

# Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft

Camila Sarto<sup>1\*</sup> e Cláudio Angeli Sansigolo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Estadual Paulista, 18618-970, Distrito de Rubião Junior, Botucatu, São Paulo, Brasil. <sup>2</sup>Departamento de Recursos Naturais - Ciências Florestais, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, São Paulo, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: camisarto@hotmail.com

**RESUMO.** O trabalho teve por objetivo estudar a cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. As polpações foram efetuadas em reatores tubulares de aço, usando-se madeira na forma de serragem nas seguintes condições: álcali ativo = 14%, sulfidez = 25%, relação licor / madeira = 10 L kg<sup>-1</sup> de madeira seca e temperaturas de 130, 150, 160 e 180°C durante tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Após as polpações foram realizadas análises do rendimento bruto e de extrativos totais no resíduo (polpa + rejeitos). Foram determinados extrativos totais (álcool etílico-tolueno (1:2), álcool etílico e água quente, respectivamente) e extrativos solúveis em acetona. Os resultados mostraram que a maioria dos extrativos é degradada nos primeiros 30 min. do processo de polpação. Observou-se que a remoção ocorre em duas fases bem distintas: a primeira, rápida, quando a maioria dos extrativos é removida e a última, lenta, quando pequena fração dos extrativos é removida.

**Palavras-chave:** *Eucalyptus grandis*, extrativos, polpação Kraft.

**ABSTRACT. Kinetics of the removal of *Eucalyptus grandis* wood extractives during Kraft pulping.** The objective of this work was to study the kinetics of the removal of *Eucalyptus grandis* wood extractives during Kraft pulping. The pulping was done in steel tubular reactors using wood saw under the following conditions: active alkali = 14%, sulfidity = 25%; liquor-to-wood ratio = 10 L kg<sup>-1</sup> of dry wood; and temperatures of 130, 150, 160 and 180°C during 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes. After pulping, analyses were conducted of the yield and extractives in residue (pulp and reject). Total extractives (ethyl alcohol-toluene (1:2), ethyl alcohol and hot water, respectively) and soluble extractives in acetone were analyzed. The results showed that most extractives are degraded in the first 30 minutes of the pulping process. It was observed that the removal occurs in two different stages: the first is rapid, where the majority of the extractives are removed, and the last is slow, where few extractives are removed.

**Key words:** *Eucalyptus grandis*, extractives, Kraft pulping process.

## Introdução

A produção brasileira de pasta celulósica está fundamentalmente baseada na madeira, sendo o eucalipto a principal matéria-prima. O *Eucalyptus grandis* é uma das espécies que mais se destaca como matéria-prima para produção de polpa no Brasil, pois oferece excelentes resultados da deslignificação, branqueamento e fabricação de papel. No decorrer da década de 1990, especificamente na região Sudeste do Brasil, iniciou-se a duplicação da capacidade produtiva das indústrias de polpa e papel. Os principais componentes da madeira são: celulose, lignina, hemiceluloses, extrativos e não-extrativos (pectinas e compostos inorgânicos).

A madeira de folhosas, utilizadas em larga escala, contém a resina natural confinada nas células de

parênquima radial e em pequenas quantidades no parênquima axial e nas coníferas existem canais de resina e bolsas resiníferas. Em folhosas, as células radiais irão constituir a fração fina das fibras, quando a madeira for submetida a processos de polpação. Pela localização, a acessibilidade da resina aos reagentes químicos fica prejudicada durante as operações de polpação e branqueamento. Segundo relatado por Koljonen et al. (2004), a resina está presente, na celulose: recobrando as superfícies de fibras e células parenquimáticas em manchas localizadas no interior das células do parênquima radial e na forma coloidal.

A percentagem comum de extrativos é de 2 a 3% nas folhosas e de até 10% em certas coníferas. Apesar de sua quantidade pequena, os extrativos podem influir sobre a conveniência da utilização de um determinado processo (AREA, 2008).

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais, embora frequentemente ocorra sobreposição na classificação, pela natureza multifuncional associada com alguns compostos. Os extrativos comumente encontrados na madeira consistem de material orgânico oleofílico de baixa massa molecular. Os seguintes compostos podem ser componentes da resina: terpenos, lignanas, estilbenos, flavonoides e outros aromáticos. Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteroides e hidrocarbonetos de elevada massa molecular.

Segundo Area (2008), as folhosas possuem alguns monoterpenos, raros sesquiterpenos e uma grande variedade de triterpenos. Os diterpenos parecem ser bastante raros neste tipo de madeira. Elas também contêm esteroides. Estes e os triterpenos podem permanecer na pasta celulósica e sofrer alterações e/ou degradação durante o processo de branqueamento, sendo os produtos finais responsáveis pelo amarelecimento da pasta celulósica. Muitas folhosas também contêm glicosídeos de triterpenos e esteroides que produzem, em água, 'efeito de espuma' e, portanto, são chamados saponinos.

Graxas são ésteres de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) com glicerol, enquanto que ceras são ésteres de ácidos graxos com álcoois de alta massa molecular. Graxas e ceras são extraíveis da madeira com solventes orgânicos (éter de petróleo, acetona, éter dietílico etc.) (AREA, 2008).

Os extrativos de folhosas também contêm fenóis simples (sinapaldeído, ácido pirúvico, eugenol etc), lignanas (lionesinol, ácido tomásico etc) e quinonas (tetraquinona, lapachol, 4 – metoxidalbeginona etc) (AREA, 1988).

Além dos compostos mencionados, encontram-se taninos hidrolisados (ésteres de ácido gálico e seus dímeros) e condensados e também compostos pertencentes aos grupos dos flavonoides, que são derivados da flavona (2 – fenilbenzenopirona). Pode-se encontrar, entre outros, aminoácidos, açúcares solúveis e alcaloides.

O termo resina é usado para se designar os materiais não-pertencentes à parede celular da madeira e que são solúveis em solventes orgânicos neutros. Estas resinas são formadas por compostos de diferentes funções orgânicas, não sendo necessariamente do tipo ácidos resinosos, os quais normalmente ocorrem em razoáveis proporções entre os extrativos de madeiras de coníferas.

O éter etílico, o diclorometano e o benzeno são os solventes orgânicos mais utilizados para se

estimar extrativos presentes na madeira; quando dispersos em água, tendem a coagular, preferencialmente em superfícies sólidas hidrofóbicas. Entretanto, a razão entre ácidos graxos e ácidos resinosos, determinada após processo de polpação pela técnica da cromatografia gasosa, é a mesma existente nos extrativos da madeira original.

A resina de coníferas apresenta elevada percentagem de compostos orgânicos naturais com propriedades tensoativas, as quais dispersam o *pitch*. Por outro lado, a resina de folhosas apresenta poucos surfactantes naturais e elevado teor de insaponificáveis.

Os problemas de *pitch* podem aparecer quando as madeiras de folhosas ou coníferas passam pelo processo de polpação, mas os problemas mais severos ocorrem em madeira de folhosas.

Os extrativos solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos resinosos e graxos, além de seus ésteres, ceras, substâncias insaponificáveis, materiais coloridos etc. Não há um solvente universal que remova todas essas substâncias, sendo cada solvente seletivo para uma ou várias classes. Os solúveis em éter etílico (ABCP M7/76) normalmente incluem graxas, ceras e grande parte das resinas. Normalmente, as misturas de álcool etílico e tolueno são utilizadas na proporção de 1:2 (v v<sup>-1</sup>). A fração dos extrativos solúveis nesta mistura inclui: resinas, óleos, ceras, graxas e compostos insolúveis em éter etílico. Os solúveis em álcool etílico incluem ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteroides, terpenos, produtos de oxidação de resinas e produtos de degradação de celulose e lignina. Os extrativos solúveis em água incluem sais inorgânicos, açúcares, polissacarídeos de baixa massa molecular, cicloses e ciclitóis e algumas substâncias fenólicas. Alguns dos materiais solúveis em água são parcialmente solúveis em muitos solventes orgânicos e vice-versa. A solubilidade dos materiais lignocelulósicos em água é determinada à temperatura ambiente ou a quente (ABCP M4/68). Várias das análises aplicadas aos materiais lignocelulósicos requerem remoção prévia dos extrativos presentes. Para tal, é comum a seguinte sequência de extrações: em álcool- tolueno, em álcool e em água (AREA, 2008). A acetona extrai os lipofílicos e alguns componentes hidrofílicos, como açúcares e compostos fenólicos (TAPPI, 1999, T 204 cm-97).

De acordo com Shen e Parker (1999), as mudanças desordenadas na temperatura da suspensão da polpa ou do equipamento podem ocasionar a deposição de *pitch*. A influência da temperatura está relacionada diretamente com a estabilidade dos coloides hidrofóbicos, a qual

decrece com a elevação da temperatura, bem como a viscosidade da resina, a qual apresenta comportamento análogo com a elevação da temperatura.

Em pH elevado, a resina existe na forma de sais ácidos de sódio de ácidos graxos e resinosos. Estes sais de sódio são bem solúveis e não têm capacidade de formar depósitos; funcionam como surfactantes naturais, ajudando a solubilizar outros compostos de difícil dispersão (p. e. insaponificáveis). A queda do pH converte os sais de sódio em ácidos graxos e resinosos livres que são insolúveis e com alto potencial de deposição. Além disso, estes ácidos livres não funcionam como surfactantes naturais para dispersão da resina insaponificável.

Muitos extrativos reagem com os agentes químicos do licor de cozimento, fazendo com que seu consumo aumente. Esta influência é mais acentuada na preparação de pastas celulósicas alcalinas (Kraft e soda), em que o hidróxido de sódio combina com vários tipos de extrativos, tais como os ácidos resinosos, as gorduras e os polifenóis.

A inibição da reação de deslignificação pode ser: a) pelo aumento da impermeabilidade da madeira pelos extrativos, tornando difícil a penetração do licor de cozimento, como, por exemplo, teor elevado de resina em *Pinus* e em outras madeiras resinosas dificulta a penetração dos licores sulfitos, nos quais as resinas são insolúveis; b) pela redução da solubilidade de fragmentos de lignina, causada por certos extrativos, normalmente de tipo fenólico, que formam produtos de condensação com a lignina, tornando-a insolúvel no meio do cozimento; c) pela decomposição do licor de cozimento, que ocorre mais acentuadamente em processo sulfito, em que certos fenóis podem reduzir os íons sulfito (AREA, 2008).

As resinas praticamente não são muito alteradas estruturalmente durante o processo de polpação mecânico convencional, mas, quando da utilização do processo sulfito e branqueamento, podem apresentar uma série de modificações químicas.

Extrativos de caráter ácido, ou os que formam complexos com os metais usados na construção de equipamento, podem causar problemas de corrosão.

Certos extrativos podem tornar a pasta celulósica mais escura e mais difícil de ser branqueada. Certas pastas, após a secagem ou estocagem, tornam-se impermeáveis e, portanto, difíceis de absorverem água. Isto é atribuído à presença de componentes resinosos não totalmente removidos durante o cozimento.

Segundo Dence e Reeve (1996), é evidente que uma boa lavagem, especialmente da celulose não-branqueada e após as fases de extração alcalina (E), é

o instrumento mais eficaz para a remoção dos extrativos, saponificáveis e carbonato de cálcio. Quando isso é feito adequadamente, não se formam depósitos e, portanto, a qualidade da celulose não é alterada.

Certos extrativos podem influir na recuperação do licor de cozimento, particularmente na do cozimento sulfato de eucaliptos. Alguns extrativos de eucaliptos aumentam a viscosidade do licor durante sua concentração e, também, formam complexos metálicos que se depositam nas superfícies dos evaporadores, diminuindo sua eficiência, além de provocarem dificuldades na queima desses licores.

O uso de processos alcalinos na polpação de madeiras de coníferas gera sabões dos ácidos resinosos e graxos presentes na madeira e, conseqüentemente, a formação de espuma.

Na fabricação de papel, a presença de resinas pode causar depósitos indesejáveis. As resinas são, normalmente, uma mistura de ácidos resinosos, ácidos graxos livres e combinados, compostos insaponificáveis e componentes não-polares, olefinicos e insolúveis em água.

Estas substâncias, quando dispersas em água, tendem a se depositar sobre superfícies metálicas e sobre fibras, causando problemas de incrustação conhecidos como *pitch*. O *pitch* nada mais é do que o acúmulo de resina, ligado a materiais inorgânicos e a fibras em proporções variadas, que se forma em partes críticas dos equipamentos podendo chegar até a folha, onde forma manchas. Alguns fatores, como estocagem de madeira, condições de cozimento, lavagem de polpa e qualidade da água do processo podem influir na maior ou menor frequência de formação de *pitch*.

De acordo com Cruz et al. (2006), há necessidade de uma extração sequencial com diferentes solventes para melhor caracterização química de amostras de *pitch*. A análise cromatográfica dos extratos de *pitch* permitiu identificar principalmente ácidos graxos que, por terem sido identificados na madeira, podem ser oriundos dos extrativos da mesma. Os álcoois graxos encontrados em menor quantidade também foram identificados na madeira. Os hidrocarbonetos representam outra classe de compostos predominantes no *pitch*. Por não terem sido identificados nos extrativos da madeira, os hidrocarbonetos certamente são oriundos de outra fonte de contaminação na linha de produção da indústria.

O desenvolvimento corrente de novos procedimentos de polpação, lavagem e branqueamento da polpa tem proporcionado a

necessidade de melhor entendimento de como a química de superfície da fibra afeta as propriedades do produto final. No processo de deslignificação Kraft, os teores relativos dos diferentes componentes químicos da madeira, por exemplo, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, são alterados radicalmente. O teor de lignina total decresce de  $\cong 27\%$  na madeira para  $\cong 3\%$ , na polpa Kraft não-branqueada. Os polissacarídeos sofrem extensa degradação, principalmente as hemiceluloses, pelo seu estado amorfo e baixo grau de polimerização. O teor de extrativos decresce de  $\cong 4\%$  na madeira para  $< 0,5\%$  na polpa Kraft não-branqueada (LAINE; STENIUS, 1994).

Laine e Stenius (1994) estudaram a química da superfície da fibra da polpa Kraft não-branqueada por meio de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA). Utilizaram polpa não-branqueada (Scots pine, *Pinus sylvestris*) produzida em três níveis de álcali efetivo (20, 22 e 26%), sulfidez (30%) e tempos variáveis na temperatura máxima (173°C). Analisaram, também, lignina na polpa (número kappa) e extrativos em DCM (diclorometano). O teor de extrativos superficial aumentou quando da elevação da carga de álcali. Na mesma carga de álcali, as variações no número kappa (diferentes tempos de polpação) não afetaram significativamente a fração de cobertura superficial por extrativos. O teor de extrativos em DCM nas fibras variou de 0,09 a 0,17%. A análise cromatográfica gasosa dos extrativos em DCM da polpa não-branqueada indicou presença de ácidos graxos típicos (ácidos oleico, palmítico e esteárico) e ácidos resinosos (ácido pimárico). Os autores explicam que a elevação do teor de extrativos superficial é pela reprecipitação de extrativos que pode ocorrer durante o final da polpação ou na lavagem da polpa. Durante o processo de lavagem, os sabões de ácidos graxos e resinosos no licor de lavagem podem diminuir abaixo de sua concentração micelar crítica (c.m.c.). Como resultado, os extrativos solubilizados podem ser reabsorvidos sobre a superfície da fibra.

Os teores de lignina e extrativos residuais nas polpas de eucalipto obtidos por diferentes processos de polpação são consideravelmente diferentes, assim como a concentração destes componentes químicos na superfície da fibra na polpa (SHEN; PARKER, 1999). Desde que a lignina e os extrativos tendem a migrar ou reprecipitar sobre a superfície da polpa, em certas condições, a concentração de lignina e extrativos residuais na superfície da fibra não se relaciona com os teores totais destes componentes na polpa (LAINE; STENIUS, 1994).

Shen e Parker (1999) estudaram a composição de superfície e superfície energética de várias polpas de eucalipto. Os autores estudaram polpas de eucalipto (*E. regmans*, *E. globulus* e *E. nitens*), utilizando espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS) e cromatografia gasosa inversa (IGC) da superfície química das polpas obtidas pelos processos Kraft, semiquímico sulfito neutro (NSSC) e soda a frio. Estes diferentes processos produziram polpa com rendimentos, teores de lignina/extrativos e composição química superficial diferente. O teor de extrativos na polpa Kraft foi muito inferior em relação à polpa NSSC e os autores atribuem estas diferenças aos diferentes níveis de álcali utilizados na polpação. Os ácidos graxos, os quais são uns dos componentes dos extrativos de eucaliptos, são saponificáveis em altas condições alcalinas da polpação Kraft. Os sabões de ácidos graxos dispersam, também, alguns materiais neutros, significando suas remoções da polpa para o licor. As condições do processo NSSC aparentemente não favoreceram a remoção dos extrativos. O processo soda a frio com pouco álcali, usada só para amolecer os cavacos, produziu polpa com alto teor de extrativos. Como os graus de deslignificação destes processos foram diferentes, o teor de lignina total aumentou na sequência Kraft, NSSC e soda a frio. Quando os autores analisaram a cobertura das fibras por extrativos, verificaram comportamento similar da polpa Kraft em relação às polpas NSSC e soda a frio. A provável explicação deste fenômeno é que as condições de alcalinidade na polpação Kraft causam alta liberação dos extrativos para o licor e alguns extrativos precipitam de volta sob as superfícies da fibra na polpa quando o nível de álcali é reduzido durante o curso de deslignificação e lavagem. Laine e Stenius (1994) relatam, em seus estudos de polpa não-branqueada, que a cobertura por extrativos aumenta quando a carga usada na polpação é elevada. Nos processos NSSC e soda a frio, o nível de alcalinidade é muito inferior comparado ao processo Kraft, uma pequena quantidade de extrativos é liberada para o licor e, portanto, há menor grau de resorção sobre a superfície da fibra.

Os esforços para se reduzir o consumo líquido de água nas plantas de branqueamento e polpação pelo aumento do fechamento do circuito de branqueamento tendem a resultar em acúmulo de compostos inorgânicos, extrativos e produtos da despolimerização de lignina e polissacarídeos nos filtrados de circulação. Estas substâncias podem precipitar sobre a polpa e, portanto, afetar a qualidade do produto final.

Koljonen et al. (2004) estudaram a precipitação de lignina e extrativos na polpa Kraft (efeito na

química da superfície, morfologia da superfície e resistência do papel). Utilizaram uma polpa Kraft de conífera deslignificada com oxigênio, a qual foi diluída a 3% de consistência com água ou com o filtrado ácido do estágio Z (Ozonização). Verificaram que a lignina e os extrativos precipitam em valores de pH inferiores a 6 e que a quantidade se eleva com o decréscimo do pH.

A fração de extrativos não-polares dos materiais lignocelulósicos (extrativos lipofílicos) causa problemas técnicos, econômicos e ambientais durante a produção de polpa e papel usualmente conhecidos como problemas de *pitch*. Os extrativos lipofílicos podem causar problemas de *pitch* em diversas etapas do processo (polpação, branqueamento e máquina de papel) dependendo de sua natureza química e do processo utilizado. O uso de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF), ao invés do branqueamento livre de cloro elementar (ECF), está aumentando a severidade dos problemas de *pitch* pela menor reatividade com os extrativos lipofílicos presentes na polpa. A deposição do *pitch* na polpa ou equipamentos resulta em polpa e papel de menor qualidade e pode causar paradas temporárias das operações industriais.

Gutiérrez et al. (2006) estudaram os principais extrativos lipofílicos em diferentes tipos de polpa. A polpa não-branqueada de *Eucalyptus globulus* da empresa ENCE em Pontevedra (Espanha) foi uma das amostras utilizadas neste estudo. Estes resultados mostram que os componentes dos extrativos lipofílicos desta polpa solúveis em acetona foram os esteróis, na forma livre e conjugada (com glicosídeo e ésteres), os maiores compostos. Alguns hidrocarbonetos esteroides e cetonas esteroides, como as sigmasta-3,5-dien-7-um e 7-Oxositosterol, foram também identificados juntos com uma série de ácidos graxos livres.

A cinética química das reações está disponível em vários livros-texto, podendo ser citadas as publicações de Avery (1982), Laidler (1987) e Silveira (1996).

Almeida et al. (2000) estudaram a cinética das reações na etapa de deslignificação principal do processo de polpação Kraft de eucalipto em condições similares à empregada na indústria. Concluíram que o modelo cinético obtido pode ser utilizado para um controle mais preciso do processo.

Com a alta competitividade, tem-se a necessidade de melhorar a qualidade do produto, ou ao menos mantê-la dentro dos padrões pré-estabelecidos e, com esse objetivo, as indústrias investem, cada vez mais, na área de pesquisa e desenvolvimento.

Em alguns estudos sobre deslignificação são encontradas influências significativas dos extrativos, dificultando as interpretações do trabalho e, por esse motivo, pretendeu-se, nesse trabalho, o estudo cinético da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis*.

## Material e métodos

O material consistiu de cavacos industriais de *Eucalyptus grandis*, com sete anos de idade, coletado no pátio de preparação de madeiras da indústria Lwarcel Celulose e Papel Ltda, localizada em Lençóis Paulista, Estado de São Paulo.

Os cavacos de madeira foram caracterizados em relação à densidade básica (TAPPI, 1999, T 258 om - 94), extrativos totais (TAPPI, 1999, T 12 wd-82), lignina Klason (TAPPI, 1999, T 222 om-98) e holocelulose [% Holocelulose = 100 - (% Lignina + % Extrativos Totais)].

As polpações Kraft para a cinética dos extrativos foram efetuadas com madeira na forma de serragem, fração 40 100<sup>-1</sup> mesh, obtida pelos cavacos industriais. A utilização de serragem ao invés de cavacos foi efetuada para se minimizar as influências dos fatores físicos (transporte de calor e massa), pois o que se deseja é o estudo da reação química entre os extrativos e os reagentes da polpação. As polpações foram efetuadas em minirreatores tubulares de aço, capacidade 200 mL, com tampa em uma das extremidades. A temperatura de deslignificação foi alcançada pela imersão destes reatores em banho de óleo térmico pré-aquecido. Em cada reator foi colocado o equivalente a 10 g de serragem seca e os reagentes da polpação. A relação licor/madeira foi ajustada para 10:1 (L kg<sup>-1</sup> de madeira seca). A razão da utilização de alta relação licor/madeira foi para minimizar o decréscimo da concentração de reagentes durante o transcorrer da polpação. As deslignificações foram efetuadas em quatro temperaturas (130, 150, 160 e 180°C) por seis períodos de tempo (30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.). Após atingir os tempos pré-determinados, os reatores foram retirados do banho de óleo térmico e esfriados em banho de gelo. O álcali ativo de 14% como Na<sub>2</sub>O e a sulfidez de 25% foram constantes em todas as polpações. A desintegração da madeira residual com licor negro de cada reator foi efetuada em agitador mecânico durante 3 min. Após desintegração, a suspensão foi filtrada e lavada com água em funil de Büchner, obtendo-se a madeira residual.

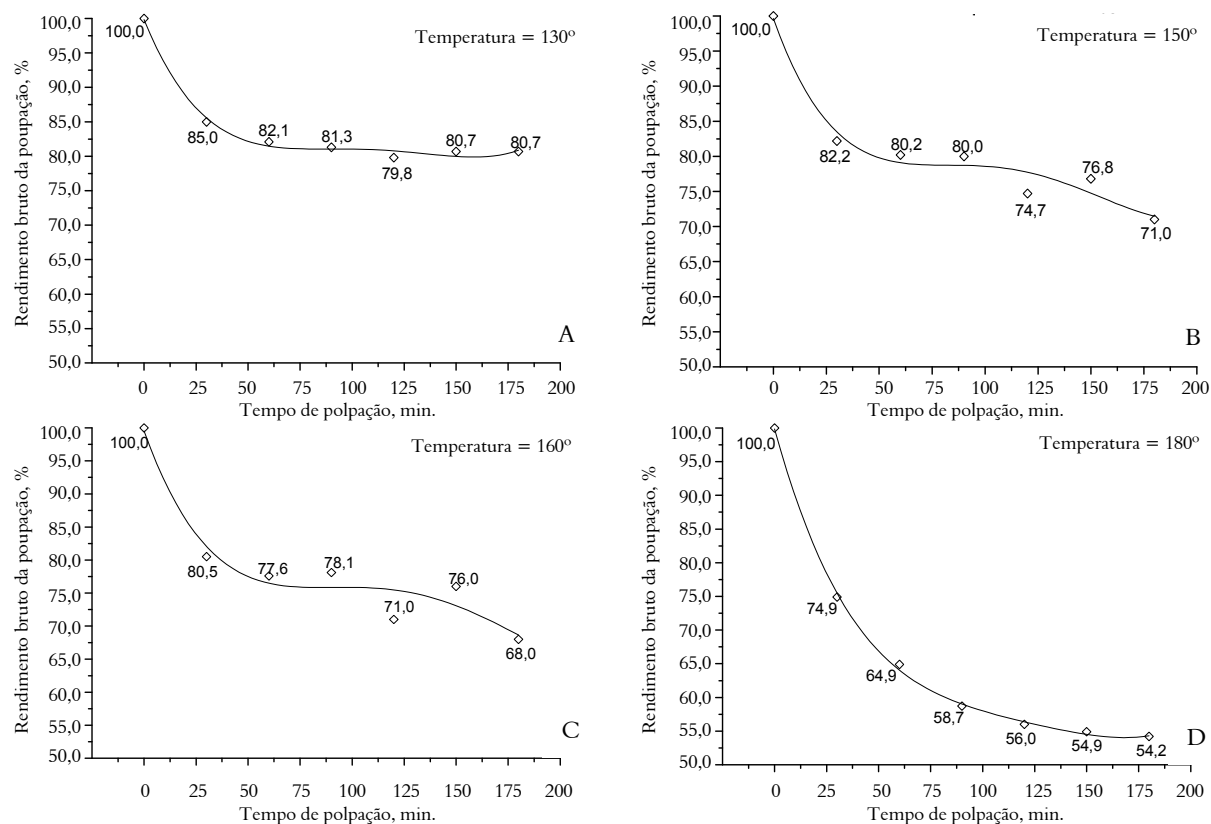
Após o término das polpações foram avaliados o rendimento bruto e os teores de extrativos totais (TAPPI, 1999, T 12 wd-82) e solúveis em acetona (TAPPI, 1999, T 204 cm-97). Na determinação de extrativos totais foi utilizado soxhlet de 1.000 mL, em que as amostras foram extraídas em conjunto com os seguintes solventes: álcool etílico-tolueno (1:2), álcool etílico e água quente, respectivamente. Na determinação de extrativos em acetona foi utilizada vidraria soxhlet de 250 mL, em que as amostras foram extraídas individualmente, e o teor de extrativos foi determinado pelo peso dos extrativos contidos no balão de fundo chato.

## Resultados e discussão

A caracterização dos cavacos de madeira (Tabela 1) apresenta as características típicas para *Eucalyptus grandis*. Segundo Botelho et al. (2000), a composição química média da madeira de *Eucalyptus grandis* apresenta 76,2 de holocelulose, 29,5% de lignina e 6,4% de extrativos totais. De acordo com Andrade et al. (2009), a densidade básica de *Eucalyptus grandis* é de  $0,495 \text{ g cm}^{-3}$ .

**Tabela 1.** Caracterização dos cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis*.

Densidade básica	Lignina	Extrativos Totais	Holocelulose
$0,417 \text{ g cm}^{-3}$	24,17 %	2,68%	73,15%



**Figura 1.** Rendimento bruto das polpações nas temperaturas de 130 (A), 150 (B), 160 (C) e 180°C (D).

A Figura 1 apresenta os resultados do rendimento bruto em função da temperatura e do tempo de polpação. Observa-se que, nos primeiros 30 min., ocorre a maior perda de rendimento em todas as temperaturas. Na temperatura de 130°C, após os primeiros 30 min., há tendência à estabilização, enquanto em 150 e 160°C estabiliza e decresce o rendimento bruto em tempos mais longos de polpação. Na temperatura de 180°C ocorre queda gradativa no rendimento bruto durante todo o tempo de polpação.

Segundo Gullichsen (2000), em temperaturas acima de 130°C, o álcali irá degradar os polissacarídeos constantemente. Nas temperaturas próximas de 130°C os grupos acetilas das hemiceluloses formam os grupos ácidos que serão neutralizados por esse álcali e, em temperaturas acima de 140°C, ocorre a principal degradação dos polissacarídeos (fase principal de deslignificação).

O tempo e a temperatura são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de polpação. As polpas com rendimentos mais elevados são obtidas quando a deslignificação for conduzida a temperaturas mais baixas (AREA, 2008).

A Figura 2 ilustra a elevação do teor de extrativos totais do resíduo (polpa + rejeito) base madeira no início da polpação, exceto para a temperatura de 150°C. Nas temperaturas de 130°C houve elevação do teor de extrativos totais base madeira até aproximadamente 100 min. de polpação. Nas temperaturas de 160 e 180°C houve, também, elevação do teor de extrativos totais base madeira até aproximadamente 60 min. de polpação. Após estes tempos de polpação, o teor de extrativos totais foi inferior ao da madeira. Uma possível explicação para este comportamento pode ser atribuída aos materiais orgânicos e inorgânicos solubilizados presentes, principalmente no interior das fibras. Parte destes materiais sai na lavagem efetuada após polpação, mas outra parte pode ter saído durante as extrações efetuadas durante o procedimento de determinação dos extrativos que são muito mais eficientes.

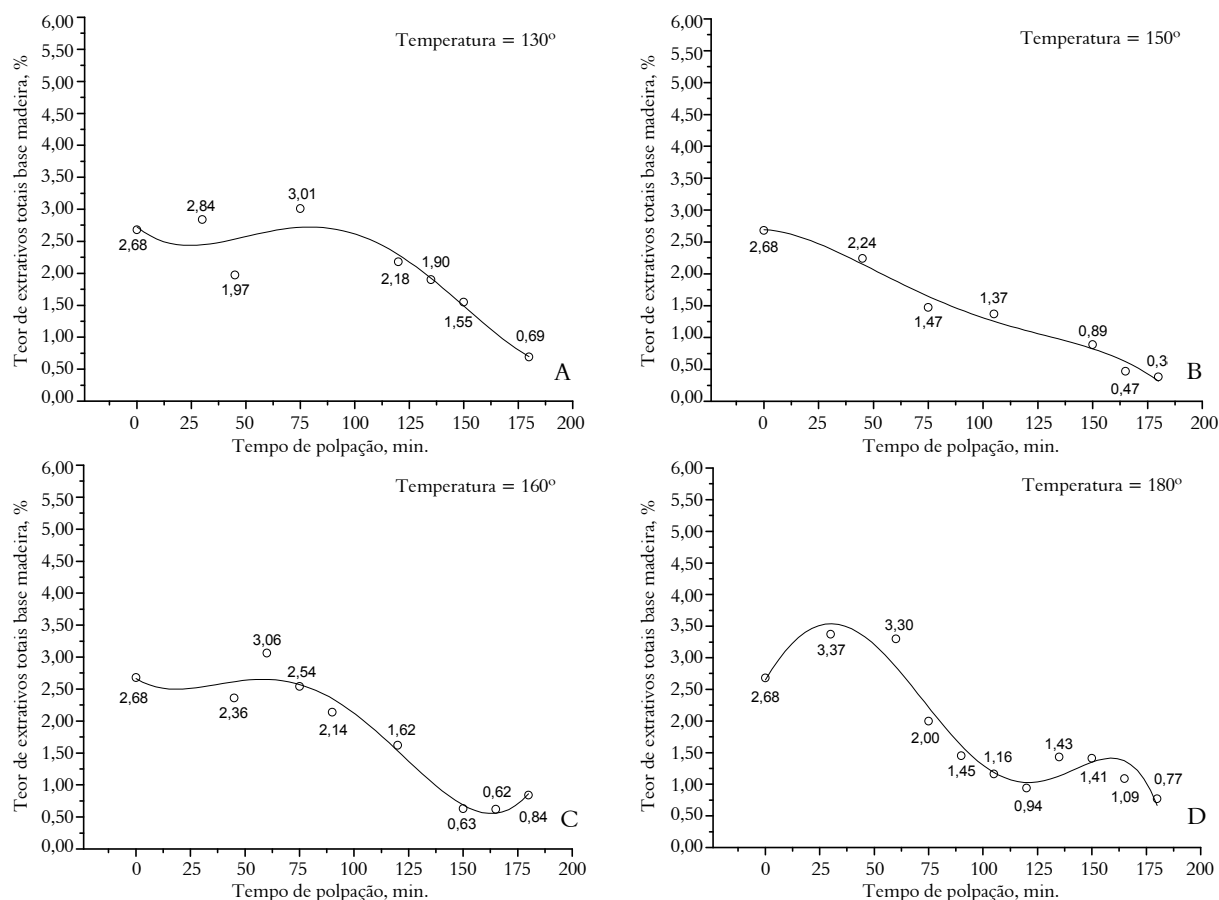
Segundo relatado por Koljonem et al. (2004), a resina está presente, na celulose, em diversas formas: recobrando as superfícies de fibras e células parenquimáticas em manchas localizadas, no interior das células do parênquima radial e na forma coloidal.

Laine e Stenius (1994) explicam que a elevação do teor de extrativos superficial é pela reprecipitação de extrativos que pode ocorrer durante o final da

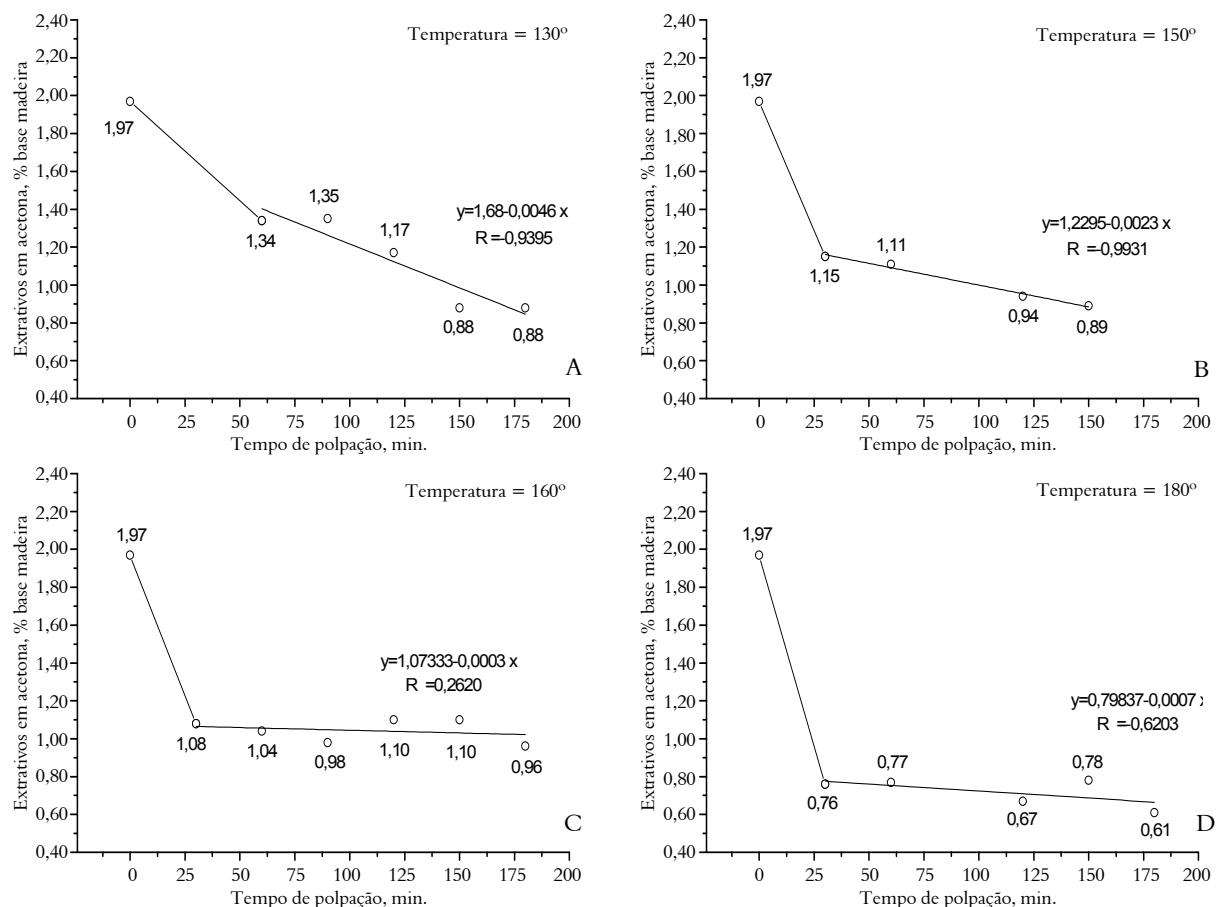
polpação ou na lavagem da polpa. Como resultado, os extrativos solubilizados podem ser reabsorvidos sobre a superfície da fibra.

A Figura 3 apresenta o teor de extrativos em acetona do resíduo (polpa + rejeito) base madeira das polpações em quatro temperaturas. Os extrativos de coníferas geralmente são dissolvidos muito rapidamente, durante os primeiros minutos de polpação, assim como alguns extrativos de folhosas (GULLICHSEN, 2000), o que pode ser observado na Figura 3.

Podem ser observadas duas fases: uma fase inicial rápida e uma fase final mais lenta que a anterior. O coeficiente angular das retas da fase inicial foi superior ao da fase final e, quanto mais elevada a temperatura, maior a diferença. A elevação da temperatura aumentou o coeficiente angular da reta na fase inicial e diminuiu na fase final. As retas da fase inicial mostram o decréscimo do teor de extrativos no resíduo (polpa + rejeito) no primeiro tempo de polpação em relação à madeira original. Pelos poucos resultados nesta fase não foi possível efetuar uma regressão para se calcular a constante de velocidade. A Tabela 2 apresenta a constante de velocidade da fase final a partir dos coeficientes angulares das retas.



**Figura 2.** Teor de extrativos totais do resíduo (polpa + rejeito) base madeira das polpações nas temperaturas de 130 (A), 150 (B), 160 (C) e 180°C (D).



**Figura 3.** Teor de extrativos em acetona do resíduo (polpa + rejeito) base madeira das polpações nas temperaturas de 130 (A), 150 (B), 160 (C) e 180°C (D).

**Tabela 2.** Constante de velocidade da fase final.

Temperatura, °C	Constante de velocidade da fase final
130	0,0046
150	0,0023
160	0,0003
180	0,0007

A Tabela 3 apresenta o teor de extrativos removidos do resíduo (polpa + rejeito) nas fases inicial e final. Quando da utilização de baixa temperatura (130°C), as fases inicial e final removeram quantidades aproximadamente iguais de extrativos. À medida que a temperatura se elevou, a fase inicial ficou mais eficiente (removeu mais extrativos) e a fase final, menos eficiente.

**Tabela 3.** Teor de extrativos removidos do resíduo (polpa + rejeito) em acetona nas fases inicial e final.

Temperatura, °C	Fase inicial			Fase final		
	Tempo, min.	Teor de extrativos, removido %	%	Tempo, min.	Teor de extrativos, removido %	%
130	0 - 60	1,97 - 1,34	32,0	60 - 180	1,34 - 0,88	34,3
150	0 - 30	1,97 - 1,15	41,6	30 - 180	1,15 - 0,89	22,6
160	0 - 30	1,97 - 1,08	45,2	30 - 180	1,08 - 0,96	11,1
180	0 - 30	1,97 - 0,76	61,4	30 - 180	0,76 - 0,61	19,7

## Conclusão

O Trabalho estudou a cinética de remoção de extrativos totais e extrativos em acetona de polpações de madeira na forma de serragem. As conclusões foram as seguintes:

Os extrativos totais aumentaram em tempos curtos de polpação e depois diminuíram em relação à madeira original. A utilização de água quente, no final da determinação dos extrativos totais, pode ter contribuído para a remoção de outros componentes além dos extrativos.

A determinação dos extrativos em acetona foi o método que trouxe melhores resultados para se analisar a cinética de remoção dos extrativos. Por este método foi possível observar uma fase inicial rápida e uma fase final mais lenta que a anterior. Os coeficientes angulares da fase inicial foram superiores aos da fase final, e a elevação da temperatura aumentou o coeficiente angular na fase inicial e diminuiu na fase final. Portanto, a fase inicial foi mais eficiente (removeu mais extrativos) e a fase final, menos eficiente.



## Referências

- EVERY, H. E. **Cinética química y mecanismos de reacción**. Barcelona: Editorial Reverté, 1982.
- ALMEIDA, J. M.; GOMIDE, J. L.; SILVA, D. J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft convencional e aditivado. **Revista Árvore**, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.
- ANDRADE, M. C. N.; MINHONI, M. T. A.; SANSÍGOLO, C. A.; ZIED, D. C. Densidade básica da madeira de sete espécies e três clones de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 31, n. 2, p. 235-240, 2009.
- AREA, M. C. **Panorama de la industria de celulosa y papel em Iberoamérica**. Argentina: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel, 2008.
- BOTELHO, G. M. L.; SANTANA, M. A. E.; ALVES, M. V. S. Caracterização química, durabilidade natural e tratabilidade da madeira de seis espécies de eucaliptos plantados no Distrito Federal. **Revista Árvore**, v. 24, n. 1, p. 115-121, 2000.
- CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; GOMIDE, J. L. Caracterização química do 'pitch' em indústria de celulose e papel de Eucalyptus. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459-466, 2006.
- DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulping bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi, 1996.
- GULLICHSEN, J. **Papermaking science and technology chemical pulping**. Helsinki: Appi Ress, 2000.
- GUTIÉRREZ, A.; DEL RIO, J. C.; RENCORET, J.; IBARRA, D.; MARTINEZ, A. T. Main lipophilic extractives in different paper pulp types can be removed using the laccase-mediator system. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 845-851, 2006.
- KOLJONEN, K.; ÖSTERBERG, M.; KLEEN, M.; FUHRMANN, A.; STENIUS, P. Precipitation of lignin and extractives on Kraft pulp: effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength. **Cellulose**, v. 11, n. 2, p. 209-224, 2004.
- LAIDER, K. J. **Chemical kinetics**. New York: Harper and Row Publishers, 1987.
- LAINE, J.; STENIUS, P. Surface characterization of unbleached Kraft pulps by means of ESCA. **Cellulose**, v. 1, n. 2, p. 145-160, 1994.
- SILVEIRA, B. I. **Cinética química das reações homogêneas**. São Paulo: Edgar Blücher, 1996.
- SHEN, W.; PARKER, I. H. Surface composition and surface energetic of various eucalypt pulps. **Cellulose**, v. 6, n. 1, p. 41 - 55, 1999.
- TAPPI-Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Normas Técnicas**. Atlanta, 1999. (T 258 om-94 - Basic density and moisture content of pulp wood; T 12 wd-82 - Preparation of wood for chemical analysis; T 222 om-98 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp; T 204 cm-97 - Solvent extractives of wood and pulp).

Received on July 3, 2008.

Accepted on June 9, 2009.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.