

DIEGO PIERRE DE ALMEIDA

**POLPAÇÃO SODA COM ADITIVOS E CINÉTICA DA DESLIGNIFICAÇÃO  
KRAFT**

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  
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A447i  
2014 Almeida, Diego Pierre de, 1985-  
Polpação soda com aditivos e cinética da deslignificação  
Kraft / Diego Pierre de Almeida. – Viçosa, MG, 2014.  
ix, 44f. : il. ; 29 cm.

Orientador: José Lívio Gomide.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Indústria de celulose. 2. Antraquinona. 3. Polpação  
alcalina por soda. 4. Polpação alcalina por sulfato. 5. Lignina -  
Degradação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento  
de Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em Ciência  
Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 676.124

DIEGO PIERRE DE ALMEIDA

**POLPAÇÃO SODA COM ADITIVOS E CINÉTICA DA DESLIGNIFICAÇÃO  
KRAFT**

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:

---

Prof. Humberto Fantuzzi Neto

---

Fernando José Borges Gomes

---

Prof. Cláudio Mudado Silva

---

Fernando Almeida Santos

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Helena Soares Pierre de Almeida e irmãs Sabrina e Lorena, pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim e que tudo daria certo.

À minha família, em especial minha avó e avô, à tia Bete e Roseli pelo carinho, ajuda e pela torcida.

À Paula, pelo amor, apoio, por estar sempre ao meu lado e fazer parte dessa vitória.

Ao meu orientador, professor José Lívio Gomide, pela orientação, pelo incentivo e principalmente, pelos ensinamentos que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

Aos professores conselheiros Jorge Luiz Colodette, Hasan Jameel e Peter Hart pelos ensinamentos e incentivo durante o curso e o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel e da North Carolina State University, pelo apoio, amizade e ajuda durante minha jornada, em especial ao Arnaldo Félix, Barbara Rhodes, Bruno de Freitas, Cássio Anderson, Fátima Vargas, Juha Kumpunen, Mauro Manfredi e Tricia Davis.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela excelente qualidade de ensino prestado.

Enfim, agradeço a todos que participaram desta vitória.

## BIOGRAFIA

Diego Pierre de Almeida nasceu em 19 de abril de 1985 em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2002 concluiu o 2º grau no Colégio Equipe em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2004, iniciou o curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, que foi concluído em 2008. Foi bolsista do CNPq por dois anos (2005 e 2007).

Em 2010 obteve o título de Mestre em Tecnologia de Celulose e Papel, pela Universidade Federal de Viçosa, ao desenvolver trabalhos sobre a Influência do grau de deslignificação na produção de polpa Kraft branqueada de eucalipto.

Começou o Programa de Doutorado em Ciência Florestal (2010) pela UFV, realizando um programa de aperfeiçoamento na North Carolina State University (2012-2013), vindo a obter o título de Doutor em 2014 ao desenvolver trabalhos sobre a polpação soda com aditivos e cinética de deslignificação Kraft.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>3</b>
<b>ESTUDO DO EFEITO DE ANTRAQUINONA E DE SURFACTANTE NA POLPAÇÃO SODA</b> .	<b>3</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>6</b>
3.1. COZIMENTO LO-SOLIDS.....	6
3.2. LICORES DE COZIMENTO E ADITIVOS.....	7
3.3. ANÁLISES DE QUALIDADE DA POLPA.....	8
<b>4 - RESULTADOS</b> .....	<b>8</b>
4.1. POLPA REFERÊNCIA.....	8
4.2. COZIMENTO SODA COM ADITIVOS.....	9
4.2.1. COZIMENTO SODA COM ANTRAQUINONA (SODA AQ).....	10
4.2.2. COZIMENTO SODA COM SURFACTANTE (SURFAC.).....	11
4.2.3. COZIMENTO SODA COM MISTURA ANTRAQUINONA E SURFACTANTE (AQS).....	12
<b>5 - CONCLUSÕES</b> .....	<b>13</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>14</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>16</b>
<b>OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA DA POLPAÇÃO SODA COM ADITIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>16</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>17</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
3.1. COZIMENTO LO-SOLIDS.....	20
3.2. LICORES DE COZIMENTO E ADITIVOS.....	20
3.3. ANÁLISES DE QUALIDADE DA POLPA.....	21
<b>4 - RESULTADOS</b> .....	<b>22</b>
4.1. POLPA REFERÊNCIA.....	22
4.2. COZIMENTO COM ADITIVOS.....	23

4.2.1. COZIMENTO SODA COM MISTURA ANTRAQUINONA E SURFACTANTE (AQS).....	23
<b>4.2.2. COZIMENTOS SODA E KRAFT COM ADITIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>27</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>30</b>
<b>HARDWOOD PULPING KINETICS OF INITIAL, BULK AND RESIDUAL PHASES .....</b>	<b>30</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>30</b>
<b>1 - INTRODUCTION .....</b>	<b>31</b>
<b>2 - EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
2.1 - RAW MATERIAL .....	33
2.2 - SAWDUST PULPING.....	33
<b>3 - RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>34</b>
3.1 - SAMPLES CHARACTERIZATION.....	34
3.2 - SAWDUST DELIGNIFICATION .....	35
<b>4 - CONCLUSIONS .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>43</b>

## RESUMO

ALMEIDA, Diego Pierre de. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2014. **Polpação soda com aditivos e cinética de deslignificação Kraft.** Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

O método de polpação química Kraft é o mais utilizado mundialmente para produção de celulose, por suas características favoráveis como alta qualidade do papel produzido. Porém possui a desvantagem da poluição odorífera e um complexo sistema de recuperação do licor negro gerado. O processo soda pode ser uma alternativa para produção de polpa celulósica sem compostos a base de enxofre e com melhores qualidades se acrescida de aditivos de cozimento. Este trabalho trata de algumas alternativas para otimizar a polpação Soda através de modernos processos e aditivos de polpação, com um melhor entendimento da ação destes aditivos. Além de um estudo da cinética de deslignificação Kraft para diferentes folhosas. Desta forma, essa tese foi desenvolvida em 3 capítulos com o intuito de abordar o tema otimização da deslignificação Soda e Kraft. No capítulo 1 é apresentado a ação de novas formulações de antraquinona e surfactantes na polpação Lo-Solids Soda de eucalipto, com o objetivo de encontrar as melhores dosagens e combinações para igualar a qualidade ao processo Kraft. No capítulo 2 é buscada a otimização do processo e compreensão da ação destes aditivos tanto no processo Soda quanto no Kraft. No capítulo 3 (realizado na Universidade Estadual da Carolina do Norte durante DS sanduíche) foi investigada a cinética de deslignificação Kraft para as 3 fases (inicial, principal e residual) em diferentes madeiras de folhosas, com o objetivo de entender e otimizar a deslignificação para cada tipo de matéria prima. Os resultados destes estudos conduziram as seguintes conclusões principais: Os aditivos testados foram eficientes, tanto individualmente quanto combinados entre si conseguiram melhorar as qualidades da polpação soda, como rendimento e viscosidade. O uso de antraquinona possibilitou à polpa soda rendimentos superiores aos da polpa Kraft, contudo elevou o teor de rejeitos para o mesmo kappa. Já o surfactante manteve baixo o teor de rejeitos com moderado ganho em



rendimento. A polpação Soda pode ser otimizada utilizando uma carga alcalina mais elevada. Para valores de álcali residual entre 8 e 10 g/l, a degradação de xilanas foi maior, aumentando a viscosidade sem comprometer o rendimento. Os aditivos foram mais eficientes para polpação soda, promovendo um ganho de rendimento maior em comparação ao ganho de rendimento para as mesmas dosagens no processo Kraft. O lignossulfonato apresentou os mesmos ganhos de rendimento que os Surfactantes, para ambos os processos. Mais testes são necessários para confirmar o lignossulfonato como substituto do Surfactante. A taxa de deslignificação para as diferentes fases seguiram uma função linear e uma boa correlação com a relação S/G da madeira. A energia de ativação calculada foi diferente para cada amostra, contudo também apresentou uma função lineal e boa correlação com a S/G da madeira. Este estudo fornece um melhor entendimento para indústrias semi-químicas e de baixo kappa, além da indústria de bioconversão identificando oportunidades para otimizar a escolha da matéria prima com base no comportamento da lignina.

## ABSTRACT

ALMEIDA, Diego Pierre de. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2014. **Soda pulping with additives and Kraft pulping kinetics**. Adviser: José Lívio Gomide. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

The Kraft pulping process is the world's major chemistry pulping method, because the pulp produced is stronger than other process. Although the air pollution of odorous compounds and the complex black liquor recovery can be a problem for some companies. The Soda pulping can be an alternative process with no sulfur compounds and better strength qualities if added additives. This paper show some alternatives to optimize Soda pulping through modern pulping processes with additives, and giving a better understanding of their action. In addition to a study of hardwood Kraft pulping kinetics. Thus, this thesis has been developed in 3 chapters in order to study optimization of Soda and Kraft delignification. Chapter 1 present the action of new anthraquinone and surfactants formulations in Lo-Solids Soda pulping of eucalyptus, with the goal of finding the best dosages and combinations. Chapter 2 brings how to optimize the Soda process and an understanding of these additives action in both process, Kraft and Soda. Chapter 3 (conducted at the State University of North Carolina at Sandwich DS) investigated the kinetics of kraft delignification at 3 phases (initial, bulk and residual) in different hardwoods in order to understand and optimize the delignification to each type of raw material. The results of these studies led to the following main conclusions: The additives were effective, both individually and combined were able to improve the soda pulping qualities, such as yield and viscosity. The soda pulping can be improved using higher alkali charge. Residual alkali from 8 to 10 g/l increases the pulp viscosity compared with lower charges, as increases the xylan degradation without decreases the yield. The additives were more effective for soda pulping, increasing more yield compared with same additive charge for Kraft process. The lignosulfonate showed the same performance that surfactants, for both processes. More tests are needed to confirm the lignosulfonate as a substitute for surfactant. But it is not indicated for the soda pulping process, if sulfur

compounds were avoided. Activation energy values were also calculated and they appear to have a linear correlation with wood S/G ratio. It was also found a linear correlation between the Kraft delignification rate and the S/G ratio. This study can provide a better understand of semi-chemical and low kappa pulping process and also bioconversion industry, identifying opportunities for optimum raw materials selection based on delignification behavior.

## INTRODUÇÃO GERAL

O processo de cozimento Kraft é o mais empregado atualmente para produção de celulose por vantagens como elevada resistência da polpa, porém com a desvantagem da poluição odorífera através da formação de compostos sulfurosos. As indústrias brasileiras de celulose, principalmente as que estão próximas aos centros urbanos têm sofrido pressões de órgãos ambientais sobre o impacto causado pela emissão dos gases de enxofre reduzido (TRS) e material particulado.

O processo soda, que já foi muito utilizado no passado e substituído pelo processo Kraft, é uma alternativa para produção de polpa sem enxofre. Por utilizar uma elevada temperatura, a viscosidade da polpa fica prejudicada, com isso a qualidade e resistência do papel também. Os aditivos de polpação aparecem como uma opção para melhorar estes parâmetros. A antraquinona (AQ) é considerada um aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial para polpação alcalina e funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias da degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e em menor número kappa.

Outro aditivo utilizado no processo de polpação são os surfactantes. Este é o termo usado para produtos com a capacidade de mudar a tensão superficial de um líquido, mudar as propriedades da superfície. Assim, os surfactantes tem a capacidade de incrementar a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento, controlar a formação de pitch e melhorar a lavagem da polpa marrom.

O mercado de aditivos de cozimento evoluiu muito, com alto investimento em pesquisa e produção de novas formulações para produção de antraquinonas e surfactantes. Estes produtos melhorados podem contribuir para produção de polpa soda com as mesmas qualidades do processo Kraft.

A remoção da lignina e preservação dos carboidratos são as metas de qualquer processo de polpação, e isto só é possível aliando conhecimentos do

processo com a matéria prima utilizada. Sendo assim, o entendimento da cinética de degradação da lignina e carboidratos é de grande interesse para utilização da matéria prima e do processo.

A cinética de degradação dos carboidratos e da lignina para coníferas tem sido estudada por diversos autores ao longo dos anos. Com base nestas pesquisas foram calculadas as mais diversas constantes e desenvolvidos modelos matemáticos para tentar estimar algum componente da madeira durante processo de polpação. Por considerar a lignina uma substancia "pura" e de reação simples e uniforme, estes modelos foram importados para qualquer outro tipo de matéria prima.

Com o desenvolvimento de novos processos e a necessidade de aproveitamento de resíduos, a indústria tem investido na deslignificação de vários tipos de matéria prima. Sabendo que existe grande variação entre a composição da lignina entre as espécies, há a necessidade de um melhor entendimento sobre a cinética de polpação para cada uma.

Poucos autores tem estudado a cinética de deslignificação para folhosas, e quando pesquisado, tem foco em somente uma espécie. O *Eucalyptus globulus* foi a espécie de folhosa mais estudada, e um modelo cinético foi criado para as 3 fases de deslignificação (inicial, principal e final).

Um estudo recente foi desenvolvido com 10 amostras de folhosas e ma conífera para explicar o comportamento das reações de lignina e carboidratos durante a fase de deslignificação principal Kraft. Foi encontrado uma relação linear entre a taxa de deslignificação e relação S/G da madeira..

Foi proposto um estudo similar para investigar o efeito da estrutura da lignina das folhosas nas fases inicial, principal e residual de deslignificação. Um estudo sobre a fase de deslignificação inicial é de grande importância para indústria de polpação semi-química. O entendimento das fases principal e residual podem ajudar as indústria de baixo kappa e de bioconversão, identificando oportunidades para otimizar o uso da matéria prima e dos processos.

# CAPÍTULO 1

## Estudo do efeito de antraquinona e de surfactante na polpação soda

### Resumo

O método de polpação Kraft atua na madeira em forma de cavacos solubilizando a lignina, por meio do licor de cozimento à base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Este processo é conhecido por produzir papéis com resistência elevada, porém possui a desvantagem da poluição do ar através dos compostos sulfurosos. O processo soda é uma alternativa para produção de polpa celulósica sem compostos a base de enxofre. Neste trabalho foi buscada a otimização do processo soda, pelo método de polpação contínuo - Lo-Solids e com o uso de aditivos de cozimento. O processo Lo-Solids é um dos mais modernos e vem sendo empregado em novas fábricas de celulose por auxiliar na deslignificação seletiva. O uso de antraquinona possibilitou à polpa soda rendimentos superiores aos da polpa Kraft, contudo elevou o teor de rejeitos para o mesmo kappa. Já o surfactante manteve baixo o teor de rejeitos com moderado ganho em rendimento. O aumento da dosagem de aditivos possibilitou a redução da carga alcalina, principalmente para a mistura AQS. Nenhum dos aditivos testados foi capaz de igualar a viscosidade da polpa à viscosidade da Ref. Kraft.

**Palavras-chave:** Antraquinona, Kraft, Polpação, Soda, Surfactante

## **Antraquinone and surfactant effect at soda pulping**

### **Abstract**

The Kraft pulping process purpose is the individualization of cellulosic fibers and removal of lignin by white liquor, that the main components are sodium hydroxide and sodium sulfide. This process is known to produce high strength papers, but cause odorous pollution and increase the black liquor recovery system costs. The Soda process is an alternative for pulp production without sulfur compounds. This study has made a comparison between Soda control pulp, Soda pulp with additives (AQ, Surfac. and AQ+Surfac.) and Kraft control pulp. Anthraquinone allowed higher pulping yield to Soda process than Kraft control pulping, however increased the rejects content for the same kappa number. However, the surfactant did not produce good results for yield as AQ, but kept low the shive content. AQ decrease the alkali charge and residual for Soda pulping, especially for AQ-S mixtures. No additive tested has got better viscosity results than Kraft control pulp.

**Keywords:** Anthraquinone, Kraft, Pulping, Soda, Surfactant

## 1 - Introdução

O processo de cozimento Kraft é o mais empregado atualmente para produção de celulose por vantagens como elevada resistência da polpa, porém com a desvantagem da poluição odorífera através da formação de compostos sulfurosos (Gomide et al., 1987). As indústrias brasileiras de celulose, principalmente as que estão próximas aos centros urbanos têm sofrido pressões de órgãos ambientais sobre o impacto causado pela emissão dos gases de enxofre reduzido (TRS) e material particulado.

A substituição do sulfeto pela AQ tem como vantagem a não poluição odorífica e podendo ser utilizado nos equipamentos convencionais de polpação, sem problemas adicionais de corrosão. (SILVA et. al., 2002).

O processo soda, que já foi muito utilizado no passado e substituído pelo processo Kraft, é uma alternativa para produção de polpa sem enxofre. Por utilizar uma elevada carga alcalina, associada à elevada temperatura, a viscosidade da polpa fica prejudicada, com isso a qualidade e resistência do papel também. Os aditivos de polpação aparecem como uma opção para melhorar estes parâmetros (Gomide e Oliveira, 1979).

Segundo GOMIDE (1980), a antraquinona (AQ) é considerada um aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial para polpação alcalina e funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias da degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e em menor número kappa. Essas modificações de processo buscam alterar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (Silva Júnior e McDonough, 2002).

A AQ tem sido utilizada pela indústria de celulose, visando um aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número kappa. Essas aplicações geralmente objetivam a eliminação de gargalos, tendo como as principais áreas envolvidas as caldeiras de recuperação, a caustificação, os digestores e a planta de branqueamento. (SILVA et. al., 2002).



Outro aditivo utilizado no processo de polpação são os surfactantes. Este é o termo usado para produtos com a capacidade de mudar a tensão superficial de um líquido, mudar as propriedades da superfície. Assim, os surfactantes tem a capacidade de incrementar a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento, controlar a formação de pitch e melhorar a lavagem da polpa marrom (Laurito 2011).

Os surfactantes possuem grupos polares e apolares na mesma molécula, o que confere a capacidade de interação com diversos grupos da madeira. Por essa característica pode ser chamado de dispersante, umectante, emoliente, lubrificante, detergente entre outros.

O mercado de aditivos de cozimento evoluiu muito, com alto investimento em pesquisa e produção de novas formulações para produção de antraquinonas e surfactantes. Estes produtos melhorados podem contribuir para produção de polpa soda com as mesmas qualidades do processo Kraft.

## **2 - Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi a otimização do processo de polpação soda contínuo Lo-Solids com o uso de aditivos de cozimento, objetivando melhores resultados em rendimento e viscosidade da polpa.

## **3 - Materiais e Métodos**

### **3.1. Cozimento Lo-Solids**

Foram utilizados cavacos industriais de madeira de eucalipto coletados no pátio da Cenibra . Os cavacos foram classificados e selecionados de acordo com a norma SCAN-CM 40:94.

Para todos os cozimentos realizados, foi utilizada a tecnologia Lo-Solids, que consiste em trocas de licores para manter baixo o teor de sólidos dissolvidos no licor negro. Este processo foi escolhido por ser um método de polpação moderno e o

mias utilizado por novas empresas de celulose. O número kappa foi fixado em 18, que é um grau de deslignificação comumente utilizado para polpação de eucalipto.

Os cozimentos foram realizados em digestores M&K, com capacidade de 7 litros, com circulação forçada e trocador de calor. O digestor é conectado a um conjunto de vasos acumuladores aquecidos e pressurizados, possibilitando injeções parceladas de licor branco. O tempo e temperatura do digestor foram controlados eletronicamente e, por meio de computador, foi realizado o monitoramento destas variáveis, onde foi possível a criação do perfil de temperatura e fator H dos cozimentos.

Os cavacos foram pré-vaporizados por 20 minutos, em seguida foi adicionado o licor de cozimento, com 50% do total da carga alcalina. A etapa de impregnação foi realizada à temperatura de 115°C durante 30 minutos. Posteriormente foram injetados mais 30% da carga alcalina para a primeira fase de cozimento e os 20% restantes para a segunda fase de cozimento. Ambas as fases com 50 minutos cada, porém a temperatura final variou entre os cozimentos Kraft e soda.

A polpa foi lavada com água corrente até pH neutro e a celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith de placa com fendas de 0,2 mm.

### **3.2. Licores de cozimento e aditivos**

Para produção de uma polpa referência Kraft foi utilizado licor branco, proveniente da mistura laboratorial de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, com álcali efetivo próximo de 100 g/L e sulfidez 30%, sem uso de aditivos. Para polpação soda foi utilizando licor preparado com a diluição de hidróxido de sódio para concentração de 120 g/L.

Foram utilizados 3 aditivos cedidos pela Ashland, a fim de melhorar a qualidade da polpa soda, antraquinona pura em pó (AQ), uma mistura de surfactantes catiônicos e aniônicos (Surfac.) e uma mistura de antraquinona e surfactante (AQS).

As cargas de AQ testadas foram 0,015%, 0,03%, 0,06%, 0,12%, 0,24% e 0,36%. Para o Surfac. foram testadas dosagens mais baixas (0,003%, 0,006%,

0,012%, 0,024%, 0,06% e 0,12%). Para o aditivo AQS as dosagens foram 0,06%, 0,12%, 0,24%, 0,36% e 0,48%, do produto tal qual. Todos os cozimentos LoSolids foram realizados em duplicata, com 500 g de cavacos.

### 3.3. Análises de qualidade da polpa

Após os cozimentos, foram determinados os números kappa, rendimento depurado (%), teor de rejeitos (%), viscosidades das polpas ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) e, no licor negro foi determinado o álcali efetivo residual (g/L).

O rendimento depurado e o teor de rejeitos foram determinados por gravimetria, o número kappa pela norma TAPPI T236 cm-85 e para viscosidade dinâmica foi utilizado a norma TAPPI T230 om-94, que, por meio de tabela de conversão, os resultados foram passados para viscosidade intrínseca norma ISSO 5351. Os licores negros residuais foram caracterizados pela Norma SCAN N-33:94.

## 4 - Resultados

### 4.1. Polpa referência

A fim de se comparar os resultados obtidos com aditivos, foram realizados cozimentos referência soda e Kraft. As condições utilizadas para estes cozimentos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Condições de cozimento

Parâmetros	Ref. Kraft	Ref. Soda 1	Ref. Soda 2
Sulfidez do licor branco	30%	-	-
Relação Licor/Madeira	4	4	4
Pré-Vaporização	20 min	20 min	20 min
Temperatura de impregnação	115°C	115°C	115°C
Tempo de impregnação	30 min	30 min	30 min
Temperatura de cozimento	155°C/160°C	155°C/160°C	172°C/172°C
Tempo de cozimento	50 + 50 min	50 + 50 min	50 + 50 min
Carga alcalina (AE)	20%	56%	25%
Fator H	635	649	2070

O cozimento Ref. Kraft foi realizado utilizando condições Lo-Solids padrão. Foram testadas duas condições diferentes para alcançar o grau de deslignificação desejado para a referência soda. Na primeira tentativa (Ref. Soda 1) foram mantidas as mesmas condições usadas do cozimento Ref. Kraft, alterando a carga de reagentes, porém foi necessária uma elevada carga alcalina, 56%. Como o cozimento soda reage melhor em altas temperaturas, a segunda tentativa (Ref. Soda 2) foi realizada com temperatura de 172°C. Reduzindo assim a carga de álcali efetivo para 25%, mas aumentando o Fator H de 649 para 2070. Os resultados dos cozimentos de referência estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos cozimentos de referência.

Amostr a	Coz	Fator H	AE,%	Kapp a	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER, g/L
						Depurad o	Rejeit o	Total		
Ref. Kraft	1	635	20,0	18,1	-	53,5	0,1	53,6	1230	9,4
	2	634	20,0	17,7	-	53,2	0,1	53,3	1233	8,6
	<b>Média</b>	<b>635</b>	<b>20,0</b>	<b>17,9</b>	<b>35,5</b>	<b>53,4</b>	<b>0,1</b>	<b>53,5</b>	<b>1231</b>	<b>9,0</b>
Ref. Soda 1	1	665	56,0	17,9	-	47,7	0,0	47,7	1062	42,4
	2	633	56,0	18,1	-	47,2	0,0	47,2	1072	42,4
	<b>Média</b>	<b>649</b>	<b>56,0</b>	<b>18,0</b>	<b>35,5</b>	<b>47,5</b>	<b>0,0</b>	<b>47,5</b>	<b>1067</b>	<b>42,4</b>
Ref. soda 2	1	2072	25,0	18,3	-	49,7	0,1	49,8	871	11,8
	2	2068	25,0	17,9	-	49,2	0,1	49,3	853	13,3
	<b>Média</b>	<b>2070</b>	<b>25,0</b>	<b>18,1</b>	<b>33,4</b>	<b>49,5</b>	<b>0,1</b>	<b>49,6</b>	<b>862</b>	<b>12,6</b>

Como era esperado o rendimento da Ref. Kraft foi o maior, com média de 53,5%. A viscosidade intrínseca foi de 1231 cm<sup>3</sup>/g. O elevado álcali efetivo da Ref. Soda 1 foi responsável pela queda no rendimento para 47,5%. A Ref. Soda 2 alcançou rendimento 2% maior que a Ref. Soda 1, porém a viscosidade ficou 205 cm<sup>3</sup>/g menor. O excesso de reagente na Ref. Soda 1 degradou mais as hemiceluloses, reduzindo o rendimento e aumentando a viscosidade.

#### 4.2. Cozimento Soda com aditivos

Os resultados dos cozimentos com aditivos foram comparados com a Ref. Kraft e Ref. Soda 2. Os resultados para Ref. soda 1 foram desconsiderados já que a alta carga de álcali efetivo empregada torna o processo inviável. Para simplificar os próximos resultados, a polpa Ref. Soda 2 foi chamada de Ref. Soda.

#### 4.2.1. Cozimento Soda com Antraquinona (Soda AQ)

O primeiro aditivo testado foi a antraquinona em pó (AQ), dosada até um limite em ganho de rendimento. Os resultados de carga alcalina, alvura da polpa, rendimento, viscosidade e álcali residual do licor negro são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados dos cozimentos com AQ.

Amostra	Fator H	AE, %	Kappa	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER, g/L
					Depurado	Rejeito	Total		
Ref. Kraft	635	20,0	17,9	35,5	53,4	0,1	53,5	1231	9,0
Ref. Soda	2070	25,0	18,1	33,4	49,5	0,1	49,6	862	12,6
Soda AQ 0,015%	2064	22,5	18,2	32,5	50,2	0,1	50,2	967	9,2
Soda AQ 0,03%	2011	21,5	18,2	30,2	52,1	0,2	52,2	953	7,7
Soda AQ 0,06%	2028	20,5	18,0	31,2	52,7	0,2	52,9	1026	6,9
Soda AQ 0,12%	2088	19,0	17,9	29,8	53,7	0,3	54,0	1023	4,9
Soda AQ 0,24%	2053	18,3	18,5	28,9	54,5	0,5	55,0	1039	3,5
Soda AQ 0,36%	2037	18,3	17,9	29,1	54,7	0,3	55,0	1034	3,8

O aumento da dosagem de AQ veio seguido do aumento do rendimento depurado. O maior rendimento depurado, 54,7% foi alcançado com a maior dosagem de AQ (Soda AQ 0,36%). A AQ proporcionou um ganho de rendimento de até 5,2% em relação a Ref. Soda e 1,3% em relação a Ref. Kraft.

O órgão americano que protege e promove a saúde, o FDA (Food and Drug Administration) limita o uso de antraquinona em 0,1% base madeira, para produção de papéis destinados às embalagens alimentícias. Esta regulação se deve ao potencial cancerígeno dos dois anéis aromáticos presentes na estrutura da AQ.

Com a dosagem de 0,12% de AQ, o rendimento da polpação soda já havia ultrapassado o rendimento da Ref. Kraft em 0,3%. Como mostrado na Tabela 3, ocorre uma desaceleração no aumento do rendimento com dosagens superiores a 0,12%. O uso de quantidades muito elevadas não é economicamente atrativo, devido ao alto custo do aditivo.

O teor de rejeito também aumentou com a dosagem de aditivo, fato explicado pela redução da carga alcalina utilizada. Os cozimentos referência produziram 0,1% de rejeito, enquanto o cozimento Soda AQ 0,36% produziu 0,3% de rejeito com uma carga alcalina 6,7% menor em relação à Ref. Soda e 1,7% menor em relação à Ref.

Kraft. A redução de reagentes foi necessária para manter o mesmo grau de deslignificação dos cavacos, já que a AQ reage fragmentando a lignina intensificando sua remoção.

A concentração de álcali residual caiu com a adição da AQ, acompanhando a redução da carga de reagentes utilizada no cozimento. A produção das polpas Soda AQ 0,24% e 0,36% terminou com baixa concentração de residual (3,5% e 3,8%), o que pode ter contribuído com o aumento de rendimento pela precipitação de xilanas.

A AQ proporcionou um ganho em viscosidade a valores aceitáveis para produção de papéis para imprimir e escrever. Porém não foi suficiente para alcançar a Ref. Kraft.

#### 4.2.2. Cozimento Soda com Surfactante (Surfac.)

A tabela com as médias dos resultados para carga alcalina, alvura, rendimento, viscosidade e álcali residual para os cozimentos com surfactante estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos cozimentos Soda Surfac.

Amostra	Fator H	AE, %	Kappa	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER, g/L
					Depurado	Rejeito	Total		
Ref. Kraft	635	20,0	17,9	35,5	53,4	0,1	53,5	1231	9,0
Ref. Soda	2070	25,0	18,1	33,4	49,5	0,1	49,6	862	12,6
Soda Surfac 0,003%	2011	25,0	18,5	35,0	49,0	0,1	49,1	935	12,5
Soda Surfac 0,006%	2041	25,0	18,0	33,8	49,8	0,1	49,8	913	13,2
Soda Surfac 0,012%	2003	25,0	17,8	35,0	50,3	0,1	50,3	902	11,2
Soda Surfac 0,024%	2094	24,0	17,9	33,4	50,8	0,1	50,9	902	10,7
Soda Surfac 0,060%	2031	24,0	18,1	34,9	51,6	0,0	51,6	897	10,5
Soda Surfac 0,120%	1988	24,0	18,3	34,1	49,9	0,0	49,9	919	11,4

O surfactante proporcionou um bom ganho de rendimento em relação à Ref. Soda (2,1%), porém foi insuficiente para ultrapassar a Ref. Kraft. Ainda sim, esse produto foi o que apresentou os melhores resultados entre os surfactantes conhecidos. Como vantagem, o aditivo aumentou o rendimento sem aumentar a quantidade rejeitos. Como pode ser observado na Tabela 4, o rendimento depurado aumenta até a dosagem de 0,06%, e reduz com a dosagem maior. Os surfactantes

tem a propriedade de formação de micelas em alta concentração, o que explica essa perda de eficiência.

O álcali efetivo utilizado recuou apenas 1%, saindo de 25% na Ref. Soda para 24% na polpa Soda Surfac. 0,12%. A viscosidade aumentou com o uso de surfactante, em relação a Ref. Soda (média de 50 cm<sup>3</sup>/g a mais), porém não foi suficiente para alcançar a viscosidade da Ref. Kraft. O aumento da viscosidade não foi influenciado pela dosagem de surfactante.

#### 4.2.3. Cozimento Soda com mistura Antraquinona e Surfactante (AQS)

O surfactante possui ação físico-química melhorando a impregnação e dispersando as resinas, complementando a ação química da antraquinona de proteção aos carboidratos e remoção da lignina. O aditivo AQS é uma mistura comercial de AQ e surfactante. Para os cozimentos foram utilizadas dosagens tal qual deste produto. Os resultados com os cozimentos Soda AQS estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos cozimentos Soda AQS.

Amostra	Fator H	AE,%	Kappa	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER , g/L
					Depurado	Rejeito	Total		
Ref. Kraft	635	20,0	17,9	35,5	53,4	0,1	53,5	1231	9,0
Ref. Soda	2070	25,0	18,1	33,4	49,5	0,1	49,6	862	12,6
Soda AQS 0,06%	2022	21,5	18,1	31,5	52,4	0,2	52,6	1005	7,1
Soda AQS 0,12%	2040	20,5	18,2	32,1	52,4	0,4	52,8	996	6,4
Soda AQS 0,24%	2013	19,5	17,5	28,9	53,9	0,2	54,1	1031	3,4
Soda AQS 0,36%	2050	19,0	18,5	28,1	54,0	0,4	54,4	1077	3,8
Soda AQS 0,48%	-	18,5	18,5	28,4	54,2	0,4	54,6	1050	3,8

O maior rendimento depurado foi alcançado com a polpa Soda AQS 0,48%, ficando 0,8% maior que a Ref. Kraft e 4,7% maior que a Ref. Soda. Com a dosagem de 0,24%, o rendimento já havia ultrapassado o rendimento da Ref. Kraft em 0,5%. Como mostrado na Tabela 5, ocorre uma desaceleração no aumento do rendimento com dosagens superiores a 0,24%. O surfactante presente na mistura não foi suficiente para evitar a formação de rejeito e as maiores dosagens produziram 0,4% de rejeito.

O álcali efetivo e o residual diminuíram à medida que se aumentou a dosagem de aditivo. O álcali efetivo da amostra Soda AQS 0,48% ficou 1,5% menor que a Ref. Kraft. O residual para as maiores dosagens foi de 3,8 g/l. Assim como ocorreu com a adição de AQ, a baixa concentração de álcali residual para a mistura AQS pode ter favorecido a precipitação de xilanas.

A viscosidade aumentou em relação a Ref. Soda e chegou a 1077 cm<sup>3</sup>/g para a polpa Soda AQS 0,36%, mas ainda não igualou a referência.

## **5 - Conclusões**

Os aditivos testados se mostraram eficientes, e combinados com um moderno processo de polpação Lo-Solids com trocas de licores conseguiram melhorar as qualidades da polpação soda.

O uso de antraquinona possibilitou à polpa soda rendimentos superiores aos da polpa Kraft, contudo elevou o teor de rejeitos para o mesmo kappa. O mesmo ocorreu para a mistura AQS, o que possibilita uma dosagem maior de surfactantes na mistura para passar a quantidade de rejeitos à rendimento depurado. O surfactante apresentou bons resultados em relação ao rendimento e manteve baixo o teor de rejeitos.

O álcali efetivo e o residual para os cozimentos com antraquinona, principalmente para a mistura AQS estão baixos. Assim pode-se aumentar a concentração de álcali residual reduzindo o Fator H dos cozimentos.

Nenhum dos aditivos testados foi capaz de igualar a viscosidade da polpa soda à viscosidade da Ref. Kraft, mas foi alcançado valores aceitáveis para indústria de celulose e papel.



## **Agradecimentos**

À Cenibra e Ashland pelo fornecimento do material necessário pra o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Celulose e Papel / UFV e ao CNPq.

## **Referências Bibliográficas**

CARNEIRO, A. M. O. Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto. 1992. 77 f. **Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)** – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

FISEROVÁ, M., LUZAKOVÁ, V. Aplicação de surfactantes como aditivos na polpação kraft. **O Papel**, São Paulo, p.96 – 103, novembro, 2000.

GOMIDE, J.L. Antraquinona – um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras. Viçosa. SIF, 1980. 27p. (**Bol. Técnico nº6**). **O Papel**, São Paulo, p. 39-48, outubro, 1980a.

GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., COLODETTE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2. p.203 – 214, 1980b.

GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**. Viçosa, v.3, n.2, 208-220. 1979.

GOMIDE, J.L., VIVONE, R. R., MARQUES, A. R., Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.* In: **Congresso Anual de Celulose e Papel da ABCP**, Anais...São Paulo. 1987.

HARTLER, N. Extend delignification in kraft cooking – a new concept. **Svensk Papperstiding**, v. 81, n. 15, p. 483-484, 1978.

LAURITO, J. M., Cooking Additive - Agents to Improve the Impregnation, **5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp**, Bahia, 2011.

SILVA, F.J.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**. 63(3): 77-87. São Paulo, 2002.

SILVA JÚNIOR, F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel**. 63 (1): 69-81. São Paulo. 2002.

## CAPÍTULO 2

### Otimização e análise química da polpação Soda com aditivos

#### Resumo

O método de polpação química Kraft é o mais utilizado mundialmente para produção de celulose, por suas características favoráveis como alta qualidade do papel produzido. Porém possui a desvantagem da poluição odorífera e um complexo sistema de recuperação do licor negro gerado. O processo soda pode ser uma alternativa para produção de polpa celulósica sem compostos a base de enxofre e com melhores qualidades se acrescida de aditivos de cozimento. Neste trabalho foi buscada a otimização do processo soda, pelo método de polpação contínuo - Lo-Solids com o uso de aditivos de cozimento. E o entendimento da ação destes por análise química da polpa gerada. Os aditivos testados foram eficientes, tanto individualmente quanto combinados entre si conseguiram melhorar as qualidades da polpação soda, como rendimento e viscosidade. A polpação Soda pode ser otimizada utilizando uma carga alcalina mais elevada. Para valores de álcali residual entre 8 e 10 g/l, a degradação de xilanas foi maior, aumentando a viscosidade sem comprometer o rendimento. Os aditivos foram mais eficientes para polpação soda, promovendo um ganho de rendimento maior em comparação ao ganho de rendimento para as mesmas dosagens no processo Kraft. O lignossulfonato apresentou os mesmos ganhos de rendimento que os Surfactantes, para ambos os processos. Mais testes são necessários para confirmar o lignossulfonato como substituto do Surfactante. Porém não é indicado para a polpação Soda objetivando um processo sem compostos de enxofre.

**Palavras-chave:** Antraquinona, Soda, Surfactante, Lignossulfonato

## **Optimization and composition analysis of Soda pulping with additives**

### **Abstract**

The Kraft pulping process is the world's major chemistry pulping method, because the pulp produced is stronger than other process. Although the air pollution of odorous compounds and the complex black liquor recovery can be a problem for some companies. The Soda pulping can be an alternative process with no sulfur compounds and better strength qualities if added additives. At this paper was proposed to optimize the soda process, using the continuous method Lo-Solids pulping with additives. An understanding of additives action was target, by composition analysis of these pulps. The additives were effective, both individually and combined were able to improve the soda pulping qualities, such as yield and viscosity. The soda pulping can be improved using higher alkali charge. Residual alkali from 8 to 10 g/l increases the pulp viscosity compared with lower charges, as increases the xylan degradation without decreases the yield. The additives were more effective for soda pulping, increasing more yield compared with same additive charge for Kraft process. The lignosulfonate showed the same performance that surfactants, for both processes. More tests are needed to confirm the lignosulfonate as a substitute for surfactant. But it is not indicated for the soda pulping process, if sulfur compounds were avoided.

**Keywords:** Anthraquinone, Soda, Surfactant, Lignosulphonate

## 1 - Introdução

O processo de cozimento Kraft é o mais empregado atualmente para produção de celulose por vantagens como elevada resistência da polpa, porém com a desvantagem da poluição odorífera através da formação de compostos sulfurosos (Gomide et al., 1987). As indústrias brasileiras de celulose, principalmente as que estão próximas aos centros urbanos têm sofrido pressões de órgãos ambientais sobre o impacto causado pela emissão dos gases de enxofre reduzido (TRS) e material particulado.

A substituição do sulfeto pela AQ tem como vantagem a não poluição odorífica e podendo ser utilizado nos equipamentos convencionais de polpação, sem problemas adicionais de corrosão. (SILVA et. al., 2002).

O processo soda, que já foi muito utilizado no passado e substituído pelo processo Kraft, é uma alternativa para produção de polpa sem enxofre. Por utilizar uma elevada carga alcalina, associada à elevada temperatura, a viscosidade da polpa fica prejudicada, com isso a qualidade e resistência do papel também. Os aditivos de polpação aparecem como uma opção para melhorar estes parâmetros (Gomide e Oliveira, 1979).

Segundo GOMIDE (1980), a antraquinona (AQ) é considerada um aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial para polpação alcalina e funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias da degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e em menor número kappa. Essas modificações de processo buscam alterar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (Silva Júnior e McDonough, 2002).

A AQ tem sido utilizada pela indústria de celulose, visando um aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número kappa. Essas aplicações geralmente objetivam a eliminação de gargalos, tendo como as principais áreas envolvidas as caldeiras de recuperação, a caustificação, os digestores e a planta de branqueamento. (SILVA et. al., 2002).

Outro aditivo utilizado no processo de polpação são os surfactantes. Este é o termo usado para produtos com a capacidade de mudar a tensão superficial de um líquido, mudar as propriedades da superfície. Assim, os surfactantes tem a capacidade de incrementar a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento, controlar a formação de pitch e melhorar a lavagem da polpa marrom (Laurito 2011).

Os surfactantes possuem grupos polares e apolares na mesma molécula, o que confere a capacidade de interação com diversos grupos da madeira. Por essa característica pode ser chamado de dispersante, umectante, emoliente, lubrificante, detergente entre outros.

Os lignossulfonatos tem uma propriedade dispersante bastante eficiente para diversos segmentos. De modo geral os lignossulfonatos são solúveis em água e em meio líquido possuem atividade dispersante enquanto que em meio seco aglutinam garantido um aumento resistência mecânica

O mercado de aditivos de cozimento evoluiu muito, com alto investimento em pesquisa e produção de novas formulações para produção de antraquinonas e surfactantes. Estes produtos melhorados podem contribuir para produção de polpa soda com melhor qualidade.

## **2 - Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi a otimização do processo soda contínuo – Lo-Solids com o uso de aditivos de cozimento, em comparação com o processo Kraft e análise química da polpa produzida.

### **3 - Materiais e Métodos**

#### **3.1. Cozimento Lo-Solids**

Foram utilizados cavacos industriais de madeira de eucalipto coletados no pátio da Cenibra . Os cavacos foram classificados e selecionados de acordo com a norma SCAN-CM 40:94.

Para todos os cozimentos realizados, foi utilizada a tecnologia Lo-Solids, que consiste em trocas de licores para manter baixo o teor de sólidos dissolvidos no licor negro. Este processo foi escolhido por ser um método de polpação moderno e o mais utilizado por novas empresas de celulose. O número kappa foi fixado em 18, que é um grau de deslignificação comumente utilizado para polpação de eucalipto.

Os cozimentos foram realizados em digestores M&K, com capacidade de 7 litros, com circulação forçada e trocador de calor. O digestor é conectado a um conjunto de vasos acumuladores aquecidos e pressurizados, possibilitando injeções parceladas de licor branco. O tempo e temperatura do digestor foram controlados eletronicamente e, por meio de computador, foi realizado o monitoramento destas variáveis, onde foi possível a criação do perfil de temperatura e fator H dos cozimentos.

Os cavacos foram pré-vaporizados por 20 minutos, em seguida foi adicionado o licor de cozimento, com 50% do total da carga alcalina. A etapa de impregnação foi realizada à temperatura de 115°C durante 30 minutos. Posteriormente foram injetados mais 30% da carga alcalina para a primeira fase de cozimento e os 20% restantes para a segunda fase de cozimento. Ambas as fases com 50 minutos cada, porém a temperatura final variou entre os cozimentos Kraft e soda.

A polpa foi lavada com água corrente até pH neutro e a celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith de placa com fendas de 0,2 mm.

#### **3.2. Licores de cozimento e aditivos**

Para produção de uma polpa referência Kraft foi utilizado licor branco, proveniente da mistura laboratorial de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, com álcali efetivo próximo de 100 g/L e sulfidez 30%, sem uso de aditivos. Para polpação

soda foi utilizando licor preparado com a diluição de hidróxido de sódio para concentração de 120 g/L.

Foram utilizados 3 aditivos cedidos pela Ashland, a fim de melhorar a qualidade da polpa soda, antraquinona pura em pó (AQ), uma mistura de surfactantes catiônicos e aniônicos (Surfac.) e uma mistura de antraquinona e surfactante (AQS). E um lignossulfonato cedido pela Borregaard Lignotech. Todos aditivos foram pesados base madeira. Todos os cozimentos LoSolids foram realizados em duplicata, com 500 g de cavacos.

### **3.3. Análises de qualidade da polpa**

Após os cozimentos, foram determinados os números kappa, rendimento depurado (%), teor de rejeitos (%), viscosidades das polpas ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) e, no licor negro foi determinado o álcali efetivo residual (g/L).

O rendimento depurado e o teor de rejeitos foram determinados por gravimetria, o número kappa pela norma TAPPI T236 cm-85 e para viscosidade dinâmica foi utilizado a norma TAPPI T230 om-94, que, por meio de tabela de conversão, os resultados foram passados para viscosidade intrínseca norma ISSO 5351. Os licores negros residuais foram caracterizados pela Norma SCAN N-33:94.

Também foram realizadas as análises de lignina total e carboidrato das amostras de polpa e madeira usadas neste trabalho. A Lignina Klason foi determinada pela hidrólise ácida (TAPPI T 222 om-02). Uma amostra de 0,1g foi hidrolisada com ácido sulfúrico 72% à temperatura ambiente. O hidrolisado foi então diluído com água deionizada e colocado em autoclave a 120°C. A suspensão resultante foi filtrada, a lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason) foi determinada gravimetricamente e a lignina solúvel em ácido foi determinada espectrofotometricamente (TAPPI UM 250). Uma amostra do filtrado foi utilizada para determinação dos açúcares (Tappi T249 cm-00). Fucose foi adicionada como padrão interno.



## 4 - Resultados

### 4.1. Polpa referência

Foram realizados cozimentos referência Soda e Kraft para comparação dos resultados obtidos com a adição dos aditivos. O cozimento Ref. Kraft foi feito com carga alcalina de 20% e temperatura final de 160°C. Foram testadas duas condições diferentes para alcançar o grau de deslignificação desejado para a referência soda. Na primeira tentativa (Ref. Soda 1) foi mantida a mesma temperatura usada no cozimento Ref. Kraft, alterando a carga de reagentes, porém foi necessária uma elevada carga alcalina, 56%. Como o cozimento soda reage melhor em altas temperaturas, a segunda tentativa (Ref. Soda 2) foi realizada aumentando a temperatura para 172°C, o que aumentou o Fator H de 649 para 2070. A carga de álcali efetivo foi reduzida para 25%. Os resultados dos cozimentos referência estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados dos cozimentos referência.

Amostra	Coz	Fator H	AE,%	Kappa	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER, g/L
						Depurado	Rejeito	Total		
Ref. Kraft	1	635	20,0	18,1	-	53,5	0,1	53,6	1230	9,4
	2	634	20,0	17,7	-	53,2	0,1	53,3	1233	8,6
	<b>Média</b>	<b>635</b>	<b>20,0</b>	<b>17,9</b>	<b>35,5</b>	<b>53,4</b>	<b>0,1</b>	<b>53,5</b>	<b>1231</b>	<b>9,0</b>
Ref. Soda 1	1	665	56,0	17,9	-	47,7	0,0	47,7	1062	42,4
	2	633	56,0	18,1	-	47,2	0,0	47,2	1072	42,4
	<b>Média</b>	<b>649</b>	<b>56,0</b>	<b>18,0</b>	<b>35,5</b>	<b>47,5</b>	<b>0,0</b>	<b>47,5</b>	<b>1067</b>	<b>42,4</b>
Ref. soda 2	1	2072	25,0	18,3	-	49,7	0,1	49,8	871	11,8
	2	2068	25,0	17,9	-	49,2	0,1	49,3	853	13,3
	<b>Média</b>	<b>2070</b>	<b>25,0</b>	<b>18,1</b>	<b>33,4</b>	<b>49,5</b>	<b>0,1</b>	<b>49,6</b>	<b>862</b>	<b>12,6</b>

O rendimento da Ref. Kraft foi o maior, com média de 53,4%. A viscosidade intrínseca de 1231 cm<sup>3</sup>/g, também foi a mais elevada. Para o cozimento Ref. Soda 1, a excessiva carga alcalina provocou queda no rendimento para 47,5%. A Ref. Soda 2 alcançou rendimento 2% maior que a Ref. Soda 1, porém a viscosidade ficou 205 cm<sup>3</sup>/g menor. Os resultados das análises de lignina e carboidratos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química polpas referência.

Amostra	Rep.	Lignina*, %			Açúcares*, %						
		Insolúvel	Solúvel	Total	Ara	Rha	Gal	Glc	Xil	Man	Total
Ref. Kraft	A	0,6	0,5	1,1	0,2	0,2	0,1	20,5	4,3	0,1	25,4
	B	1,0	0,5	1,5	0,2	0,3	0,0	21,3	3,9	0,5	26,2
	<b>Média</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>1,3</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>20,9</b>	<b>4,1</b>	<b>0,3</b>	<b>25,9</b>
Ref. Soda 1	1	0,6	0,7	1,3	0,0	0,1	0,2	21,8	0,4	0,0	22,5
	2	0,8	0,7	1,5	0,2	0,3	0,0	21,4	0,4	0,1	22,4
	<b>Média</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>1,4</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>21,6</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>22,4</b>
Ref. soda 2	1	0,5	0,7	1,2	0,1	0,4	0,1	22,1	3,5	0,1	26,3
	2	0,5	0,7	1,2	0,2	0,2	0,1	22,1	3,9	0,0	26,4
	<b>Média</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>1,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>22,1</b>	<b>3,7</b>	<b>0,0</b>	<b>26,3</b>

\*Resultados calculados base madeira

O excesso de reagente na Ref. Soda 1 degradou mais os carboidratos, que a elevada temperatura da Ref. Soda 2. Principalmente para as xilanas, que caíram de 3,7% na Ref. Soda 2 para 0,4% na Ref. Soda 1. Esta queda foi responsável pela redução de rendimento e aumento da viscosidade, já que as hemiceluloses possuem menor grau de polimerização que a celulose.

## 4.2. Cozimento com aditivos

### 4.2.1. Cozimento Soda com mistura Antraquinona e Surfactante (AQS)

O surfactante possui ação físico-química melhorando a impregnação e dispersando as resinas, complementando a ação química da antraquinona de proteção aos carboidratos e remoção da lignina. O aditivo AQS é uma mistura comercial de antraquinona (28%) e surfactante (6%). Para os cozimentos foram utilizadas dosagens tal qual deste produto. Os resultados com os cozimentos Soda AQS estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Média dos resultados dos cozimentos Soda AQS.

Amostra	Fator H	AE, %	Kappa	Alvura, %ISO	Rendimento, %			Visc, cm <sup>3</sup> /g	AER, g/L
					Depurado	Rejeito	Total		
Soda AQS 0,06%	2022	21,5	18,1	31,5	52,4	0,2	52,6	1005	7,1
Soda AQS 0,12%	2040	20,5	18,2	32,1	52,4	0,4	52,8	996	6,4
Soda AQS 0,24%	2013	19,5	17,5	28,9	53,9	0,2	54,1	1031	3,4
Soda AQS 0,36%	2050	19,0	18,5	28,1	54,0	0,4	54,4	1077	3,8
Soda AQS 0,06%*	952	25,5	18,3	30,7	52,1	0,1	52,2	1147	11,4
Soda AQS 0,12%*	940	22,0	18,2	30,2	52,6	0,1	52,7	1180	9,6
Soda AQS 0,24%*	930	21,5	18,4	29,5	53,7	0,2	53,9	1176	8,2
Soda AQS 0,36%*	971	21,5	18,3	29,8	53,6	0,2	53,8	1173	7,7

\*Cozimentos com fator H ajustado para as mesmas dosagens do aditivo AQS.

A primeira bateria de resultados foi realizada com a mesma temperatura da Ref. Soda, 172°C, e a carga de reagentes foi alterada para ajustar a deslignificação após adição do aditivo AQS. Visando otimização do processo, foi realizado uma segunda bateria de cozimentos com mesma dosagem de aditivos, porém com maior quantidade de licor residual, como pode ser observado na Tabela 3. O aumento da carga alcalina foi possível com a redução da temperatura e consequentemente do fator H. Valores mais elevados de álcali residual estão mais próximos dos comumente utilizados por fábricas de polpação soda. O rendimento aumentou à medida que o aditivo AQS foi adicionado, porém não foi influenciado pela mudança da condição de cozimento.

A viscosidade das polpas produzidas com a carga de reagentes mais elevada foi maior comparando com os cozimentos com menor álcali efetivo. O aumento da viscosidade pode ser explicado pelo maior teor de xilanas (Tabela 4). A adição de aditivo promoveu um aumento na quantidade total de carboidratos.

Tabela 4: Composição química das polpas Soda AQS.

Amostra	Lignina, %			Açúcares, %						
	Insolúvel	Solúvel	Total	Ara	Rha	Gal	Glc	Xil	Man	Total
Soda AQS 0,06%	0,9	0,6	1,5	0,1	0,2	0,1	28,2	5,2	0,0	33,8
Soda AQS 0,12%	0,7	0,7	1,4	0,0	0,0	0,0	27,9	5,0	0,0	32,9
Soda AQS 0,24%	0,7	0,6	1,3	0,0	0,0	0,0	32,2	5,1	0,0	37,3
Soda AQS 0,36%	0,8	0,7	1,5	0,0	0,0	0,0	33,0	5,0	0,0	38,0
Soda AQS 0,06%*	0,7	0,7	1,4	0,0	0,0	0,0	30,5	4,5	0,0	35,0
Soda AQS 0,12%*	0,8	0,6	1,3	0,0	0,0	0,0	29,1	4,0	0,0	33,1
Soda AQS 0,24%*	0,7	0,7	1,4	0,1	0,0	0,0	32,2	4,9	0,0	37,2
Soda AQS 0,36%*	0,9	0,6	1,5	0,0	0,1	0,1	32,6	4,6	0,0	37,4

\*Cozimentos com fator H ajustado para as mesmas dosagens do aditivo AQS.

#### 4.2.2. Cozimentos Soda e Kraft com aditivos

Foram realizados cozimentos e análises químicas dos processos Soda e Kraft com adição de três diferentes aditivos para um melhor entendimento de sua ação. A antraquinona foi adicionada pura em duas dosagens (0,06% e 0,12%), misturada com duas dosagens de surfactante (0,03% e 0,06%) e uma dosagem de lignosulfonato (0,06%). Os resultados dos cozimentos estão na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos cozimentos Soda e Kraft com aditivos.

Amostra	Fator H	AE, %	Kappa	Rendimento, %			AER , g/L
				Depurado	Rejeito	Total	
Ref. Soda	2070	25,0	18,1	49,5	0,1	49,6	12,6
Soda AQ 0,06%	993	23,0	17,9	52,2	0,0	52,2	14,0
Soda AQ 0,12%	959	22,0	18,0	52,7	0,1	52,8	10,0
Soda AQ 0,12% Surfac. 0,03%	967	21,5	17,7	52,5	0,2	52,7	9,9
Soda AQ 0,12% Surfac. 0,06%	957	21,5	18,3	53,5	0,2	53,7	9,3
Soda AQ 0,12% Lignos. 0,06%	965	21,5	18,0	53,6	0,1	53,7	9,7
Ref. Kraft	635	20,0	17,9	53,4	0,1	53,5	9,0
Kraft AQ 0,06%	649	17,5	18,4	54,6	0,2	54,8	6,9
Kraft AQ 0,12%	627	17,5	17,7	54,5	0,2	54,7	6,9
Kraft AQ 0,12% Surfac. 0,03%	644	17,0	18,4	55,4	0,3	55,7	6,3
Kraft AQ 0,12% Surfac. 0,06%	638	17,0	17,6	55,3	0,2	55,5	6,9
Kraft AQ 0,12% Lignos. 0,06%	644	17,0	17,3	55,6	0,3	55,9	6,5

A antraquinona foi mais eficiente para polpação Soda, aumentando o rendimento em 3,2% com dosagem de 0,12%. O aumento para polpação Kraft foi de

1,2%, porém com menor concentração de AQ. O aditivo estabiliza seu efeito em maiores concentrações para o processo Soda, por ser mais agressivo que o Kraft.

O surfactante ajudou a reduzir a carga de álcali para ambos os cozimentos, mesmo na dosagem menor. Assim como ocorreu com a AQ, o efeito do surfactante para o rendimento estabiliza em dosagens maiores para o processo Kraft e continua agindo para o processo Soda. O surfactante não foi capaz de reduzir a formação de rejeito como esperado, mas melhorou o rendimento para ambos os processos.

O efeito do lignossulfonato foi parecido com o apresentado pelos surfactantes, também aumentando o rendimento. Porém não será indicada a adição ao processo Soda, se o objetivo for a eliminação de compostas com enxofre.

Os resultados para composição química das polpas estão apresentados na Tabela 6. Os aditivos aumentaram a quantidade de carboidratos totais para ambos processos, mas não houve efeito para diferentes dosagens.

Tabela 6: Composição química das polpas Soda e Kraft com aditivos.

Amostra	Lignina*, %			Açúcares*, %						
	Klason	Solúvel	Total	Ara	Rha	Gal	Glc	Xil	Man	Total
Ref. Soda	0,5	0,7	1,2	0,2	0,3	0,1	22,1	3,7	0,0	26,3
Soda AQ 0,06%	0,5	0,7	1,2	0,0	0,0	0,0	29,9	5,3	0,0	35,3
Soda AQ 0,12%	0,7	0,7	1,4	0,0	0,0	0,0	29,8	5,4	0,0	35,3
Soda AQ 0,12% Surfac. 0,03%	0,5	0,7	1,2	0,0	0,0	0,0	29,4	5,5	0,1	35,1
Soda AQ 0,12% Surfac. 0,06%	0,8	0,6	1,4	0,0	0,0	0,0	29,9	5,7	0,0	35,7
Soda AQ 0,12% Lignos. 0,06%	0,7	0,8	1,5	0,0	0,0	0,0	29,4	5,5	0,1	35,1
Ref. Kraft	0,8	0,5	1,3	0,2	0,3	0,1	20,9	4,1	0,3	25,9
Kraft AQ 0,06%	0,9	0,7	1,6	0,1	0,1	0,2	28,5	5,5	0,0	34,5
Kraft AQ 0,12%	0,7	0,6	1,4	0,1	0,1	0,1	25,4	5,2	0,1	31,0
Kraft AQ 0,12% Surfac. 0,03%	0,9	0,6	1,5	0,1	0,3	0,1	26,2	5,1	0,3	32,1
Kraft AQ 0,12% Surfac. 0,06%	0,7	0,6	1,3	0,0	0,2	0,1	25,2	4,9	0,1	30,5
Kraft AQ 0,12% Lignos. 0,06%	0,7	0,7	1,4	0,3	0,4	0,0	23,6	4,4	0,9	29,6

\*Resultados calculados base madeira

## **5 - Conclusões**

Os aditivos testados foram eficientes, tanto individualmente quanto combinados entre si, e conseguiram melhorar as qualidades da polpação soda, como rendimento e viscosidade.

A adição da mistura Antraquinona-Surfactante possibilitou um ganho de rendimento até 0,6% superior ao da Ref. Kraft.

A polpação Soda pode ser otimizada utilizando uma carga alcalina mais elevada. Para valores de álcali residual entre 8 e 10 g/l, a degradação de xilanas é maior, aumentando a viscosidade sem comprometer o rendimento.

Os aditivos foram mais eficientes para polpação soda, promovendo um ganho de rendimento maior em comparação ao ganho de rendimento para as mesmas dosagens no processo Kraft.

O efeito dos aditivos estabilizou em dosagens menores para o processo Kraft, enquanto mesmo em dosagens maiores continuavam melhorando o processo Soda. Por não ter sulfeto de sódio em seu licor, a polpação Soda é mais drástica deixando mais espaço para ação do aditivo.

O lignossulfonato apresentou os mesmos ganhos de rendimento que os Surfactantes, para ambos os processos. Mais testes são necessários para confirmar o lignossulfonato como substituto do Surfactante. Porém não é indicado para a polpação Soda objetivando um processo sem compostos de enxofre.

## **Agradecimentos**

À Cenibra, Ashland e Borregaard Tech pelo fornecimento do material necessário pra o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Celulose e Papel / UFV e ao CNPq.

## Referências Bibliográficas

- CARNEIRO, A. M. O. Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto. 1992. 77 f. **Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)** – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.
- FISEROVÁ, M., LUZAKOVÁ, V. Aplicação de surfactantes como aditivos na polpação kraft. **O Papel**, São Paulo, p.96 – 103, novembro, 2000.
- GOMIDE, J.L. Antraquinona – um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras. Viçosa. SIF, 1980. 27p. (**Bol. Técnico nº6**). **O Papel**, São Paulo, p. 39-48, outubro, 1980a.
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., COLODETTE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2. p.203 – 214, 1980b.
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**. Viçosa, v.3, n.2, 208-220. 1979.
- GOMIDE, J.L., VIVONE, R. R., MARQUES, A. R., Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.* In: **Congresso Anual de Celulose e Papel da ABCP**, Anais...São Paulo. 1987.
- HARTLER, N. Extend delignification in kraft cooking – a new concept. **Svensk Papperstiding**, v. 81, n. 15, p. 483-484, 1978.
- LAURITO, J. M., Cooking Additive - Agents to Improve the Impregnation, **5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp**, Bahia, 2011.
- SILVA, F.J.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**. 63(3): 77-87. São Paulo, 2002.
- SILVA JÚNIOR, F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel**. 63 (1): 69-81. São Paulo. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. Tappi  
test methods: 1992-1993. Atlanta: 1992.



## CAPÍTULO 3

### Hardwood Pulping Kinetics of Initial, Bulk and Residual Phases

#### Abstract

In an attempt to improve the utilization of different hardwood species, this study analyzed the kinetics of initial, bulk and residual delignification phases of *Eucalyptus nitens*, *E. globulus*, *E. benthamii*, acacia, maple and Loblolly pine. Kinetics experiments were performed using a Microwave Digestion System model Milestone Ethos EX for fast heating of the kraft liquor. Delignification rates were obtained for three different temperatures (150°C, 160°C and 170°C) and correlated with wood S/G ratio. Activation energy values were also calculated and they appear to have a linear correlation with wood S/G ratio. It was also found a linear correlation between the Kraft delignification rate and the S/G ratio. This study can provide a better understand of semi-chemical and low kappa pulping process and also bioconversion industry, identifying opportunities for optimum raw materials selection based on delignification behavior.

Keywords: Hardwood, Kinetics, delignification phases.

## 1 - Introduction

Removal of lignin with carbohydrates preservation is the ultimate goal of any pulping process. This is only achievable if one has comprehensive knowledge of raw material and process interactions. This makes the understanding of lignin and carbohydrates pulping kinetics of great interest for better raw material and process utilization.

Lignin kinetics of *Eucalyptus globulus* has been done using continuous batch cooking (Rutkowska et al. 2009). The residual lignin was isolated by dissolved wood lignin (DWL) protocol and compared with conventional acidolysis protocol. During bulk and residual delignification, the S/G ratio of lignin remaining in the fibers continuously decreased, while the  $\beta$ -O-4 units and phenolic OH groups remained almost unaffected, suggesting that the continuous process permits enhanced delignification efficiency and good bleachability.

In other study (Pinto et al. 2002) the residual and dissolved lignin of *Eucalyptus globulus* were isolated by soft acidolysis and acidic precipitation, and the result indicated that in the initial phase of pulping there was a preferential removal of guaiacylpropane (G) and p-hydroxyphenylpropane (H) units, which is condensed with polysaccharides. During the bulk and residual phase, syringylpropane (S) units were progressively removed, leading to the increase of S/G ratio of black liquor lignin.

Few authors have done hardwood kinetics and some of them have focused at just one species. A kinetic model for the kraft pulping delignification of *Eucalyptus globulus* was proposed and initial, bulk, and residual delignification stages have been observed during the lignin removal, the transitions being, referring to the lignin initial content, about 82 and 3% (Santos et al. 1997).

In a similar study, Gilarranz et al. (2002) proposed a kinetic model for residual delignification. It was carried out in the temperature range of 150-180 °C and the hydroxide ion concentration ranged of 0.7-1.6 M. A mean value of 95.5% was found for lignin conversion at the transition between bulk and residual delignification. The influence of cooking temperature on the rate constant was expressed by an

Arrhenius-type equation. A power-law function was employed to model hydroxide ion concentration influence. The activation energy obtained was 86 kJ/mol, whereas a value of 0.59 was calculated for the kinetic order of the hydroxide ion concentration. The model yields simulated values close to those obtained experimentally for the wood studied and also ably reproduces the trends of the literature data.

A recent study with 10 different hardwoods and one softwood was done (Santos et al. 2011, 2012 and 2013) to explain lignin and carbohydrate reactions during bulk delignification of kraft pulping. Milled wood lignin (MWL) was isolated from each species and analyzed using quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, elemental analysis, methoxyl analysis and nitrobenzene oxidation. The kraft pulping delignification rate of *E. urograndis*, *E. nitens*, *E. globulus*, sweet gum, maple, red oak, birch, red alder, cottonwood and acacia was obtained and correlated with their respective lignin chemical structures. The activation energy ( $E_a$ ) was calculated for hardwood and compared with softwood activation energy. A linear correlation between the kraft delignification rate and the amount of syringyl was found. Activation energy values obtained for kraft pulping of hardwoods were very similar and almost identical to the value obtained for softwood.

These same authors also investigated the kinetics of glucan, xylan and total carbohydrate dissolution during the bulk phase of the kraft pulping process. A wide range of carbohydrate dissolution rates was obtained and correlated to chemical features and delignification rates for nine different hardwood species. It was determined that carbohydrate dissolution was dependent upon the rate of delignification. Species with high carbohydrate dissolution also showed high lignin removal rates.

In order to better explain the effect of hardwood lignin structure during the kraft pulping process, it was proposed to carry out a similar study to investigate the effect of lignin structure in hardwoods on the initial phase of delignification and compare the results to bulk and residual phases. Both reaction rates and activation energy for the initial and residual phase were measured for the different hardwood species and loblolly pine. The reaction rates were measured for lignin. An understanding of the initial phase is critical for semi-chemical pulping processes and also for the overall pulping reactions. This study can provide a better understand of low kappa pulping

process and also bioconversion industry, identifying opportunities for optimum raw materials selection based on delignification behavior.

## **2 - Experimental**

### **2.1 - Raw material**

To perform this study it were used five different hardwoods and one softwood specie that were received from different pulp and paper mills. *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus benthamii*, acacia (*Acacia mangium*), maple (*Acer rubrum*) and loblolly pine (*Pinus taeda*) chips were hand sorted to remove knots and bark. The acceptable chips were ground to pass a 40-mesh sieve and retained on a 60-mesh sieve. Before pulping and compositions analysis, the resulting sawdust was Soxhlet-extracted for 24h with benzene-ethanol 2:1 (v/v) in accordance with TAPPI T 264 om-88 "Preparation of wood for chemical analysis". The wood meal samples were placed in plastic bottles and the moisture determined.

### **2.2 - Sawdust Pulping**

Pulping kinetics experiments were performed at 150°C, 160°C and 170°C and different cooking time until residual delignification phase was reached. Pulping times were 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 and 140 min, depending on wood species and temperature tested. The first 10 min for each pulping condition was used to heat the white liquor (TTT-time to temperature). In order to have a short heating time for white liquor, this experiment was carried out with a programmable 1200 W microwave digestion system (Milestone Microwave Digestion System Ethos EX). The Ethos system is unique because it makes use of microwave energy to heat the system which shortens TTT.

Extractive free wood meal (3g) was placed into 100 mL Teflon (TFM) vessel. According to the manufacturer's specification this vessel could endure temperature of up to 300°C and pressure of approx. 100 bar. Each vessel was mixed with 30 mL of 25% sulfidity white liquor. Excess white liquor (liquor: wood ratio of 10:1) was used to maintain nearly constant reagent concentrations during the kinetic experiments. Therefore, the active alkaline charge was 40% on oven dry wood. For each pulping condition, four vessels were capped, and placed symmetrically in the microwave system. Internal temperature and pressure conditions were monitored within one

reference vessel equipped with T&P sensor. The temperature was directly measured in the sample solution, and was always the controlling parameter of the digestion program.

After the desired reaction time, the whole apparatus was cooled by running cold water through it for at least 10 min. The samples were removed from the vessels and washed with deionized water until a neutral pH was reached. Cooking yield and lignin content (Dence and Lin 1992) were then determined for kinetics calculations. The kraft pulping delignification rate and the activation energy were calculated for the initial, bulk and residual phase for all the different species.

The Klason lignin was determined by acid hydrolysis (TAPPI T 222 om-02). A sample weight of 0.1 g was hydrolyzed with 1.5 mL of 72% sulfuric acid room temperature with occasional stirring for 2h. The mixture was then diluted to 3% sulfuric acid using deionized water, transferred to a vial, sealed, and heated to 120°C for 1.5h. The resulting suspension was filtered, the acid-insoluble residue (Klason lignin) was determined gravimetrically and the acid-soluble lignin was determined spectrophotometrically (TAPPI UM 250).

### **3 - Results and discussion**

#### **3.1 - Samples Characterization**

Table I brings the chemical characterization of hardwoods and softwood species used. As expected, pine has the highest lignin content, 33.8%. Among the hardwoods, the lignin ranged from 22.3% to 32.3%. Total carbohydrate content varied from 59.1% to 63.2% with glucan and xylan as major components. Pine contain less xylan than the hardwoods, although contains more mannans and galactans. Glucans composed 40% to 46% of the total wood composition, while xylan varied from 7% to 16%. As expected, *E globulus* is among the species the highest S/G ratio (Magaton 2006). It ranged from 0.97 to 2.73 for hardwoods.

**Table I. Lignin Content and Sugar Composition**

Species	Lignin, %					Sugar, %					S/G ratio
	Klason	ASL	Total	Ara	Rha	Gal	Glc	Xyl	Man	Total	
<i>E. nitens</i>	17.7	4.6	22.3	0.3	0.4	0.6	41.8	15.9	1.2	60.2	2.59
Acacia	29.9	1.4	31.3	0.5	0.3	0.9	44.3	11.7	1.4	59.1	0.97
Maple	24.0	2.7	26.7	1.0	0.7	0.9	44.7	12.9	1.1	61.3	2.01
<i>L. Pine</i>	33.0	0.8	33.8	2.0	0.1	3.7	40.1	7.3	10.0	63.2	0
<i>E. globulus</i>	18.5	4.3	22.8	0.0	0.0	1.2	46.1	14.0	0.8	62.1	2.73
<i>E. benthamii</i>	28.7	3.6	32.3	0.5	0.6	1.7	44.5	14.4	0.5	62.2	1.85

### 3.2 - Sawdust Delignification

Pulping results for each species, with lignin content and yield for different temperatures are shown at Tables II, III, IV, V, VI and VII. There was a very good correlation between cooking time and percentage of lignin removal during the kinetics for all samples tested. Table II gives wood meal pulping results for *E. nitens*. The final yield established around 45% and 48%, getting this level faster for 170°C. To the yield drops below 50%, was used at least 60 minutes of cooking at 150°C, 40 minutes at 160°C and 20 minutes at 170°C. Total lignin dropped around 1.5% for all temperatures, and for this was used at least 30 minutes of cooking at 170°C, 30 minutes less than the time used for 160°C and 50 minutes less than 150°C. Cooking time was extended to 120 minutes for 150°C while was needed to the same delignification degree only a half of this time for 170°C.

**Table II. Pulping Data for *Eucalyptus nitens***

Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	15.5	3.1	18.6	72.1	13.5	3.0	16.5	69.5	10.4	2.7	13.1	65.2
15	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4	0.9	4.3	52.0
20	8.5	2.8	11.2	63.2	4.1	1.4	5.4	55.2	1.5	0.6	2.1	48.7
30	5.3	1.9	7.2	58.2	2.7	0.8	3.5	51.4	1.0	0.5	1.6	46.8
40	3.4	1.4	4.8	54.3	2.4	0.5	2.9	47.1	1.1	0.5	1.6	44.9
60	2.8	0.8	3.6	49.6	1.1	0.5	1.6	47.3	1.0	0.3	1.3	45.9
80	1.2	0.6	1.8	48.3	0.9	0.5	1.3	46.4				
100	1.2	0.5	1.7	48.0	0.8	0.5	1.3	48.5				
120	1.1	0.4	1.5	47.9								

\*Lignin Content Based on Wood

Pulping results for *E. globulus* are shown at Table III. As samples within the same genus, *E. globulus* and *E. nitens* showed similar results. Globulus final yield was slightly higher and established around 49% and 53%. To the yield drops below 50%, was used at least 100 minutes of cooking at 160°C and 60 minutes at 170°C.

Total lignin was slightly lower than *E. nitens* and dropped around 1.0% for all temperatures. Cooking time to get this delignification level was the same used for nitens. Cooking time was extended to 120 minutes for 150°C, 120 minutes for 160°C and 80 minutes for 170°C.

**Table III.** Pulping Data for *Eucalyptus globulus*

Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	13.8	4.1	18.0	78.6	14.0	3.7	17.7	73.2	10.0	2.3	12.3	65.4
15	-	-	-	-	-	-	-	-	2.7	0.9	3.5	52.1
20	8.3	2.8	11.1	66.5	3.7	1.5	5.1	58.7	2.3	0.7	3.0	51.9
30	6.8	1.8	8.6	60.3	2.4	0.8	3.2	53.8	0.6	0.5	1.1	50.4
40	5.0	1.5	6.5	58.0	1.2	0.6	1.8	51.6	0.5	0.5	1.0	51.1
60	2.4	0.8	3.3	53.7	0.6	0.5	1.1	51.5	0.5	0.4	0.9	48.7
80	0.6	0.6	1.2	52.9	0.5	0.5	1.0	50.1	0.5	0.3	0.8	48.3
100	0.6	0.5	1.0	52.9	0.4	0.5	0.9	49.3				
120	0.7	0.4	1.1	51.3	0.5	0.3	0.9	47.0				

\*Lignin Content Based on Wood

Other eucalyptus tested was *E. benthamii* and pulping results are shown at Table IV. Total lignin was similar with *E. globulus* and dropped around 1.0% for all temperatures, and for this was used at least 40 minutes of cooking at 170°C, 20 minutes less than the time used for 160°C and 60 minutes less than 150°C. Final yield results are the lowest among samples tested, and it ranged from 39% to 42%. Yield drops below 50% after 30 minutes of cooking at 170°C and 160°C, and 80 minutes at 150°C. Cooking time was extended to 140 minutes for 150°C, 100 minutes for 160°C and 100 minutes for 170°C.

**Table IV.** Pulping Data for *Eucalyptus benthamii*

Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	15.2	2.4	17.6	71.0	16.3	2.5	18.8	69.2	9.8	1.7	11.5	56.4
15	12.7	2.0	14.7	63.8	-	-	-	-	8.7	1.5	10.2	54.7
20	11.6	1.9	13.5	61.8	8.3	1.5	9.8	53.5	6.0	0.6	6.7	50.4
30	11.3	1.8	13.2	62.4	4.4	1.0	5.4	47.8	0.9	0.4	1.4	41.3
40	10.1	1.7	11.8	59.3	0.9	0.6	1.5	41.7	0.5	0.4	0.9	40.1
60	5.7	1.1	6.7	51.3	0.5	0.5	1.0	40.7	0.5	0.4	0.9	39.5
80	1.4	0.7	2.1	43.6	0.6	0.3	0.9	38.7	0.5	0.4	0.9	38.6
100	0.8	0.4	1.2	42.3	0.5	0.4	0.8	40.2	0.5	0.3	0.8	39.5
120	1.1	0.4	1.5	41.8								
140	0.7	0.4	1.1	41.2								

\*Lignin Content Based on Wood

Pulping results for acacia are shown at Table V. This wood sample gave the highest final yield values among the samples tested, over 50% for all temperatures. Yield ranged from 52% (160°C and 170°C) to 60% (150°C). This yield difference could be explained because lignin content for 150°C is still dropping and did not establish even after 120 minutes of cooking. Lignin established around 2.4% for 170°C after 60 minutes of cooking, and for 160°C, was used 20 minutes more until lignin drops to 4.8%. These times to establish lignin losses were the longest among hardwood samples. Cooking time was extended to 100 minutes for 160°C and to 80 minutes for 170°C.

**Table V.** Pulping Data for Acacia

Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	20.2	1.1	21.3	77.3	16.9	0.9	17.8	70.8	17.9	1.0	18.9	72.3
15	-	-	-	-	-	-	-	-	11.0	0.8	11.8	60.0
20	17.0	0.9	17.8	70.2	14.2	0.8	15.0	68.5	8.8	0.7	9.6	60.9
30	16.4	1.0	17.4	71.6	12.9	0.9	13.8	67.5	5.8	0.6	6.4	58.4
40	13.4	1.0	14.4	68.7	11.4	0.7	12.1	63.0	5.5	0.5	6.0	53.1
60	10.6	1.0	11.5	64.2	5.3	0.5	5.8	54.2	2.1	0.4	2.5	52.2
80	8.6	0.8	9.3	60.0	4.2	0.6	4.8	53.8	2.0	0.3	2.3	51.3
100	6.8	0.7	7.5	59.4	4.4	0.5	4.9	53.4				
120	3.3	0.6	3.9	59.1								

\*Lignin Content Based on Wood

Table VI gives wood meal pulping results for maple. Among samples tested, the lignin content dropped and established faster. Last total time used was 100 minutes for 170°C, 80 minutes for 160°C and 60 minutes for 150°C. Residual lignin ranged from 1.6% to 2.5% and was used only 30 minutes at 170°C to remove lignin below 3%, 10 minutes less than 160°C. For 150°C was used 100 minutes for the same delignification level. Yield ranged from 48% to 50% as most of samples. After 15 minutes of cooking, yield for 170°C was below 50%, while the same level for 150°C used 100 minutes.



**Table VI.** Pulping Data for Maple

Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	15.8	1.9	17.7	73.3	12.0	1.5	13.5	66.2	9.9	1.5	11.3	64.0
15	-	-	-	-	-	-	-	-	7.3	1.1	8.5	46.3
20	8.4	1.2	9.7	63.3	4.5	0.8	5.3	55.2	2.6	0.7	3.3	49.9
30	8.1	1.2	9.3	62.6	2.8	0.7	3.5	54.1	1.8	0.6	2.4	48.3
40	5.2	1.0	6.2	58.5	2.3	0.4	2.7	52.8	1.8	0.4	2.3	48.0
60	3.0	0.5	3.5	50.8	2.1	0.4	2.5	51.4	1.2	0.4	1.6	49.3
80	2.9	0.7	3.6	53.7	1.3	0.5	1.8	50.5				
100	2.0	0.5	2.5	49.9								

\*Lignin Content Based on Wood

In order to compare with hardwood results, loblolly pine pulping results are shown at Table VII. As expected, pine yield results are lower than most of hardwood yield, and it ranged from 41% to 45%. Also comparing with hardwood, were used longer cooking times. Lignin established at 8% after 120 minutes for 150°C. At 160°C and 170°C lignin dropped to 2.9% and 2.0% respectively, but did not establish, even after 120 and 100 minutes.

**Table VII.** Pulping Data for Loblolly Pine

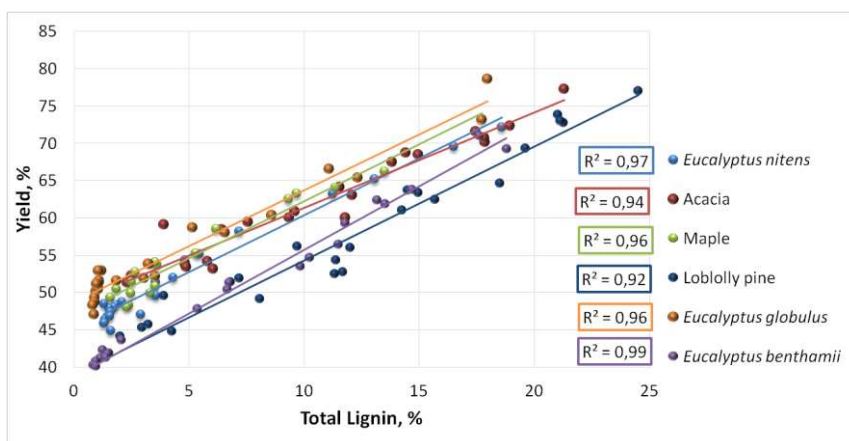
Time	150°C				160°C				170°C			
	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %	Lignin, %*			Yield, %
	Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total		Klason	ASL	Total	
10	24.2	0.3	24.5	77.1	20.7	0.3	21.0	73.9	20.8	0.4	21.1	73.0
20	21.0	0.2	21.3	72.7	14.7	0.2	14.9	63.3	13.9	0.3	14.2	61.1
30	19.3	0.3	19.6	69.3	14.1	0.4	14.5	63.7	11.4	0.2	11.7	52.7
40	18.1	0.4	18.5	64.6	11.8	0.2	12.0	56.0	10.9	0.4	11.3	52.5
60	15.3	0.4	15.7	62.4	9.3	0.4	9.7	56.2	4.0	0.2	4.3	44.8
80	11.0	0.4	11.4	54.3	6.6	0.2	6.8	51.4	3.0	0.2	3.2	45.7
100	7.7	0.3	8.1	49.2	3.5	0.3	3.9	49.6	1.8	0.2	2.0	44.1
120	6.8	0.4	7.2	51.9	2.8	0.2	2.9	45.3				
140	7.5	0.3	7.8	41.4								

\*Lignin Content Based on Wood

Unavoidable, the delignification process is accompanied with carbohydrate hydrolysis. Thus, reduction of carbohydrate loss during lignin removal is the focus of any satisfactory pulping technology. Pulping selectivity was plotted at Figure 1 using the pulping yield versus total lignin with a linear correlation. Pulping selectivity rate is given by the slope of the straight line. Perfect selectivity would occur with the minimum rate 1, so higher slope means lower selective process. As expected,

hardwood selectivity lines are shifted up compared with pine, because it has higher yield content. With similar yield, *E. benthamii* line was also shifted down.

Pulping selectivity rate for each temperature are shown at Table VIII. It is known that lignin and yield decrease as temperature increase, but the correlation among yield loss and lignin content doesn't change with different temperatures. All species tested showed the same selectivity rate. Was not found any correlation between temperature of cooking and pulping selectivity.



**Figure 1.** Sawdust Pulping Selectivity curves

**Table VIII.** Pulping Selectivity Rate for 3 Different Temperatures

	150 °C	160 °C	170 °C	Average
<i>Eucalyptus nitens</i>	1.46	1.49	1.64	1.53
Acacia	1.10	1.41	1.21	1.28
Maple	1.53	1.30	1.66	1.44
Loblolly pine	1.77	1.48	1.47	1.53
<i>Eucalyptus globulus</i>	1.52	1.42	1.38	1.50
<i>Eucalyptus benthamii</i>	1.71	1.61	1.62	1.70

As polymers such carbohydrates and extractives consume part of the alkaline solution, an excess in alkali charge was necessary in order to isolate those reactions that made it possible to conduct the experiment without their interference. The delignification rate constant value was calculated using the slope of a linear function plotted using the  $\ln$  of original lignin and residual lignin ( $\ln L/L_0$ ) ratio versus reaction time. This plot shows three different slopes, initial, bulk and residual phases of delignification. Each species studied presented a pseudo-first order reaction, in agreement with similar studies (Wilder and Daleski 1965; Kleinert 1966; Santos et al. 2011).

Sawdust delignification constant for initial, bulk and residual phase for different temperature are shown at Table IX. The residual phase of delignification was not reached for all samples, as for acacia at 150°C and pine at 160°C and 170°C.

**Table IX.** Sawdust Delignification Rate Constant (X100)

	Temperature	<i>E. globulus</i>	<i>E. nitens</i>	Acacia	Maple	Pine	<i>E. benthamii</i>
Initial Phase	150 °C	2.38	1.83	3.85	4.11	3.21	6.08
	160 °C	2.53	3.02	5.63	6.82	4.76	5.43
	170 °C	6.16	5.35	5.03	8.56	4.70	10.36
Bulk Phase	150 °C	3.71	3.14	1.38	3.05	1.17	3.71
	160 °C	5.28	4.29	2.02	5.28	1.60	6.31
	170 °C	11.25	10.1	3.66	8.23	2.44	9.44
Residual Phase	150 °C	0.22	0.45	-	0.88	0.08	0.22
	160 °C	0.37	0.49	0.05	0.91	-	0.34
	170 °C	0.53	0.67	0.38	1.46	-	0.53

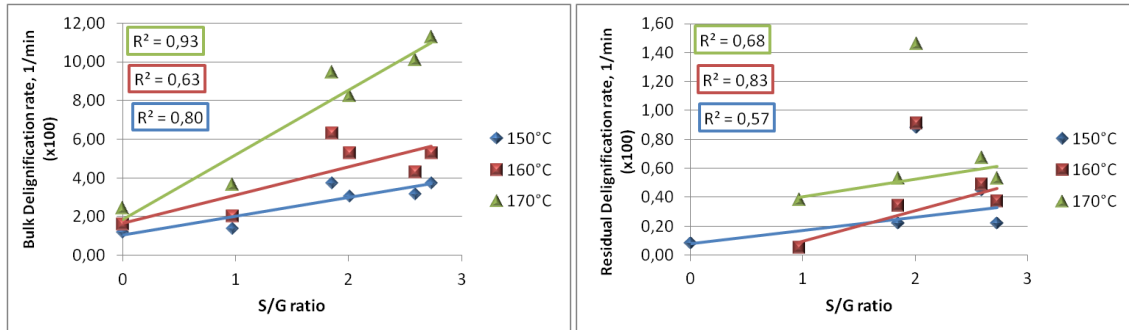
- : not detected

The initial period is characterized by rapid delignification and large alkali consumption. It occurs at impregnation phase, below 140°C. The transition from initial to bulk period in Kraft process takes place at a lignin content of about 22% on wood (Gustafson 1983). The initial phase of delignification was calculated using the first point of reaction, at 10 minutes (TTT). The second slope was used for bulk phase and last slope for residual phase of delignification. Most of the lignin is removed in bulk period and the transition from bulk to residual period may vary from 2.5% to 1.1% on wood (Rekunen et al., 1980 and Kleinert, 1966). The residual period is characterized by very slow delignification, significant carbohydrate degradation and significant alkali consumption.

A wide range of reaction rate constants were obtained. A high rate constant represents a higher delignification rate and therefore a more reactive lignin. The majority of the Kraft delignification reaction occurs during the bulk phase of cooking and higher temperature represents higher rates. In general the initial rates were higher than bulk rates. It does not apply for *E. globulus* and *E. nitens*. Values for residual rates were very low. In general, eucalyptus species presented the highest bulk delignification rates and the lowest value was obtained for acacia.

The delignification rates changes significantly with the specie and conditions used in the initial period (Wilder and Daleski 1965; Lemon and Teder 1973). Differences in the kinetics may be accounted with the wood chemistry for each species. In order to explain the differences of species delignification rates, it was correlated with wood S/G ratio. At bulk and residual phases were found a very good correlation with S/G ratio, as shown at Figure 2. Initial delignification phase did not present any correlation with S/G ratio. As syringyl lignin increases, condensed lignin structure decreases and  $\beta$ -O-4 linkages increase. These findings are very important and confirm the benefits of S/G ratio for kraft process (Santos et al. 2011). Rate of delignification increases with higher S/G ratio and with higher temperatures.

As showed at Figure 2, only acacia had an unexpected behavior during residual delignification. Acacia residual rates were the highest while S/G ratio did not follow it. Further work for this species will be done as future work.



**Figure 2.** Bulk and Residual Delignification Rate vs S/G Ratio

Activation energy ( $E_a$ ) defines the energy that must be overcome in order for a chemical reaction to occur. It was calculated based on rearranged Arrhenius equation. This equation gives the quantitative basis of the relationship between the activation energy and the rate at which a reaction proceeds. From the Arrhenius equation, the activation energy can be expressed as:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

where  $A$  is the frequency factor for the reaction,  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the temperature (in kelvin), and  $k$  is the reaction rate coefficient.

Was used the Arrhenius plot, taking the natural logarithm of Arrhenius' equation:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (2)$$

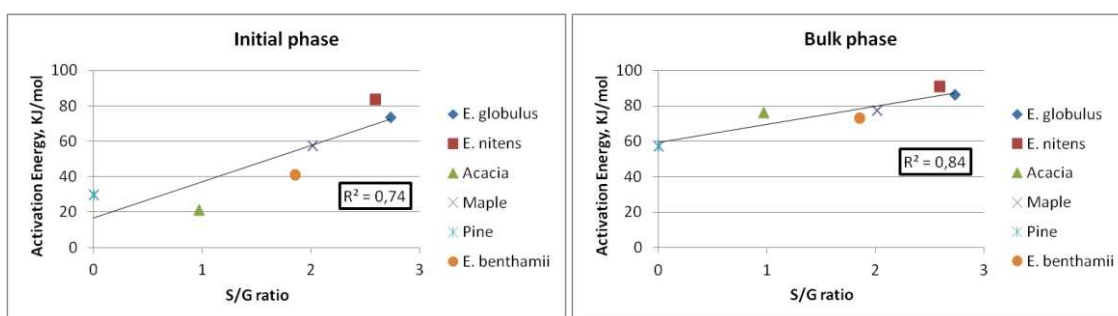
Equation (2) has the same form as an equation for a straight line,  $Y = ax+b$ . So, when a reaction has a rate constant that obeys Arrhenius' equation, a plot of  $\ln(k)$  versus  $T^{-1}$  gives a straight line, whose gradient and intercept can be used to determine  $E_a$ . This procedure has become common to define the activation energy for a reaction. That is the activation energy is defined to be  $(-R)$  times the slope of a plot of  $\ln(k)$  vs.  $(1/T)$

Santos et al. (2011) has done a kinetics experiment for some hardwood species and activation energy for bulk phase of the kraft pulping process presented almost the same value for hardwood and softwood. Activation energy for the three phases of delignification were calculated and is shown at Table X.

**Table X.** Activation Energy Values for Delignification Phases, KJ/mol

	<i>E. globulus</i>	<i>E. nitens</i>	Acacia	Maple	Pine	<i>E. benthamii</i>
Initial	74	84	21	57	30	41
Bulk	86	91	76	77	57	73
Residual	69	31	-	39	-	68

Different activation energy values were found and correlated with wood S/G ratio. A straight line with very good correlation was found for initial and bulk phases of delignification (Figures 3). Activation energy for residual phase could not be calculated for all species as was not reached all delignification rates. Any correlation was found for residual phase.

**Figure 3.** Initial and Bulk Activation Energy vs S/G Ratio

The H factor is determined using the procedure proposed by Vroom (1957), known as Vroom's H factor model which provides a method for expressing both cooking time and temperature as a single numerical variable. Further Vroom assumed activation energy for softwood of the order 134 kJ/mol to create the model by rearranging Arrhenius equation.

$$\text{Vroom's H Factor (1957): } H = \int_0^t e^{-E_a / RT(t)} dt$$

The H factor is based on the assumption that delignification is a single reaction. While this model holds well, lignin is not actually a "pure" compound undergoing a single chemical reaction to achieve delignification. Rather lignin is a complex molecule which participates for many types of reactions occurring during the delignification process.

Mathematical model is important to analyze, and correlate the system behavior. Besides, it can help to control and optimize the process. No mathematical model for different hardwood species has been done. Different H factor models can be made using the correct values of  $E_a$  to help and optimize pulp and paper industries.

## 4 - Conclusions

1. This study compared 5 industrially important hardwood species in terms of delignification performance. A wide range of delignification rate constants were obtained for the various species. These variations indicate how easy or difficult the delignification process will be for each species. *Eucalyptus* species were established as the easiest to delignify.
2. Delignification rates constant increase with temperature at the three phases. *Eucalyptus* had the highest syringyl content when compared to the other species. A linear correlation was found when delignification rates were correlated with S/G ratio.
3. Were not found differences among pulping selectivity for the three temperatures tested neither among wood samples using the yield vs. lignin plot.
4. The activation energy for each species and each delignification phase were calculated. Different values were found among the species, but it were function of S/G ratio.

## Acknowledgments

The authors are grateful to Federal University of Viçosa and North Carolina State University. Financial support was provided by National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and MeadWestvaco Corporation (MWV).

## References

Dence, C.W. and Lin, S.V., *Methods of Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1992).

Gilarranz, M.A., Santos, A., García, J., Oilet, M. and Rodríguez, F., Kraft Pulping of *Eucalyptus globulus*: Kinetics of Residual Delignification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(8): 1955 (2002).

Gustafson, R.R., Sleicher, C.A., McKean, W.T. and Finlayson, B.A, Theoretical Model of the Kraft Pulping Process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* Vol. 22, No. 1 (1983).

Kleinert, T.N., Mechanisms of alkaline delignification I. The overall reactionpattern, *Tappi* 49(2), 53-57 (1966).

Lemon, S., Teder, A., *Svensk Papperstidn*, 76, 407 (1973).

Magaton, A.S., Oliveira, R., Lopes, O.R., Milagres, F.R., Veloso, D.P. and Colodette, J.L., Composição Química da Madeira de Espécies de Eucalipto, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira Química, SQB (2006).

Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal, C. and Silvestre, A.J.D., Behavior of *Eucalyptus globulus* Lignin During Kraft Pulping. I. Analysis by Degradation Methods, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22:2-3, 93-108 (2002).

Rekunen, S., Jutila, E., Lahteenmaki, E., Lonnberg, B., Virkola, N. E., Examination of Reaction Kinetics in Kraft Cooking. *Pap Puu*, 62(2) (1980).

Rutkowska E.W., Wollboldt, P., Zuckerstätter, G., Weber, H.K. and Sixta, H., Characterization of Structural Changes in Lignin During Continuous Batch Kraft Cooking of *Eucalyptus globulus*, *BioResource* 4(1), 172-193 (2009).

Santos, A., Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Moreno, D. and García-Ochoa, F., Kinetic Modeling of Kraft Delignification of *Eucalyptus globulus*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(10): 4114 (1997).

Santos, R.B., Capanema, E.A., Balakshin, M.Y., Chang, H.M. and Jameel, H., Effect of Hardwoods Characteristics on Kraft Pulping Process: Emphasis on Lignin Structure, *BioResources*, 6(4): 3623 (2011).

Santos, R.B., Capanema, E.A., Balakshin, M.Y., Chang, H.M. and Jameel, H., Lignin structural variation in hardwood species, *Proceedings of the 16<sup>th</sup> ISWFPC* (2011).

Santos, R.B., Jameel, H., Chang, H.M. and Hart, P.W., Impact of Lignin and Carbohydrate Chemical Structures on Kraft Pulping Process and Biofuel Production, *Tappi Journal*, Vol. 12, No. 7 (2013).

Santos, R.B., Jameel, H., Chang, H.M. and Hart, P.W., Kinetics of Hardwood Carbohydrate Degradation During Kraft Pulp Cooking, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 12192 (2012).

TAPPI T 222 om-02, Acid-insoluble lignin in wood and pulp, in: 2002-2003 TAPPI Test Methods (2002).

TAPPI UM 250, Acid-soluble lignin in wood and pulp, in: 1991 TAPPI Useful Methods, (1991).

Vroom, K.E., The H Factor: the means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58(3) 228-31 (1957)

Wilder, H.D. and Daleski, E.J., Delignification rate studies. Part II of a series on kraft pulping kinetics, *Tappi* 48 (5), 293-297 (1965).