

Ainda pela Figura 2 pode ser verificado que o setor de serraria é responsável pela produção de quase 25 milhões de metros cúbicos de madeira serrada, utilizando um total de 20% da produção brasileira de madeira em tora (FAO, 2011). Nesse ramo da indústria nacional não é tão notório o crescimento da utilização da madeira de eucalipto, apesar de existirem uma série de produtos classificados como painéis de madeira que concorrem com a madeira serrada e utilizam, muitas vezes, os resíduos das madeiras de eucalipto para sua produção. São exemplos de painéis de madeira os compensados, as chapas de fibra como chapa dura e chapa de densidade média (MDF), chapa de partículas (aglomerados) e chapa de partículas orientadas (OSB).

A indústria nacional de madeira serrada apresenta características adequadas às condições econômicas e sociais do Brasil como investimentos relativamente baixos em tecnologia e mão de obra com pouca qualificação. Isso leva a um baixo rendimento/eficiência de conversão das toras de madeira em madeira serrada. Mesmo assim o setor abastece adequadamente a indústria moveleira nacional e ainda apresenta um grande potencial exportador desde que um mínimo de investimento seja aplicado em equipamentos. Seguindo a tendência mundial de produzir produtos de madeira a partir de florestas plantadas, o Brasil cultiva o eucalipto por tempos mais longos para produção de toras de madeira de maior diâmetro.

Finalmente, sobre a produção de madeira em toras pode-se dizer que no Brasil existem aproximadamente 300 unidades industriais de preservação de

madeira, distribuídas predominantemente nas regiões Sudeste e Sul, onde se concentram as maiores áreas reflorestadas do país. Tais indústrias possuem uma capacidade instalada para produção de 2,0 milhões de metros cúbicos, embora a produção do setor corresponda a 1,5 milhões de metros cúbicos. Dessa forma, cerca de 33% da capacidade instalada está ociosa. O mercado consumidor nacional de madeira tratada pode ser dividido em segmento rural, elétrico, ferroviário e construção civil. O consumo desses segmentos representa um faturamento de R\$ 750 milhões/ano, sendo os principais produtos do segmento mourões, cruzetas e postes roliços, onde a madeira de eucalipto é utilizada em grande volume (ABRAF, 2012).

Apesar de atualmente a madeira estar sendo substituída em muitos usos por outros materiais como aço, alumínio e suas ligas, e plásticos ela continua sendo um material intensa e extensivamente usado principalmente pelos países mais desenvolvidos tecnológica e economicamente, seja por suas características tecnológicas, seja por suas características ornamentais (Gesualdo, 2003; Maia et al., 2011; Madeirambiente, 2013). Vale a pena lembrar ainda a grande importância da madeira na reciclagem de carbono da atmosfera o que torna esse material também de extrema importância ecológica.

Eucalipto como fonte de energia

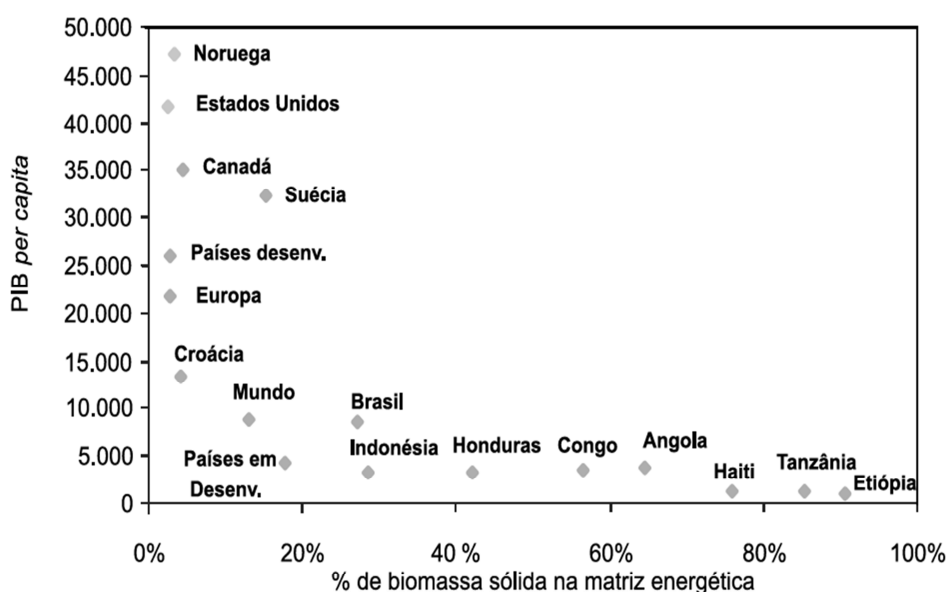
Sob o ponto de vista energético, a madeira pode ser chamada de lenha e sempre foi ao homem uma fonte de energia barata e de fácil acesso, sendo utilizada desde o início da humanidade para aquecimento e cocção de alimentos (Lima, 1993; Lima, 2000). Ao longo dos tempos, ela passou a ser utilizada também como combustível sólido, líquido e gasoso, em processos para a geração de energia térmica, mecânica e elétrica (Brito, 2007).

A crescente demanda mundial por combustíveis e o elevado consumo de combustíveis fósseis tem despertado uma preocupação global por se tratar de uma fonte de energia não renovável e altamente agressiva ao meio ambiente. Os aumentos constantes do preço do petróleo, a incerteza política dos principais países exportadores e o acréscimo de emissões dos gases causadores do efeito estufa tem colocado a biomassa, incluindo a madeira, no foco das atenções como uma importante fonte de energia (Brito, 2007). Nesse contexto a madeira de eucalipto surge como uma fonte altamente atrativa sob o

ponto de vista social, ecológico e econômico, pois pode ser cultivada em várias regiões do mundo e é uma fonte renovável de matéria-prima.

A madeira, na sua forma direta como lenha ou como seu derivado, o carvão vegetal, é considerada um combustível vital para o preparo de alimentos principalmente em países em desenvolvimento ao sustentar processos de secagem, cozimento, fermentação e produção de eletricidade (FAO, 2003). Apesar do menor consumo pelos países desenvolvidos, a madeira também possui seu papel como fonte de energia ambientalmente mais saudável, o que a potencializa como alternativa aos combustíveis fósseis, conduzindo o seu uso à diminuição das emissões dos gases do efeito estufa (Brito, 1994).

Pelo exposto, o uso da madeira como fonte energética se correlaciona forte e negativamente com o grau de desenvolvimento dos países, como pode ser verificado na Figura 3 (World Resources Institute, 2013).



Fonte: World Resources Institute, 2013.

Figura 3: Porcentagem de biomassa sólida na matriz energética e PIB per capita medido em dólares (Fonte: WRI, 2013).

Embora o consumo de lenha para geração de energia doméstica seja tradicionalmente um indicador do nível de subdesenvolvimento econômico da região, no caso brasileiro este aumento é decorrente, principalmente do crescimento industrial (siderurgia a carvão vegetal, agroindústria, indústria cerâmica e de alimentos), tendo sido já criado o termo “florestas energéticas” para o cultivo do eucalipto e pinus destinado a fornecer madeira para a geração

de energia, principalmente para processos industriais. Nesse contexto, as florestas plantadas para fins energéticos apresentam um cenário bastante promissor e por ser uma fonte renovável, a lenha originária de floresta energética possui a capacidade de contribuir para o crescimento sustentável dos setores industriais consumidores de biomassa florestal (ABRAF, 2012).

Dentre os produtos sólidos de madeira utilizados como fonte de energia pode-se citar os briquetes, as estilhas de madeira, os toros (toretos quarteados de madeira), os péletes e o carvão vegetal (Portal das Energias Renováveis, 2011). Recentemente, os péletes e os briquetes têm ganhado mais atenção, pois permitem o reaproveitamento de resíduos de madeira em sua composição. Entretanto o carvão vegetal é um dos produtos energéticos mais produzidos e utilizados pelas indústrias produtoras de aço no Brasil e especialmente em Minas Gérias (Rezende & Santos, 2012).

O Brasil é um grande produtor e consumidor de carvão vegetal com uma produção de 6,8 milhões de toneladas, sendo a madeira de origem proveniente das florestas nativas e plantadas, e com um grande potencial para a substituição da madeira nativa por madeira de eucalipto (Figura 4). Este insumo energético é em grande parte utilizado pelo setor siderúrgico brasileiro (ABRACAVE, 1995; Rezende & Santos, 2012).

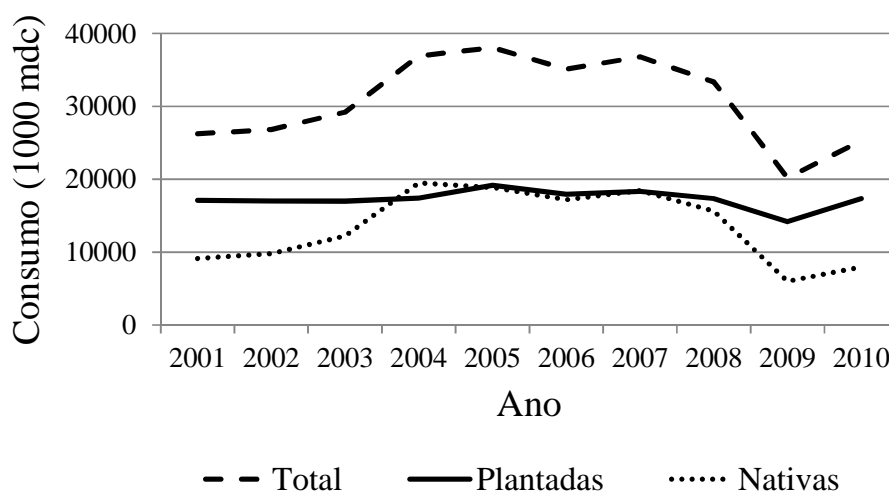


Figura 4: Consumo brasileiro de carvão vegetal segundo a origem natural vegetal (Fonte: FAO, 2011).

Apesar de um excelente combustível e de larga aplicação, o carvão vegetal possui algumas características e propriedades desfavoráveis tais como

a baixa densidade, friabilidade e a desuniformidade granulométrica que restringem sua utilização (Antunes, 1982; Fontes et al, 1989).

Dessa forma o desenvolvimento do mercado de péletes de resíduos de madeira está permitindo aumentar as trocas internacionais dessa biomassa, especialmente em direção à Europa, o que deve ampliar sua importância na matriz energética dos países desenvolvidos. Porém, mesmo hoje, a biomassa de madeira tem um papel de destaque na oferta global de energia. Segundo a International Energy Agency (IEA), a biomassa de madeira responde por cerca de 8,7% da matriz energética mundial (Vidal & Hora, 2011).

Os péletes de madeira de eucalipto são considerados um combustível sólido de resíduos de madeira prensada. A peletização diminui o teor de umidade da madeira e aumenta sua densidade, ampliando as possibilidades de comércio internacional, em face das diminuições do custo relativo do frete, de forma que o pélete de madeira é hoje a biomassa sólida para fins energéticos mais negociada no mundo. Sua alta densidade também permite um armazenamento compacto e um transporte mais econômico a longas distâncias, além de ser um combustível limpo e eficiente, permitindo uma combustão sem muita produção de fumaça e liberando menos dióxido de carbono do que qualquer outro combustível fóssil, e ainda com menor liberação de monóxido de carbono que outros combustíveis (Vidal & Hora, 2011).

O Brasil dispõe de vinte plantas industriais de péletes em funcionamento, além de novos projetos anunciados, a maioria localizada na região Sul. Entre os fatores que levam à consolidação do mercado de péletes no cenário nacional, destacam-se a redução da dependência dos combustíveis fósseis, a disponibilidade de resíduos gerados pelo setor madeireiro e a crescente demanda estimulada por mecanismos de incentivo governamentais. A produção, o consumo, a exportação e a importação brasileira de péletes ainda são ínfimas, mas a tendência é que, a longo e médio prazos, a demanda cresça estimulando a produção, o consumo interno e as exportações (ABRAF, 2012).

Eucalipto como fonte de celulose e papel

A celulose e o papel de eucalipto constituem um dos principais produtos de exportação do Brasil, ocupando uma posição de destaque na balança comercial do país. Em 2008 esse setor foi responsável por 16,7% do saldo da

balança comercial brasileira, contribuindo com US\$ 1,9 bilhões do total do superávit (US\$ 11,3 bilhões) (Valverde et al., 2012). Em 2010 foram exportados US\$ 6,8 bilhões por esse setor que utiliza 100% de madeira de florestas plantadas, sendo mais de 85% de eucalipto (BRACELPA, 2012) e, ainda, em 2011 o Brasil foi responsável por 21% do mercado internacional de celulose (ABRAF, 2012). Devido a esta importante atividade agro-industrial e ao apoio de instituições governamentais de pesquisa e universidades, o Brasil ocupa uma posição de liderança mundial em silvicultura e melhoramento de eucalipto (Figura 5).

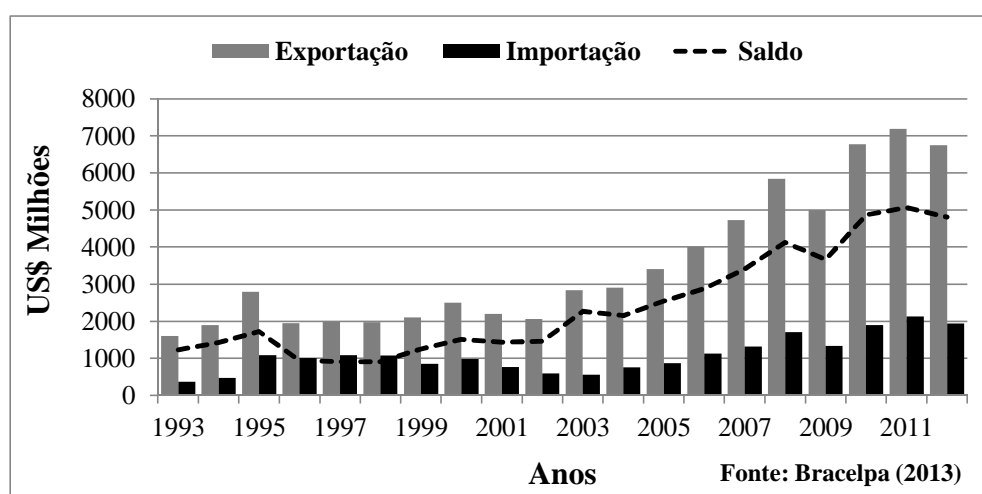


Figura 5: Evolução da balança comercial do setor de celulose e papel 1993-2012 (Fonte BRACELPA 2013).

De acordo com Oliveira et al (2000), o eucalipto produzido no Brasil se destina basicamente à produção de celulose e papel e ao carvão vegetal que abastece as siderúrgicas. As indústrias brasileiras que usam o eucalipto como matéria-prima para a produção de papel, celulose e demais derivados representam 4% do PIB, 8% das exportações e geram aproximadamente 150 mil empregos (Chaul & Tibiriça, 2006).

Hoje, o Brasil tem a maior área plantada de eucalipto do mundo com 4.9 milhões de hectares e é o maior produtor mundial da celulose branqueada de eucalipto (cerca de 11,3 milhões de toneladas por ano – BRACELPA, 2011) como mostrado na Figura 6 que representa o total de celulose e papel produzidos pelo Brasil. O Brasil detém ainda o maior índice médio de produtividade em florestas plantadas de eucalipto (44 m³/ha/ano) (Valverde et al., 2012), tendo sido em 2011, o quarto maior produtor mundial de celulose,

ficando atrás apenas dos EUA, China e Canadá, e o nono maior produtor de papel (BRACELPA, 2011).

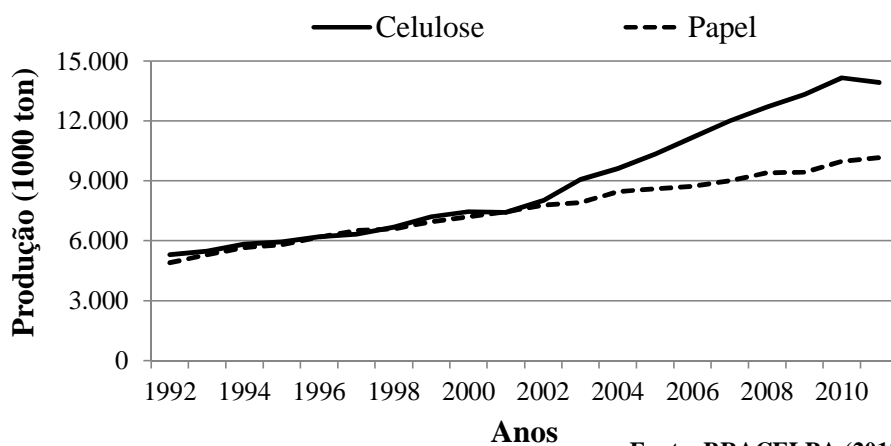


Figura 6: Evolução da produção nacional de celulose e papel (Fonte: BRACELPA, 2011).

Nos últimos anos, mesmo com as restrições impostas pelo governo brasileiro para a compra de terras por empresas que possuam composição majoritária de capital estrangeiro e devido à crise mundial que reduziu a atividade econômica nos países da União Europeia e nos Estados Unidos (países importadores de produtos florestais ou da cadeia de base florestal), ainda assim foi verificado um crescimento de 2,5% (120 mil ha) de florestas de eucalipto devido à demanda futura dos projetos industriais desse segmento (ABRAF, 2012).

De modo geral, os processos de polpação para produção de celulose podem ser divididos em processos mecânicos (pastas de alto rendimento), quimiomecânicos e químicos. As polpas mecânicas utilizam em sua maioria a energia mecânica para separar as fibras e desenvolver suas propriedades enquanto as polpas químicas usam a energia química para atingir os mesmos objetivos (Xu & Zhou, 2007). O Brasil é um grande produtor de polpa química com uma produção de 13,4 milhões de toneladas, enquanto o setor nacional de polpa mecânica é responsável pela produção de apenas 435 mil toneladas devido a menor diversidade de aplicação para essas polpas (BRACELPA, 2011).

Apesar da menor produção, o setor de polpa mecânica é de grande importância para algumas aplicações como papel cartão e jornal, e são caracterizadas pelo elevado aproveitamento da matéria-prima (80-95% de

rendimento) e por manterem praticamente todos os compostos encontrados na madeira sem grandes alterações na composição química.

As polpas químicas são utilizadas para produção dos mais diversos tipos de papel como embalagens, sanitários e imprimir e escrever. Destaque especial pode ser dado a um segmento do setor de polpa química não destinada à produção de papel denominado polpa química para dissolução utilizada para produção de produtos derivados de celulose e que se encontra em ascensão no mercado devido à possibilidade de criação de vários produtos em substituição aos derivados do petróleo ou outros produtos que sejam agressivos ao meio ambiente. No setor têxtil, a polpa para dissolução a partir da madeira concorre com as fibras do algodão, sendo a oferta e o preço das fibras de algodão um sinalizador para a maior ou menor demanda pelas fibras de madeira.

Além dos produtos diretos da celulose, o setor de celulose e papel também passa por uma mudança conceitual, onde a produção de celulose e papel deixa de ser a única meta de produção e passa a ser pensada como produto principal, bem como outros produtos como derivados das hemiceluloses recuperadas durante o processo e os derivados de lignina como os lignosulfonatos são cada vez mais atrativos devido ao maior aproveitamento da matéria-prima e ao mesmo tempo, possibilitar agregar maior valor aos produtos (Colodette, 2012).

Eucalipto como fonte de bioprodutos

A utilização da madeira de eucalipto como fonte de bioprodutos é justificada principalmente pelo uso dessas madeiras pelas indústrias de celulose. A transformação das indústrias de celulose em grandes biorrefinarias possibilita não somente a produção de polpa e papel, mas uma variedade de produtos (Ferraz, 2007; Martin, 2011; Martins, 2012). As vantagens na utilização das plantas de celulose como produtoras de bioprodutos são a experiência nas operações de produção, colheita, transporte e armazenamento de grandes volumes de madeira/biomassa, infraestrutura já instalada para o processamento químico da madeira segundo normas nacionais e internacionais e ainda, localização normalmente em áreas rurais, o que possibilita a sinergia entre madeira e resíduos da agricultura como gramíneas (Colodette, 2012).

A utilização dos resíduos de madeira e não-madeira obtidos durante o processamento das toras, desde a colheita até a indústria onde serão processadas é uma alternativa para aplicação do conceito de biorrefinaria. A árvore depois de abatida tem seu fuste enviado para indústria de processamento, entretanto as demais partes que compõem uma árvore podem ser reaproveitadas. Segundo os dados de um inventário de madeira de eucalipto de 8 anos, são gerados aproximadamente 12% de casca e 17% de resíduos arbóreos, como galhos e folhas principalmente (Couto e Brito, 1980). Esse material quando manipulado corretamente pode ser fonte de muitos produtos de elevado valor agregado, como óleos vegetais.

Os produtos produzidos por uma biorrefinaria poderiam ser agrupados em: 1) biocombustíveis sólidos (“coque”, lignina e bagaço), líquidos (etanol, metanol e óleo combustível) e gasosos (gás de síntese, metano e hidrogênio); 2) bioquímicos (carvão ativado, aditivos de combustíveis, fenóis, furfural, óleos, ácido acético, surfactantes e agroquímicos); e ainda, 3) biomateriais (óleos, pigmentos, tintas, vernizes, detergentes, desinfetantes, adesivos, biopolímeros e filmes) (Colodette, 2012; Martins, 2012).

Dentre os componentes da madeira mais visados para a prática da biorrefinaria destacam-se a lignina e as hemiceluloses. Sobre a lignina, componente da madeira indesejável na produção de celulose e papel e presente em alta concentração no licor negro, e que por isso se mostra altamente atrativa para produção de bioprodutos, pode ser obtida por diferentes processos químicos de cozimento como sulfito, kraft, organosolv e enzimático (Santos e Colodette, 2013).

De acordo com o processo de obtenção, a lignina isolada pode ter diferentes aplicações: a lignina isolada do processo sulfito (ligninossulfonatos) pode ser usada como ligante (aglutinante em alimentos para animais e ligante em asfalto), a lignina kraft isolada pelo processo LignoBoost pode ser comercializada como energia na forma de combustível em pó, bem como na fabricação de fibras de carbono (Kadla et al, 2002), e a lignina organosolv vem sendo estudada para produção de fibras de carbono desde 1993 (Uraki et al, 1993). Outras aplicações conferidas a lignina são a produção de espumas de poliuretanas, resinas fenólicas e epóxi, fonte de fenol e etileno (Lora e Glasser, 2002), vanilina, fibras de carbono em geral, carvão ativado e corretivos para solo (Santos e Colodette, 2013).

As mais recentes pesquisas desenvolvidas pelos países que são referência em biorrefinaria são, no caso da Suécia, a obtenção de energia e produção de diversos materiais e produtos químicos a partir de lignina, celulose, cascas e outros resíduos florestais, com um projeto destinado à produção de dimetil éter por meio de gaseificação de licor negro; na Noruega estuda-se a viabilidade de produzir biodiesel a partir da madeira com a previsão de construção de uma usina de biodiesel no sudeste do país. A Dinamarca possui uma planta de demonstração de tecnologias básicas atuando na produção de bioetanol celulósico a partir de uma ampla gama de biomassa, tais como lascas de madeira, resíduos de jardim, cevada e trigo. A Islândia também possui instalada sua planta de demonstração de biorrefinaria de matéria-prima vegetal utilizando processos como hidrólise ácida e fermentação de açúcares, enquanto o principal produto estudado é o bioetanol. No Canadá, considerado um dos países que mais visualiza oportunidades de biorrefinaria para a indústria de celulose e papel, existem três principais temas de investigação como matérias-primas, conversão e tecnologias de separação e mercados para os produtos. Finalmente, a Finlândia possui atualmente três consórcios para estabelecer biorrefinarias de segunda geração no país, com foco na gaseificação de biomassa e síntese por Fischer-Tropsch (Martin, 2011).

Muitos desses produtos podem ser conseguidos pela utilização da madeira de eucalipto utilizando rotas paralelas ao processo de produção de celulose, seja utilizando os resíduos da madeira ou do processo de produção de celulose (licores de estágios de extração e licor negro, por exemplo). Entretanto, os maiores desafios para que a produção desses produtos seja economicamente viável são as tecnologias de conversão da biomassa como pré-processamento e pré-tratamentos (Korpinen & Fardin, 2008; Colodette, 2012).

No Brasil existe um consórcio internacional entre empresas brasileiras, União Europeia e universidade (Universidade Federal de Viçosa) denominado Lignodeco (Lignocellulose Deconstruction) que objetiva estudar pré-tratamentos enzimáticos, químicos e mecânicos para a desconstrução da parede celular de madeiras brasileiras de rápido crescimento (eucalipto) e de materiais não lenhosos (capim elefante) para produção de biocombustíveis, polpas especiais e produtos químicos (aditivos de polpa celulósica). Os pré-tratamentos visam separar os constituintes da madeira para que possam ser

estudadas as alterações químicas sofridas por esses constituintes, bem como identificar as possibilidades de utilização desses componentes após sua separação.

CONCLUSÕES

As espécies florestais do gênero *Eucalyptus* são as mais importantes para o setor florestal brasileiro por serem utilizadas pelos principais segmentos industriais, inclusive em substituição a outras espécies florestais como pinus;

Os principais segmentos industriais, principalmente o setor de Celulose e Papel, tem buscado cada vez mais utilizar os componentes das madeiras de eucalipto na sua totalidade para produção de novos produtos de maior valor agregado dentro do conceito de biorrefinarias;

Muitos obstáculos como o elevado custo de transformação e tecnologias mais baratas para produção de bioprodutos ainda precisam ser vencidos para que produtos importantes como combustíveis possam ser produzidos economicamente a partir das madeiras ou de seus resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E.N. **O eucalipto**. 2 ed. São Paulo: Companhia Paulista de Estradas de Ferro, 1961. 667 p.

ANTUNES, R.C. Briquetagem de carvão vegetal. In: PENEDO, W.R. **Produção e utilização do carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p.197-206.

ASSIS, A. L. **Avaliação de modelos polinomiais segmentados e não segmentados na estimativa de diâmetros e volumes comerciais de *Pinus taeda***. 2000. 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Anuário Estatístico 2011/2012**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/461>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Panorama do Setor**. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FLORESTAS RENOVÁVEIS (ABRACAVE). **Relatório Estatístico**. Belo Horizonte: ABRACAVE, 1995. 12p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2012 - Ano Base**

2011. Brasília, 2012. Disponível em:

<<http://www.abraflor.org.br/estatisticas.asp>> Acesso em: 10 abr. 2013.

BOLAND, D.J.; BROOKER, M.I.H.; CHIPPENDALE, G.M.; HALL, N.; HYLAND, B.P.M.; JOHNSTON, R.D.; KLEINIG, D.A.; TURNER, J.D. Forest trees of Australia. In: CSIRO, 5., 1994, Collingwood. **Proceedings...** Victoria (Australia): CSIRO Publishing, 1994. 736 p.

BRITO J.O. O uso energético da madeira. **Estudos Avançados**, Piracicaba, SP, vol.21, n.59, p.185-193, 2007.

BRITO, J.O. Usos energéticos do *Eucalyptus grandis*. In: Jornadas Florestales de Entre Rios, 9., 1994, Concordia. **Proceedings...** Concordia:1994. 14p.

CHAUL, T.N.; TIBIRIÇA, L.G. Viabilidade econômica de florestas de eucalipto no Estado de Goiás. Goiania, 2006. Disponível em:

<<http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/Arquivos-Upload/36/file/VIABILIDADE%20ECON%20C3%94MICA%20DE%20FLORESTA%20S%20DE%20EUCALYPTUS%20NO%20ESTADO%20E2%80%A6.pdf>>.

Acesso em 05 abr 2013.

COLODETTE, J.L. Biorrefinaria da madeira: o novo foco da pesquisa em celulose e papel. In: SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, 7., 2012, Viçosa. **Anais...** Viçosa: UFV, 2012.

COUTO, H.T.Z.; BRITO, J.O. Inventário de resíduos florestais. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, vol. 1, n. 2, p.A.1 – A.13, 1980.

ELDRIDGE, K.; DAVISON, J.; HARWOOD, C.; VAN WYK, C. **Eucalypt: domestication and breeding**. New York: Oxford University Press, 1993. 288p.

FERRAZ, A. Biopulping developments in Brazil. **Revista O Papel**, São Paulo, SP, vol.68, n.7, p.44-53, 2007.

FERREIRA, M.; SANTOS, P.E.T. Melhoramento genético florestal dos *Eucalyptus* no Brasil - Breve histórico e perspectivas. In: IUFRO CONFERENCE ON SILVICULTURE AND IMPROVEMENT OF EUCALYPTS, 1997, Salvador. **Anais...** Colombo: Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, 1997. p. 14-34.

FERREIRA, O.P. **Madeira: uso sustentável na construção civil**. São Paulo: IPT, 2003. 59p.

FONTES, P.J.P.; QUIRINO, W.F.; OKINO, E.Y.A. **Aspectos técnicos de briquetagem de carvão vegetal no Brasil**. Brasília, DF: LPF, 1989. 14p.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION (FAO) **Forest Products Yearbook**. Roma, 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/forestry/statistics/80570/en/>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Wood Energy: Promoting Sustainable Energy Systems**. Roma, 2003. Disponível em: <<http://foris.fao.org/static/pdf/infonotes/infofaoenglish-sustainablewoodenergysystems.pdf>>. Acesso em: 14 abr 2013.

GARCIA, C.H.; PIMENTEL-GOMES, F. Forest outlines of Brazil. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, SP, v.67, p.105-117, 1992.

GESUALDO, F.A.R. Estruturas de madeira. Uberlândia, UFU, 2003. 105p. Apostila.

KADLA, J.F.; KUBO, S.; VENDITTI, R.A.; GILBERT, R.D.; COMPERE, A.L. GRIFFITH, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. **Carbon**, vol. 40, n.15, p. 2913-2920, 2002.

KORPINEN, R.; FARDIM, P. Wood chip screenings as a source of energy, Kraft pulp and functional chemicals: a Nordic perspective. **Revista O Papel**, São Paulo, SP, vol. 69, n.5, p.56-63, 2008.

LIMA, C. R. Produtividade e equivalência energética de *Eucalyptus sp.* em relação ao óleo combustível e à energia elétrica. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000100007&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 02 Abr. 2013.

LIMA, W.P. **Impacto ambiental do Eucalipto**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1993. 302p.

LORA, J.H.; GLASSER, W.G.J. Recent industrial applications of lignin – a sustainable alternative to non-renewable materials. **Polymers Environment**, vol. 10, p. 39-48, 2002.

MADEIRAMBIENTE **Madeira: excelente para grandes estruturas**. São Paulo, 2013. Disponível em : <<http://www.madeirambiente.com.br/madeira-grandes-estruturas/>>. Acesso em Abril 2013.

MAIA, S.F.D; GOMES, M.L.B., SILVA, R.M. A substituição da madeira por peças fabricadas de plásticos reciclados na construção civil de casas populares: um apelo a sustentabilidade. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 31., 2011, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABEPRO, 2011. 13p.

MARTIN, C. Biorrefinaria industrial. **Revista O Papel**, São Paulo, SP, n.3, p.26-32, 2011.

MARTIN, C. Celulose de fibra curta conquista novos mercados. **O Papel**, São Paulo, SP, p.34-36, 2012.

MARTINS, A.F. Biorrefinarias. In: INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA, 2012, Santa Maria. **Biomassa e Energia**. Santa Maria: INEE, 2012. Disponível em:
<http://www.inee.org.br/down_loads/biomassa/Apres%20INEE.pdf>. Acesso em 08 abr 2013.

MURARA JUNIOR, M.I.; ROCHA, M.P.; TIMOFEICZYK JUNIOR, R. Rendimento em madeira serrada de *Pinus taeda* para duas metodologias de desdobro. **Revista Floresta**, Curitiba, PR, v. 35, n. 3, 2005.

OLIVEIRA, A.D.; SCOLFORO, J.R.S.; SILVEIRA, V.P. Análise econômica de um sistema agro-silvo-pastoral com eucalipto implantado em região de cerrado. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, vol.10, n.1, p.1-19, 2000.

PONCE, R.H. Madeira serrada de eucalipto: desafios e perspectivas. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE UTILIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALYPTUS PARA SERRARIA, 1995, Piracicaba. **Anais...** São Paulo: IPT, 1995. 9 p.

PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS (PER). **Conversão: Biomassa sólida**. 2011. Disponível em:
<http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=2&ID_area=2&ID_sub_area=2>. Acesso em: 04 abr 2013

REZENDE, J.B.; SANTOS, A.C. Cadeia Produtiva do Carvão Vegetal. In: REZENDE, J.B. **Cadeias produtivas do complexo agroindustrial de florestas plantadas em Minas Gerais: estrutura e dinâmica**. Viçosa: EPAMIG, 2012. p. 23-70.

SANTOS, V.L.S.; COLODETTE, J.L. Produção de lignina da madeira. In: SANTOS, F.A.; COLODETTE, J.L.; QUEIROZ, J.H. Bionergia e Biorefinaria. Viçosa: Editora UFV, 2013. p. 509-527.

SOARES, T.S.; VALE, A.B.; LEITE, H.G.; MACHADO C.C. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.27, n.6, p.811-820, 2003.

URAKI, Y.; KUBO, S.; SANO, Y.; SASAYA, T. OGAWA, M. Melt spinning of organosolv lignin. In: INT. SYMP. ON WOOD AND PULPING CHEM., 7.,1993, Japão. **Proceedings...** Japão: Tappi, 1993. 4p.

VALVERDE, A.E.L.; VALVERDE, S.R.; ALVARENGA, A.P.; MARQUES, G.M.; MENDONÇA, F.M.; OLIVEIRA, P.R.S. Cadeia Produtiva de Celulose. In: REZENDE, J.B. **Cadeias produtivas do complexo agroindustrial de florestas plantadas em Minas Gerais: estrutura e dinâmica**. Viçosa: EPAMIG, 2012. p. 71-92.

VIDAL, A.C.F; HORA, A.B. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para geração de energia. **Revista BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, RJ, vol 33, p.261-314, 2011.

WORLD RESEARCH INSTITUTE. **Earth Trends: The Environmental Portal**. Disponível em: <<http://www.earthtrends.wri.org>>. Acesso em: 04 abr. 2013.

XU, E.C.; ZHOU, Y. Synergistic effects between chemical mechanical pulps and chemical pulps from hardwoods **Tappi Journal**, Atlanta, GA, EUA, vol.6, n.11, p. 4–9, 2007.

CAPÍTULO 2

EFEITO DO TRATAMENTO ALCALINO DE REJEITOS GROSSOS NA PRODUÇÃO E NA QUALIDADE DE POLPA TGW DE EUCALIPTO

Artigo aceito para publicação: Revista Cerne (Julho/2013).

RESUMO

As polpas de alto rendimento são normalmente produzidas a partir de madeiras de pinus devido à anatomia de seus elementos e da tecnologia estabelecida. Entretanto, devido ao seu rápido crescimento e abundância em muitas partes do mundo, o eucalipto surgiu como uma fonte alternativa para muitos produtos no setor de celulose e papel, inclusive para produção de pastas mecânicas. No processo de produção de polpa termomecânica de rebolo (TGW) a partir do eucalipto gera-se cerca de 30-50% de rejeito grosso que precisa ser reprocessado em refinadores de discos, com elevado consumo de energia, para produzir uma polpa mecânica comercial. Nesse trabalho foi utilizado rejeito grosso de *Eucalyptus grandis* produzido numa fábrica de polpa TGW. O rejeito grosso foi submetido a vários tratamentos químicos visando reduzir o consumo de energia no re-processamento e melhorar a qualidade final da polpa TGW. Os rejeitos foram tratados com hidróxido de sódio (0; 30; 50 e 70 kg/tas) à 75 °C, por 1 minuto na consistência de 3% antes de serem refinados. O refino subsequente foi realizado em laboratório, em um refinador de discos simples modelo Bauer da Regmed por tempos de 5, 10 e 15 minutos. Os resultados indicam que o rejeito grosso do eucalipto, produz fibras com propriedades de resistência significativamente melhores quando previamente tratados com NaOH, sendo a carga de 50 kg/tas e o tempo de refino 10 minutos os mais indicados segundo esse estudo, proporcionando aumento de 86,3% na resistência a tração e 153,3% na resistência à delaminação. Entretanto apresentou efeitos negativos na alvura (redução de 27,8%) no e volume específico aparente (redução de 15,5%). Foi também observado que outras variáveis associadas ao refino tais como consistência e configuração dos discos de refino podem ser modificadas de modo a melhorar ainda mais as propriedades de resistência das polpas de eucalipto proveniente do rejeito grosso pré-tratado com NaOH.

Palavras-chave: polpa TGW, rejeitos grossos, pré-tratamento da madeira, hidróxido de sódio, refino.

EFFECT OF RAW REJECTED ALKALINE TREATMENT ON TGW EUCALYPTUS PULP PRODUCTION AND QUALITY

ABSTRACT

The high yield pulp is usually produced from pine wood due to the anatomy of their elements and established technology. However, due to its rapid growth and abundance in many parts of the world, eucalyptus has emerged as an alternative source for many products in the pulp and paper sector, including for production of mechanical pulp. In the process thermomechanical production, thermo ground wood (TGW) from Eucalyptus generates up to about 30-50% of the raw rejected wood that needs to be reprocessed in disc refiners with high energy consumption to produce a mechanical pulp grade. In this study TGW Eucalyptus grandis raw rejected produced in pulp mill was used. The raw rejected wood was subjected to various chemical treatments in order to reduce power consumption in the reprocessing and improve the quality of the final TGW pulp. The raw rejects were treated with sodium hydroxide (0, 30, 50 and 70 kg/odt) at 75 °C for 1 minute at 3% of consistency prior to being refined. The subsequent refining was performed at laboratory, using a simple disc refiner model of Bauer Regmed during 5, 10 and 15 minutes. The results indicate that the raw rejected wood of eucalyptus fibers produces significantly improved strength properties when pre-treated with NaOH, with a load of 50 kg/odt and refining time 10 minutes the most suitable according to the study by providing increased 86.3% in tensile index and 153.3% in the resistance to delamination. However it had detrimental effects on brightness (27.8% reduction) and the bulk (15.5% reduction). It was also noted that other variables associated with the refining such as configuration and consistency refining discs can be modified to further improve the strength properties of the pulp from the raw rejected eucalyptus pretreated with NaOH.

Key-words: TGW pulp, raw rejected, wood pretreatment, sodium hydroxide, refining.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a produção de pastas mecânicas da madeira de eucalipto tem crescido significativamente, em razão da grande abundância dessas madeiras em todas as partes do mundo, à elevada produtividade e às características das suas fibras que podem ser utilizadas para a fabricação dos mais diferentes tipos de produtos (XU; ZHOU, 2007). Os processos de polpação mecânica convertem madeira em polpas com elevado rendimento, alto volume específico aparente, alta opacidade e baixo custo de produção quando comparados aos processos químicos (LINDHOLM; KURDIN, 1999; HOLIK, 2006).

A grande desvantagem dos processos mecânicos de polpação é o elevado consumo de energia e a produção de polpas com baixas propriedades de resistência (LINDHOLM; KURDIN, 1999; HOLIK, 2006). O custo de energia pode ser responsável por mais de 35% do custo total de fabricação da polpa, dependendo das condições locais (HUHTANEN et al., 2004). Por isso, as madeiras e os processos devem ser cuidadosamente avaliados.

Por serem formadas de fibras menores e de paredes mais finas, as madeiras de fibra curta (hardwood) são mais severamente danificadas durante o processo mecânico e por isso suas propriedades de resistência tendem a ser menores. No entanto, essas madeiras de fibra curta podem ser promissoras para produção de polpa mecânica desde que algumas alterações nos processos sejam realizadas.

A etapa de refinação causa grandes mudanças nas propriedades da polpa e, portanto, tem um efeito significativo sobre a formação do papel. Um refino adequado promove fibrilação interna e externa, encurtamento da fibra e formação de finos de forma a melhorar as propriedades dos produtos. Alguns autores relatam que o efeito de encurtamento das fibras promovido pelo refino melhora a formação do papel devido à diminuição do número de aglomerados que leva à menor existência flocos e à menor propensão a floculação (KEREKES; SCHELL, 1992). Dessa forma, um refino realizado sob condições específicas para um determinado grupo de madeiras potencializa o desenvolvimento das propriedades de resistência.

Para melhorar as propriedades de resistência de polpas mecânicas de eucalipto, bem como a redução do consumo de energia, as fibras podem ser submetidas a etapas químicas para facilitar as ações do refino (LINDHOLM; KURDIN, 1999; XU; ZHOU, 2005). Muitos produtos químicos podem ser utilizados nessa etapa, mas na prática o sulfito de sódio é o reagente químico dominante para processos que utilizam madeiras softwood, enquanto o hidróxido de sódio e/ou sulfito de sódio são os reagentes químicos mais comuns para os processos que utilizam madeiras hardwood (LINDHOLM; KURDIN, 1999).

Assim, a substituição total ou parcial da madeira de pinus (softwood) por eucalipto (hardwood) numa fábrica de polpa mecânica é possível, desde que as variáveis do processo sejam reavaliadas e que tratamentos químicos sejam realizados, como a aplicação de hidróxido de sódio nas polpas TGW antes do refino (XU; SABOURIN, 1999). Essas alterações visam melhorar a qualidade das fibras e conseqüentemente as propriedades da polpa final, bem como a redução do consumo de energia.

O objetivo desse estudo foi avaliar o impacto no consumo de energia e na qualidade da polpa, do tratamento químico com NaOH do rejeito grosso oriundo da polpação TGW de *Eucalyptus grandis*, previamente ao refino.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados rejeitos grossos TGW de *Eucalyptus grandis* coletadas na planta industrial de uma empresa de polpa mecânica. As polpas foram desaguadas e acondicionadas em câmara fria para evitar alterações químicas em sua composição.

Testes preliminares

Inicialmente foram realizados alguns testes para decidir sobre as condições a serem utilizadas no refino dos rejeitos. Foram testados dois tempos de reação com NaOH (1 e 5 minutos), duas temperaturas de reação (75 e 95 °C) e três distâncias entre discos – DD (0,50; 0,38 e 0,25 mm). As melhores condições foram escolhidas de acordo com a maior evolução do grau de resistência a drenagem e das propriedades de resistência.

Tratamento químico com hidróxido de sódio e refino subsequente

Cerca de 900 g de rejeitos industriais oriundos da polpação TGW de eucalipto foram tratados em recipiente plástico a uma consistência de 3%, sob agitação manual durante 1 min a 75 °C com solução de NaOH (0, 30, 50 e 70 kg/tas), conforme delineamento apresentado na Figura 1.

Após terem sido submetidas a tratamento químico, as polpas foram transferidas para um refinador laboratorial de discos simples (Bauer Modelo MD3000 - Regmed). O refino foi efetuado por tempos de 0; 5; 10 e 15 minutos, com distância entre discos (DD) de 0,25 mm. Os discos refinadores utilizados para todos os tratamentos possuem 20 cm de diâmetro e são específicos para madeiras de fibra curta, sendo suas hastes refinadoras com largura de 3 mm e separadas por espaços de 3 mm, todas alinhadas num ângulo de 45° com o eixo central. Em seguida as polpas foram lavadas com água para eliminar o excesso de NaOH e centrifugadas para melhorar a limpeza do material.

Após o refino, as polpas foram depuradas, desaguadas e centrifugadas até a consistência de 30%. Em seguida foram feitas folhas para todos os testes com gramatura de 200 g/m².

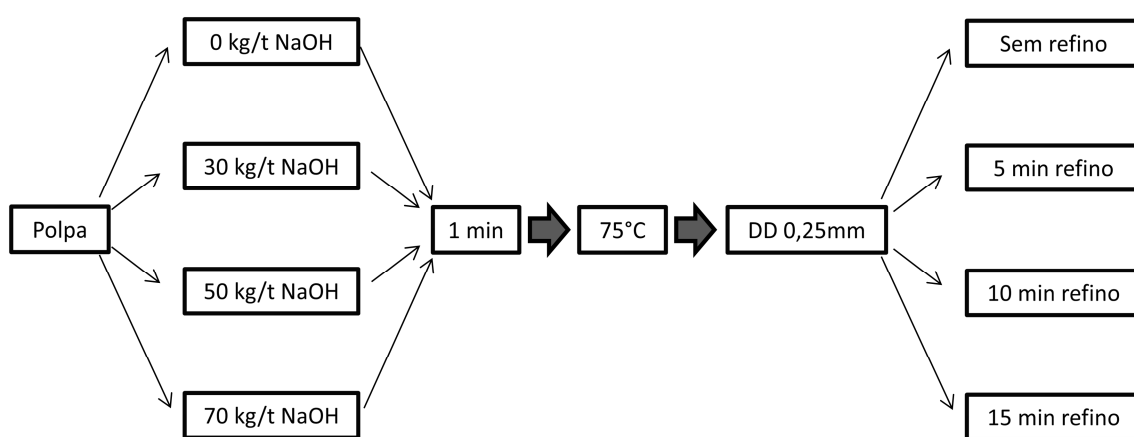


Figura 1: Delineamento experimental.

Figure 1: Experimental design.

Análise tecnológica das polpas associada à morfologia das fibras

O número de material fibroso por grama e teor de finos foram analisados no aparelho GALAI CIS-100 e o processamento dos resultados foi feito com auxílio do software Wshape. Para determinação do teor de finos foram

considerados todos os elementos com dimensões iguais ou menores a 0,07 mm.

Testes ópticos e físico-mecânicos das polpas

As folhas formadas foram submetidas aos testes ópticos e físico-mecânicos listados a seguir: Alvura (Tappi T452-om 98); Formação manual de folhas (ISO-5269-1); Índice de tração (ISO 1924/2:94); Espessura (ISO 534:05); Gramatura (ISO 536:95); Grau Shopper-Riegler (ISO 5267/1); Alongamento (ISO1924/2:94); Comprimento de autoruptura (ISO1924/2:94); Rigidez (Tappi T489-om 99); Índice de rasgo (ISO 1974:90); Volume específico aparente (ISO 534:05); Scott Bond (Tappi T541-om 99); e Resistência à delaminação (Tappi T541-om 05).

Análise estatística

Foi realizado um teste de identidade de modelos para testar as curvas dos diferentes tratamentos com hidróxido de sódio em função do tempo de refino para cada propriedade. As curvas foram testadas aos pares. Com base no teste F, quando a hipótese de igualdade de todas as comparações dos diferentes tratamentos com NaOH para uma propriedade foi rejeitada, significou que o efeito do tratamento alcalino foi significativo, devendo ser utilizadas equações distintas.

Por outro lado, quando a hipótese de igualdade das comparações para uma propriedade foi aceita, significou que o efeito do tratamento alcalino foi não significativo, devendo ser utilizada uma equação comum.

Para ilustrar o efeito nas propriedades devido ao tratamento alcalino e ao tempo de refino, um gráfico de superfície foi construído utilizando o software Statistica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise tecnológica das polpas associada à morfologia das fibras

As propriedades do papel sofrem influência direta das características morfológicas das fibras. Essas características são responsáveis pela flexibilidade e facilidade com que as fibras se conformam, que por sua vez,

desempenham um papel essencial na capacidade de ligações entre elas, consideradas fundamentais para uma boa formação e resistência do papel (SILVA, 2002).

Devido o refino causar cortes nas fibras, efeito não desejável, porém inevitável, o número de material fibroso por grama foi maior para as polpas refinadas (Figura 2A), bem como o teor de finos (Figura 2B). Apesar do número de material fibroso por grama ter aumentado com o aumento da carga de NaOH para as polpas refinadas, a aplicação de NaOH não favoreceu a formação de finos, pois o teor de finos das polpas refinadas se manteve praticamente constante para todas as cargas de NaOH aplicadas.

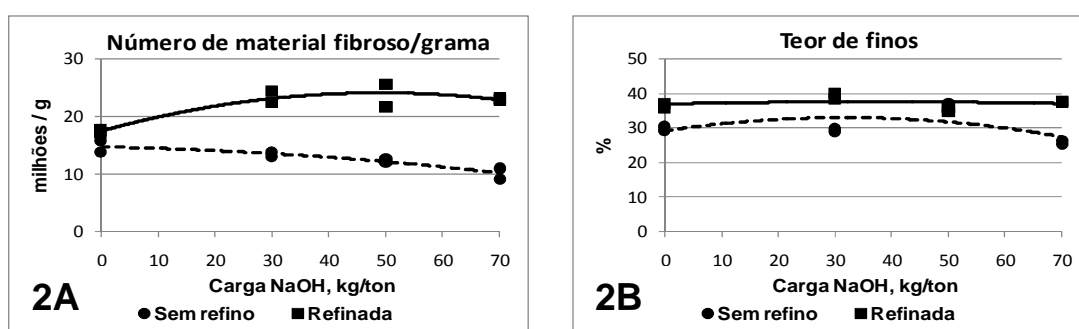


Figura 2: Efeito dos tratamentos alcalinos na população fibrosa (A) e no teor de finos (B) para polpas refinadas (15 minutos) e não refinadas.

Figure 2: Effect of alkaline treatments on fibrous population (A) and on fines content (B) to refined (15 minutes) and non-refined pulp.

Os cortes provocados nas fibras também produziu uma grande quantidade de materiais muito pequenos ($< 0,07\text{mm}$) denominados finos. Devido ao seu tamanho, os finos possuem elevada superfície específica, o que auxilia a ligação entre as fibras. A contribuição dos finos, mesmo quando em pequena quantidade, indicam o importante papel dessa fração associada aos diferentes estados de flexibilidade e colapsabilidade das fibras (Silva, 2002).

Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas

O grau de refino pode ser indiretamente indicado pelo grau de resistência à drenagem de uma suspensão aquosa de fibras e, no Brasil, é comumente utilizado o termo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), no qual o grau se eleva quanto maior for a retenção de água por essa suspensão aquosa de fibras. O grau Schopper-Rielger para os tratamentos realizados variou de 15,5

a 51,0 °SR (Figura 3A), indicando que os tempos de refino e os tratamentos químicos conferidos às fibras aumentaram significativamente a resistência à drenagem. Como o teor de finos mostrado na Figura 2B se manteve constante para as polpas refinadas, esse aumento da resistência à drenagem pode ser atribuído ao maior entrelaçamento das fibras.

A resistência à tração é determinada ao medir a força requerida para o rompimento de uma tira de papel quando a sua largura e a velocidade da carga são padronizadas. O índice de tração (IT) é determinado dividindo-se a tração máxima suportada pelo corpo de prova antes da ruptura pela sua gramatura. O IT aumentou significativamente com os tratamentos realizados, variando de 1,9 a 12,8 kN.m/g (Figura 3B).

O comprimento de autorruptura indica o comprimento que um corpo de prova, de gramatura e largura específicas, admitiria imediatamente antes de ser rompido devido o seu próprio peso. Nesse trabalho, o comprimento de autorruptura variou de 0,2 a 1,4 km (Figura 3C).

O alongamento é determinado simultaneamente com a resistência à tração, através de um acessório do dinamômetro. É expresso em porcentagem e indica quanto o papel deforma até sua ruptura total. Essa propriedade variou de 0,5 a 0,9%, sendo a melhoria na propriedade devido aos tratamentos alcalinos aplicados. Essa propriedade apresentou ganho devido ao aumento do tempo de refino, principalmente quando a polpa foi tratada com maiores cargas de NaOH (Figura 3D), seguindo a mesma tendência do índice de tração, que indica um aumento das ligações interfibrilares e melhoria das propriedades de resistência.

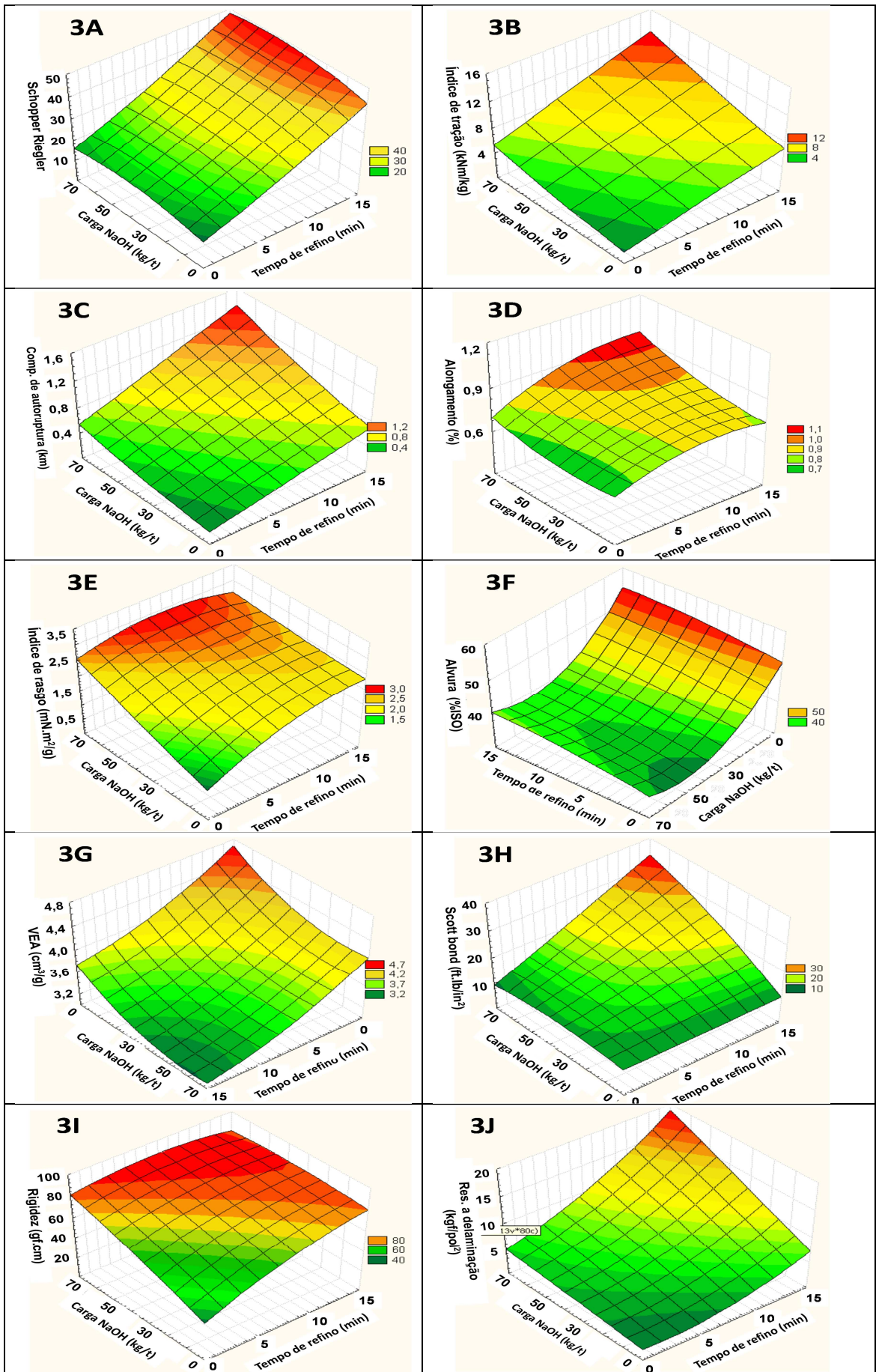


Figura 3: Efeito do tempo de refino e da carga de NaOH no desenvolvimento das propriedades avaliadas nesse estudo. Figure 3: Effect of refining time and NaOH charge in the development of the properties evaluated in this study.

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento especificado ter sido previamente realizado nas amostras. O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela sua gramatura. O índice de rasgo apresentou um bom desenvolvimento com os tratamentos, variando de 0,9 a 3,4 mN.m²/g. Entretanto o ganho foi menos expressivo quando foram utilizadas altas doses de NaOH (Figura 3E).

Resumindo, o aumento no tempo de refino proporcionou aumento no grau Schopper-Riegler, índice de tração, índice de rasgo e comprimento de autoruptura. A aplicação de NaOH também melhorou essas propriedades, sendo quanto maior a carga de NaOH, maiores os incrementos, principalmente nos maiores tempos de refino, com exceção do grau Schopper-Riegler e índice de rasgo, que para maiores cargas de NaOH as curvas não apresentaram diferenças estatísticas (Tabela 1).

A alvura é definida como a percentagem de reflectância da luz azul no comprimento de onda de 457 nm. A alvura foi afetada negativamente pelos tratamentos e variou entre 55,2 e 35,3%ISO.

A alvura, por ser uma propriedade óptica, sofreu mais influência da carga de NaOH do que do tempo de refino. Em todos os tempos de refino estudados, a alvura decresceu com o aumento da carga de NaOH (Figura 3F). Quando submetidas a tratamento termoquímico com álcali, a polpa tende a escurecer devido às modificações químicas sofridas pela lignina e torna-se mais difícil o branqueamento a níveis elevados de alvura, principalmente quando são utilizadas hardwoods (XU, 1997). As ligninas das madeiras de hardwoods (lignina tipo siringila) são mais reativas e se oxidam mais rapidamente que as ligninas tipo guaiacila, presentes em menos quantidade nessas madeiras. A ausência de estágios de extração para remoção dessas ligninas oxidadas confere às polpas tratadas com hidróxido de sódio uma coloração mais escura.

O volume específico aparente (VEA) é obtido dividindo-se a espessura do papel por sua gramatura. As características estruturais das fibras também

influenciam a determinação dessa propriedade e o VEA está associado com a habilidade de consolidação da estrutura do papel.

O VEA é considerado uma das mais importantes propriedades das polpas mecânicas, influenciando as propriedades físicas e ópticas das polpas celulósicas e é afetado por muitos fatores como grau de ligação das fibras, presença de materiais não fibrosos que preenchem os espaços vazios, entre outros. Os resultados mostraram uma redução do VEA de 4,8 para 2,8 cm³/g quando os tratamentos foram aplicados (Figura 3G). Essa redução do VEA deve ser cuidadosamente acompanhada pelo fato de ser uma propriedade muito importante das polpas de alto rendimento.

O teste de Scott Bond, também conhecido como Força Z direcional, é a capacidade do produto para resistir à separação, quando uma tração é aplicada na espessura do papel, isto é, na direção Z da folha. De forma contrária ao VEA, o Scott Bond das polpas aumentou de 10 para 40 ft.lb/in² com os tratamentos propostos (Figura 3H).

Devido o aumento da intensidade do refino o VEA diminuiu, principalmente com a aplicação de maiores doses de NaOH (Figura 3G). Essa redução do VEA não é desejável, mas é inevitável quando se pratica o refino com objetivo de melhorar as propriedades de resistência das polpas, pois o grau de colapsamento das fibras aumenta. Contrariamente ao VEA, o Scott Bond aumentou significativamente com o aumento do tempo de refino, principalmente quando foram aplicadas as maiores cargas de NaOH (Figura 3H). Entre essas duas propriedades tão desejadas para polpas mecânicas, o que se busca é uma polpa intermediária, que contenha um bom VEA e um considerável valor de Scott Bond.

Pelo teste de identidade de modelos, todas as equações comparadas duas a duas para índice de tração, comprimento de autorruptura, alvura e Scott Bond foram estatisticamente diferentes, mostrando que os tratamentos propostos foram efetivos para todas as cargas alcalinas e tempos de refino propostos (Tabela 1). Para as demais propriedades houve igualdade de equações para cargas elevadas mostrando que a maior efetividade dos tratamentos foi conseguida quando foram aplicadas cargas de aproximadamente 50 kg/tas durante 10 minutos de refino.

A rigidez pode ser entendida como a capacidade de um corpo de prova resistir à flexão causada pelo seu próprio peso. Fibras mais rígidas contribuem com o incremento no volume específico dos papéis por apresentarem menor capacidade de conformação (HOWARD; BICHARD, 1992). A rigidez das polpas aumentou de 36 para 99 gf.cm à medida que foram aplicadas as cargas alcalinas (70 kg/tas) e realizados os refinamentos (15 minutos) conforme mostrado na Figura 3I.

Com relação à delaminação, esta é causada pela insuficiente adesão existente entre as camadas adjacentes de um material, no caso da polpa de madeira, a insuficiente interação entre as fibras. Devido à aplicação dos tratamentos utilizando 70 kg/tas de NaOH e refino durante 15 minutos, a resistência a delaminação variou de 1,8 a 19 kgf/pol² (Figura 3J) quando comparada ao rejeito sem nenhum tratamento químico e sem refino.

O aumento no tempo de refino promoveu variação em praticamente todas as propriedades avaliadas, porém os ganhos/perdas não foram observados quando cargas alcalinas superiores a 50 kg/tas foram aplicadas nos testes de Schopper-Riegler, índice de rasgo, volume específico aparente, resistência à delaminação e rigidez. Interpretando a Tabela 1, é possível verificar o efeito similar das elevadas cargas de NaOH (50 e 70 kg/tas) nessas propriedades.

Após a análise de todas as propriedades, principalmente volume específico aparente e resistência à delaminação, foi definida a condição ótima para que o rejeito grosso possa ser utilizado industrialmente como polpa TGW como carga de NaOH de 50 kg/tas, considerando o tempo de refino de 10 minutos.

Ao fazer uma comparação final das polpas refinadas por 10 minutos sem aplicação de NaOH (0 kg/tas NaOH) e com aplicação de 50 kg/tas NaOH pode-se concluir que o grau Schopper-Riegler aumentou de 32,3% (de 31°SR para 41°SR) quando aplicado 50 kg/tas NaOH, o índice de tração aumentou 86,3% (de 5,1 para 9,5 kNm/kg), o comprimento de autorruptura aumentou de 100% (de 0,5 para 1,0 km), o alongamento se manteve constante em 0,8%, o índice de rasgo aumentou 4,5% (de 2,2 para 2,3 mN.m²/g), a alvura diminuiu 27,8% (de 55,0 para 39,7%ISO), o volume específico aparente diminuiu 15,5% (de 3,8

para 3,2 cm³/g), o Scott Bond aumentou 181,8% (de 11,0 para 31,0 ft.lb/in²), a rigidez aumentou 8,3% (de 73,4 para 79,5 gf.cm) e a resistência à delaminação aumentou 153,3% (de 4,5 para 11,4 kgf/pol²).

Tabela 1: Resumo do teste de identidade de modelos para todas as propriedades avaliadas nesse estudo

Table 1 - Summary of identity test models for all properties evaluated in this study

Graus Schopper-Riegler					Índice de Tração				
Eq.1*	Eq.2*	Resultado	F calc	F tab	Eq.1*	Eq.2*	Resultado	F calc	F tab
0	30	Diferentes	29,2	2,93	0	30	Diferentes	34,3	2,65
0	50	Diferentes	11,7	2,93	0	50	Diferentes	122,2	2,65
0	70	Diferentes	28,2	2,93	0	70	Diferentes	53,3	2,65
30	50**	Iguais	0,3	2,93	30	50	Diferentes	21,8	2,65
30	70	Diferentes	5,6	2,93	30	70	Diferentes	20,9	2,65
50	70**	Iguais	1,4	2,93	50	70	Diferentes	4,2	2,65
Índice de rasgo					Comprimento de autorrupção				
0	30	Diferentes	5,2	2,93	0	30	Diferentes	34,0	2,65
0	50	Diferentes	9,6	2,93	0	50	Diferentes	122,2	2,65
0	70	Diferentes	39,4	2,93	0	70	Diferentes	110,5	2,65
30	50**	Iguais	2,2	2,93	30	50	Diferentes	21,5	2,65
30	70	Diferentes	9,7	2,93	30	70	Diferentes	41,4	2,65
50	70**	Iguais	1,6	2,93	50	70	Diferentes	10,2	2,65
Alvura					Alongamento				
0	30	Diferentes	6548	2,74	0	30	Diferentes	3,1	2,65
0	50	Diferentes	2945	2,74	0	50	Diferentes	6,2	2,65
0	70	Diferentes	5657	2,74	0	70	Diferentes	7,8	2,65
30	50	Diferentes	8,8	2,74	30	50**	Iguais	0,3	2,65
30	70	Diferentes	69	2,74	30	70	Diferentes	3,5	2,65
50	70	Diferentes	7,4	2,74	50	70	Diferentes	4,5	2,65
Volume Específico Aparente					Scott Bond				
0	30	Diferentes	55,0	2,65	0	30	Diferentes	14,8	2,65
0	50	Diferentes	222,6	2,65	0	50	Diferentes	56,7	2,65
0	70	Diferentes	44,3	2,65	0	70	Diferentes	34,9	2,65
30	50**	Diferentes	20,5	2,65	30	50	Diferentes	27,0	2,65
30	70	Diferentes	3,1	2,65	30	70	Diferentes	12,1	2,65
50	70**	Iguais	1,8	2,65	50	70**	Diferentes	12,0	2,65
Rigidez					Resistência a delaminação				
0	30	Diferentes	14,5	2,65	0	30	Diferentes	57,0	3,48
0	50	Diferentes	14,2	2,65	0	50	Diferentes	123,7	3,48
0	70	Diferentes	32,4	2,65	0	70	Diferentes	82,7	3,48
30	50**	Iguais	0,6	2,65	30	50	Diferentes	15,9	3,48
30	70	Diferentes	3,4	2,65	30	70	Diferentes	21,3	3,48
50	70**	Iguais	0,8	2,65	50	70**	Iguais	3,2	3,48
*Eq.1 e Eq.2: Comparação das equações, duas a duas, entre as diferentes cargas de NaOH.									
**Equação comum em substituição às Equações 1 e 2.									

CONCLUSÕES

O tratamento do rejeito grosso da polpação TGW do *Eucalyptus grandis* com álcali seguido de refino controlado melhora significativamente as propriedades de resistência da polpa resultante, porém tem efeito negativo na alvura e no volume específico aparente da polpa.

A carga ótima de NaOH para o tratamento alcalino foi de 50 kg/tas e o tempo ótimo de refino foi de aproximadamente 10 minutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HOLIK, H. **Handbook of paper and board**. Ravensburg: Wiley-VCH, 2006. 505p.

HOWARD, R. C.; BICHARD, W. The basis effects of recycling on paper properties. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.4, n.18, p.151-159, 1992.

HUHTANEN, J.-P.; KARVINEN, R.; VIKMAN, K.; VUORIO, P. Theoretical background of new energy saving refiner segments design. In: ENERGY AND CARBON MANAGEMENT CONFERENCE, 2004, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki, p. 111-117.

KEREKES, R. J.; SCHELL, C. J. Characterization of fiber flocculation regimes by a crowding factor. **Journal of Pulp and Paper Science**, Canada, v.1, n.18, p32-38, 1992.

LINDHOLM, C.-A.; KURDIN, J. A. Chemimechanical pulping. In: SUNDHOLM, J. **Mechanical Pulping**. Helsinki: FAPET, 1999. p. 223-249.

SILVA, R. P. **Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose kraft de eucalipto**. 2002. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

XU, E. C. Chemical treatment in mechanical pulping - Part 1: South American Eucalyptus (Process and Properties). In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1997, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco, p. 985-998.

XU, E. C.; SABOURIN, E. J. Evaluation of APMP and BCTMP for market pulps from South American eucalyptus. **Tappi Journal**, Atlanta, v.12, n.82, p. 75-82, 1999.

XU, E. C.; ZHOU, Y. Synergistic effects between P-RC APMP and bleached kraft pulps from Canadian Aspen. **Appita Journal**, Quebec, v.58, n.6, p.481-483, 2005.

XU, E.C.; ZHOU, Y. Synergistic effects between chemical mechanical pulps and chemical pulps from hardwoods. **Tappi Journal**, Atlanta, v.6, n.11, p. 4-9, 2007.

CAPÍTULO 3

APERFEIÇOAMENTO DO PROCESSO COLD CAUSTIC EXTRACTION (CCE) PARA PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO NUMA FÁBRICA INTEGRADA DE CELULOSE

RESUMO

Polpas para dissolução são polpas celulósicas especiais produzidas principalmente a partir do algodão ou da madeira. Devido à escassez e alto preço do algodão, a madeira tem sido utilizada como matéria-prima alternativa para fabricar essas polpas, através da conversão por processos sulfito ácido e pré-hidrolise kraft. Esses dois processos produzem polpa de qualidade satisfatória, porém os seus rendimentos são muito baixos (30-40%), o que resulta em baixa produtividade da unidade industrial e elevado custo do produto acabado. Na atualidade existem muitas unidades industriais obsoletas de polpa kraft para fabricar papel. A conversão dessas unidades para produzirem polpas para dissolução tem sido prática comum ao redor do mundo. A técnica de conversão normalmente empregada é a conversão do cozimento kraft tradicional em pré-hidrolise kraft. Essa conversão resulta numa unidade de polpa para dissolução adequada, porém o investimento requerido é muito alto e a produtividade da fábrica continua muito baixa. Nesse estudo foi investigada e aperfeiçoada uma nova técnica de conversão de fábricas de polpa kraft em polpa para dissolução, pela aplicação da técnica de extração cáustica a frio (CCE). O tratamento CCE (*Cold Caustic Extraction*) tem a vantagem de remover as hemiceluloses da polpa na forma polimérica, sendo possível sua posterior recuperação e utilização. Foram avaliadas, na temperatura de 20 °C, diferentes cargas alcalinas (400 a 900 kg/tas), tempos (15 e 60 min) e consistências (10, 15 e 20%), bem como duas fontes alcalinas (licor NaOH e licor branco) no tratamento CCE aplicado a uma polpa kraft de eucalipto previamente deslignificada com oxigênio. Os resultados mostraram que remoções satisfatórias de hemiceluloses, sem prejuízos da qualidade da polpa solúvel, podem ser alcançadas com cargas de licor branco na faixa de 400 e 600 kgAE/tas de polpa, expresso como NaOH. A eficiência de remoção de hemiceluloses aumentou com o aumento da consistência na faixa de 10-20%, mas não foi influenciada pelo tempo no intervalo de 15-60 min. Foi concluído

que a condição ótima para operar o tratamento CCE foi de 350 kgAE/tas de licor branco como NaOH, 15% de consistência e 15 minutos de reação, levando-se em conta a remoção de hemiceluloses e outros parâmetros de qualidade da polpa para dissolução tais como rendimento, alvura, viscosidade e teores de alfa-celulose , pentosanas, S10 e S18. O índice de cristalinidade da celulose não foi afetado pelo tratamento CCE. As xilanas do licor resultante do tratamento CCE foram recuperadas for precipitação com etanol e centrifugação.

Palavras-chave: eucalipto, polpa Kraft, polpa para dissolução, conversão, CCE (*Cold Caustic Extraction*), xilanas.

ABSTRACT

Dissolving pulp is a special cellulosic material produced mainly from cotton or wood. Because of the scarcity and the high price of cotton, wood has been used as an alternative raw material to manufacture these pulps by the conversion of sulphite process in kraft prehydrolysis. Both processes produce pulp with satisfactory quality, but their yields are very low (30-40%), which results in low productivity of the mill and high cost of the end product. Nowadays there are many obsolete kraft pulp mills to make paper. The conversion of these units to produce dissolving pulp has been common practice around the world. The technique usually applied is to convert the traditional kraft cooking in prehydrolysis kraft. This conversion results in an appropriated dissolving pulp mill, but the investment required is very high and the plant productivity remains very low. This study investigated and optimized a new technique for converting kraft pulp in dissolving pulp mills, by applying the technique called cold caustic extraction (CCE). The CCE treatment has the advantage of removing the hemicellulose in the pulp in its polymeric form, making possible its subsequent reuse. It was evaluated at 20 °C different alkaline charges (400 to 900 kg/odt), reaction times (15 to 60 min) and consistency (10, 15, and 20%) as well as two alkaline sources (NaOH and white liquors) in the CCE treatment applied in the eucalyptus kraft pulp previously oxygen stage. The results showed satisfactory hemicellulose removal without impairing the quality of the dissolving pulp can be achieved with charges of white liquor in the range of 400 to 600 kgEA/odt of pulp, expressed as NaOH. The efficiency of hemicellulose removal increased with increasing consistency in the range of 10-20%, but was not influenced by the time range between 15-60 min. It was concluded that the optimal condition for operating the CCE treatment was using 350 kgEA/odt of white liquor as NaOH, 15% of consistency and reaction time of 15 minutes, considering the hemicellulose removal and other quality parameters of the dissolving pulp such as yield, brightness, viscosity, alpha-cellulose content, S10, and S18. The cellulose crystallinity index was not affected by CCE treatments used in this study. The xylan of the resulting CCE liquor were recovered by ethanol precipitation and centrifugation.

Key-words: eucalypt, kraft pulp, dissolving pulp, conversion, CCE (*Cold Caustic Extraction*), xylans.

INTRODUÇÃO

Polpas para dissolução são polpas celulósicas especiais produzidas a partir das fibras do algodão por estas últimas apresentarem elevado teor de alfa-celulose não necessitando de grande purificação (El-Ghany, 2012). Entretanto, devido à variação da demanda (preço) do algodão no mercado mundial, a madeira surge como matéria-prima abundante e adequada para essa aplicação, necessitando, todavia, de processos sofisticados de purificação para elevar o seu teor de alfa-celulose e reduzir os seus teores de lignina e de hemiceluloses (Young, 2011; Richter, 1955).

Nos últimos anos, tem havido grande interesse das indústrias de celulose kraft na produção de polpas para dissolução devido ao crescimento desse mercado, especialmente para atender a indústria têxtil, além de se tratar de um produto de maior valor agregado. Dessa forma, alternativas para produção dessas polpas estão sendo investigadas para atender o interesse industrial de potencialização dos lucros.

Apesar da técnica para produção de polpas para dissolução a partir de cavacos de madeira ser bem estabelecida pelos processos sulfito ácido e pré-hidrólise Kraft (Costa et al., 1998; Durbak, 1993) ela é de elevado custo e de baixa produtividade em razão dos baixos rendimentos de conversão da madeira em polpa. Por isso, há grande interesse em se desenvolver tecnologias alternativas para produção dessas polpas. Nesse estudo, se propõe investigar a conversão de polpa kraft convencional em polpa para dissolução pelo tratamento da primeira com solução fortemente alcalina em temperatura ambiente. Essa técnica também chamada de extração alcalina a frio (CCE) já é conhecida para a purificação de polpa para dissolução destinada a produção de acetatos, por exemplo, (Sixta, 2006). Porém nunca foi aplicada à conversão de polpa Kraft em solúvel. A função do tratamento CCE é remover as hemiceluloses e a celulose degradada da polpa (Sixta, 2006). As hemiceluloses são indesejáveis para a maioria das aplicações de polpas para dissolução, por influenciarem negativamente a viscosidade, filtrabilidade, reatividade, estabilidade térmica, cor e turbidez dos produtos derivados destas polpas (Wilson e Tabke, 1974).

A solução alcalina utilizada no estágio CCE é aplicada diretamente à polpa e produz além da polpa com elevado teor de alfa-celulose, um licor alcalino rico em hemiceluloses com grau de polimerização suficientemente alto para serem recuperadas e reutilizadas em aplicações diversas de alto valor agregado como filmes e géis. Por outro lado, a manipulação adequada desse estágio através da transferência de licor entre linhas de produção paralelas permite a reabsorção das hemiceluloses extraídas no processo de fabricação de polpa para dissolução em polpa kraft convencional, por exemplo, para gerar papéis especiais de alta refinabilidade e resistência à tração, como os papéis imprimir e escrever (P&W) por exemplo.

A aplicação desse expediente conceitual permite que uma fábrica operando com duas linhas produtoras de celulose kraft para papel, passe a operar com uma das linhas fabricando polpa para dissolução enquanto a outra opera com polpa kraft para papel de qualidade diferenciada, sem qualquer perda de rendimento nas duas linhas de fibras. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma da operação com produtos diferenciados.

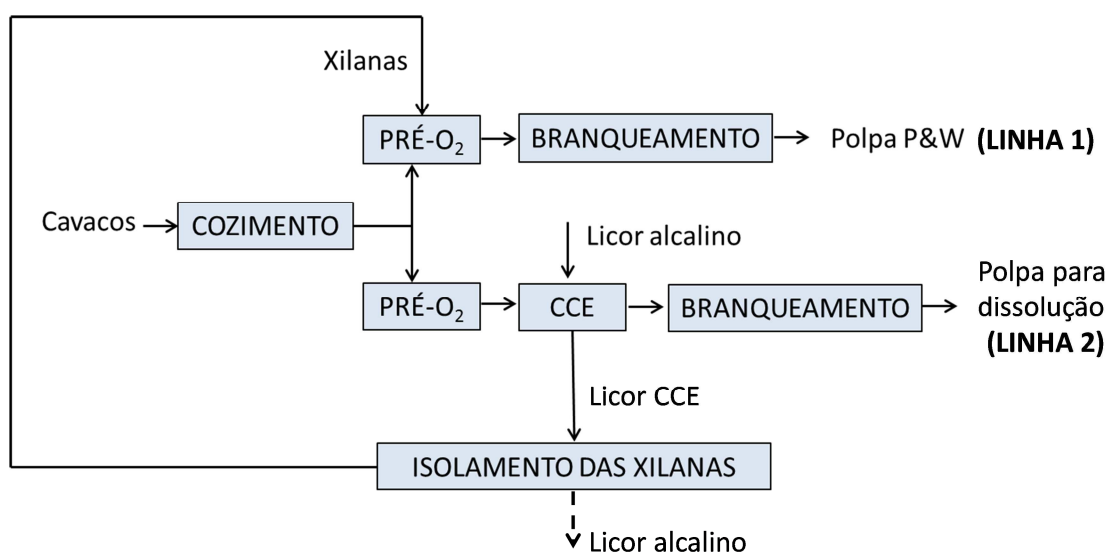


Figura 1. Fluxograma representativo das linhas de produção integrada de polpa para dissolução e polpa papel.

Além de poderem ser recuperadas e utilizadas na própria indústria como aditivo em polpa destinada a produção de papel as xilanas extraídas do licor podem também ser vendidas como produto sólido base para outras aplicações (Saeed et al, 2010).

Recentes trabalhos foram desenvolvidos utilizando solução de hidróxido de sódio puro (NaOH) com intuito de aperfeiçoar as variáveis do estágio CCE, com ênfase na concentração de NaOH (Gomes, 2006). No entanto, uma alternativa mais viável economicamente para a indústria de celulose seria utilizar o licor branco kraft (LB), uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que já é comercialmente utilizado na indústria de celulose kraft, para o cozimento da madeira. O principal objetivo desse estudo foi aperfeiçoar as variáveis operacionais do estágio CCE como concentração alcalina, tempo de reação, consistência e fonte alcalina (NaOH e LB) para produção de polpa para dissolução a partir da polpa kraft de eucalipto

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de polpa Kraft industrial de eucalipto previamente deslignificada com oxigênio (polpa pré-O₂). A polpa utilizada no desenvolvimento deste trabalho apresentou as seguintes características iniciais (Tabela 1).

Tabela 1: Características da polpa industrial pré-O₂ utilizada nesse estudo

Característica da Polpa	Valor Médio
Número kappa	12,1
Viscosidade, dm ³ /kg	999
Alvura, % ISO	47,7
Xilanas, %	14,6
Teor de alfa-celulose, %	85,8
*S ₁₀ , %	15,6
**S ₁₈ , %	12,9

*S₁₀: Solubilidade em solução de NaOH a 10%

**S₁₈: Solubilidade em solução de NaOH a 18%

Extração alcalina a frio – CCE

Os tratamentos CCE para avaliação do efeito da fonte alcalina foram realizados em sacos de polietileno com amostras de 10 g a.s. (absolutamente seca), utilizando dois tipos de licores alcalinos denominados licor NaOH e licor branco sintético produzido em laboratório na proporção 73/27% (LB). As cargas

alcalinas foram variadas entre 400 e 900 kg/tsa (tonelada seca ao ar) de solução NaOH e LB. Essas dosagens de licores foram avaliadas na faixa de consistência de 10-20% por 15 e 60 min, na temperatura de 20 °C, sendo todos os tratamentos realizados em duplicata (Table 2). Todas as dosagens de licor branco (cargas alcalinas) foram expressas como álcali efetivo por este ter apresentado melhor correlação com dosagem de NaOH (reagente normalmente utilizado em estágio CCE) do que com álcali ativo em estudos prévios, sendo a sulfidez do LB de 27%. As concentrações dos licores NaOH e branco foram valoradas segundo a norma SCAN-N 2:88.

A solução alcalina foi adicionada à polpa de acordo com a dosagem do experimento CCE e em seguida água até a consistência desejada, com posterior homogeneização do conjunto.

Tabela 2: Condições avaliadas no tratamento CCE*

Carga _{Licor NaOH} (kgAE/tas)*	400			550			700	800	900
Temperatura (°C)	20			20			20	20	20
Consistência (%)	10	15	20	10	15	20	10	10	10
Tempo (min)	15	60		15	60		60	15	15
Carga _{Licor Branco} (kgAE/tas)*	417			572			727	882	
Temperatura (°C)	20			20			20	20	
Consistência (%)	10	15	20	10	15	20	10	10	
Tempo (min)	15	60		15	60		60	60	

*CCE à 20 °C e carga alcalina expressa como álcali efetivo.

Após finalizado o tempo de reação, a polpa foi lavada rapidamente em quatro etapas de lavagem, cada uma com 10 m³/tsa de água deionizada. Após a terceira lavagem, ácido sulfúrico foi adicionado a solução de lavagem até neutralização da solução (pH 7-8) para que o excesso de sódio (NaOH) não provocasse interferência nas análises posteriores. Todos os testes foram realizados em duplicata. Por fim foram feitas folhas de teste de acordo com a norma TAPPI T 218 sp-97, que foram submetidas às análises de solubilidade em NaOH (10 e 18%), alvura, número kappa, viscosidade e teor de xilanas . O teor de alfa-celulose foi calculado utilizando os valores encontrados para S10 e S18 conforme Equação 1.

$$\text{Alfa - celulose (\%)} = 100 - \left[\frac{S_{10} + S_{18}}{2} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

As análises da polpa foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI, conforme descrito na Tabela 3, sendo todas as análises efetuadas em duplicata.

Tabela 3: Procedimentos analíticos empregados nas análises das polpas e dos filtrados

Número kappa	TAPPI T236 om 99
Viscosidade	TAPPI T230 om 99
Alvura	TAPPI T525 om 92
S ₁₀ e S ₁₈	TAPPI T235 cm 00
α-celulose	TAPPI T203 cm 99
Teor de xilanas	Wallis et al (1996)
Teor de Inorgânicos	TAPPI T211 om 93 (temperatura a 575 °C)
NaOH e Na ₂ S no licor	TAPPI T625 om 85
Cristalinidade da celulose	Difratometria de Raios-X de acordo com Segal (1959).

Índice de cristalinidade da polpa

Amostras de 20g a.s. (absolutamente seca) de polpa foram coletadas, moídas e peneiradas. A fração da amostra que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh foi caracterizada quanto ao seu índice de cristalinidade por difração de raios X, seguindo procedimento descrito por Segal et al. (1959). As análises de raios X foram realizadas em difratômetro Rigaku D-Max equipado com tubo de cobalto (radiação Co-K α , $\gamma=1,79026 \text{ \AA}$), com um monocromador de cristal curvo de grafite no feixe difratado, a velocidade de 1,2^o/min, no intervalo de 10^o a 35^o para o ângulo e espalhamento 2 θ , operado com uma diferença de potencial de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA.

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se a equação abaixo (Segal et al., 1959).

$$I_C(\%) = \left(\frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right) * 100$$

Sendo I_{002} = a intensidade máxima de difração em $2\theta \approx 22-23^\circ$, atribuída às regiões cristalinas da amostra e; I_{AM} = a intensidade mínima, em $2\theta \approx 18-19^\circ$, atribuída às regiões não cristalinas, quando se usa um difratômetro de tubo de cobre (radiação $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$), deslocando os picos I_{002} em $2\theta \approx 22-23^\circ$ para $2\theta \approx 25,5-26,5^\circ$ e o pico I_{AM} em $2\theta \approx 18^\circ$ para $2\theta \approx 20-21^\circ$.

Os dados coletados foram processados pelo software Oringin 8.0 segundo procedimento descrito por Mwaikambo and Ansell (2002).

Isolamento e caracterização das xilanas do licor residual (Licor CCE)

Para precipitação das xilanas foi adicionado etanol ao licor residual coletado a temperatura ambiente numa relação volume/volume de 1:0,7 (licor residual:etanol). Em seguida, a suspensão foi centrifugada (4000 rpm por 10 minutos) para acelerar a precipitação das xilanas. O material precipitado em etanol (MPE) foi então lavado com 350 mL de etanol para remoção do excesso de álcali e caracterizado quanto a sua composição de polissacarídeos com foco nas xilanas da polpa, distribuição de peso molecular dos polímeros, e teor de material inorgânico (teor de cinzas).

O MPE do licor alcalino foi seco, hidrolisado com H_2SO_4 (72%) durante 60 minutos à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e levado à autoclave por mais 60 minutos a $121 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida o filtrado hidrolisado foi analisado por cromatografia iônica (IC-3000 Dionex) com um detector amperométrico pulsado (HPAE-PAD) e a separação dos açúcares foi conseguida utilizando uma coluna de proteção e uma coluna analítica (Carbo-Pac PA1) conectadas em série. Água deionizada foi utilizada como eluente à taxa de 1 mL/min à $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ao final do trabalho foi realizado um balanço de massas simplificado para facilitar a visualização do processo com foco na recuperação das xilanas do filtrado e caracterização da composição dos filtrados alcalinos (NaOH e Na_2S) para posterior recuperação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aperfeiçoamento da extração alcalina da polpa para remoção de xilanas

Efeito da fonte/carga de álcali (licor NaOH e licor branco kraft)

Os resultados do efeito da fonte/carga alcalina, comparando o efeito do uso do licor NaOH e do licor branco, estão apresentado na Figura 2.

A fonte de álcali não influenciou grandemente o teor de xilanas (Figura 2A), viscosidade (Figura 2B) e de alfa-celulose da polpa (Figura 2C) nem tampouco suas solubilidades em NaOH a 10 e 18% (Figura 2D e 2E). Industrialmente a utilização de licor branco é vantajosa, pois facilita a manutenção do equilíbrio sódio/enxofre do licor branco de cozimento, quando da recuperação química do álcali utilizado no tratamento CCE.

A eficiência do tratamento CCE na remoção de xilanas da polpa é claramente evidenciada na Figura 2A. Independente da fonte de álcali, é verificada acentuada redução no teor de xilanas da polpa com o aumento da dosagem de álcali, chegando a quase 4% para a carga de 800 kgAE/t de licor NaOH. Polpas de dissolução com teores de xilanas adequados para a maioria das suas aplicações (~5%) foram obtidas com cargas de álcali de 500 kgAE/t, independente de sua fonte. É importante realizar um aperfeiçoamento muito fino da carga de álcali já que ela representa o maior custo operacional do tratamento CCE. O valor aperfeiçoado da carga de álcali depende grandemente do teor de xilanas residual aceitável para a polpa de dissolução que se deseja produzir.

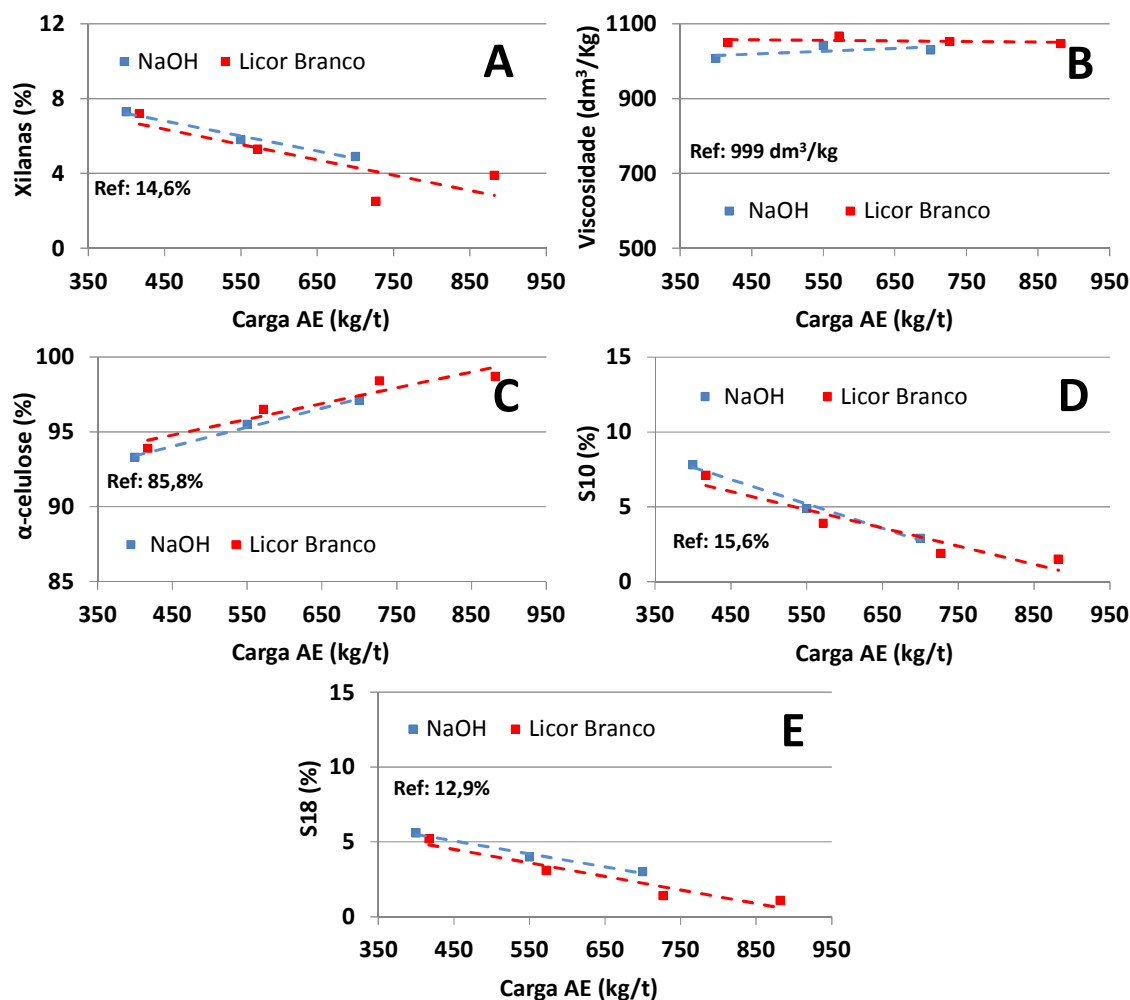


Figura 2. Efeito da carga de álcali (licor NaOH e licor branco) no desempenho do estágio CCE (tempo: 60 minutos, consistência: 10% e temperatura: 20 °C).

A viscosidade da polpa se manteve constante com o aumento da alcalinidade, mesmo com a remoção das xilanas da polpa, as quais são os polímeros de mais baixo peso molecular, além da remoção de celuloses degradadas, também de baixo peso molecular (Figura 2B).

Como esperado, o teor de alfa-celulose aumentou com o aumento da carga alcalina (Figura 2C). Um teor de alfa-celulose de 92%, adequado para a maioria das aplicações de polpa solúvel, foi obtido com carga alcalina da ordem de 400 kgAE/t independente da fonte alcalina; o aumento da alfa-celulose com o aumento do álcali é também explicado pela maior remoção de xilanas e celulose degradada. Por outro lado, a solubilidade das polpas em NaOH 10 e 18% diminuiu com o aumento da carga alcalina, exatamente pela mesmas razões já explicadas para viscosidade e teor de alfa-celulose (Figuras 2D e 2E).

Efeito do tempo de reação

As Figuras 3A-E mostram o efeito do tempo de reação no desempenho do tratamento CCE para as duas fontes de álcali em diferentes alcalinidades. Em geral, os tempos de reação de 15 e de 60 min produziram resultados similares de teores de xilanas e de viscosidade para a faixa de alcalinidade fontes de álcali testadas. Entretanto, o teor de alfa-celulose e solubilidades S10 e S18 para o tratamento utilizando NaOH por 15 min se mostrou menos eficiente para elevadas alcalinidades (acima de 550 kgAE/tas). Portanto, o tempo de 15 min, utilizando licor branco principalmente, é suficiente para o tratamento CCE da polpa em estudo. O fato do aumento do tempo não ter tido efeito é explicado pelo mecanismo de funcionamento do tratamento CCE que se baseia no inchamento das fibras. Quanto maior o inchamento, maior é a solubilização de materiais de baixo peso molecular. Em razão das elevadas alcalinidades empregadas, o inchamento das fibras ocorre rapidamente, sendo o inchamento com 15 min similar ao observado aos 60 minutos.

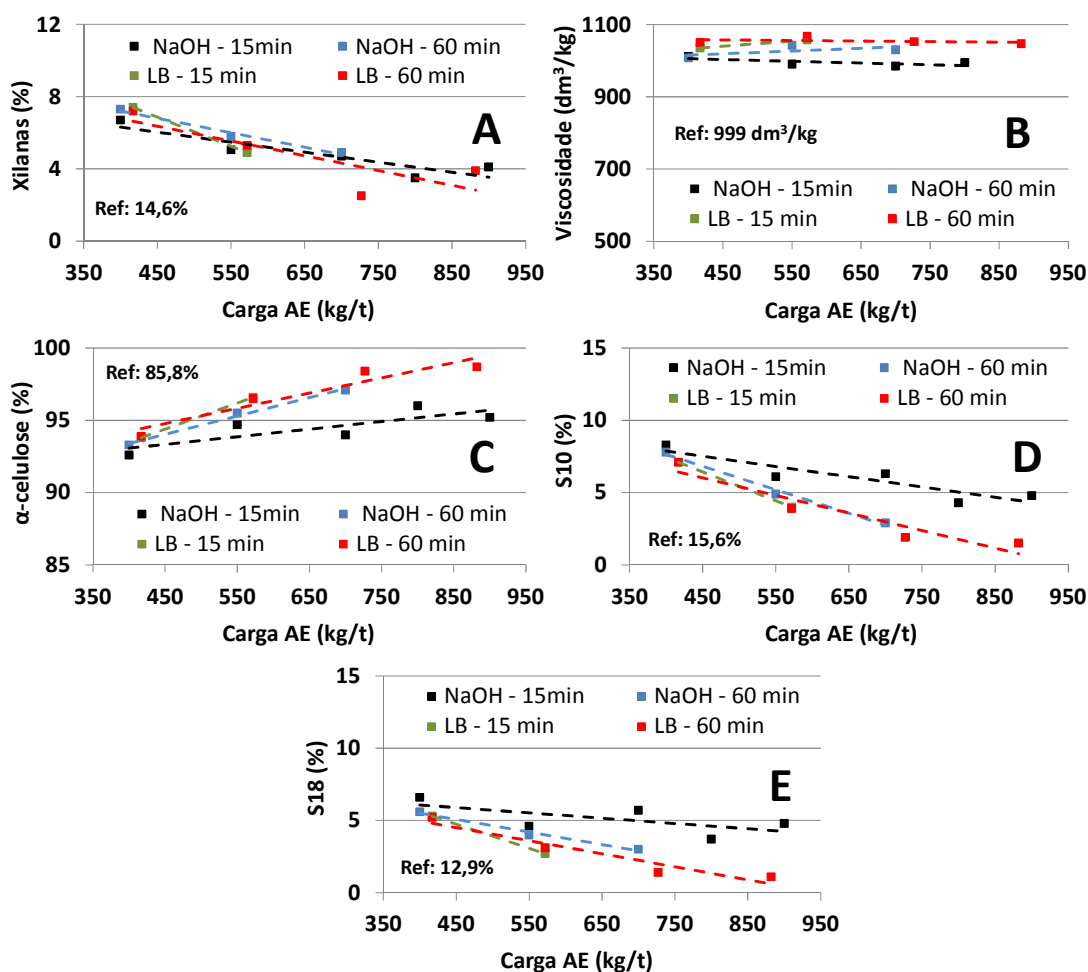


Figura 3. Efeito do tempo de reação no desempenho do estágio CCE (temperatura 20 °C e consistência 10%).

De acordo com Sixta (2006) os processos a frio de purificação de polpas celulósicas (20 – 40 °C) envolvem principalmente modificações físicas nas cadeias celulósicas, enquanto os processos de purificação a quente (70 a 130 °C) promovem reações de degradação dos carboidratos. O autor afirma ainda que as variáveis tempo e temperatura são muito importantes no processo de purificação a frio de polpas celulósicas, sendo as mais baixas temperaturas (20-30 °C) responsáveis por um maior grau de inchamento da polpa e conseqüentemente uma maior solubilização das hemiceluloses. Com relação ao tempo de extração o autor conclui que este não exerce influência na eficiência de purificação para intervalos compreendidos entre 10 e 60 minutos para uma carga alcalina fixa, pois o inchamento das cadeias de celulose ocorrem quase que instantaneamente (Rydholm, 1965).

Efeito da consistência da polpa

O estudo da variação da consistência utilizando diferentes cargas de álcali em um mesmo tempo (15 minutos) está apresentado na Figura 4.

O aumento da consistência da polpa acarretou em uma maior remoção de xilanas para ambos os licores, mesmo utilizando baixas cargas alcalinas. Ainda, o teor de xilanas na polpa ao utilizar licor branco em alta consistência foi ligeiramente menor, porém a viscosidade dessas polpas decresceu consideravelmente, apesar de ainda se enquadrar dentro das faixas de viscosidade utilizadas nesse ramo industrial. A partir dessas observações o aumento da consistência da polpa se apresentou como uma alternativa para economia de álcali devido ao aumento da concentração de íons OH⁻ na solução (maior consistência, menos água, maior concentração de íons OH⁻).

Quanto ao teor de alfa-celulose, S10 e S18 os melhores resultados ocorreram em maiores consistências, com destaque para os resultados utilizando licor branco.

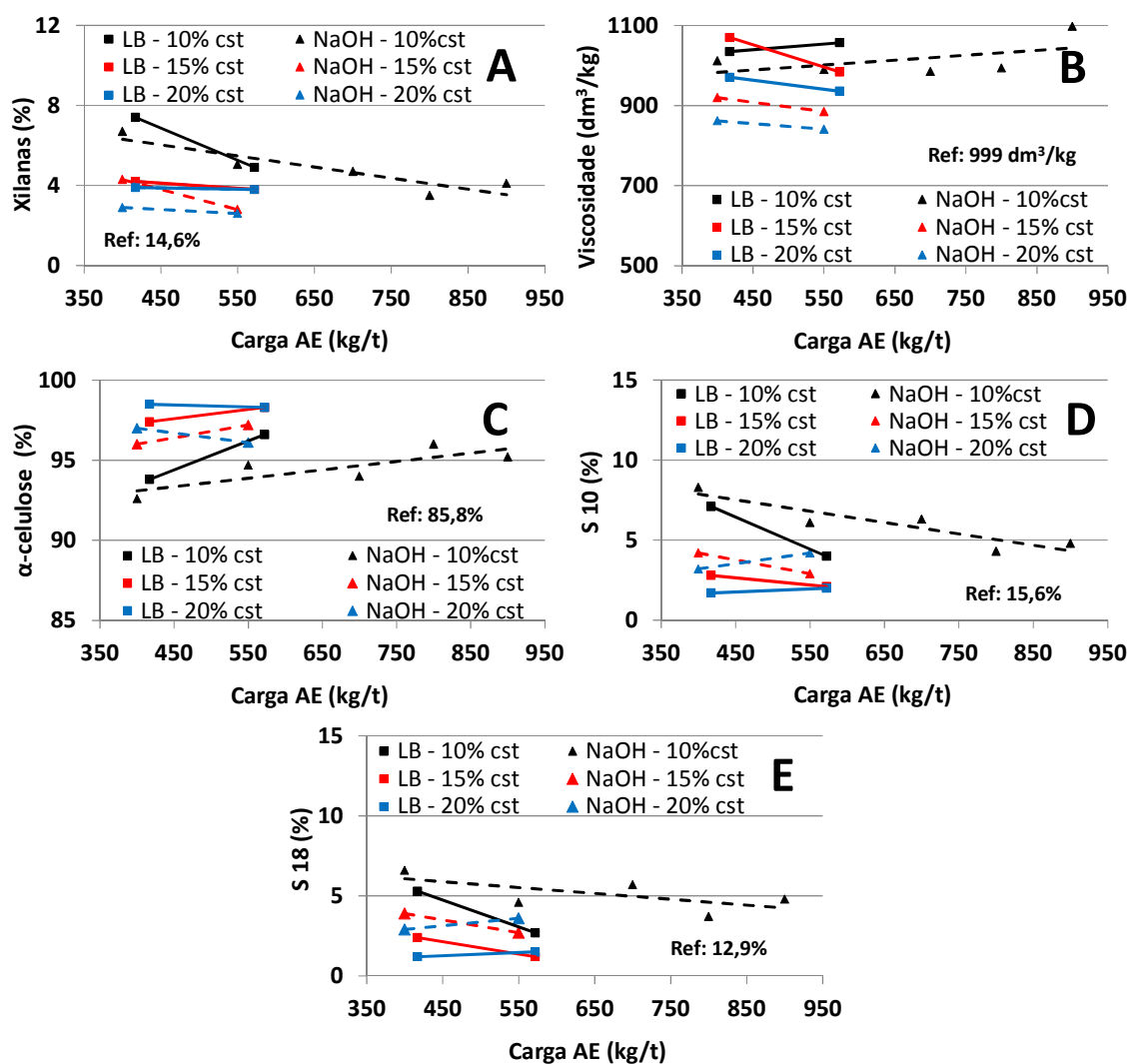


Figura 4. Efeito da consistência no desempenho do estágio CCE (tempo de reação 15 minutos e temperatura 20 °C).

Índice de cristalinidade das polpas com melhor desempenho no estágio CCE

É importante destacar que quando a concentração alcalina no estágio CCE ultrapassa 70 g/L a celulose I (nativa) é convertida em celulose II (Gomes, 2011). Os alomorfos cristalinos de celulose I e II podem ser identificados pela técnica de difratometria de raios-X. A Figura 5 mostra difratogramas de raios X para 3 amostras de polpa. Nos difratogramas, o primeiro pico corresponde à região amorfa (I_{AM}) enquanto o segundo pico corresponde à região cristalina da celulose (I_{002}). O surgimento de um novo padrão de pico relativo à região cristalina (pico duplo) indica a formação de celulose II.

Na Figura 5A, é mostrado o difratograma de uma amostra de polpa que foi submetida ao tratamento CCE na concentração de 55 g/L (550 kg/tas de NaOH a 10% de consistência); essa condição foi considerada adequada para a realização do tratamento CCE conforme esse estudo. A Figura 5B mostra o difratograma da polpa submetida ao tratamento CCE na concentração alcalina de 100 g/L (900 kg/tas de NaOH a 10% de consistência) onde pode ser percebido o início da formação de celulose II na polpa. Na concentração de 180 g/L (1800 kg/tas à 10% de consistência) o tratamento CCE produziu polpa contendo praticamente celulose II (Figura 5C).

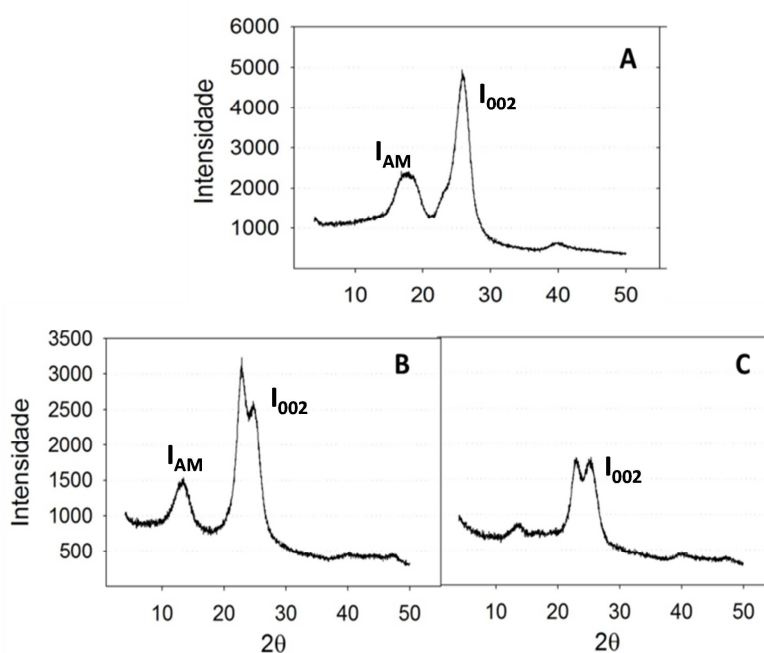


Figura 5. Difratogramas de raios-X das amostras de polpa tratadas com álcali.

Devido o estudo utilizar cargas alcalinas (kg/tas) para expressar a quantidade de produto químico aplicado nos tratamentos e pelo fato da grande importância em se conhecer a concentração do reagente químico em contato com a polpa, foi feita uma correlação associando essa variável (carga) e concentração levando em consideração a consistência dos estágios. Na Tabela 4 estão apresentadas as concentrações alcalinas (g/L) correspondentes às cargas (kg/tas) utilizadas nesse estudo.

Pelos difratogramas de raio X associados a tabela de associação entre carga e concentração é possível concluir que os testes realizados nas polpas com potencial aplicação industrial (400 e 550 kgAE/tas), mesmo quando

utilizadas maiores dosagens de solução alcalina não apresentam riscos a mudança da estrutura cristalina da celulose (formação de celulose II).

Tabela 4: Correspondência entre concentração alcalina e carga alcalina dos tratamentos CCE

Carga alcalina (kg/tas)	Consistência (%)	Concentração (g/L)
400	10	40
400	15	60
400	20	80
550	10	55
550	15	83
550	20	110
700	10	70
800	10	80
900	10	90

Isolamento e caracterização das xilanas

Para o estudo de isolamento de xilanas, foi realizado o tratamento CCE a 20 °C por 15 minutos na consistência de 15% com carga de LB de 325 kg/tas de NaOH e 123,3 kg/tas de Na₂S (27% de sulfidez e 386,7 kgAE/tas). O filtrado do tratamento CCE foi tratado conforme mostrado na Figura 6 para o isolamento das xilanas. Um balanço de massa simplificado é também apresentado na Figura 6.

Pode ser observado que aproximadamente 7,4% do MPE em relação à massa total de polpa foi extraído e isolado. Destas, a composição química mostrou que apenas 56,2% do material era composto por xilanas, sendo 1,1% de ácidos urônicos e 30,0% de cinzas, sendo possivelmente os demais componentes outros carboidratos não mensurados nesse estudo.

Sendo assim, aproximadamente 4,2% do MPE pode ser considerado xilanas com potencial de ser reutilizada como “polímero” desde que o material inorgânico seja parcial ou totalmente separado; ou ainda pode ser utilizado numa linha de produção de polpa para papel com objetivo de aumentar o teor de xilanas na polpa, sendo nesse caso o teor de cinzas (composto por 30% de sais de NaOH e Na₂S) muito interessante para realização da pré-deslignificação com oxigênio, uma vez que esses sais são normalmente usados nessa etapa do processo e em baixas concentrações.

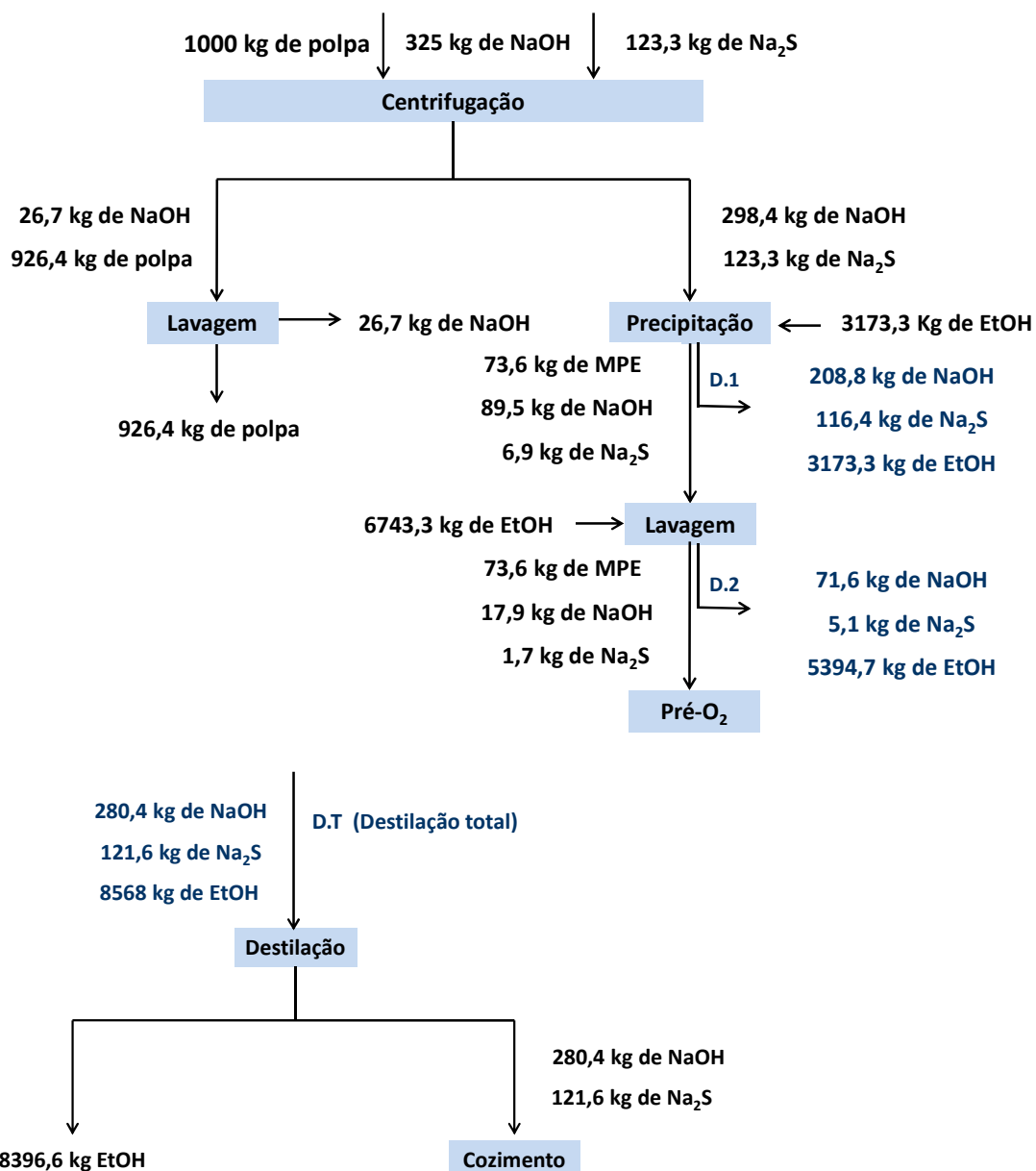


Figura 6. Balanço de massas tratamento CCE e do isolamento das xilanas no licor extraído desse tratamento.

CONCLUSÕES

A conversão de polpa kraft em polpa para dissolução é possível pelo tratamento da polpa kraft com álcali a frio, usando o tratamento CCE;

O tratamento CCE de polpa de eucalipto pode ser efetuado, eficientemente, com licor branco kraft;

A produção de uma polpa para dissolução com teor de xilanas menor que 5% pode ser conseguida com 550 kgAE/tas a 10% de consistência, 20 °C e 15 min; resultados similares são alcançados com 350 kgAE/tas na

consistência de 15%. Testes de difratometria de raio X indicam que a polpa resultante não apresenta sinais de celulose II;

Aproximadamente 4,2% da xilanas dissolvidas no licor CCE podem ser recuperadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M.M.; COLODETTE J.L.; FOELKEL C.E.B. Aspectos básicos da produção de polpa solúvel. II: uma revisão. **O Papel**, v.59, n.9, p.66-73, 1998.

DURBAK, I. **Dissolving pulp industry: Market trends**. General Technical Report FPL-GTR-77. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 20 p.1993.

EL-GHANY, N.A.A. Organosolv pulping of cotton linter. ii. effect of dioxane and anthraquinone on cotton linter properties. **Cellulose Chemistry and Technology**. v.1-2, n.46, p.137-145, 2012.

GOMES, V.J. **Otimização do estágio de Extração Alcalina a Frio (CCE) para remoção de hemicelulose de polpa solúvel de eucalipto**. 2006. 147p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M.P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p.2222–2234, 2002.

RICHTER, G.A. Production of high alpha-cellulose wood pulps and their properties. **Tappi Journal**, v.38, n.3, 1955.

Rydholm, S.A. **Pulping processes**. New York: Interscience Publishers, 1965, 1269p.

SAEED, A.; JAHAN, M.S.; LI, H.; LIU, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. **Biomass and Bioenergy**, doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.039.

SEGAL, L.; CREEELY, J.J.; MARTIN JR, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using x-ray diffractometer. **Textile Research Journal** v.29, p.786-794, 1959.

SIXTA, H. Pulp purification. In: HOLIK, H. **Handbook of paper and board**. Weinheim: Wiley VCH Verlag. 2006, p.933-966.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v.49, p.427-432, 1996.

WILSON, J. D.; TABKE, R. S. Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. **Tappi**, v.57, n.8, p.77-80, 1974.

YOUNG, R. 2011 **The gold rush continues in dissolving pulp**. Disponível em: <<http://www.risiinfo.com/blogs/The-gold-rush-continues-in-dissolving-pulp.html>>. Acesso em: 10 maio 2013.

CAPÍTULO 4

PRODUÇÃO INTEGRADA DE POLPA CELULÓSICA DE EUCALIPTO UTILIZANDO TECNOLOGIA CCE: POLPA PAPEL COM ELEVADO TEOR DE XILANAS E POLPA PARA DISSOLUÇÃO BRANQUEADA

RESUMO

A produção integrada de polpa celulósica para produção de papel e polpa para dissolução torna-se uma alternativa atraente ao setor de celulose por permitir a produção de produtos de maior valor agregado, além de permitir o maior aproveitamento da madeira pela reabsorção das xilanas. Foram utilizadas amostras de polpas industriais de eucalipto e um estágio CCE com licor branco na polpa pré-O₂: carga de LB 417 kgAE/t à 20 °C, 30 minutos de reação e 10% de consistência. O licor CCE foi aplicado numa polpa marrom simulando um estágio pré-O₂ para estudar a redeposição na polpa para papel. Em seguida, ambas as polpas foram branqueadas por uma sequência base O D (EP) D, sendo a polpa para dissolução branqueada por uma série de estágios alternativos como enzimas (X), ácidos (A, Paa), peróxidos (EP), ozônio (Z), hidróxidos (E) e quelante (Q) para adequação das propriedades finais. Os resultados mostraram ser possível a produção de uma polpa para papel com 3% a mais de xilanas mesmo após o refino, o que melhorou suas propriedades de resistência à tração e arrebentamento, e ainda, a possibilidade de redução no consumo de energia para um mesmo nível de refino. Por outro lado, a polpa para dissolução apresentou dificuldade em se adequar a qualidade estabelecida pela polpa referência SAPPI grau viscose, sendo possível a sua produção a partir de um estágio CCE utilizando licor branco 572 kgAE/t e ácido peracético como estágio final de branqueamento. Seguindo essas condições foi verificada a possibilidade de integração entre as linhas de fibras e produção de produtos de melhor qualidade.

PLAVRAS-CHAVE: xilanas, estágio CCE, polpa para dissolução, branqueamento.

ABSTRACT

The integrated production to produce pulp to paper grade and dissolving pulp looks to be an attractive alternative to pulp market due to permit to produce more products with high added value, besides to permit high wood exploitation, by xylans reabsorption. Eucalypt industrial pulp samples and a CCE stage using white liquor in the pre-delignification stage: white liquor charge 417 kgEA/t at 20 °C, 30 minutes of reaction and 10% of consistency was used. The CCE liquor was applied in the unbleached pulp simulating a pre-delignification stage to study the reabsorption in the paper grade pulp. Next, both pulps were bleached using a O D (EP) D sequence, and the dissolving pulp bleached using a series of alternative stages as enzymatic (X), acids (A, Paa), peroxide (EP), ozone (Z), hydroxide (E), chelant (Q) to adequate the final properties. The results showed to be possible to produce paper grade pulp with 3% more xylans even after refining step, which improved its resistance properties as tensile and burst index, and then, the possibility to reduce the energy consumption to the same refining level. In the other hand, the dissolving pulp showed difficulty in adjusting the quality established by the SAPPI reference pulp (viscose grade) showing that it was possible to produce using 572 kgEA/t in the CCE stage and peracetic acid as a final bleaching stage. Following these conditions there is the possibility of integration between fiber lines and to produce products with better quality.

KEY-WORDS: xylans, CCE treatment, dissolving pulp, bleaching.

INTRODUÇÃO

As hemiceluloses consistem numa mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular quando comparadas às cadeias de celulose, as quais estão diretamente associadas à lignina e à celulose (Salmén e Olson, 1998). Nas madeiras de folhosas, a hemicelulose predominante com contribuição de 20 a 30% do peso da madeira é a O-acetil-4-O-metilglicuronoxilana, comumente denominada xilana (Pascoal Neto et al., 2004), que é solúvel em álcali diluído (Sjöstrom e Allen, 1999). As xilanas consistem de aproximadamente 100 a 200 monômeros de β -D-xilopirranose (xilose) unidos por ligações glicosídicas (1-4) (Danielsson e Lidström, 2005).

Durante o cozimento da madeira e branqueamento de polpa celulósica as hemiceluloses desempenham um importante papel: negativamente elas são consideradas fonte de grupos acetila e ácidos urônicos, afetando assim o consumo de reagentes químicos no cozimento bem como a estabilidade de alvura final (Eiras, 2002; Gellerstedt e Al-Dajani, 1997; Sjöstrom, 1993); por outro lado, de forma positiva elas contribuem significativamente para o aumento do rendimento do processo no cozimento e melhoria das propriedades de resistência da polpa (Santos, 2005), além de facilitar o refino e reduzir o consumo de energia durante esta etapa (Anjos et al., 2005; Rydholm, 1965). Por estes últimos motivos as xilanas são altamente desejáveis para produção de polpa para produção de papel imprimir e escrever (P&W).

Atualmente os principais papéis comercializados podem ser agrupados em papéis para embalagem, papéis de impressão e escrita (P&W) e papéis sanitários (*tissue*). Além da polpa destinada a esses mercados existe ainda a polpa para dissolução para produção de outros produtos derivados da celulose. A natureza e a qualidade das polpas que dão origem a esses produtos é um fator determinante, e ainda, um processo integrado que permita a produção de pelo menos dois produtos diferenciados e de maior valor agregado com maior aproveitamento da matéria-prima é de grande interesse industrial.

Sobre as polpas para dissolução, entre suas características incluem o alto teor de alfa-celulose, a uniformidade do grau de polimerização das cadeias de celulose e baixos teores de compostos considerados contaminantes, como celulose degradada, lignina, extrativos, inorgânicos e as hemiceluloses –

xilanas (Patrick, 2011, van Heiningen, 2006). O propósito do elevado grau de pureza dessas polpas é possibilitar uma melhor derivatização da celulose, que objetiva tornar o polímero celulósico solúvel em solventes, tais como álcalis, acetona, etc. Esses derivados de celulose, após serem solubilizados, permitem a formação de fibras, filmes, plásticos ou até mesmo de derivados solúveis em água. Entretanto, a maior parte é direcionada à formação de fibras celulósicas artificiais ou manufaturadas, como, viscose, rayon e acetato (Costa et al., 1998).

Assim, uma alternativa para remoção das hemiceluloses para se produzir polpa para dissolução sem comprometer drasticamente seu grau de polimerização e possibilitar sua reutilização é o emprego do estágio *Cold Caustic Extraction* (CCE). O CCE é normalmente aplicado após o cozimento/pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂) para remover as hemiceluloses que resistiram ao processo de polpação (Sixta, 2006) e permaneceram na polpa. Esta é a forma mais seletiva para aumentar o teor de alfa-celulose da polpa, além de não comprometer tanto o rendimento e aumentar a pureza química (Rydholm, 1965).

O CCE é realizado em temperaturas abaixo de 40 °C e com uma concentração elevada de hidróxido de sódio. A uma temperatura tão baixa as reações químicas são insignificantes, ocorrendo apenas processos físicos, no caso, a dissolução das hemiceluloses, sendo que o aumento da temperatura acarreta na diminuição do teor de alfa celulose pela maior degradação dos carboidratos (Sixta e Schild, 2011). Nota-se que o estágio CCE, por ser um processo físico, extrai as xilanas com menos danos em suas cadeias, o que é interessante no caso da reutilização desses compostos.

O maior obstáculo à adoção da técnica CCE pela indústria é o seu efeito na polpa após extração das xilanas. A polpa se torna “inchada” pela alta concentração da solução de hidróxido de sódio (NaOH) o que dificulta sua lavagem. Essa polpa “inchada” torna-se de difícil formação de folhas e drena muito lentamente, sendo necessário um processo de lavagem em várias etapas para remoção do NaOH residual (Wayman, 1963).

Assim, a produção integrada de polpa P&W e polpa para dissolução seria uma alternativa de interesse industrial, pois as xilanas são consideradas

componentes indesejáveis na produção de polpa para dissolução, sendo consideradas resíduos e conseqüentemente descartadas por esses processos; enquanto na indústria de papéis P&W elas são vislumbradas como constituintes fundamentais para um bom refino e, conseqüentemente, importantes para a produção de papéis P&W de alta qualidade.

Nesse contexto o objetivo desse estudo foi remover as xilanas de uma polpa industrial pré-O₂ utilizando um estágio CCE e aperfeiçoar o branqueamento da polpa para dissolução quanto as especificações para uma polpa para dissolução, bem como reabsorver as xilanas removidas durante o estágio CCE numa polpa marrom durante um estágio pré-O₂ e avaliar a qualidade da polpa P&W produzida com elevado teor de xilanas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de polpa Kraft de eucalipto marrom e outra previamente deslignificada com oxigênio (polpa marrom e pré-O₂ industrial), proveniente de uma unidade industrial localizada no Estado de São Paulo. A polpa utilizada no desenvolvimento deste trabalho apresentou as seguintes características iniciais (Tabela 1).

Tabela 1: Características da polpa industrial marrom e pré-O₂ utilizada nesse estudo

Característica da Polpa	Polpa Marrom	Polpa Pré-O ₂
Número kappa	18,3	12,1
Viscosidade, dm ³ /kg	1221	999
Alvura, % ISO	37,9	47,7
Xilanas, %	15,2	14,6
Teor de alfa-celulose, %		85,8
*S ₁₀ , %		15,6
**S ₁₈ , %		12,9

*S₁₀: Solubilidade em solução de NaOH a 10%

**S₁₈: Solubilidade em solução de NaOH a 18%

Um esquema do fluxograma de processo objetivo desse estudo pode ser visualizado na Figura 1.

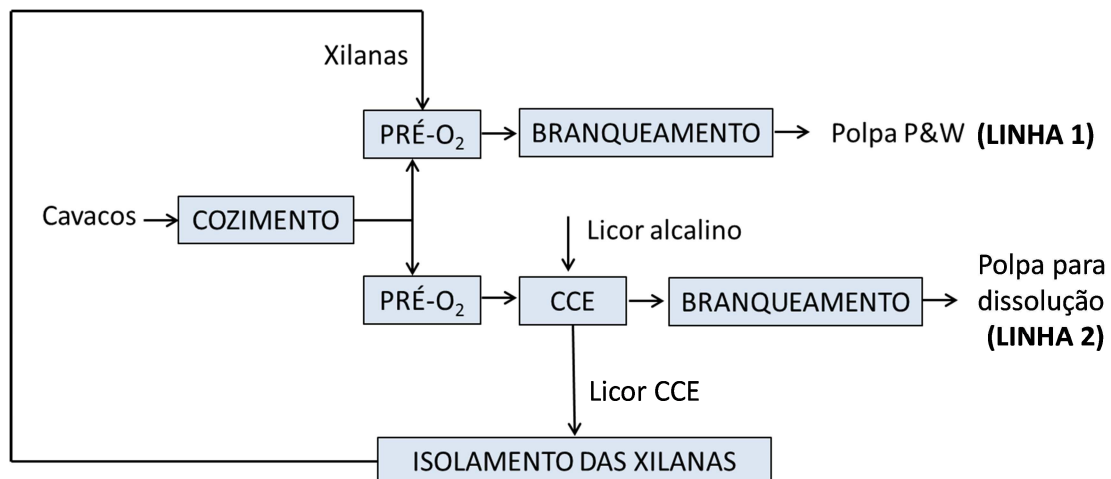


Figura 1: Fluxograma representativo das linhas de produção integrada de polpa para dissolução e polpa papel.

Extração alcalina a frio da polpa – CCE

O estágio CCE para remoção das xilanas foi realizado com amostras de 50 ga.s. de polpas sob as seguintes condições: licor branco (LB) com carga alcalina 417 kgAE/t; temperatura 20 °C, tempo de reação 30 minutos, consistência 10%. O LB utilizado para realização dos estágios CCE foi composto por 27% de sulfidez (27% de Na₂S e 73% de NaOH). Esse estágio foi realizado em sacos de polietileno, sendo a solução alcalina adicionada à polpa de acordo com a dosagem do estágio CCE e em seguida água até a consistência desejada, com posterior homogeneização do conjunto.

Após terminado o tempo de reação, a polpa foi lavada rapidamente em quatro etapas de lavagem, cada uma com 10 m³/tas de água deionizada. Todos os testes foram realizados em duplicata. Por fim foram feitas folhas para testes de acordo com a norma TAPPI T 218 sp-97, que foram submetidas às análises de solubilidade em NaOH (10 e 18%), alvura, número kappa, viscosidade e teor de xilanas para análise da eficiência do processo.

Isolamento e reabsorção do material precipitado em etanol (MPE) e avaliação da qualidade de polpa P&W

Após o estágio de extração CCE, a polpa foi separada do licor por centrifugação. Em seguida foi adicionado etanol ao licor numa relação volume:volume 1:0,7 (licor:etanol) à temperatura ambiente para precipitação do

material em etanol (com elevado teor de xilanas). Em seguida, a suspensão foi centrifugada para recuperação do MPE. O MPE foi lavado com 350 mL de etanol para remoção do excesso de álcali presente e então caracterizado quanto ao teor de carboidratos (xilanas) e material inorgânico. O MPE contendo NaOH e xilanas foi utilizado na pré-O₂ da Linha 1 em substituição à solução de NaOH normalmente utilizada.

A redeposição das xilanas foi efetuada num reator/misturador Quantum modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 250 g de polpa marrom, nas seguintes condições: consistência 10%; tempo de reação 60 minutos; temperatura 100 °C; pressão 500 kPa; carga de oxigênio/NaOH 18/20 kg/tas; carga de MPE 70 kg/tas. A polpa foi colocada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de MPE e elevada a pressão de reação com oxigênio até o valor desejado. Terminado o tempo total de reação, a polpa foi transferida para o descarregador de polpa e foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. Em seguida a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa.

Foi realizado o mesmo experimento como referência utilizando a polpa pré-O₂ sem adição de MPE. Ao final do branqueamento foi feita análise de carboidratos para verificar o percentual de xilanas presente na polpa ao final da linha de fibras (após o branqueamento e após o refino) para avaliar a permanência das xilanas redepositadas na superfície das fibras. A refinabilidade e as propriedades físico-mecânicas das folhas produzidas também foram avaliadas.

Branqueamento das polpas para dissolução e polpa para papel

A sequência de branqueamento utilizada nesse estudo seguiu a atual sequência utilizada na indústria OD(EP)D, nas condições descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições da sequência referência para branqueamento das polpas para papel e dissolução

Referência	O	D	EP	D
Consistência, %	10	11	11	11
Tempo, min	60	90	50	135
Temperatura, °C	100	90	90	75
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	18	-	-	-
NaOH, kg/tas	20	-	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	12	-	6
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	6,5	-
pH	11,5	3,0	11,0	4,5-5,0

As sequências contendo os estágios de branqueamento propostos para produção de polpa para dissolução estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Detalhes sobre as cargas dos reagentes químicos/biológicos utilizados se encontram nas tabelas dos resultados. Todos os estágios foram realizados em duplicata e ao final de cada estágio de branqueamento as polpas foram lavadas com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa, com exceção do estágio CCE que exigiu uma melhor lavagem da polpa.

Tabela 3. Sequências de branqueamento utilizadas para produção de polpas para dissolução

O CCE D (EP) D	O CCE D (EP) D Paa
O X CCE D (EP) D	O CCE D (EP) D A (H ₂ SO ₄)
O CCE D (EP) D Q	O CCE D (EP) D E (NaOH)
O CCE D _{HT} (EP) D	O CCE D (EP) D Z (EP)

Tabela 4. Condições gerais dos estágios de branqueamento utilizadas para produção para dissolução

Condições	Consistência, %	Temperatura, °C	Tempo, mi n	pH
CCE	10	20	30	14
X (enzima)	10	55	120	6,0
Q	10	55	120	6,0
D _{HT}	11	75	135	6,0
Paa	10	70	60	3,5
A	10	Var.	Var.	Var.
NaOH	10	50	60	-
Z	43	30	2	2,5
EP (final)	11	90	50	13,5

Os procedimentos analíticos utilizados nesse estudo se encontram descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Procedimentos analíticos utilizados nesse estudo

Número kappa	TAPPI T236 om 99
Viscosidade	TAPPI T230 om 99
Alvura	TAPPI T525 om 92
S ₁₀ e S ₁₈	TAPPI T235 os 76
Teor de xilanas	Wallis et al (1996)
Teor de alfa celulose	TAPPI 203 cm 99
Índice de tração	TAPPI T494 om-96
Índice de arrebentamento	TAPPI T403 om-97
Índice de rasgo	TAPPI T414 om-98
Resist. à passagem de ar	TAPPI T460 om-96
Teor de xilanas	Wallis et al (1996)
Teor de Inorgânicos	TAPPI T211 om 93 (temperatura a 575°C)
Teor de sílica	TAPPI T245 cm 98
Teste de Fock (Reatividade)	Östberg (2012)

Interessante enfatizar que apesar de se tratar de uma propriedade complexa correlacionada com muitas outras propriedades da polpa, a reatividade é uma importante característica das polpas para dissolução, sendo o teste Fock um método de titulação de simples determinação através da oxidação com dicromato (Östberg, 2012).

Teste de Fock

O teste da reatividade da celulose ou teste de Fock é realizado com amostras de 0,5 g de polpa a.s. dispersa em um erlenmeyer de 100 mL contendo 50 mL NaOH (9% m/m) e 1 mL CS₂ (dissulfeto de carbono). Essa solução deve ser mantida sob agitação durante 3 horas para que o CS₂ possa reagir com as cadeias de celulose. O meio alcalino é importante por promover o inchamento das fibras e facilitar o acesso aos sítios de reação das cadeias de celulose.

Após as 3 horas de reação, a solução deve ser transferida para um frasco 100 mL utilizando água deionizada para garantir que todo material seja transferido corretamente. Esse frasco deve ser agitado para homogeneização da solução e em seguida, 40 mL da solução deve ser centrifugada a 6000 rpm durante 5 minutos, onde apenas 10 mL da fase líquida deve ser coletada e transferida para um béquer de 100 mL e então neutralizada com 3 mL de H₂SO₄ (20% m/m). Deve-se aguardar alguns minutos e adicionar mais 20 mL de H₂SO₄ (68% m/m) e deixar sob agitação por mais 1 hora à 25 °C.

A mistura deve então ser transferida para um erlenmeyer e 10 mL de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) (0,17 mol/mL) deve ser adicionado. Essa mistura deve ser aquecida por uma hora para que ocorra a oxidação. Então, a solução deve ser resfriada e transferida para um frasco graduado e a solução deve ser novamente completada até 100 mL com água deionizada novamente a temperatura ambiente.

Finalmente 40 mL dessa solução deve ser transferida a um béquer e 5 mL de iodeto de potássio deve ser adicionado (KI 10% m/m). Essa solução deve ser titulada com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃ 0,1 mol/L). Amido pode ser usado como indicador.

A reatividade é então calculada com base na quantidade de cromo não reduzido (Cr⁶⁺) que permaneceu na solução após as reações de oxidação que ocorreram entre a celulose e o dicromato, conforme mostrado na Figura 2.

O cálculo da reatividade pelo método de Fock é dado pela seguinte equação:

$$RF(\%) = \left[(C_1 * V_1) - (C_2 * V_2 * a) * \frac{1}{6} \right] * \frac{1}{4} * M * \frac{b}{W} * 100$$

RF (%) – reatividade pelo método Fock, %

C1 e V1– concentração (mol/L) e volume (L) de dicromato de potássio

C2 e V2– concentração (mol/L) e volume (L) de tiosulfato de sódio

a – 100/40 (diluição de 40 mL da amostra no frasco de 100 mL)

M – massa molecular da glicose anidra (162 g/mol)

b - 100/10,4 (primeira diluição de 100 g: 10 mL equivalem a 10,4 g)

W – peso seco da amostra

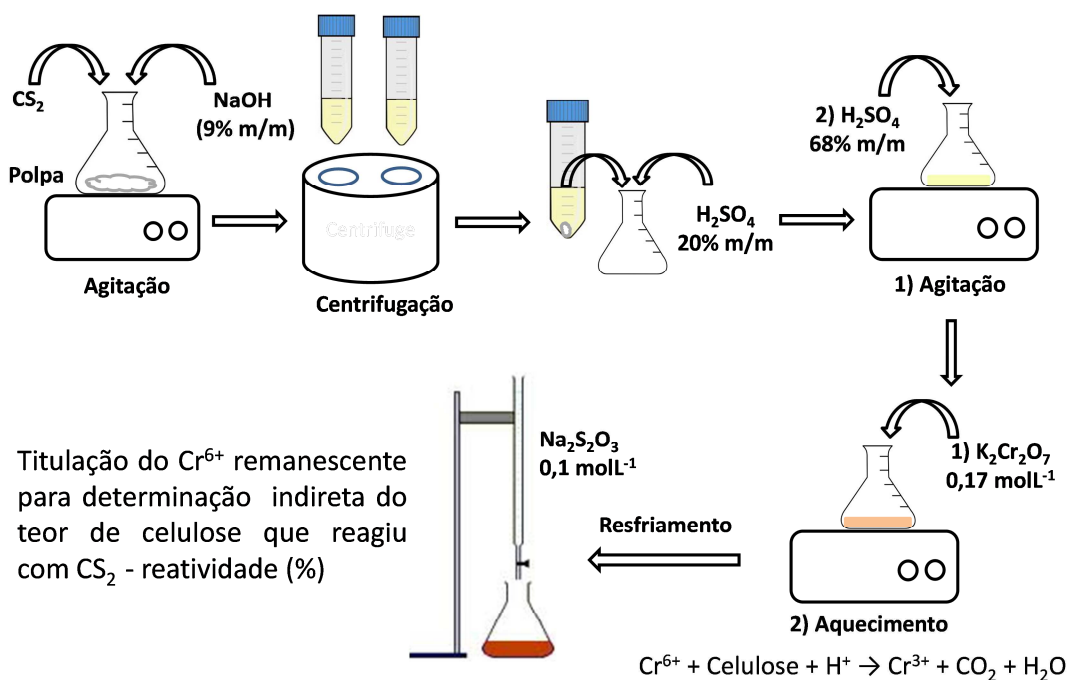


Figura 2: Esquema do teste de reatividade de Fock.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isolamento e redeposição do MPE e avaliação da qualidade de polpa P&W

O MPE proveniente do licor do estágio CCE (417 kgAE/tas) foi redepositado durante a pré- O_2 utilizando uma polpa marrom com objetivo de melhorar as propriedades da polpa para produção de papel. Esse MPE era composto de 56,2% de xilanas, 1,1% de ácidos urônicos e 30,0% de cinzas. Os demais componentes do MPE são outros carboidratos da madeira que não foram determinados nesse experimento.

O impacto da redeposição de xilanas no branqueamento é mostrado pelos resultados apresentados na Tabela 6. Após o estágio Pré- O_2 pode ser verificado um aumento de 3,9% no teor de xilanas comparando a polpa pré- O_2 com redeposição (18,3%) e a polpa Pré- O_2 referência (14,4%). Ao final do branqueamento com redeposição pode ser confirmado que as xilanas permaneceram na polpa mesmo após todos os estágios de branqueamento (17,4%), tendo sido verificado um aumento de 3% de xilanas em relação a polpa Pré- O_2 referência.

Considerando que a mesma quantidade de reagente foi utilizada para a polpa em que xilanas foram depositadas e para a polpa referência, é notável que a redeposição de xilanas proporcionou aumento no teor de HexA no estágio final, o que também contribuiu para uma reversão de alvura superior (de 1,3% para 2,8%). Problemas como esse podem ser contornados pelo uso de maiores dosagens de reagentes de branqueamento e ainda utilizando estágios finais com peróxido de hidrogênio que auxiliam na redução da reversão de alvura (Eiras et al., 2005).

Tabela 6: Resultados do branqueamento da polpa referência (sem redeposição) e após redeposição de xilanas no estágio Pré-O₂

Resultados	Polpa Marrom	Referência				Polpa após redeposição			
		O	D	EP	D	O	D	EP	D
Número Kappa	18,3	12,7	5,8	4,8	0,4	13,2	6,2	5,2	0,6
Alvura, % ISO	37,9	49,2	68,4	81,3	89,6	48,1	67,7	80,7	88,7
Reversão, % ISO	x	x	x	x	1,3	x	x	x	2,8
Viscosidade (dm ³ /kg)	1221	1011	932	840	792	951	887	778	704
HexA, mmol/kg	x	64,4	x	x	5,0	68,3	x	x	10,5
Xilanas (%)	15,2	14,4	x	x	14,2	18,3	x	x	17,4

Ainda foi verificado que mesmo após o refino para a realização dos testes de resistência das polpas para papel pode ser confirmado o ganho de rendimento com a redeposição de xilanas (Figura 3A). Além de aumentar o rendimento da polpa tratada com xilanas, a adição dessas hemiceluloses na polpa possui o benefício de facilitar a refinabilidade como mostrado na Figura 3B. Para um mesmo grau Schopper-Riegler (nível de refino) pode ser obtida uma economia de energia dependendo do uso final dado ao papel.

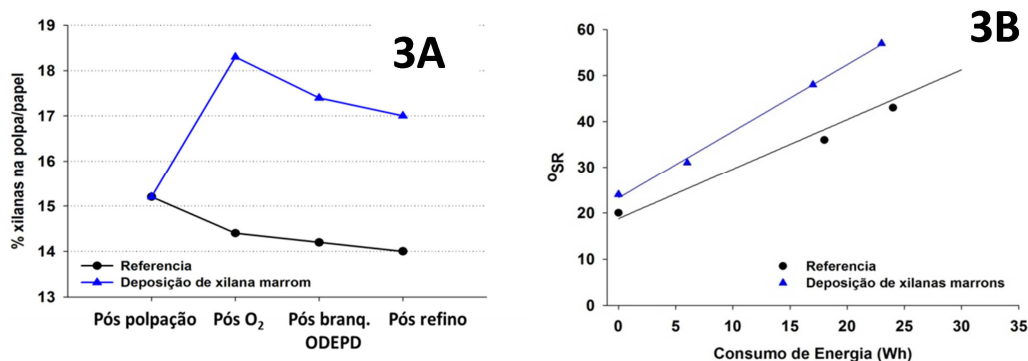


Figura 3: Teor de xilanas (A) da polpa para papel referência e da polpa em que houve redeposição após cada etapa do processo e refinabilidade das polpas finais branqueadas (B).

Pelo exposto pode ser concluído que as propriedades de resistência à tração (Figura 4A) e resistência ao arrebentamento (Figura 4B) das polpas com maior teor de xilanas devido à redeposição foram superiores, bem como a resistência a passagem de ar (Figura 4D). Isso foi devido às xilanas desempenharem importante papel na formação de ligações interfibras e hidratação da parede celular, culminando em uma estrutura mais fechada do papel, com menos espaços vazios entre as fibras (Kabel et al., 2006; Linder et al., 2003). A resistência ao rasgo, bem como as demais propriedades das polpas com maior teor de hemiceluloses foi maior antes de ser submetida ao refino devido aos efeitos benéficos das ligações proporcionadas por esses componentes. Entretanto, essa foi a única propriedade de resistência que não sofreu melhorias pela adição de xilanas ao ser refinada, o que pode ser explicado devido a substituição de 3% da celulose base do papel por hemiceluloses, sendo que a celulose tem maior potencial de suportar as forças durante o teste de rasgo. Além do mais, polpas com maior teor de hemiceluloses apresentam maior probabilidade de sofrer danos durante ao refino devido ao mais fácil inchamento da parede celular (Figura 4C).

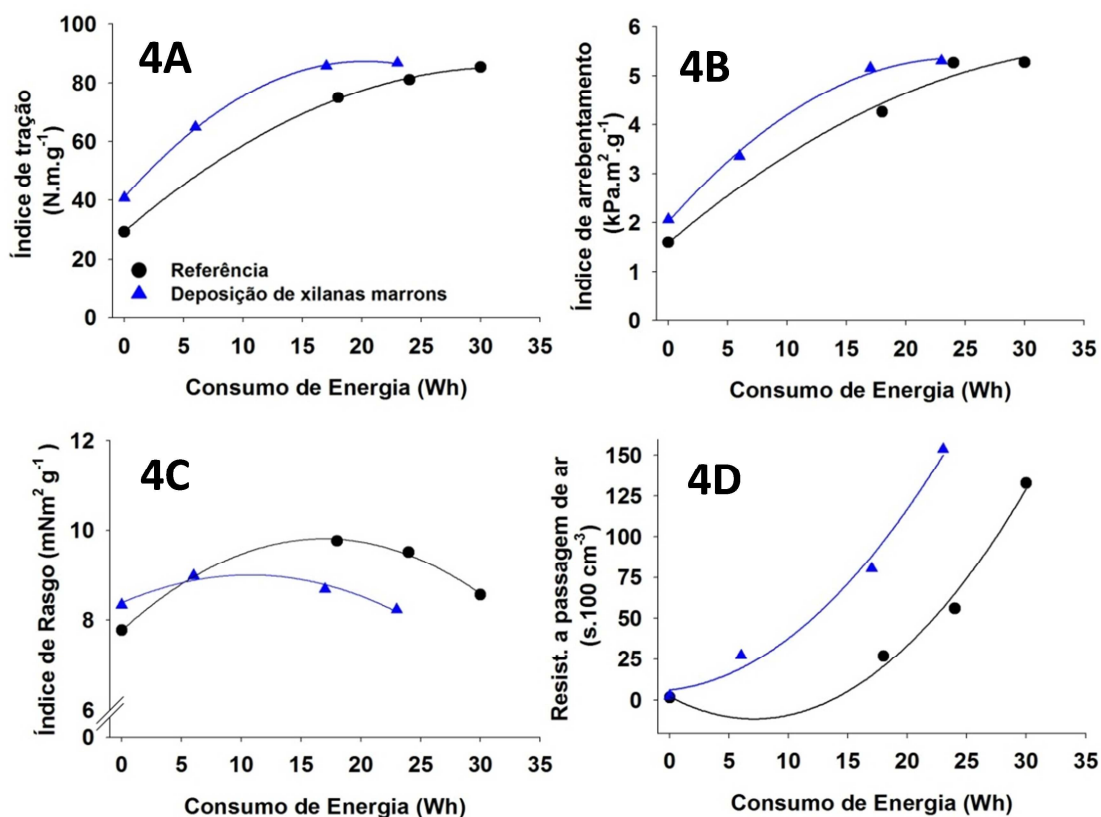


Figura 4: Propriedades físico mecânicas das polpas para papel referência e com redeposição de xilanas.

A partir dessas observações se conclui que a transferência de licor CCE nas condições utilizadas nesse experimento após precipitação do material em etanol contendo xilanas/álcali para uma linha de produção com objetivo de produzir polpa para papel branqueada com maior conteúdo de xilanas é possível desde que sejam feitas alterações necessárias nos processos industriais.

Branqueamento das polpas para dissolução

Após o aperfeiçoamento do estágio CCE e a compreensão que a utilização de LB com cargas em torno de 417-572 kgAE/tas seriam as mais apropriadas para atingir os objetivos de qualidade de polpas para dissolução grau viscoso (teor de xilanas menor que 5% e teor de alfa-celulose maior que 92%, bem como reatividade de aproximadamente 60%), para continuidade dos estudos foi utilizada uma carga de 417 kgAE/tas a uma temperatura de 20 °C com tempo de reação de 30 min (CCE₁). Esta carga foi escolhida por também apresentar bons resultados e por proporcionar economia à indústria, uma tentativa de redução de aproximadamente 150 kgAE/tas. A Tabela 7 mostra os primeiros resultados das polpas para dissolução branqueadas produzidas em laboratório a partir da polpa Pré-O₂ industrial e compara esses resultados a uma polpa referência (SAPPI) produzida industrialmente para a produção de viscoso. Maiores detalhes sobre o branqueamento ver anexo no final da tese.

Tabela 7. Características das polpas para dissolução branqueadas em laboratório e referência externa SAPPI – South Africa Pulp and Paper Industry (polpa industrial)

	Polpa SAPPI	O CCE ₁ D (EP) D	O EG ₁₅₀ CCE ₁ D (EP) D	O CCE ₂ D (EP) D Q	O CCE ₂ D _{HT 97°C} (EP) D
Viscosidade, dm ³ /kg	570	538	380	501	366
S10, %	10,2	3,9	7,3	3,7	5,2
S18, %	5,0	2,7	3,1	2,1	3,0
Alfa-celulose, %	92,5	96,7	94,8	97,1	95,9
Xilanas, %	-	6,5	6,2	4,2	3,8
Cinzas, %	0,1	0,2	2,8	0,1	0,2
Sílica, ppm	75	-	19	0	0
Número Kappa	0	-	0,3	0,2	0
Teste de Focks, %	59,6	70,2	58,4	54,0	53,3

CCE₁ = 417 kgAE/t, 30 min, 20 °C, 10% de consistência;
 CCE₂ = 572 kgAE/t, 30 min, 20 °C, 10% de consistência.

O estágio CCE₁ seguido pelo branqueamento inicialmente proposto para produção de polpa para dissolução produziu uma polpa com 6,5% de xilanas, não atendendo a expectativa inicial que o branqueamento com seus estágios químicos por si só reduziria o teor de xilanas para valores menores que 5% conforme objetivo inicial, proporcionando uma grande economia dos reagentes químicos (licor branco).

Para tentar contornar esse problema foi adicionado um estágio enzimático de branqueamento (120 minutos de reação à 55 °C com 10% de consistência e pH 6) anterior ao estágio CCE utilizando 150 FPU de enzima endoglunase (EG) visando reduzir o teor de xilanas bem como melhorar a reatividade, sem comprometer as demais variáveis. Enzimas podem ser usadas não somente para reduzir a viscosidade pela quebra de ligações dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) das polpas para dissolução, mas também para elevar sua reatividade, além de existirem outros mecanismos envolvidos na sua aplicação (Gehmayer et al., 2010; Engström et al, 2006). Esses estudos confirmam ainda que as enzimas promovem o inchamento da estrutura da celulose. Alguns estudos mostraram que polpas papel quando tratadas com enzimas e extração alcalina se comportaram como verdadeiras polpas para dissolução (Ibarra et al., 2010). Entretanto, como pode ser verificado na Tabela 7, o estágio não melhorou a reatividade da amostra (teste de Folk 58,4%), bem como não conseguiu reduzir o teor de xilanas (6,3%). Além do mais, o teor de cinzas aumentou significativamente para 2,8% e a viscosidade da polpa diminuiu para 380 dm³/kg, inviabilizando a aplicação dessa enzima nessas condições.

Assim, foi decidido retornar a carga alcalina de LB para 572 kgAE/t no estágio CCE₂ e aplicar um estágio de quelação com 2 kg/t de DTPA (60 minutos de reação à 60 °C com 11% de consistência e pH 6,6) ao final da sequência para reduzir o teor de cinzas (Siqueira et al., 2009) bem como tentar melhorar a reatividade. Os resultados da Tabela 7 mostram que praticamente todos os critérios para produção de polpa para dissolução grau SAPPI haviam sido atendidos, com exceção da reatividade que ainda se encontrava com valores abaixo da exigência (54,0%).

Seguindo o mesmo raciocínio foi testado um tratamento com dióxido de cloro à quente (90 minutos de reação à 97 °C com 11% de consistência e pH 5) na polpa posterior ao estágio CCE visando melhorar a reatividade da amostra

sem que fossem necessárias grandes alterações no processo. Esse estágio além de não melhorar a reatividade da polpa (53%), também reduziu drasticamente a viscosidade da polpa para 366 dm³/kg. O estágio D_{HT} é muito utilizado no início do branqueamento quando se deseja ganho e estabilidade de alvura, entretanto ele pode provocar maior queda da viscosidade (maior quantidade de material degradado na polpa) por ser realizado em temperaturas elevadas (Eiras, 2002).

A busca por um estágio de branqueamento que atendesse a qualidade da polpa SAPPI levou a realização de mais quatro estágios, dessa vez os estágios foram localizados ao final da sequência de branqueamento, visando melhorar o teste de Folk (reatividade). Os valores desses últimos quatro testes estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultado das polpas para dissolução utilizando CCE₂ e diferentes estágios ao final da sequência de branqueamento

	Polpa SAPPI	O CCE ₂ D (EP) D Paa	O CCE ₂ D (EP) D A (H ₂ SO ₄)	O CCE ₂ D (EP) D E (NaOH)	O CCE ₂ D (EP) D Z (EP)
Viscosidade, dm ³ /kg	570	510	152	520	437
S10, %	10,2	3,9	23,3	0,5	4,0
S18, %	5,0	1,9	14,5	0,3	2,4
Alfa-celulose, %	92,5	97,1	81,1	99,6	96,8
Xilanas, %	-	4,3	2,0	2,0	4,2
Cinzas, %	0,09	0	0	0	0
Sílica, ppm	75	0	0	0	0
Número Kappa	0	0	0	0	0
Teste de Focks, %	59,6	61,3	71,3	46,5	58,7

CCE₂ = 572 kgAE/tas, 30 min, 20 °C, 10% de consistência.

A aplicação de ácido peracético (Paa) como estágio final (carga de Paa 10 kg/tas, 60 minutos de reação à 70 °C com 10% de consistência e pH 3,5) permitiu que todos os parâmetros se enquadrassem dentro dos limites estabelecidos pela polpa referência SAPPI (Tabela 8). Apesar de recente e com poucas informações sobre seu efeitos no branqueamento, o Paa tem sido recomendado para estágios finais de branqueamento por proporcionarem menor número kappa final, menor reversão de alvura bem como menor quantidade de reagentes químicos no branqueamento (Costa et al., 2011). A menor quantidade de contaminantes na polpa provenientes desse tratamento pode ter sido a causa do melhor resultado de reatividade.

Assim, da mesma forma foi testado a utilização de ácido sulfúrico com carga 500 kg/tas (60 minutos de reação à 25 °C com 10% de consistência e pH 2,3) como estágio ácido final por ser um ácido comum utilizado em toda indústria de celulose. Entretanto os resultados apontaram uma grande degradação das fibras celulósicas quando tratadas com esse ácido (baixa viscosidade: 152 dm³/kg e elevado S10 (23,3%) que indica a quantidade de material degradado presente na polpa. Dessa forma a substituição do ácido peracético pelo ácido sulfúrico não se mostrou uma alternativa interessante para essa aplicação industrial.

De modo contrário foi tentado um estágio contendo outro reagente químico muito comum na indústria de celulose que é o hidróxido de sódio 180 kg/tas (60 minutos de reação à 50 °C com 10% de consistência). Ele foi aplicado como estágio final e também produziu uma polpa que se enquadrou em quase todos os parâmetros, exceto pela reatividade (46,5%). Um estágio fortemente alcalino no final do branqueamento solubiliza o material degradado (cadeias celulósicas e hemicelulósicas) melhorando a viscosidade da polpa. Entretanto essa polpa deve ser bem lavada e neutralizada para que não eleve seu teor de cinzas, prejudicial ao processo posterior, podendo ter sido esse o fator que gerou a polpa com menor reatividade.

Finalmente, mesmo tendo sido conseguido a produção de polpa para dissolução padrão SAPPI utilizando ácido peracético, ainda assim foi testada uma alternativa utilizando um estágio com ozônio seguido por uma extração com peróxido de hidrogênio visando mais uma alternativa para indústria. O resultado foi uma polpa satisfatória, com uma pequena queda na viscosidade (437 dm³/kg), mas com um agravante que demanda a instalação de mais dois estágios de branqueamento (elevado investimento). Sendo assim, a opção contendo um estágio final com ácido peracético se mostrou mais atrativa do ponto de vista técnico.

CONCLUSÕES

Foi possível a produção de polpa para papel com maior teor de xilanas após o refino (3%) quando utilizado MPE extraído do estágio CCE numa polpa pré-O₂;

A redeposição de xilanas na polpa no estágio pré-O₂ possibilitou o aumento das propriedades de resistência à tração e ao arrebatamento quando comparadas a polpa sem adição de xilanas, mostrando também ser possível uma economia de energia quando as polpas são refinadas a um mesmo nível de refino;

O branqueamento das polpas para dissolução somente atingiram a qualidade da polpa referência (grau viscoso) quando utilizado estágio final de branqueamento com ácido peracético;

Foi possível integrar as linhas de fibra mostrando a viabilidade técnica da produção integrada de polpa papel e polpa para dissolução, desde que alterações e investimentos sejam feitas nas linhas de produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL, 5., 2005, **Actas das comunicações**, 2005.

COSTA, M.M.; COLODETTE J.L.; FOELKEL C.E.B. Aspectos básicos da produção de polpa solúvel. II: uma revisão. **O Papel**, v.59, n.9, p.66-73, 1998.

COSTA, M.M.; MORAIS, P.H.D.; VUORENPALO, V-M.; HÄMÄLÄINEN, H.; NYMAN, M.; RÄSÄNEN, E.; LONGUE JR., D.; COLODETTE, J.L. Peracetic acid assisted ECF-light bleaching of eucalyptus pulp adapted to partial bleach plant closure. In: International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 6., 2011, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro, 2011. CD-ROM.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking and softwood pulp strength. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.20, n.4, p.436-441, 2005.

EIRAS, K.M.M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.

EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L.; CARVALHO, A.M.M.L. Estudos das causas e da prevenção da reversão térmica de alvura de polpas kraft de eucalipto. *Revista Cerne*, v.11, n.4, p.354-368, 2005.

ENGSTRÖM, A.-C.; EK, M.; HENRIKSSON, G. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase. **Biomacromolecules** v.6, n.7, p.2027-31. 2006.

GEHMAYR, V.; SCHILD, G.; SIXTA, H. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. **Cellulose** v.18, p.479-491, 2011.

GELLERSTEDT, G.; AL-DAJANI, W.W. On the Bleachability of Kraft Pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9.1997. **Proceedings...**1997, p. 1-4.

IBARRA, D.; KÖPCKE, V.; LARSSON, P.T.; JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; EK, M. Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. **Bioresource Technology** v.101, n.19, p.7416-7423, 2010.

KABEL, M. A.; VAN DEN BORNE, H.; VINCKEN, J.P.; VORAGEN, A.G.J.; SCHOLSET, H.A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.69, n.1, p.94-105, 2006.

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir**, v.19, n.12, p.5072-5077, 2003.

ÖSTBERG, L. **Some aspects on pulp pre-treatment prior to viscose preparation**. 2012. 49p. Licentiate Thesis (Faculty of Technology and Science). Karlstad University. Karlstad, Sweden, 2012.

PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A.J.D.; EVTUGUIN, D.; FREIRE, C.S.R.; PINTO, P.C.R.; SANTIAGO, A.S.; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. Bulk and surface chemical composition of ECF-bleached hardwood kraft pulp fibres: A comparative study. **Nordic Pulp and Paper Research Journal** v.4, p.513-520, 2004.

PATRICK, K. Dissolving pulp gold rush in high gear. **Paper 360°Tappi** v.6, p.8-12. 2011.

RYDHOLM, A.S. **Pulping Processes**. New York: John Wiley & Sons. 1965. p. 576-648.

SALMÉM, L.; OLSON, A.M. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationships. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.24, n.3, p.99-103, 1998.

Santos, S.R. **Influencia da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 160 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2005.

SIQUEIRA, J.L.D.; SILVA FILHO, L.L.; SECCOMBE, R. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto - o papel do peróxido de hidrogênio. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 6., 2011, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro, 2011. 18p. CD ROM

SIXTA, H.; SCHILD, G. Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. **Cellulose**. v.18, p.1113-1128, 2011.

SJÖSTRÖM, E. **Pulp Bleaching**. In: SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press, 1993. p.166-203.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 316 p.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into a integrated biorefinery. **Pulp and Paper Canada**. v.6, T141-146, 2006.

WAYMAN, M. Alkaline extraction. The bleaching of pulp. **Tappi monograph series**. n.27. p.67-103, 1963.

SIXTA, H. Pulp purification. In: HOLIK, H. **Handbook of paper and board**. Weinheim: Wiley VCH Verlag. 2006, p.933-966.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v.49, p.427-432, 1996.

CAPÍTULO 5

EXTRACTION OF WOOD HEMICELLULOSES THROUGH NaOH LEACHING

Artigo publicado: Revista Cerne v.16, n.4, p. 423-429, Dezembro 2010.

RESUMO

Neste estudo, objetivou-se avaliar o impacto da remoção de hemiceluloses da madeira de eucalipto, por tratamento de lixiviação alcalina (NaOH) de cavacos, no comportamento do processo kraft (com variação da sulfidez) subsequente e na qualidade da polpa. Na lixiviação alcalina, os cavacos foram inicialmente saturados com água e posteriormente tratados com solução de NaOH, numa relação licor:madeira de 6:1 m³/t. Foram avaliados os tempos de reação de 3, 8, 14 e 18 horas, as temperaturas de 70, 84 e 90 °C e as concentrações de NaOH de 60, 80, 90, 120 e 156 g/L sob condições atmosféricas. Para os tratamentos pressurizados (300 kPa), foram investigados os tempos de reação de 30, 60 e 120 minutos, a temperatura de 100 °C e as concentrações de 100, 150 e 200 g/L de NaOH. A condição ótima de lixiviação alcalina foi determinada, considerando-se os teores de hemiceluloses remanescentes nos cavacos e o rendimento gravimétrico. Cavacos não submetidos ao tratamento alcalino (referência) e lixiviados com NaOH, em condições ótimas, foram cozidos pelo processo kraft até número kappa 17–18. Os resultados indicaram que a lixiviação alcalina dos cavacos é ineficiente na remoção das hemiceluloses da madeira estudada. A máxima remoção do acetato de 4-O-metil-glicuronoxilana foi de 42% em condições muito severas (100 °C, 60 minutos, 200 g/L NaOH e 300 kPa de pressão). O rendimento do cozimento kraft dos cavacos lixiviados foi cerca de 7% inferior ao da referência.

Palavras-chave: Lixiviação alcalina, remoção de hemiceluloses, xilanas, rendimento.

ABSTRACT

The aim of this work was to assess the impact of hemicellulose extraction in eucalyptus wood, through alkaline leaching (NaOH) of wood chips, on the subsequent kraft process (with varying sulphidity) and the quality of the pulp. The chips were initially saturated with water and treated with a NaOH solution in a liquor: wood ratio of 6:1 m³/t. The reaction times were (3, 8, 14, and 16 hours), with temperatures of (70, 84, and 90°C) and NaOH concentrations of (60, 80, 90, 120, and 156 g/L) were assessed in atmospheric conditions. In the pressurized treatments (300 kPa), the reaction times, temperature and NaOH concentrations assessed were, respectively: 30, 60, and 120 minutes, 100 °C and 100, 150, and 200 g/L. The optimal alkaline leaching condition was determined taking into account the hemicellulose concentrations remaining in the chips and the gravimetric yield. Chips not subjected to alkaline treatment (control) and leached with NaOH in optimum conditions were cooked until kappa number 17 – 18. The results indicate that alkaline leaching of chips is not efficient in extracting hemicelluloses in the studied wood. The highest extraction of 4-Omethyl-glucuronoxylan acetate reached 42% in very severe conditions (100 °C, 60 minutes, 200 g/L of NaOH, and, 300 kPa pressure). The pulp yield of the leached chips was approximately 7% lower than that of the non-leached chips (control).

Key words: Alkaline leaching, hemicellulose extraction, xylans, yield.

INTRODUCTION

The economic efficiency of eucalyptus wood used to produce kraft pulp may be enhanced through the prior extraction of some of the wood components. In this case, the hemicelluloses are highly penalized during the cooking process and they are used in other industrial processes to produce value-added products such as alcohols, xylitol, biopolymers, base-chemical products, etc.

In eucalyptus woods the loss of hemicelluloses during kraft pulping may be considerable (50 – 60%). This significant hemicellulose loss during pulping is due to many factors inherent to their chemical structure, such as low molecular weight, low crystallinity, ramification of the polymer chains, low stability of the component monomers (xylose, galactose, mannose, arabinose and rhaminose) and acetyl groups (SJÖSTROM & ALÉN, 1999).

Hemicellulose concentration in the eucalyptus woods adapted to Brazilian conditions, *Eucalyptus grandis* and the hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, is relatively low in comparison to other hardwoods, such as *Eucalyptus globulus* and *Betula pendula*. However, hemicellulose of eucalyptus is constituted mainly by xylans (PASCOAL NETO et al., 2004), which are soluble in water and alkali (SJÖSTRÖM & ALÉN, 1999) and may, therefore, be extracted through simple extraction. The main variables involved in xylan extraction through water and alkali leaching are temperature, reaction time and pH (SINGH, 1979).

Hemicelluloses are usually extracted using sodium or potassium hydroxide. However, an alkaline environment promotes almost complete de-acetylation of hemicellulose chains (FOREST COMMISSION, 2006).

During kraft pulping of eucalyptus wood, large quantities of xylans are dissolved and eliminated along with the black liquor. According to Colodette (2005), hemicellulose losses in *Eucalyptus grandis* during pulping may reach 62% of their original amount. Therefore, hemicelluloses are the carbohydrates most penalized during pulping and their extraction before cooking, through selective methods, may, theoretically, improve the yield of the kraft process.

Tschirner et al. (2006), studying xylan extraction through hydrolysis, acid hydrolysis and alkaline leaching, found that, in an acid environment (H_2SO_4 0.01-1.0% p/v) all the xylans were hydrolyzed, while in auto-hydrolysis (water to wood ratio of 4:1 m^3/t) hydrolysis begins at 150 °C and in an alkaline condition (NaOH 4% w/w) xylan extraction is low until 170 °C and the fraction removed has a polymer shape (Figure 1).

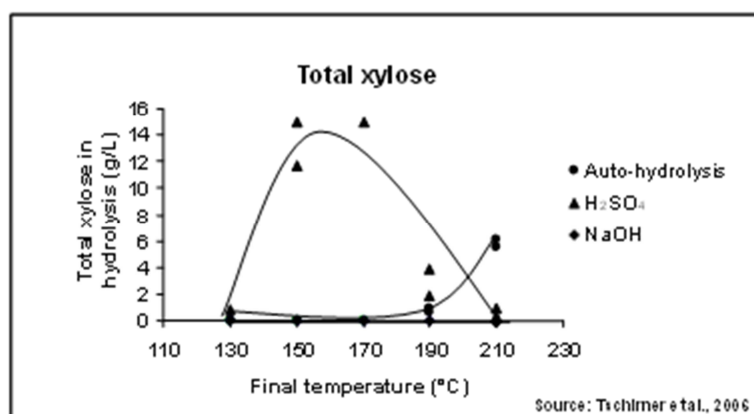


Figure 1 – Xylan extraction in aspen wood using the treatments: auto-hydrolysis, acid hydrolysis and alkaline leaching.

Figura 1 – Remoção de xilanas da madeira de aspen utilizando os tratamentos: auto-hidrólise, hidrólise ácida e lixiviação alcalina.

The main objective of this work was to assess the impact of hemicellulose extraction in eucalyptus wood, through alkaline leaching (NaOH) of chips, on the subsequent kraft process, as well as to determine the optimal time and temperature conditions for partial hemicellulose extraction in eucalyptus wood chips.

MATERIAL AND METHODS

Seven-year old hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* wood chips from forests in Mato Grosso do Sul state, Brazil, were used. The chips were classified in 32 x 32 mm and 16 x 16 mm screens and the base (hydrostatic method – ABNT NBR 11941) and bulk (TAPPI 258 om-94 adapted) densities were determined. After air drying, the chips were stored in polyethylene bags to standardize and maintain moisture levels. For the cooking analyses, the chips were mixed and part of them was ground in a Willey mill.

The sawdust was classified in 40/60 mesh screens, air dried and stored in polyethylene bags.

The flow chart (Figure 2) summarizes the methods applied in this work.

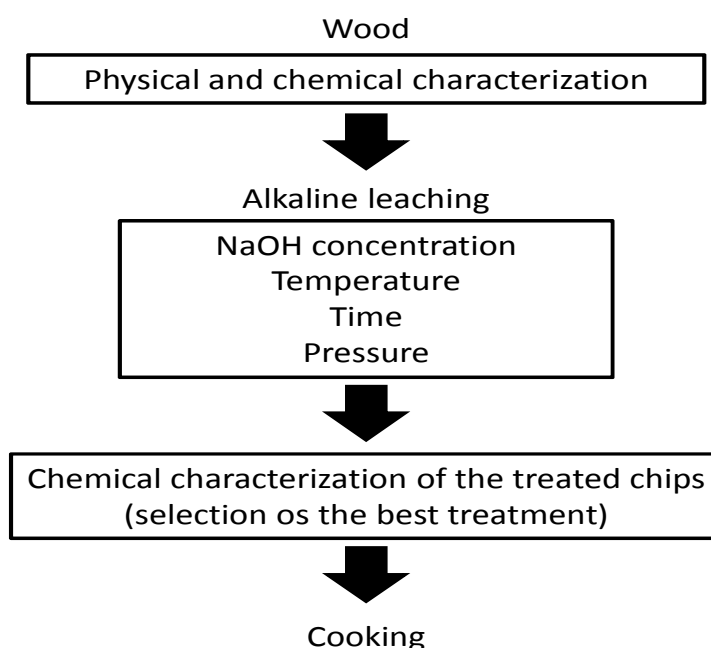


Figure 2 – Sketch of the experiment.

Figura 2 – Esquema experimental do estudo.

Alkaline leaching of the chips

The completely dry 50 g chip samples were saturated until moisture content was between 50 and 52% in a wet base. The samples were then subjected to treatment with NaOH. In the non-pressurized treatments, a vapor bath with a temperature controller was used. In the pressurized treatments, an M&K digester was used. At the end of the treatments, the chips were washed with excess water and stored in a temperature and moisture controlled room (23±2 °C and 50% of relative humidity) to obtain a completely dry concentration of approximately 90%, necessary to transform them into sawdust. The chips were ground in a Willey mill, the sawdust was classified in 40/60 mesh screens and the 2:1 ethanol/toluene extractives (Tappi T204 cm-97) were extracted. A full chemical analysis of the sawdust was done (carbohydrates – HPLC Tappi T249; uronic acids - Sundberg et al. (1996); acetyl groups - Solar et al. (1987)). Pentosans (Tappi T223 cm-84), lignin (Tappi T222 om-98 and Tappi UM 250) and the siringyl/guaiacyl lignin ratio (Nitrobenzene oxidation according to Lin

and Dence. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Verlag, 1992) were also assessed.

The analyses were done in the following conditions: in the non-pressurized treatments, reaction times from 3 to 8 and 14 to 18 hours, temperatures of 70, 84 and 90 °C and sodium hydroxide concentrations of 60, 80, 90, 120 and 156 g/L were assessed. In the pressurized treatments (300 kPa), 30, 60 and 120 minutes reaction times, temperature of 100 °C and NaOH concentrations of 100, 150 and 200 g/L were assessed. The NaOH to wood ratio of 6:1 m³/t was constant in all of the treatments.

Kraft cooking of non-leached (control) and NaOH leached chips

The 200 g samples of non-leached (control) and alkali leached chips were cooked in an M&K batch digester. The digester is equipped with a heat exchanger and a direct circulation pump. Temperature and time are controlled by a computer. The cooking parameters are described in Table 1. The effective alkali charge and H factor applied in the cooking process were determined experimentally to obtain a brown pulp with kappa number between 17 and 18.

Table 1 – Kraft cooking conditions – control sample and alkaline leached chips.

Tabela 1 – Condições do cozimento kraft – amostra referência e cavacos tratados com lixiviação alcalina.

Cooking conditions – Alkaline Leached Chips	
Sulphidity (%)	35
Liquor:wood ratio (m ³ /t)	4:1
Reaction temperature (°C)	170
Time to temperature (min)	90
Time at temperature (min)	90
H factor	1525
Effective alkali (%)	Adjusted for kappa 17-18

RESULTS AND DISCUSSION

The mean results of the physical and chemical characterization of the wood, in two replications, are shown in Table 2.

Table 2 – Results of the physical and chemical analysis of the wood**Tabela 2** – Resultados das análises físico-químicas da madeira

Characteristics	Mean	
Basic density (kg/m ³)	528	
Bulk density of the chips (kg/m ³)	193	
Cellulose (%)	49.4	
Hemicelluloses (%)	Xylans	12.0
	Galactans	1.0
	Mannans	0.9
	Arabinnans	0.1
	Acetyl groups	2.1
	Uronic Acids	4.3
	Total	21.4
Extractives (% in ethanol / toluene 1:2)	1.5	
Pentosans (%)	15.5	
Lignin (%)	27.8	
S:G ratio	Siringyl (gmol)	2.5
	Guaiacyl (gmol)	1.2
	S:G	2.1

The basic and apparent densities are characteristic of the eucalyptus wood used to produce kraft pulp in Brazil. Chemical analysis indicates that it is a material with a low concentration of extractives (~1.5%) given that for the Brazilian eucalyptus clones this figure varies from 1 to 4% (GOMIDE et al., 2005). The total wood hemicellulose concentration found in this work was 21.4%, a result corroborated by Pascoal Neto et al. (2004) in other *Eucalyptus grandis* and hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* woods. Hemicelluloses are the sum of xylans + galactans + mannans + arabinans + uronic acids + acetyl groups + small portion of glucans. The 4.3% uronic acid concentration found is within the range cited in other works – 3.1 to 4.6% (WALLIS et al., 1996). However, the concentration of acetyl groups (2.1%) was slightly below results found in other types of eucalyptus – 2.5 to 2.7% (MOKFIENSKI et al., 2003). The material presented regular lignin content,

approximately 27.8%, which, in other works (GOMIDE et al., 2005) has varied between 27.5 – 31.7%. The 2.1 syringyl/guaiacyl lignin ratio is considered low, considering that other studies with eucalyptus wood have obtained results between 2.1 and 4.7 (MOKFIENSKI et al., 2003).

Alkaline leaching of the chips – non-pressurized process

As shown in Figure 3, xylan extraction through alkaline leaching was, in general, inefficient. The best treatment (90 °C – 156 g/L of NaOH) extracted only 35% of xylan.

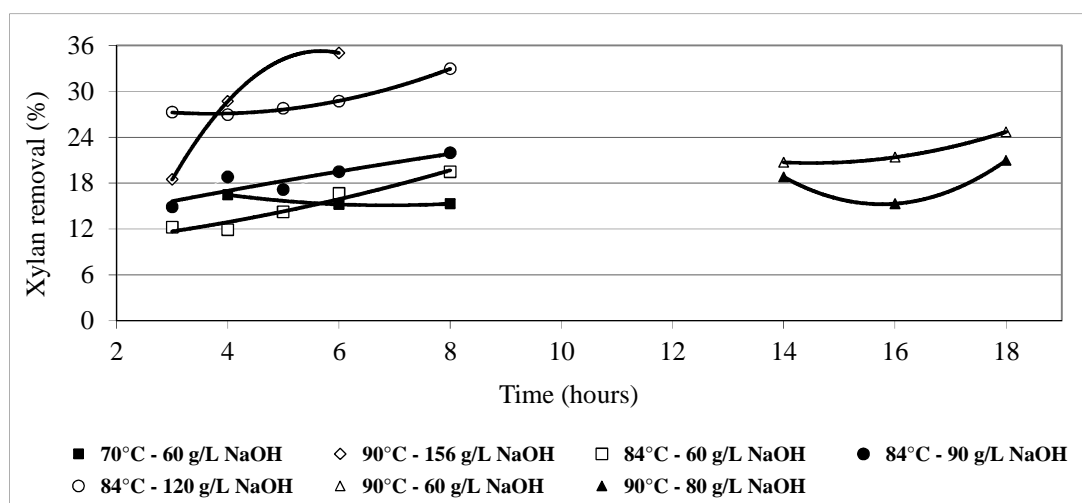


Figure 3 – Effect of NaOH concentration, reaction time and temperature on xylan extraction in the chips.

Figura 3 – Efeito da concentração de NaOH, do tempo de reação e da temperatura na remoção de xilanas dos cavacos.

In the highest NaOH dosages (120 and 156 g/L), reaction time had a significant impact on xylan extraction. In a 156 g/L NaOH dosage, the increasing of leaching time from 3 to 6 hours increased xylan extraction from 18.5 to 35%. It is important to highlight that alkali dosage has a greater impact on xylan extraction than reaction time, while temperature has little effect.

Figure 4 shows that, among the conditions tested, the best compromise between applicability and xylan extraction was obtained at 84 °C and 120 g/L of NaOH. Extraction of the acetyl groups was 100% in all the treatments.

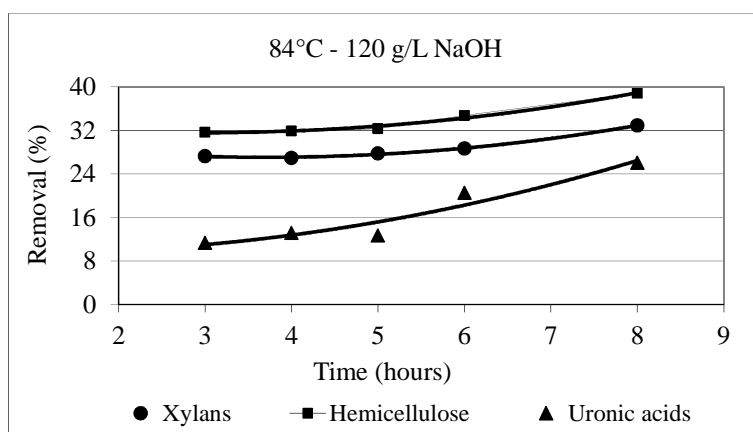


Figure 4 – Extraction of 4-O-methylgluronoxylan, acetils, xylans and uronic acids at different intervals and with varying NaOH dosages.

Figura 4 – Remoção de acetato de 4-O-metil-glicuronoxilana, acetilas, xilanas e ácidos urônicos utilizando diferentes intervalos de tempo e diferentes cargas de NaOH.

A more detailed analysis was carried out to determine what happens to the xylan side chains. Figure 4 shows that the wood acetils are extracted completely (any trace in the chips samples after leaching). The uronic acids, however, are resistant and only 26% of them were extracted. The xylan skeleton was relatively resistant to leaching and the highest amount extracted was only 32.9% after 8 hours, while extraction of 4-O-methylgluronoxylan was of approximately 40% in the same period.

Figure 5 shows that NaOH concentration contributes greatly to yield losses as, parallel to xylan extraction, there is also a loss of other wood components (uronic acids). Treatment with a high NaOH concentration (156 g/L) led to a 12% reduction of yield, a much higher figure than the total 4-O-methylgluronoxylan acetate extracted. Time and temperature did not greatly influence yield.

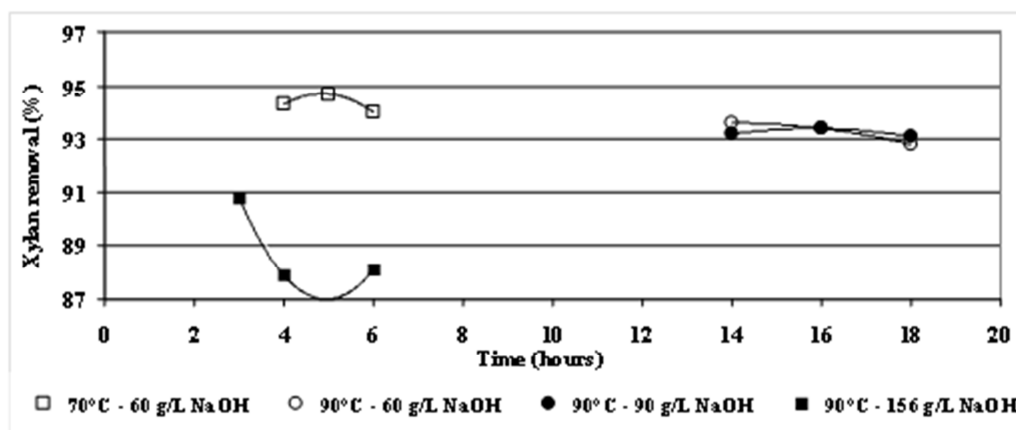


Figure 5 – Yield of the alkaline leaching treatments.

Figura 5 – Rendimento dos tratamentos de lixiviação alcalina.

Alkaline leaching of the chips – pressurized process

Even when a pressurized system was used, reaction time contributed little to xylan extraction, indicating that the issue of liquor penetration is not critical. In the most extreme condition (100 °C, 60 min., and 200 g/L), xylan extraction reached 32.2% and acetyl group, uronic acid and total 4-O-methylgluronoxylan extraction reached 100%, 50%, and 43%, respectively (Figure 6).

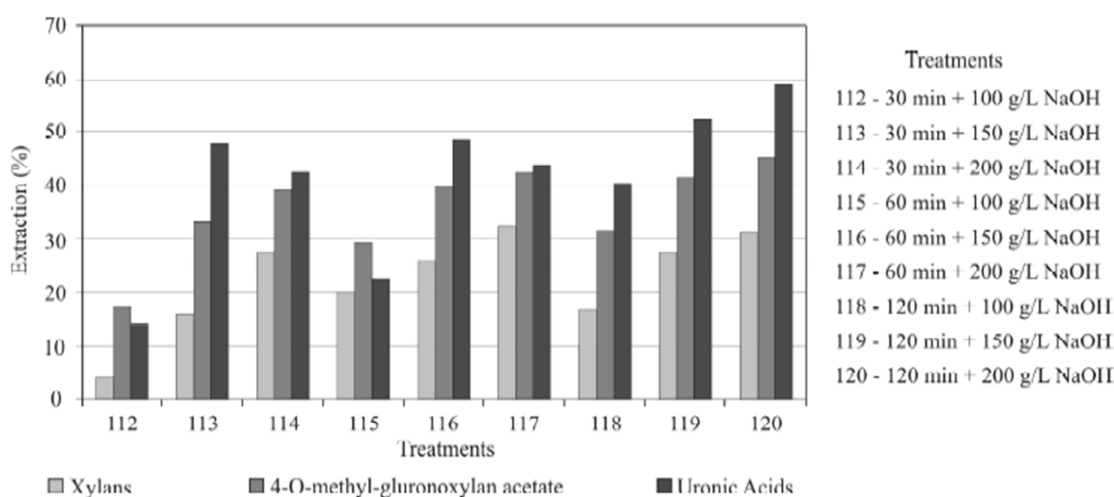


Figure 6 – Percentage of acetyl groups, xylans, uronic acids and 4-O-methylgluronoxylan acetate extracted in pressurized alkaline treatments.

Figura 6 – Porcentagem de remoções de grupos acetilas, xilanas, ácidos urônicos e acetato de 4-O-metil-glicuronoxilana pelos tratamentos alcalinos pressurizados.

Kraft cooking of alkali leached chips

The chips leached in the severest condition (60 min., 200 g/L of NaOH, 100 °C, and 300 kPa), in which 43% of 4-Omethylglur onoxylan acetate was extracted, were cooked in the conventional kraft method (Table 3).

Table 3 – Conditions and results of the cooking of normal and NaOH leached chips

Tabela 3 – Condições e resultados dos cozimentos de cavacos normais e lixiviados com NaOH

Parameters	Normal chips (Control)	NaOH leached chips (conditions)			
		1	2	3	4
Time to temperature (min)	90	90	90	90	90
Time at temperature (min)	90	90	90	60	60
Maximum temperature (°C)	170	170	170	145	158
Sulphidity (%)	35	35	0	4.6*	9.2*
Liquor:wood ratio (m ³ /t)	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Effective alkali (as NaOH)	14.9	8.3	0	4.6	9.2
H factor	1580	1580	1580	133	411
Kappa number	17.9	7.0	10.0	ND	16.0
Total yield (%)	50.9	36.0	40.5	54.9	43.3
Screened yield (%)	50.6	36.0	40.5	42.0	43.3
Rejects (%)	0.3	0	0	12.9	0
Residual effective alkali (g/L)	ND	ND	37.2	50.4	50.0

*Na₂S added to the chips after treatment with NaOH to continue cooking, but calculated based on the alkaline liquor at the start of the treatment.

The control chips consumed 14.9% of effective alkali (as NaOH) to reach kappa number 17.9 and presented a total yield of 50.9% with 0.3% of rejects. In the first cooking process of the leached chips (condition 1), the effective alkali charge applied was only 8.3%, without taking into account the NaOH contained in the chips after leaching. The results indicate that an 8.3% charge was excessive, as the kappa number was reduced to 7.0 and the kraft cooking yield was only 36%, not considering losses that occurred during the leaching process. In the second cooking process (condition 2), no alkali charge was applied and cooking was done using only the NaOH retained in the chips during the treatment (zero sulphidity). The result was a light red pulp (soda cooking)

with kappa number 10 and a yield of only 40.5%. The high H factor (1580) also contributed to this low yield. It is worth mentioning that the black liquor presented a high residual alkali level (37.2 g/L NaOH), while the recommended levels should remain between 6 – 8 g/L. In the third cooking process (condition 3), only the alkali contained in the leached chips was used. However, 4.6% of Na₂S was added to the system, constituting a normal kraft process. The H factor decreased drastically to 133 and the result of the cooking process was a pulp difficult to break down with a very high kappa number (which, for this reason, was not determined) and a high reject content. Once more the black liquor presented a high alkali residue (50.4 g/L NaOH). In the fourth cooking process (condition 4), in which the aim was kappa number 18, the H factor varied again (411), but the effective alkali charge (9.2% of Na₂S) was applied only as Na₂S. In this process, kappa number 16 was obtained (close to the aim) but the yield was still very low (43.3%), while residual alkali was still high (50.0 g/L NaOH). These results demonstrate that, contrary to what was expected, alkaline leaching used to extract hemicellulose from chips before kraft cooking impairs yield. On the other hand, excess alkali in the leached chips makes control of the subsequent kraft process more difficult, especially regarding sulphidity and the H factor.

CONCLUSIONS

NaOH leaching of the chips was inefficient in extracting hemicellulose from wood, and the highest extraction of 4-O-methylgluronoxytan was 42%.

The most important variable in the leaching process was NaOH concentration; however, the excess of alkali in the chips became subsequent cooking of the wood more difficult to control.

Leaching of the chips under atmospheric pressure led to similar results as leaching under a pressure of 300 kPa.

Cooking of the alkali leached chips led to significantly lower yields, in relation to cooking of normal chips at a given kappa number.

The alkaline leaching process was not viable for the eucalyptus wood assessed.

REFERENCES

COLODETTE, J. L. **Wood chemistry course**. Viçosa, MG: UFV, 2005. 230 p. Apostila.

FOREST COMISSION. **Extraction technologies for tree metabolites**. Disponível em: <<http://www.forestry.gov.uk/>>. Acesso em: 25 jan. 2006.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de eucalipto do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 1., 2003, Viçosa, MG. **Anais...**Viçosa, MG: UFV, 2003. p. 15-38.

PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D. V.; FREIRE, C. S. R.; PINTO, P. C. R.; SANTIAGO, A. S.; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. Bulk and surface chemical composition of ECF-bleached hardwood kraft pulp fibres: a comparative study. **Nordic Pulp e Paper Research Journal**, Stockholm, v. 19, n. 4, p. 513-520, 2004.

SINGH, R. P. **The bleaching of pulp**. Atlanta: Tappi, 1979. 694 p.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. New York: [s.n.], 1999. 316 p.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 4, p.139-141, 1987.

SUNDBERG, A. K.; SUNDBERG, C.; LILLANDT, A.; HOLMBOM, B. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 11, p. 216-220, 1996.

TSCHIRNER, U.; AL-DAJANI, W. W.; JENSEN, T. Preextraction of hemicelluloses and subsequent pulping of Aspen Chips. In: CARLTON, W. DENCE MEMORIAL INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PAST ACHIEVEMENTS, 1.; FUTURE CHALLENGES IN PULPING AND BLEACHING, 1., 2006, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver: ESPRA, 2006.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalyptus woods and pulps. **Appita Journal**, Chicago, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.

CAPÍTULO 6

ETHANOL PRECIPITATION OF HETERO-POLYSACCHARIDE MATERIAL FROM HARDWOOD BY ALKALINE EXTRACTION PRIOR TO THE KRAFT COOKING PROCESS

Artigo publicado na Revista Bioresources v.4, n.8, p. 5319-5332, Agosto. 2013.

RESUMO

As hemiceluloses são polissacarídeos abundantes e subutilizados presentes em materiais lignocelulósicos. Nesse estudo, um tratamento alcalino foi aplicado em cavacos de *Eucalyptus globulus* e sweetgum com objetivo de extrair as hemiceluloses previamente ao cozimento kraft e em seguida, avaliar o produto e o processo final. Uma extração alcalina (com solução NaOH 10 e 50% base madeira) por 60 minutos à 100 °C seguida da mistura do licor alcalino em etanol precipitou 4,3% dos sólidos solúveis (sweetgum 50% NaOH) predominantemente xilanas com grau de polimerização 250 (sweetgum 10% NaOH) e grupos funcionais similares à xilanas comerciais. Esse processo em comparação a auto-hidrólise (extração com água à 100 °C) produz uma hemicelulose mais pura e com elevado peso molecular. Os resultados obtidos indicam uma combinação promissora entre extração de hemiceluloses da madeira e processo de destilação do licor alcalino para recuperação dos reagentes químicos (licor alcalino e etanol) depois da precipitação das hemiceluloses. As hemiceluloses dos cavacos sweetgum mostram maior estabilidade térmica e elevado peso molecular comparadas as hemiceluloses extraídas de *Eucalyptus globulus*. Esse processo aparenta ser uma excelente alternativa para recuperação do licor alcalino e etanol depois da precipitação das hemiceluloses.

Palavras-chave: Xilanas, Biorrefinaria, Extração alcalina, Sweetgum, *Eucalyptus globulus*.

ABSTRACT

Hemicellulose material is an abundant and relatively under-utilized heteropolysaccharide material present in lignocellulosic materials. In this study, an alkaline treatment was applied to sweetgum and *Eucalyptus globulus* chips to extract hemicelluloses prior to kraft pulping to subsequently evaluate the final product and process. An alkaline extraction (10 and 50% NaOH by weight on wood) for 60 min at 100 °C followed by precipitation in ethanol recovered 4.3% of the biomass as a predominantly xylan material (sweetgum 50% NaOH) with an average degree of polymerization around 250 and functional groups similar to a commercial xylan (sweetgum 10% NaOH). This process in comparison to autohydrolysis (water extraction at 100 °C) produced a much higher molecular weight and more pure hemicellulose. The results obtained indicate a promising combination between the effective extraction of hemicellulose from wood and a distillation process that recovers the ethanol, which may be an attractive alternative to recover liquor and ethanol after hemicellulose precipitation. Hemicellulose from sweetgum showed more thermal stability with high molecular weight compared to the hemicellulose extracted from *Eucalyptus globulus*. An attractive alternative looks to be to recovery liquor and ethanol after hemicellulose precipitation.

Keywords: Xylan, Biorefinery, Alkaline extraction, Sweetgum, *Eucalyptus globulus*

INTRODUCTION

Today, the United States' pulp and paper industry is facing increasing challenges from tropical pulp manufacturers who have low-cost wood and labor advantages. One response to the global competition is to develop green fuels and chemicals as byproducts from pulp and paper. To remain viable, the integrated forest biorefinery has become an important concept that can provide carbohydrates, oils, lignin, and other materials from biomass and convert them into a wide of valuable products with a sustainability approach in mind (Fig. 1).

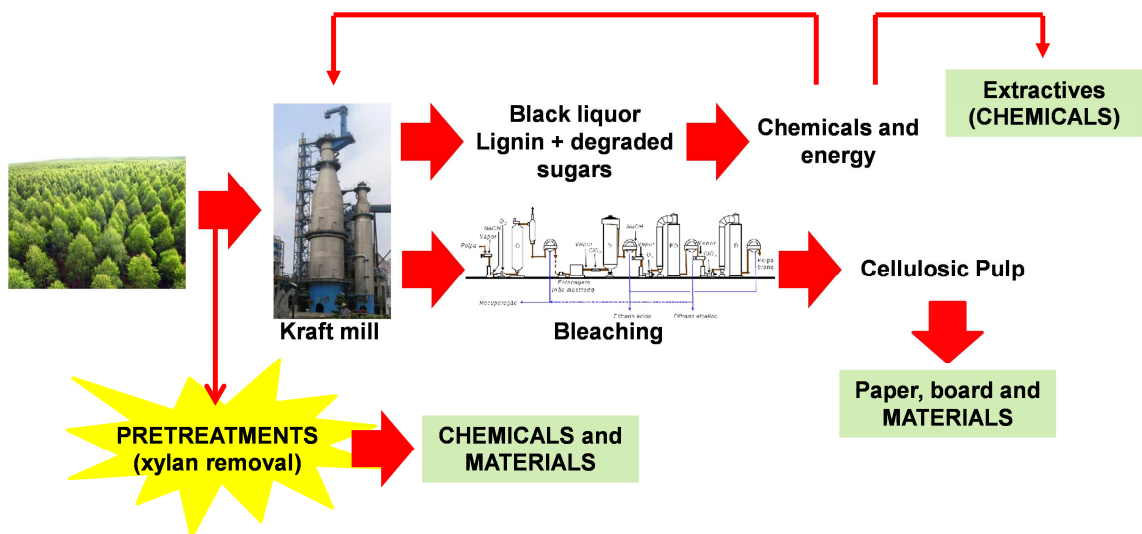


Figure 1. Biorefinery concept.

During the Kraft pulping process, much of the lignin and hemicelluloses (40 to 50%) are dissolved in the black liquor (Mendes *et al.* 2011; Magaton *et al.* 2009) and sent to the recovery system to be burned in the recovery boiler. For carbohydrates, burning in the recovery system is not efficient because of a low heating value (14 MJ/kg) compared to lignin (25 MJ/kg) and issues in the efficiency of burning the black liquor (Colodette *et al.* 2011).

Hemicellulose, a class of hetero-polysaccharides present in the cell wall of wood and annual plants (Whistler *et al.* 1962; Sun and Cheng 2002) with a high molecular weight and a degree of polymerization between 80 and 425 (Bai *et al.* 2012), represents 20 to 35% of lignocellulosic biomass. It is the second most common polysaccharide in nature and is composed of a wide variety of monosaccharides, including xylose, arabinose, glucose, galactose, mannose, fructose, glucuronic acid, and galacturonic acid, depending on the source (Saha 2003). The most abundant hemicelluloses in trees are xylan in hardwoods and glucomannans in softwoods (Cousins 1978). In hardwoods, the major

hemicellulose component is O-acetyl-4-O-methylglucuronoxylan, whereas in softwood species, O-acetyl-galactoglucomannan is the predominant one (Fengel and Wegener 1984).

Based on the billion-ton vision of the US Department of Energy (DOE), nearly 400 million tons of hemicellulose is available in the US per annum for bioprocessing to fuels and chemicals. In addition, every year, approximately 15 million tons of hemicellulose are produced by the pulp and paper industry alone, and according to preliminary results, this can yield in excess of 2 billion gallons of ethanol and 600 million gallons of acetic acid, with a net cash flow of \$3.3 billion. In some cases, such as for making dissolving pulps, hemicelluloses are already being removed to allow for the production of pure cellulose.

Investigations of hemicellulose isolation include alkaline extraction (Égües *et al.* 2012), alkaline peroxide extraction (Doner and Hicks 1997), liquid hot water extraction (Hasegawa *et al.* 2004), steam explosion-based extraction (Hongzhang and Liying. 2007), and others. The extensive hydrogen bonding between the individual polysaccharide cell wall components may impede the isolation of hemicellulose components (Hendriks and Zeeman 2009; Reddy and Yang 2005). Others studies have involved hot water extraction of hemicellulose sugars, mainly as low-molecular weight oligomers, as a starting material for ethanol production (Pu *et al.* 2011). However, to most effectively exploit their polymeric properties, the hemicelluloses can be converted directly in polymeric form for novel industrial applications such as biopolymers, hydrogels, and thermoplastic xylan derivatives.

Hydroxide ions cause swelling of cellulose, hydrolysis of ester linkages, and disruption of intermolecular hydrogen bonds between cellulose and hemicellulose, solubilizing a portion of the hemicellulosic material into solution. Alkaline extraction has been shown to be very effective for the removal of hemicellulose (Égües *et al.* 2012).

In this research, attention is focused on the extraction of hemicellulose with NaOH, a chemical that is already used and recovered in conventional kraft-based pulp and paper mills. The aim of this research is to demonstrate the characteristics and material balance of the xylans extracted from different hardwood species, *Eucalyptus globulus* and sweetgum, under different

extraction conditions. In addition, important aspects of the recovery and re-use of the processing liquids used to isolate hemicellulose are investigated. The results can be used in the development of an efficient hemicellulose extraction system within the boundaries of a biorefinery.

MATERIAL AND METHODS

Material

Two different types of hardwood chips, one from the Chilean pulp and paper industry (*Eucalyptus globulus*) and the other from the Southeast United States (*Liquidambar styraciflua*, called sweetgum), were used in this work. Both samples were chipped, dried, screened (bars screen from 4 to 8 mm), and then stored in plastic bags. The moisture content of the air-dried materials was measured by oven drying at 105 °C until constant weight was achieved. All chemicals and reagents used in this study were purchased from Sigma-Aldrich and Fisher Chemical companies and used as received.

Methods

Wood pretreatment

A quantity of 150 (oven dry, OD) g of wood chips was placed in an M/K digester model 1/K409 with 7-L capacity, temperature controller, and liquor circulation system. The conditions for the alkaline pretreatments and auto-hydrolysis are shown in Table 1. These conditions were chosen according some references with focus on xylans extraction (Pu *et al.* 2011; Tschirner and Al-Dajani, 2007).

Table 1. Pretreatment conditions used in this study

Pretreatment	Autohydrolysis (AH)	Alkaline (ALK)
Reaction time (min)	30	60
Temperature (°C)	170	100
Chemical charge (%)	water	10 and 50% NaOH
Liquor : wood ratio (m ³ /ODt)	10 : 1	10 : 1

*heating-up/cooling down periods were 30 and 5 min, respectively.

** based on original wood.

After the reaction was completed, the liquors were collected. Ethanol was added overnight to the alkaline liquor at a ratio of 1:1 by volume. The liquor was centrifuged, and the solid phase (ethanol precipitation material - EPM) was separated from the liquid phase (ethanol and sodium hydroxide). The EPM was washed several times with ethanol before drying to avoid the material becoming difficult to dissolve during the characterization step.

The liquid phase containing the residual NaOH and degraded wood was distilled at 80 to 85 °C to investigate the possibility of recovering both ethanol and NaOH. A 100-mL sample of liquor was placed in a 500-mL Erlenmeyer flask linked to a 50-mL Soxhlet apparatus to collect the condensed phase. The apparatus was placed in a laboratory furnace with temperature control. After collecting 50 mL of condensate from the initial liquor, the distillation was stopped and both solutions (ethanol and NaOH phases) were collected. The NaOH liquid phase was titrated to determine the NaOH concentration after distillation. The ethanol liquid phase from the distillation process was submitted to a density test using a laboratory balance. Then, 10 mL of liquors and pure ethanol (references) and 10 mL of liquors collected after distillation were placed in a 30-mL beaker to check the water/ethanol ratio in the phases. The water fraction in the phases was determined by comparing the density of the pure compounds (references) and the density of the ethanol phase. Phenolphthalein was added to check for the presence of NaOH in the recovered ethanol.

The chips were washed with excess water, dried, ground in a Wiley mill, and sieved, and the fraction that passed through a 40-mesh screen but was retained by a 60-mesh screen was collected. The wood meals were Soxhlet-extracted overnight with benzene:ethanol 2:1 (v/v), dried, and used for lignin and sugar analysis. Those treatment conditions were established based on the literature (Colodette *et al.* 2011; Al-Dajani, 2008; Pu *et al.* 2011).

Lignin content and sugar analysis

The lignin and sugar compositions were determined using extractive free wood meal before/after acid and alkaline hydrolysis. Also, this analysis was done in the EPM samples. The EPM samples were washed several times with ethanol (to remove residual NaOH) until neutral pH (around 8) before sugar/lignin analyses. Ash content on EPM samples was determinate before

ethanol washing. These analyses were used to determine the precipitation process yield and material/xylan recovered after extraction based on wood. Approximately 0.1 g of sample was hydrolyzed with 1.5 mL of 72% H₂SO₄ at room temperature for 90 min. The mixture was then diluted to 3% H₂SO₄ using deionized water, transferred to a vial, sealed, and heated to 122 °C for 90 min. Klason lignin and acid-soluble lignin were determined for each species (Lin and Dence, 1992). The sum of Klason lignin and acid-soluble lignin is reported as the total lignin content. The resulting suspension was filtered, and the filtrate was analyzed for monomeric sugar content. Fructose was used as an internal standard.

The monomeric sugar content was determined by injecting 2.5-mL samples into a high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAE-PAD) on a Dionex IC-3000 chromatography system. Sugars were separated using a Carbo-Pac PA1 guard and analytical columns connected in series. Water was used as the eluent at the flow rate of 3.0 mL/min, and the column temperature was 18 °C. A post-column base of 400 mM NaOH was added to improve detection by pulsed amperometry. The post-column flow rate was 3.0 mL/min.

Byproducts content in acid liquor

Furfural, hydroxymethyl furfural (HMF), formic acid, and acetic acid were determined inserting the autohydrolysis liquor (after AH treatment) in a Dionex HPLC System (Dionex, Sunnyvale, CA), which consisted of an ASI-100 automated sample injector, solvent rack SOR-100 module, P680 HPLC pump, and UVD170U multi-wavelength ultraviolet detector. Chromatographic separation was achieved using a 4.0 mm x 250 mm Acclaim® organic acid column (5 mm, Dionex, Sunnyvale, CA) coupled to an Acclaim® organic acid-guard column (5 mm, Dionex, Sunnyvale, CA). Non-linear gradient separations were carried out using 2.5 mmol.L⁻¹ methanesulfonic acid and water/acetonitrile (10/90, v/v) as mobile phase A and mobile phase B solvents, respectively. The concentrations of formic acid and acetic acid in the samples were measured at 210 nm, and HMF and furfural concentrations were determined at 227 nm. 4-tert-butylphenoxiacetic acid was used as an internal standard (Chen *et al*, 2006; Lee *et al*, 2010). Standard curves were made for each byproduct using a six-

point calibration. All the standard points were dissolved in ACS grade methanol, and 4-tert-butylphenoxiacetic acid was used as an internal standard. Methanesulfonic acid and acetonitrile were used as eluents with flow rates of 1 mL/min.

FTIR analysis

The FTIR analysis were determined using EPM samples. The FTIR spectra were recorded on a NEXUS 670 FTIR spectrophotometer using a KBr disc containing 10% finely ground sample particles. All the spectra were obtained by accumulating 256 scans, with a resolution of 4 cm^{-1} , from 400 to 4000 cm^{-1} .

Thermal analysis

Thermogravimetric analysis was performed with a TGA Q500 (TA Inc., New Castle, DE), and 5 mg of EPM was used for each experiment under a nitrogen atmosphere. The temperature range and heating rate were 30 to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectively, followed by iso thermal heating at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min. Each sample was tested in triplicate, and the average was used. The thermal transitions of the samples were studied using differential scanning calorimetry (DSC). The instrument used was a DSCQ100 (TA Inc., New Castle, DE) with a hermetic pan (T090127). Samples were subjected to a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ temperature ramp. Before analysis, the samples were dried at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum overnight. The samples were heated from 40 to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, and an empty pan was used as a reference.

Acetylation of hemicellulose

The hemicellulose acetate was synthesized by reaction with acetic anhydride using N-bromosuccinimide (NBS) as a catalyst in an almost solvent-free system. The details of the acetylation of the hemicelluloses are as follows: dry hemicelluloses powder (0.66 g of EPM, equal to 0.005 mol of anhydroxylose unit and 0.01 mol of hydroxyl functionality in hemicelluloses) in 10 mL of distilled water was heated to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ under magnetic bar stirring until completely dissolved (~ 10 min). A 5-mL volume of dimethylformamide (DMF) was added, and the mixture was stirred for about 5 min. The water and DMF were removed from the swollen gel by repeated distillation (rotating evaporator). The

hemicellulose was then added to a mixture of 30 mL of acetic anhydride and 0.3 g of NBS. The reaction mixture was stirred for 2 h at 70 °C with a magnetic stirrer. Upon completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and then slowly poured into 120 mL of 95% ethanol with stirring. The separated product from the solution was filtered off and collected.

Gel permeation chromatography (GPC)

The molecular-average weights of the acetylated hemicelluloses (EPM) were determined by gel permeation chromatography using water as a mobile phase. The samples were dissolved in tetrahydrofuran (THF) at a concentration of 0.1%, and a 200- μ L sample in solution was injected. GPC measurements for molecular weight calculation were carried out with a Waters GPC 510 pump equipped with UV and RI detectors using THF as the eluent at a flow rate of 0.6 mL/min at room temperature. Two Ultrastyrigel linear columns linked in series (Styrigel HR 1 and Styrigel HR 5E) were used for the measurements. Standard mono-disperse polystyrenes with molecular weight ranges from 0.82 to 1860 kg/mol were used for the calibration. The number- and weight-average molecular weights were calculated using the Millenium software by Waters. The repeat unit molecular weight was estimated to be 164 g.mol⁻¹. For reference, some authors have reported that a native hemicellulose with a degree of polymerization of 200 corresponds to a molecular weight of 32,800 g.mol⁻¹. (Palm and Zacchi 2003).

The intrinsic viscosity of extracted hetero-polysaccharides was also determined at 25 °C with an Ubbelohde-type viscometer for the measurement of molecular weight (Koshijima *et al.* 1965). EPM were dissolved with 0.04 M cupriethylenediamine (CED). An amount of 7.2 mL of the solution was added to a viscometer (Number 50) by pipet. Suction was then applied to force the solution into the bulb about 2 cm above capillary tube. The vacuum was removed and the solution was allowed to flow down through capillary by the force of gravity. The time it took for the solution to flow through the capillary was then recorded as the efflux time.

Intrinsic viscosity [μ] was determined as the product of elution time (sec) and the viscosity meter constant. The Standing-Mark-Houwink equation used for the xylan solution in cupriethylenediamine was,

$$[\mu] = 2.2 \times 10^{-2} \times Pn^{-0.72} \quad (1)$$

Where, Pn is the degree of polymerization (DP) and Total Molecular Weight is the degree of polymerization times molecular weight of monomer unit.

RESULTS AND DISCUSSION

Wood composition

The wood composition results are shown in Table 2 and expressed in percentages based on the original wood. AH pretreatments were more efficient than ALK pretreatments for both woods, including the 50% NaOH pretreatment, although both pretreatments can be considered sufficient to remove significant quantities of xylan from the wood. According to xylose removal, the AH pretreatment for *Eucalyptus globulus* (49.4%) was more efficient than that using sweetgum (36.5%). Concerning sweetgum wood, AH (36.5%) and SG 50% NaOH (33.9%) pretreatments removed almost the same amount of xylose. For both types of wood (EG and SG), the AH extraction removed more glucose (about 15% for both types) than did the ALK extraction (7.8% and 8.7%, respectively), showing a higher selectivity for the ALK extraction process. ALK pretreatments using 10% NaOH were not as efficient in xylan removal as were the other pretreatments due to the low concentration of NaOH. The ash content of the wood was significantly higher after ALK pretreatments due to the high NaOH charge used.

Table 2. Wood characterization for reference wood and woods after pretreatment

Sample	Xyl (%)	Glc (%)	Total Sugar (%)	Total Lignin (%)	Ash (%)	Total (%)	Yield (%)
EG REF	16.0	46.1	67.1	25.9	0.3	93.3	100.0
EG AH	8.1	39.5	48.9	22.3	0.2	71.4	84.0
EG ALK 10	13.8	45.0	60.1	24.5	2.4	87.0	92.8
EG ALK 50	10.7	42.5	54.6	20.4	9.0	84.0	82.8
SG REF	18.9	43.7	66.3	24.6	0.2	91.1	100.0
SG AH	12.0	36.8	49.8	21.2	0.1	71.1	79.1
SG ALK 10	17.4	41.9	60.3	23.3	2.7	86.3	89.2
SG ALK 50	12.5	39.9	53.3	21.6	10.3	85.1	81.9

EG = *Eucalyptus globulus*; SG = sweetgum; Xyl = xylan; Glc = glucan
All results are expressed in % based on original wood.

Characterization of autohydrolysis liquor

During the AH processes, water under high temperature and pressure penetrates into the wood, causing partial hydrolysis of cellulose, dissolving part of the hemicelluloses, and removing a portion of lignin (Taherzadeh and Karimi, 2008). Normally, four main byproducts may be found in the liquor after AH pretreatment: furfural, hydroxymethylfurfural (HMF), acetic acid, and formic acid, with concentrations depending on the wood species. However, due to the high liquor:wood ratio (10:1), some of these components were not found in the liquor of this study (HMF and formic acid). SG showed a higher concentration in acetic acid (0.58%) than did EG (0.13%), whereas both woods showed similar furfural concentrations (0.05% for EG and 0.06% for G), as shown in Table 3. These values are low compared to a study using autohydrolysis of a mixed hardwood material (Pu *et al.* 2011). In addition to the different wood types, this difference could be due to the high liquor:wood ratio used here for the AH process.

Also, the HMF polymerizes with itself or its precursors by forming solid materials during hydrolysis (McKibbins *et al.* 1962). So, the low concentration of degradation products (furfural, HMF and formic acid) in the AH liquor could also be due to condensation of degradation products with themselves and lignin.

Table 3: Byproducts from acid liquor after AH pretreatment based wood

Byproducts	Yield (%)*	
	EG	SG
Acetic acid	0.13	0.58
Furfural	0.05	0.06

*based on original wood

Characterization of Ethanol Precipitated Material (EPM)

After separation by centrifugation, the EPM was dried using a vacuum oven (model 280A-Fisher Scientific) at 30 °C, and the yield was determined, as shown in Table 4. The yield of EPM was higher with increased NaOH concentration, which may be explained by the strong ability of NaOH to cleave the ester bonds and provide swelling properties. The EPM yield from the initial wood using 50% NaOH was 1.6 and 4.3% for EG and SG, respectively, while the liquor from pretreatment using only 10% NaOH showed 0.3 and 1.1% for

EG and SG, respectively. The EPM was solubilized in water and inserted in the HPLC to check the monomer content on the material, but no spectra were observed, which means, after alkaline pretreatment, all materials precipitated were oligosaccharides.

The majority of the oligosaccharide was xylose, with a smaller amount of galactan detected (Table 4). The 50% NaOH pretreatments resulted in higher yields of xylans (53.1 and 52.8% for EG and SG, respectively). The EPM from pretreatment using 50% NaOH showed less lignin content (4.4 and 3.2% for EG and SG, respectively) than pretreatment using 10% NaOH (12.5 and 8.5%, respectively). The ash content in the EPM was high, which would require extensive washing in practice.

Table 4. EPM composition of *Eucalyptus globulus* (EG) and Sweetgum (SG)

Samples	Yield (%) [*]	Olygo-xylans (%)	Olygo-glucan (%)	Olygo-galactan (%)	Total Olygos (%)	Total Lignin (%)	Ashes (%)	Total Material (%)
EG 10	0.3	29.3	2.5	4.2	39.3	12.5	36.2	87.9
EG 50	1.6	53.1	0.8	3.2	58.6	4.4	23.2	86.2
SG 10	1.1	27.2	34.0	2.7	66.6	8.5	14.5	89.6
SG 50	4.3	52.8	10.8	1.3	66.4	3.2	19.6	89.2

^{*}based on wood (EPM from alkaline liquor)

It is important to consider the large part of dissolved material present in the alkaline liquor and that was not precipitated with ethanol. That soluble fraction is composed from a variety of non-precipitated carbohydrates and especially carbohydrate degradation products such as monocarboxylic and dicarboxylic hydroxy acids, together with formic and acetic acids, and lignin fragments. Also, during the alkaline treatment, the carbohydrate components in wood are subjected to degradation through the hydrolysis of acetyl groups, the dissolution of low weight carbohydrates, peeling reaction, and alkaline hydrolysis (Tunc and van Heiningen 2011; Sjöström, 1993).

Recovering sodium hydroxide and ethanol after EPM separation

After separation of the liquid (ethanol + sodium hydroxide) and solid (EPM) phases, the liquid phase was submitted to a distillation process to

recovered ethanol and sodium hydroxide. The pH values and NaOH residual mass from liquors before distillation are shown in Table 5 along with the pH of the ethanol liquor.

Table 5. Parameters indicating the possibility of recovering both ethanol and NaOH after EPM production

Material	pH		Density (g/cm ³)		NaOH residual (g/L)		EtOH/liquor ratio	
	EG	SG	EG	SG	EG	SG	EG	SG
¹ Lq 10	12.7	12.8	1.011	1.011	2.6	1.8		
¹ Lq 50	13.2	13.1	1.050	1.050	35.4	38.3		
² EtOH _{pure}	6.9		0.785					
³ Lq 10 AD	12.8	12.7	0.992	0.980	1.8	0.7	14 / 86	8 / 92
³ Lq 50 AD	13.3	12.9	1.034	1.038	35.6	38.1	5 / 95	6 / 94
EtOH _{Rec} 10	7.7	8.8	0.829	0.815			87 / 13	80 / 20
EtOH _{Rec} 50	8.1	8.5	0.828	0.819			87 / 13	84 / 16

¹Liquor after ALK pretreatment (before distillation process)

²Commercial ethanol used in laboratory

³Liquor After Distillation

⁴Ethanol recovered after distillation

The pH showed no difference before and after the distillation process. Also, the pH values of ethanol recovered (EtOH_{rec}) were around 7.7 to 8.8, higher than the pure ethanol. The recovered solution with ethanol was submitted to a phenolphthalein test, which did not detect any presence of NaOH (Table 5).

Residual NaOH in the liquor before and after distillations was very similar, indicating that the majority of the NaOH was preserved in the liquor phase and could be utilized again in an extraction. A small difference was found with 10% NaOH pretreatment before and after distillation.

Moreover, the quality of recovered ethanol (EtOH_{rec}) was estimated after distillation using the densities of liquor and pure ethanol. It was determined that the distillate ethanol had more than 80% ethanol by weight. Using the same procedure for liquor after distillation, the liquor had less than 15% ethanol in its composition. Therefore, the distillation process seems to be a reasonable

approach to recycling alkaline-rich liquor streams and ethanol-rich streams. Further investigation is required to develop this process.

Characterization of the EPM

Analysis of the FT-IR data for all types of xylans extracted did not show bands due to vibrations of free hydroxyls (3500 to 3700 cm^{-1}), which indicated that all OH groups of the xylans were involved in H-bonds. The strongest absorption bands in the IR spectra of the examined xylans were observed at 3500 to 3000 cm^{-1} and 1200 to 1000 cm^{-1} . These groups of bands were due to C–O–H vibrations. The higher frequency band with a maximum at 3410 cm^{-1} corresponded to CO–H stretching vibrations (strong and broad), and the complicated absorption band with a principal maximum at 1042 cm^{-1} corresponded to C–OH stretching vibrations (strong), typical of xylans (Xu *et al.* 2007; Buslov *et al.* 2009) and present in the commercial xylan sample (Fig. 2). In other words, this region is dominated by ring vibrations overlapped with stretching vibrations of C-OH side groups and C-O-C glycosidic bond vibrations (Xie *et al.* 2006). All the spectra were similar to the commercial xylan provided by Sigma-Aldrich.

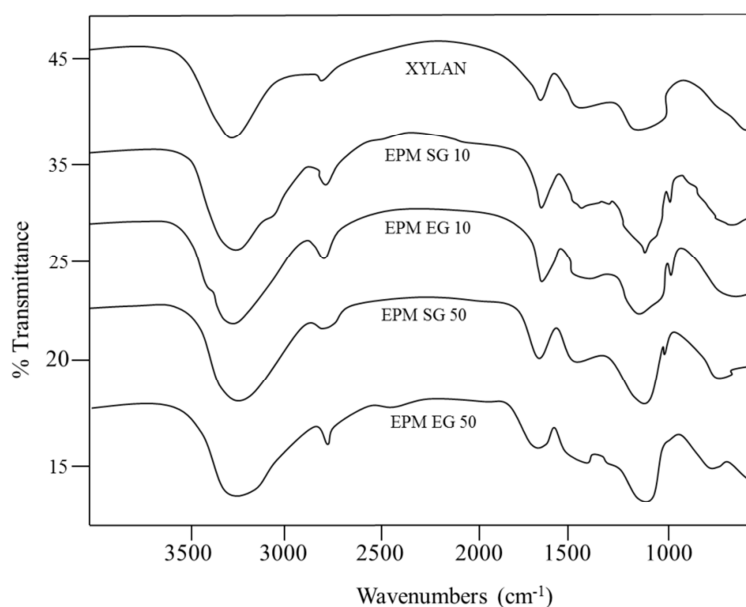


Figure 2. FT-IR curves of different types of EPMs.

The weight (M_w) and number (M_n) averages of molecular weight and polydispersity measured via GPC are listed in Table 6. These molecular weights

were calculated based on the range from 200 g.mol⁻¹ and up, with material detected below this threshold not considered.

Table 6. The Weight-Average (M_w) and Number-Average (M_n) Molecular Weight in g.mol⁻¹ and the Polydispersity (M_w/M_n) of the Hemicellulosic Fractions Isolated from Eucalyptus globulus and Sweetgum with a Comparison to Hemicellulose Isolated from Sugar Beet Pulp using GPC and intrinsic viscosity methods (Sun and Hughes 1998)

Molecular Weight from GPC				
Hemicelluloses extraction conditions	M _w	M _n	PD=M _w /M _n	DP
10% NaOH, 100°C, eucalypt	41,000	18,000	2.27	250
50% NaOH, 100°C, eucalypt	16,000	7,000	2.28	97
10% NaOH, 100°C, sweetgum	45,000	23,000	1.95	274
50% NaOH, 100°C, sweetgum	14,500	5,100	2.84	88
Molecular Weight from Intrinsic Viscosity				
10% NaOH, 100°C, eucalypt	46,285	-	-	280
50% NaOH, 100°C, eucalypt	18,600	-	-	74
10% NaOH, 100°C, sweetgum	50,106	-	-	305
50% NaOH, 100°C, sweetgum	17,058	-	-	104
Commercial Xylan	55,000	-	-	335
Sugar beet pulp hemicellulose (Sun and Hughes, 1998)				
10% KOH, 15°C, 16h	91,330	6,920	13.05	556
24%KOH, 15°C, 2h	21,990	6,320	3.48	134
8% NaOH, 15°C, 16h	88,850	10,650	8.34	541
18%NaOH, 15°C, 2h	21,620	6,490	3.33	131

The observed release of large-molecular weight hemicelluloses was due to the disruption of the macrostructure of holocellulose during the alkaline treatment at low concentrations. Samples extracted at 50% NaOH had lower molecular weight and DP (degree of polymerization) and high PD (polydispersity), indicating that a significant amount of degradation occurred during the extraction. Some studies using sawdust (Ayoub *et al.* 2013) have demonstrated that the optimum concentration of NaOH to obtain high molecular weight is 10%. In this study and based on the molecular weights, the 10% NaOH extraction method is preferred over using 50% NaOH. Similar to another study (Schild *et al.*, 2010; Sun and Hughes 1998), the hemicelluloses extracted

from the lignified residue of sugar beet pulp with 8% NaOH or KOH at 15 °C for 16 h had a much higher degree of polymerization (about 4 x higher) than at 18% NaOH or KOH. To further confirm the GPC findings, the intrinsic viscosity of commercial xylan and extracted xylyans were determined at 25 °C with an Ubbelohde-type viscometer (Koshijima *et al.* 1965), with results reported in Table 6. The degree of polymerization of the xylan extracted at high concentration (50% NaOH) was about 50% lower than the xylan extracted at 10% NaOH, in agreement with trends from GPC.

TGA analysis showed that the degradation temperature under a nitrogen atmosphere (50% weight loss) was significantly higher for the 10% than the 50% extracted materials. Oligoglucans (cellulose) are more difficult to degrade than oligoxylose (hemicellulose). Materials extracted with 10% NaOH had more oligoglucan content than material extracted with 50% NaOH. This is also in agreement with the theory that the 50% material was more degraded during extraction (Fig. 3).

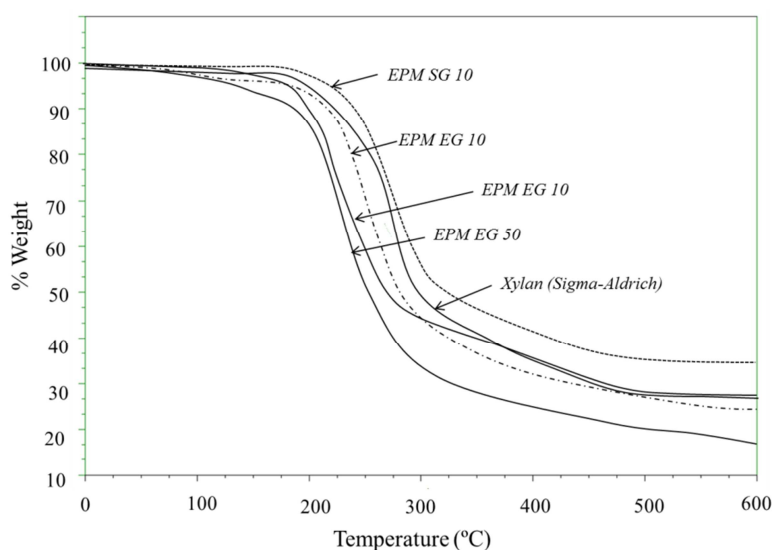


Figure. 3. TGA curves of different types of EPMs.

The DSC traces showed that all of the EPM samples and the commercial xylan sample (xylan from birch wood - sigma-aldrich) had a T_g (computed as the midpoint temperature of the transition region) of about 132 °C (Fig. 4). Only the exotherm degradation around 180 °C was determined to be above the T_g. These results indicate that the hemicelluloses extracted from eucalyptus and sweetgum have similar properties to a commercial xylan from beechwood and may serve as a starting material for new biomaterials.

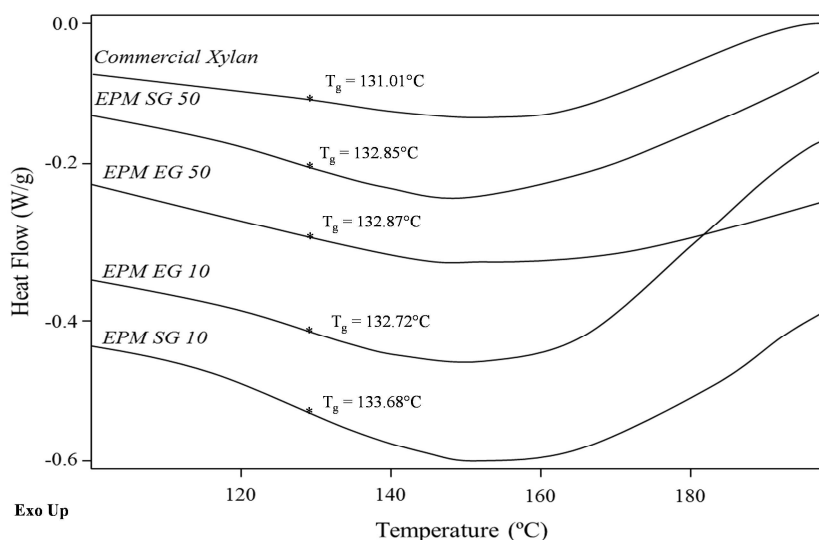


Figure. 4. DSC curves of different types of EPMS.

CONCLUSIONS

In this study, an alkaline treatment with 50% NaOH showed better results when applied to sweetgum than when applied to *Eucalyptus globulus*, in spite of xylose removal.

An extraction at 100 °C recovered 4.3% of the ethanol precipitation material (EPM) as a predominantly hemicellulosic material with an average degree of polymerization of ~250 that could be used in various industrial applications.

FT-IR spectra show that all hemicellulose structures are identical to the commercial xylan.

EPM from sweetgum showed more thermal stability, mainly for high molecular weight (extraction with 10% NaOH), compared to EPM extracted from *Eucalyptus globulus*.

The results obtained indicate a promising combination between the effective extraction of hemicellulose from wood and a distillation process, which is a very attractive alternative to recovery liquor and ethanol after hemicellulose precipitation.

REFERENCES

- Al-Dajani, W. W., and Tschirner, U. W. (2008). "Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent Kraft pulping. Part I: Alkaline extraction," *Tappi J.* 7(6), 3-8.
- Ayoub, A., Venditti, R., Pawlak, J. J., Sadeghifar, H., and Salam, A. (2013). "Development of an acetylation reaction of switchgrass hemicellulose in ionic liquid without catalyst," *Industrial Crops and Products*, 44, 306-314.
- Bai, X. F., Wu, B., and Xing, Y.Z. (2012). "Yield-related QTLs and their applications in rice genetic improvement," *J. Integr. Plant Biol.* 54(5), 300-11.
- Buslov, D. K., Kaputski, F. N., Sushko, N. I., Torgashev, V. I., Solov'eva, L. V., Tsarenkov, V. M., Zubets, O. V., Larchenko, L.V. (2009) "Infrared spectroscopic analysis of the structure of xylans". *J. Applied Spectroscopy*, 76(6), 801-805.
- Chen, S. F., Mowery, R. A., Castleberry, V. A., Walsum, G., and Chambliss, C. K. (2006). "High-performance liquid chromatography method for simultaneous determination of aliphatic acid, aromatic acid and neutral degradation products in biomass pretreatment hydrolysates," *J. Chromatography A* 1104(1-2), 54-61.
- Colodette, J. L., Longue Júnior, D., Pedrazzi, C., Oliveira, R. C., Gomide, J. L., and Gomes, F. J. B. (2011). "Pulpability and bleachability of xylan-depleted Eucalyptus wood chips," *Industrial. Eng. Chem. Res.* 50, 1847–1852.
- Cousins, W. J. (1978). "Young's modulus of hemicelluloses as related to moisture content," *Wood Science Technology*, 12, 161-167.
- Doner, L. W., and Hicks, K. B. (1997). "Isolation of hemicellulose from corn fiber by alkaline hydrogen peroxide extraction," *Cereal Chemistry* 74(2), 176–181.
- Egüés, I., Sanchez, C., Mondragon, I., and Labid, J. (2012). "Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks," *Bioresources Technology*, 103(1), 239-248.
- Fengel, D., and Wegener, G. (1984). *Wood, chemistry, ultrastructure, reactions*, Waster & Grugter, New York.
- Hasegawa, I, Tabata, K., Okuma, O., and Mae, K. (2004). "New pretreatment methods combining a hot water treatment and water/acetone extraction for thermo-chemical conversion of biomass," *Energy Fuels* 18(3), 755-760.
- Hendriks, A. T. W. M., and Zeeman, G. (2009). "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass," *Bioresource Technology*, 100(1), 10-18.
- Hongzhang, C., and Liying, L. (2007). "Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction," *Bioresource Technology*, 98(3), 666–676.

- Koshijima, T., Timell, T. E., and Zimbo, M. J. (1965) "Number-average molecular weights of native hardwood xylans", *J. Polymer Science* 11, 265-270.
- Lee, J., Venditti, R., Jameel, H., and Kenealy, W. (2010). "Detoxification of woody hydrolyzates with activated carbon for bioconversion to ethanol by the thermophilic anaerobic bacterium *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*," *Biomass and Bioenergy* 35(1), 626-636.
- Lin, S. Y., and Dence, C. W. (1992). *Methods in lignin chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
- Magaton, A. S., Colodette, J. L., Gouvea, A. F. G., Gomide, J. L., Muguet, M. C. S., and Pedrazzi, C. (2009). "Eucalyptus wood quality and its impact on Kraft pulp production and use," *Tappi Journal*, 8, 32-39.
- McKibbins, S.W., Harris, J.F., Saeman, J.F. and Neill, W.K. (1962) "Chemical conversion of wood residues. Part V: Kinetics of the acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid" *Forest Prod. J.* 12: 17-23.
- Mendes, C. V. T., Rocha, J. M. S., Soares, B. I. G., Sousa, G. D. A., and Carvalho, M. G. V. S. (2011). "Extraction of hemicelluloses prior to kraft cooking: a step for an integrated biorefinery in the pulp mill," *O Papel* 72 (9), 79-83.
- Palm, M., and Zacchi, G. (2003). "Extraction of hemicellulosic oligosaccharides from Spruce using microwave oven or steam treatment," *Biomacromol.* 4(3), 617-623.
- Pu, Y., Treasure, T., Gonzales, R., Venditti, R, and Jameel, H. (2011). "Autohydrolysis pretreatment of mixed hardwood to extracted value prior to combustion," *Bioresources*, 6(4), 4856-4870.
- Reddy, N., and Yang, Y. (2005) "Biofibres from agricultural byproducts for industrial applications," *Trends in Biotechnology* 23(1), 22-27.
- Saha, B. C. (2003). "Hemicellulose bioconversion," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 30 (5), 279-291.
- Schild G, Sixta H and Testova L (2010) Multifunctional alkaline pulping, delignification and hemicellulose extraction. *Cellulose chemistry and Technology* 44 (1-3) 35-45.
- Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry – Fundamentals and applications*, Academic Press, San Diego.
- Sun, R., and Hughes, S. (1998) "Extraction and physico-chemical characterization of pectins from sugar beet pulp," *Polymer. J.* 50(8), 671-677.

Sun, Y., and Cheng, J. (2002). "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresource Technology* 83(1), 1–11.

Thaherzadeh, M., and Karimi K. (2008) "Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review," *International Journal of Molecular Sciences* 9(9), 1621-1651.

Tschirner, U. and Al-Dajani, W.W. (2007) "Alkaline extraction of hemicelluloses from aspen chips and its impact on subsequent kraft pulping". *Engineering, Pulping and Environmental Conference Tappi* (2), 958-966.

Tunc, M.S. and van Heiningen, A.R.P. (2011) "Characterization and molecular weight distribution of carbohydrates isolated from the autohydrolysis extract of mixed southern hardwoods", *Carbohydrate Polymers*, 83, 8-13.

Xie, F., Yu, L., Liu, H., and Chen, L. (2006). "Starch modification using reactive extrusion," *Starch/Stärke* 58(3-4), 131-139.

Xu, F., Sun, J. X., Geng, Z. C., Liu, C. F., Ren, J. L., Sun, R. C. Fowler, P., and Baird, M. S. (2007). "Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (*Lolium perene*)," *Carbohydr. Polymer*. 67(1), 56-65.

Whistler, R.L., Wolfrom, M.L., and BeMiller, J.N. (1962). *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York.

CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos resultados obtidos nesse estudo é possível reconhecer a grande importância da madeira de eucalipto para o setor industrial brasileiro, principalmente para o setor de celulose e papel, e a maior versatilidade da sua utilização a partir dos potenciais usos futuros dos constituintes da madeira de eucalipto como matéria-prima para bioprodutos utilizando o conceito de biorrefinaria (capítulo 1).

Os rejeitos grossos gerados durante a produção das pastas de alto rendimento de eucalipto pelos processos de moagem podem ser reaproveitados com qualidade desejável quando submetidos a tratamento com hidróxido de sódio e refinados adequadamente, reduzindo assim a geração de resíduos e aumentando o rendimento global do processo (capítulo 2).

O estágio CCE é uma técnica muito eficiente de remoção das hemiceluloses das polpas para dissolução e que pode ser utilizada sem o comprometimento da qualidade do produto final, desde que as variáveis associadas ao estágio como tempo, temperatura e carga alcalina sejam devidamente determinadas. O licor branco kraft (expresso como álcali efetivo) pode ser utilizado com a mesma eficiência que o hidróxido de sódio, com a vantagem de manter o balanço sódio/enxofre estável (capítulo 3).

O branqueamento das polpas para dissolução mantendo a reatividade da polpa (teste de Fock) em 60% e as demais propriedades requeridas por esse produto é possível utilizando sequências comuns de branqueamento (CCE D EP D) desde que possuam estágio final com ácido peracético (Paa). (capítulo 4).

A remoção das hemiceluloses de cavacos de madeira de eucalipto é possível desde que todas as variáveis associadas a extração (tempo, temperatura, carga alcalina e pressão) sejam otimizadas. Mesmo assim o cozimento subsequente dos cavacos é de difícil controle devido a elevada absorção de reagentes químicos (álcali) pelos cavacos no estágio de extração (capítulo 5).

As técnicas de remoção e caracterização das hemiceluloses de cavacos de madeira podem ser utilizadas para futuras pesquisas com foco em produtos com características mais específicas, como estabilidade térmica, grau de polimerização e composição química. As hemiceluloses dos eucaliptos são uma fonte interessante de matéria-prima que ao serem removidas de forma racional e eficiente da madeira ou da polpa podem proporcionar melhorias de qualidade dos produtos e ainda a produção de outros produtos de maior valor agregado (capítulo 6).

ANEXOS

Resultados dos branqueamentos das polpas após tratamentos CCE discutidos no capítulo 4 (Tabelas 7 e 8). Todos os reagentes foram dosados com base no material absolutamente seco.

Sequência CCE D (EP) D

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio e dioxidação final

	CCE ₁	D	EP	D
Consistência, %	10	11	11	11
Tempo, min	30	90	50	135
Temperatura, °C	20	90	90	75
ClO ₂ , kg/t	-	12,0	-	6,0
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-
LB (AE), kg/t	417	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	10,5	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	2,3	-	-
pH inicial	-	3,0	10,4	5,9
pH final	-	2,9	-	-
Número Kappa	5,3	0,9	0,8	0
Alvura, % ISO	53,5	74,5	88,2	91,5
Viscosidade, dm ³ /kg	1035	680	565	538
Xilanas, %	-	-	-	6,5
Cinzas, %	-	-	-	0,2
Sílica, ppm	-	-	-	-
Alfa-celulose, %	-	-	-	96,7
S10, %	-	-	-	3,9
S18, %	-	-	-	2,7

Sequência X CCE D (EP) D

Estágios: enzimático, estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio e dioxidação final.

	EG ₁₅₀	CCE ₁	D	EP	D
Consistência, %	10	10	11	11	11
Tempo, min	120	30	90	50	135
Temperatura, °C	55	20	90	90	75
ClO ₂ , kg/t	-	-	14,0	-	1,0
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	6,5	-
LB (AE), kg/t	-	417	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	-	12,0	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	2,3	-	0,5
Endoglucanase, FPU	150	-	-	-	-
pH inicial	6,0	-	2,5	11,9	6,0
pH final	-	-	-	11,4	-
Número Kappa	-	-	-	-	0,3
Alvura, % ISO	-	-	-	-	92,5
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-	380
Xilanas, %	-	-	-	-	6,2
Cinzas, %	-	-	-	-	2,8
Sílica, ppm	-	-	-	-	19,0
Alfa-celulose, %	-	-	-	-	94,8
S10, %	-	-	-	-	7,3
S18, %	-	-	-	-	3,1

Sequência CCE D (EP) D Q

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final e quelação.

	CCE ₂	D	EP	D	Q
Consistência, %	10	11	11	11	11
Tempo, min	30	90	50	135	60
Temperatura, °C	20	90	90	75	60
ClO ₂ , kg/t	-	14,0	-	3,0	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-	-
LB (AE), kg/t	572	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-	1,2
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	70,2	-	0,5	-
DTPA, kg/t	-	-	-	-	2,0
pH inicial	-	2,5	-	-	6,5
pH final	-	1,7	11,5	4,7	-
Número Kappa	-	-	-	-	0,2
Alvura, % ISO	-	-	-	-	92,9
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-	501
Xilanas, %	-	-	-	-	4,2
Cinzas, %	-	-	-	-	0,1
Sílica, ppm	-	-	-	-	nd
Alfa-celulose, %	-	-	-	-	97,1
S10, %	-	-	-	-	3,7
S18, %	-	-	-	-	2,1

Sequência CCE D_{HT} (EP) D

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial em elevada temperatura, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final e quelação.

	CCE ₂	D _{HT}	EP	D
Consistência, %	10	11	11	11
Tempo, min	30	90	50	135
Temperatura, °C	20	97	90	75
ClO ₂ , kg/t	-	14,0	-	1,0
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-
LB (AE), kg/t	572	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	5,5	-	-
pH inicial	-	2,5	11,9	5,2
pH final	-	2,2	11,5	4,6
Número Kappa	5,4	0,6	0,3	0
Alvura, % ISO	59,5	84,2	90,7	94,0
Viscosidade, dm ³ /kg	780	423	379	366
Xilanas, %	-	-	-	3,8
Cinzas, %	-	-	-	0,2
Sílica, ppm	-	-	-	0
Alfa cellulose, %	-	-	-	95,9
S10, %	-	-	-	5,2
S18, %	-	-	-	3,0

Sequência CCE D (EP) D Paa

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final seguido por estágio com ácido peracético.

	CCE ₂	D	EP	D	Paa
Consistência, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	30	90	50	135	60
Temperatura, °C	20	90	90	75	70
ClO ₂ , kg/t	-	14	-	1,5	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-	-
LB (AE), kg/t	572	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	5,5	-	1,0	-
Paa, kg/t	-	-	-	-	10,0
pH inicial	-	2,5	11,6	6,0	3,5
pH final	-	2,2	11,0	4,7	-
Número Kappa	-	-	-	-	0
Alvura, % ISO	-	-	-	-	93,9
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-	510
Xilanas, %	-	-	-	-	4,3
Cinzas, %	-	-	-	-	0
Sílica, ppm	-	-	-	-	0
Alfa cellulose, %	-	-	-	-	97,1
S10, %	-	-	-	-	3,9
S18, %	-	-	-	-	1,9

Sequência CCE D (EP) D A

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final seguido por estágio ácido.

	CCE ₂	D	EP	D	A
Consistência, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	30	90	50	135	60
Temperatura, °C	20	90	90	75	25
ClO ₂ , kg/t	-	14,0	-	1,5	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-	-
LB (AE), kg/t	572	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-	-
H ₂ SO ₄ , %	-	5,5	-	1,0	50,0
pH inicial	-	2,5	11,6	6,0	-
pH final	-	2,2	11,0	4,7	-
Número Kappa	-	-	-	-	0
Alvura, % ISO	-	-	-	-	93,8
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-	152
Xilanas, %	-	-	-	-	2,0
Cinzas, %	-	-	-	-	0
Sílica, ppm	-	-	-	-	0
Alfa cellulose, %	-	-	-	-	81,1
S10, %	-	-	-	-	23,3
S18, %	-	-	-	-	14,5

Sequência CCE D (EP) D E

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final seguido por extração alcalina.

	CCE ₂	D	EP	D	E
Consistência, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	30	90	50	135	60
Temperatura, °C	20	90	90	75	50
ClO ₂ , kg/t	-	14,0	-	1,5	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-	-
LB (AE), kg/t	572	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-	18
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	5,5	-	1,0	-
pH inicial	-	2,5	11,6	6,0	-
pH final	-	2,2	11,0	4,7	-
Número Kappa	-	-	-	-	0
Alvura, % ISO	-	-	-	-	92,6
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-	520
Xilanas, %	-	-	-	-	2,0
Cinzas, %	-	-	-	-	0
Sílica, ppm	-	-	-	-	0
Alfa cellulose, %	-	-	-	-	99,6
S10, %	-	-	-	-	0,5
S18, %	-	-	-	-	0,3

Sequência CCE D (EP) D Z/EP

Estágios: estágio CCE, dioxidação inicial, extração alcalina com peróxido de hidrogênio, dioxidação final, e estágio com ozônio seguido por extração alcalina com peróxido de hidrogênio sem lavagem entre eles.

	CCE ₂	D	EP	D	Z	EP
Consistência, %	10	11	11	11	43	10
Tempo, min	30	90	50	135	-	30
Temperatura, °C	20	90	90	75	-	60
ClO ₂ , kg/t	-	14,0		1,5	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-	-	3,0
LB (AE), kg/t	572	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	-	12,0	-	18,0	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	5,5	-	1,0	-	-
Ozônio, kg/t	-	-	-	-	10	-
pH inicial	-	2,5	11,6	6,0	2,5	11,0
pH final	-	2,2	11,0	4,7	-	-
Número Kappa	-	-	-	-	-	0
Alvura, % ISO	-	-	-	-	-	95,5
Viscosidade,	-	-	-	-	-	437
Xilanas, %	-	-	-	-	-	4,2
Cinzas, %	-	-	-	-	-	0
Sílica, ppm	-	-	-	-	-	0
Alfa cellulose, %	-	-	-	-	-	96,8
S10, %	-	-	-	-	-	4,0
S18, %	-	-	-	-	-	2,4