

## Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft

## Effect of wood dissolved solids on kraft process performance

Dalton Longue Júnior<sup>1</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup>,  
Fernando José Borges Gomes<sup>3</sup> e Marcela Freitas Andrade<sup>3</sup>**Resumo**

Muitos estudos demonstram que o rendimento da polpação kraft pode ser melhorado pela readsorção de xilanas à polpa durante o cozimento. O licor negro kraft contém fração significativa das xilanas da madeira, sendo uma importante fonte dessas macromoléculas. Neste estudo foi avaliado o efeito de diferentes adições de licor negro (25, 50, 75 e 100% v/v) à polpação kraft convencional. Os cozimentos foram conduzidos até número kappa 17-18 e as polpas resultantes foram deslignificadas com oxigênio em condições fixas. O cozimento kraft com adição de 50% v/v de licor negro apresentou aumento de 1,5% no rendimento depurado, de 0,5% no teor de pentosanas e de 4,7 mmol/kg no teor de HexAs em relação ao cozimento-referência, com consequente aumento do teor de sólidos totais (3,4%) e de sólidos orgânicos do licor negro (1,7%). A polpa kraft resultante apresentou bom desempenho na pré-deslignificação com oxigênio, exceto pela alvura 1,2% ISO menor.

**Palavras-Chave:** Recirculação de licor negro, Cozimento kraft, Hemiceluloses, Xilanas, Rendimento

**Abstract**

Many studies have shown that kraft-pulping yield can be improved by xylan re-adsorption into the pulp during cooking. Kraft black liquor contains a significant fraction of wood xylans, being an important source of these macromolecules. This study evaluated the effect of different additions of black liquor (25, 50, 75 and 100% v/v) on conventional kraft pulping. Cooking was conducted up to kappa number 17-18 and the resulting pulps were de-lignified with oxygen under fixed conditions. Kraft cooking with the addition of 50% v/v of black liquor resulted in an increase of 1.5% in the yield; of 0.5% in pentosan content and of 4.7 mmol/kg in HexAs content, compared to that of the reference cooking, with an increase in the black liquor contents of total solids (3.4%) and organic solids (1.7%). The resulting kraft pulp had a good performance in the pre-delignification with oxygen, except for a 1.2% ISO lower whiteness.

**Keywords:** Black liquor reusing, Kraft cooking, Hemicelluloses, Xylans, Cooking yield

**INTRODUÇÃO**

O cozimento kraft tem como premissa a individualização das fibras da madeira pela remoção da lignina. Para que isso ocorra, uma parte dos carboidratos é dissolvida por reações químicas nas cadeias de celulose e hemiceluloses.

As hemiceluloses são os carboidratos mais penalizados no cozimento, devido à sua maior reatividade quando comparada à da celulose. Por isso, elas têm recebido muita atenção, pois sua maior preservação significaria ganhos apreciáveis de rendimento (GULLICHSEN e PAULA-PURO, 2000). O destino das hemiceluloses é o licor negro, portanto, a recuperação das hemiceluloses contidas nesse licor pode resultar em significativo aumento do rendimento da polpação.

A deslignificação durante a polpação kraft é acompanhada por degradação dos carboidratos constituintes da madeira. Segundo Agarwal e Gustafsson (1995), a perda de carboidratos no processo kraft ocorre, pelo menos, de três maneiras distintas: dissolução rápida de hemiceluloses de baixo peso molecular; reação de despolimerização terminal; e hidrólise alcalina de ligações glicosídicas.

A dissolução de hemiceluloses de baixo peso molecular provoca perda de rendimento. A extensão da dissolução depende da concentração do álcali (OLM e TISTAD, 1979; SJÖDAHL, 2006). Segundo Fantuzzi Neto (1997), a reação de despolimerização terminal ocorre principalmente na fase de aquecimento e pode causar considerável perda de rendimento da polpa. A degradação dos

<sup>1</sup>Mestre em Tecnologia de Papel e Celulose pelo Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa - Av. P.H. Rolf, s/n - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [daltonufv@yahoo.com.br](mailto:daltonufv@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Laboratório de Celulose e Papel - Av. P.H. Rolf, s/n - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [colodett@ufv.br](mailto:colodett@ufv.br)

<sup>3</sup>Engenheiro Florestal - Universidade Federal de Viçosa - Laboratório de Celulose e Papel - Av. P.H. Rolf, s/n - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [fjbgomes@yahoo.com.br](mailto:fjbgomes@yahoo.com.br); [andrade-marcela@hotmail.com](mailto:andrade-marcela@hotmail.com)

polissacarídeos inicia-se nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas (reação de descascamento). Segundo Bugajer *et al.* (1980) e Busnardo (1981), em geral o emprego de maior carga de álcali durante o cozimento da madeira resulta em diminuição do rendimento. Este fato é mais pronunciado com folhas, onde ocorre maior dissolução de xilanas.

As hemiceluloses das principais madeiras de eucalipto plantadas no Brasil são constituídas, principalmente, de xilanas. Uma forma de aumentar a reabsorção de xilanas é o aproveitamento de maiores quantidades de licor negro durante a polpação. O licor negro é uma rica fonte de xilanas para as fibras, desde que técnicas adequadas de cozimento sejam aplicadas para acelerar a sua reabsorção (MINJA *et al.*, 1996).

Os ácidos hexenurônicos (HexAs) são formados durante a deslignificação alcalina por meio da transformação do ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicopiranosil-urônico ligado às cadeias de xilanas em ácidos hexenurônicos (SJÖDAHL, 2006). Estudos têm mostrado que uma quantidade significativa desses ácidos pode ser formada durante a polpação kraft, sendo a quantidade produzida dependente das condições de cozimento, como temperatura, tempo, concentração de íon hidroxila e força iônica (VUORINEN *et al.*, 1996).

O licor negro é composto por residual de álcali proveniente do licor branco, principalmente sulfetos e bissulfetos, e muitos componentes dissolvidos da madeira, a maior parte na forma iônica. A composição do licor negro varia com as espécies de madeira e a taxa de deslignificação (SJÖDAHL, 2006).

Os compostos dissolvidos de madeira (CDM) são compostos por lignina, carboidratos degradados e extrativos, sendo a lignina degradada o principal componente. A maior parte da fração de lignina dissolvida é de alta massa molar, ou seja, possui muitos anéis aromáticos ligados uns aos outros. Entretanto, centenas de compostos aromáticos de baixa massa molar têm sido encontrados

no licor negro (SARKANEN e LUDVIG, 1971).

Uma das técnicas sugeridas para aumentar o rendimento da polpação kraft é a precipitação de hemiceluloses, pois a perda relativa de celulose representa uma pequena fração na perda de rendimento total. Durante a última parte do cozimento kraft, as hemiceluloses na forma de xilanas são adsorvidas (ou precipitadas) na superfície das fibras, devendo ser ressaltado que a fração de hemiceluloses na forma de glicomananas não se precipita.

O objetivo deste estudo foi melhorar o rendimento da polpação kraft de eucalipto, pela reabsorção de hemiceluloses, por meio da reutilização de quantidades elevadas de licor negro no processo kraft convencional, assim como avaliar o impacto desta prática na pré-deslignificação com oxigênio.

## MATERIAL E MÉTODOS

Cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* foram classificados manualmente e seguiram a realização das seguintes análises físico-químicas da madeira: densidade básica e densidade aparente dos cavacos, teores de extrativos em etanol/tolueno (1:2), teor de celulose, hemiceluloses, grupos acetilas, grupos de ácidos urônicos, pentosanas, lignina e relação siringila/guaiacila da lignina.

Os cozimentos foram realizados em duplicata, em digestor M&K de 8 litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de bomba de circulação de licor, trocador de calor, manômetro e controlador de temperatura. Foram realizados cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro. As cargas de álcali efetivo foram ajustadas para que fosse obtido número kappa 17-18. As condições gerais de cozimento empregadas estão na Tabela 1.

Antes dos cozimentos com adição de licor negro, foi realizado um cozimento-referência, nas mesmas condições, com carga de álcali suficiente para produzir polpa de número kappa 17-18. Em seguida, esse cozimento foi repetido várias vezes,

**Tabela 1.** Condições do cozimento kraft para número kappa 17-18.

**Table 1.** Kraft cooking conditions to kappa number 17-18.

Cozimento Kraft	% Licor Negro Adicionado (v/v)				
	0%	25%	50%	75%	100%
Cavacos (g)	500	500	500	500	500
Álcali efetivo (g/L como NaOH)	16	16,2	16,8	17,2	17,5
Sulfidez (%)	35	35	35	35	35
Relação licor/madeira (m <sup>3</sup> /t)	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1
Temperatura máxima (°C)	170	170	170	170	170
Tempo até temperatura máxima (min)	90	90	90	90	90
Tempo à temperatura máxima (min)	40	40	40	40	40

para se produzir o licor negro a ser utilizado nos demais cozimentos. O cozimento-referência foi designado de tratamento 0% licor negro. Foi determinado o álcali residual do licor negro produzido. Dessa forma, ao adicionar uma dada fração de licor negro ao cozimento, foi levada em consideração a carga de álcali contida no volume de licor negro adicionado. Assim foram obtidos os valores apresentados na Tabela 2. Nos cozimentos com licor negro, este foi adicionado imediatamente após a injeção do licor branco de cozimento e água.

As fórmulas utilizadas para se chegar aos valores da Tabela 2 são as seguintes: A) Calculado através de titulação; B) Determinado como porcentual da água adicionada ao cozimento, nesse caso, para uma relação 4:1 (m<sup>3</sup>/t), se fosse necessário 1200 mL de água, no tratamento 50% de LN, 600 mL seriam de licor negro; C)  $AE_{residual}(g) = A * B / 1000$ ; D) Massa de cavacos determinada anteriormente; E) Cálculo do cozimento em tentativas até kappa 17-18; F) Equivalente a "E", porém em (g):  $AE_{total}(g) = E * D / 100$ ; G)  $Massa_{AE}(g) = F - C$ ; (a ser aplicada como licor branco); H)  $AE_{(LicorBranco)}(\%) = G * 100 / D$ .

O pré-branqueamento das polpas foi realizado conforme as condições descritas na Tabela 3.

As polpas kraft não-branqueadas e pré-deslignificadas com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) foram então submetidas a análises de número kappa, viscosidade, alvura, teor de pentosanas e de ácidos hexenurônicos. Os licores negros foram analisados quanto aos teores de sólidos totais, sólidos orgânicos e

inorgânicos, álcali residual, pH e carbonato de sódio. As metodologias utilizadas estão na Tabela 4.

Para determinação dos açúcares foi utilizado um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) marca Shimadzu, modelo Class-VP V 5.02 e uma coluna Shim-Pack SCR-101P (fase estacionária: co-polímero de estirenodivinilbenzeno e chumbo como cátion trocador, fase móvel: água deionizada, fluxo: 0,55 mL/min, temperatura da coluna: 80 °C).

As análises estatísticas dos experimentos (cozimento e pré-branqueamento) foram feitas com o auxílio dos *softwares* Statistica 6.0 e Microsoft Office Excel 2003. Foram feitas análises de variância (ANOVA), usando um nível de significância de 5%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios da caracterização físico-química da madeira, provenientes de duas repetições, estão na Tabela 5.

A densidade básica da madeira empregada neste estudo é típica de madeiras de *Eucalyptus grandis* cultivadas no Brasil para fabricação de celulose kraft. O teor de hemiceluloses da madeira em estudo foi de 22,1%, estando de acordo com resultados relatados para outras madeiras de eucalipto (PASCOAL NETO *et al.*, 2004). O conteúdo de ácidos urônicos de 4,2% e os de grupos acetilas (2,7%) se encontram dentro da faixa relatada em outros estudos para eucaliptos (PASCOAL NETO *et al.*, 2004).

**Tabela 2.** Características e composição dos licores (negro + branco) empregados nos cozimentos.  
**Table 2.** Characteristics and composition of liquors (black and white) used in the cooking.

Cozimento Kraft Convencional	% Licor Negro Adicionado (v/v)			
	25%	50%	75%	100%
A AE residual no licor negro (g/L)	6,43	6,43	6,43	6,43
B Volume LN no cozimento (mL)	298,3	578	838,5	1133
C AE residual aplicado (g)	1,92	3,72	5,39	7,29
D Massa de cavacos	500	500	500	500
E AE total (%) – para kappa 17-18	16,2	16,8	17,2	17,5
F AE (g)	81	84	86	87,5
G F – C	79,08	80,28	80,61	81,21
H AE (licor branco) (%) – descontando o AE contido no licor negro	15,8	16,1	16,1	16,0

**Tabela 3.** Condições gerais utilizadas na pré-deslignificação com oxigênio.  
**Table 3.** General oxygen delignification conditions.

Parâmetros	Condições
Peso da amostra (g)	300
Consistência (%)	10,6
Pressão (kPa)	366
Temperatura (°C)	103
Tempo de retenção (min.)	44
Dosagem de O <sub>2</sub> (kg/tas)	18,0
Dosagem de NaOH (kg/tas)	22,1

**Tabela 4.** Procedimentos analíticos para caracterização físico-química da madeira, licores e polpa celulósica.  
**Table 4.** Analytical proceedings for physical and chemical characterization of wood, liquors and cellulosic pulp.

Parâmetros	Procedimentos
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade básica	Propriedade LCP
Extrativos em etanol/tolueno (1:2)	Tappi T204 cm-97
Lignina insolúvel em ácido	Tappi T222 om-98
Lignina solúvel em ácido	Tappi UM 250
Composição de açúcares	HPLC – Método, depois da hidrólise ácida de acordo com Tappi T 249
Pentosanas	Tappi T223 cm-84
Ácidos urônicos	Sundberg et al. (1996)
Grupos acetila	SOLAR et al. (1987).
Residual de álcali no licor negro	Tappi T625 cm-85
Conteúdo de sódio no licor negro	Tappi T25 cm-85
Conteúdo de sulfeto no licor negro	Tappi 625 cm-85
Rendimento da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Rejeitos da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Número kappa	Tappi T 236 cm-85
Viscosidade	Tappi T230 om-94
Conteúdo de ácidos hexenurônicos	Vuorinen et al. (1996).
Formação manual de folhas	Tappi T 218 sp-97
Alvura	Tappi T525 om-92

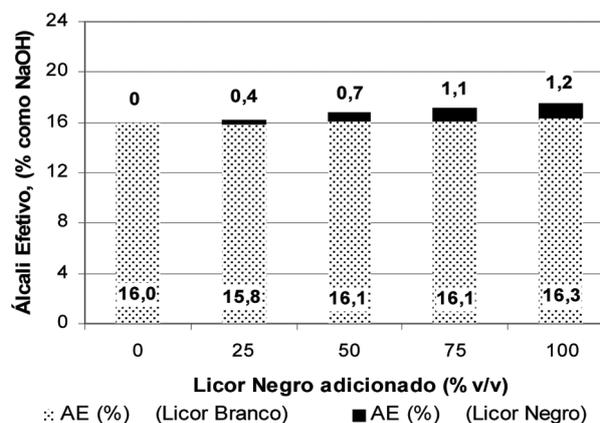
**Tabela 5.** Resultados das análises físico-químicas da madeira.

**Table 5.** Results of wood physical and chemical analysis.

Características	Média
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	416
Celulose (%)*	47,1
Xilanas	12,2
Galactanas	1,4
Mananas	0,75
Hemiceluloses (%)	
Glicanas	0,75
Arabinanas	0,08
Grupos Acetilas	2,73
Ácidos Urônicos	4,15
Total	22,1
Extrativos (% em etanol/tolueno 1:2)	2,00
Pentosanas (%)	13,60
Insolúvel	25,01
Lignina (%)	
Solúvel	3,89
Total	28,90

Na Figura 1 estão apresentadas as diferentes cargas de álcali efetivo (%) necessárias para cozimento kraft da madeira até número kappa 17-18, utilizando-se diferentes adições de licor negro. As barras claras designam o álcali efetivo oriundo do licor branco e as barras pretas o álcali efetivo proveniente do licor negro. O álcali total adicionado ao cozimento é a soma desses álcalis.

Como era esperado, com a adição de licor negro houve ligeiro aumento da necessidade de álcali para atingir um mesmo nível de deslignificação. Dessa forma, pode-se concluir que praticamente não houve diferença no consumo de álcali oriundo de licor branco (barras claras). O álcali contido no licor negro (residual de álcali) praticamente supriu a necessidade de aumento de álcali no licor branco, devido ao aumento do



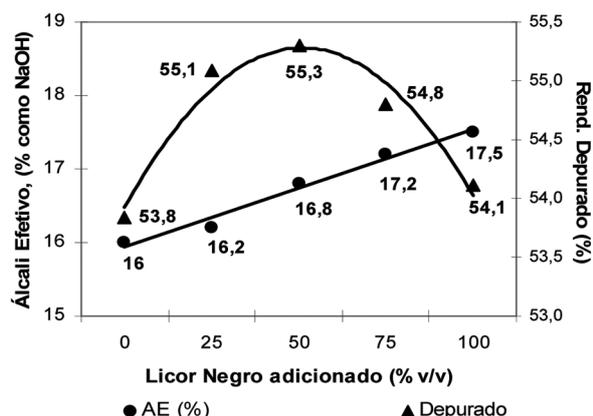
**Figura 1.** Efeito da adição de licor negro aplicada ao cozimento kraft na demanda de álcali efetivo para obtenção de número kappa 17-18.

**Figure 1.** Effect of black liquor addition used in the kraft cooking on the effective alkali to obtain kappa number 17-18.

conteúdo de sólidos no cozimento (adição de licor negro). SJÖDAHL *et al.* (2006) relataram que a presença de CDM aumenta a taxa de deslignificação, principalmente na fase principal, reduzindo assim a necessidade de álcali, porém esse fato ainda é pouco conhecido.

Foi verificado aumento significativo do rendimento depurado com a adição de licor negro aos cozimentos, alcançando ganhos de até 1,5% com a adição de 50% de licor negro e decrescendo com a adição de maiores concentrações (Figura 2). Esse decréscimo pode ser em parte explicado pelo sucessivo aumento da demanda de álcali efetivo até adição máxima de 100% de licor negro, que coincide com a carga máxima de álcali - 17,5% (Figura 1). Outra possível causa do decréscimo do rendimento em níveis muito elevados de adição de licor negro pode ser o

excesso de sólidos dissolvidos, o que aumentou muito a força iônica do sistema reacional, levando à maior degradação dos carboidratos.

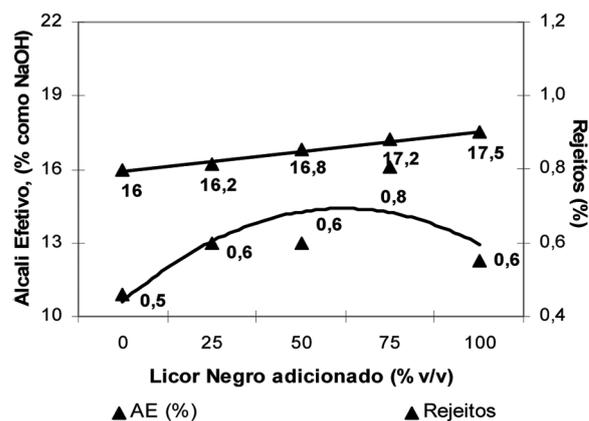


**Figura 2.** Efeito da adição de licor negro no rendimento depurado da polpa kraft em número kappa 17-18.

**Figure 2.** Effect of black liquor addition on the screen yield of kraft pulp in kappa number 17-18.

Os resultados do teste de Tukey para o parâmetro de rendimento depurado estão na Tabela 6, onde é observada que a condição de 50% de adição de licor negro resultou em rendimento depurado significativamente superior aos das demais condições. Portanto, esse nível de adição de licor negro foi considerado ótimo.

Os resultados mostrados na Figura 3 indicam que a adição de licor negro aos cozimentos causou aumento significativo do teor de rejeitos até adição de 75%. Para adição de 100% de licor o teor de rejeitos não diferiu estatisticamente da referência (Tabela 6). Deve ser ressaltado que os teores de rejeitos dos cozimentos para todos os níveis de adição de licor negro foram relativamente baixos, da ordem de 0,5 - 0,8%. Esse baixo teor de rejeitos também explica, em parte, o maior rendimento observado na Figura 2.



**Figura 3.** Efeito da adição de licor negro no teor de rejeitos da polpa kraft em kappa 17-18.

**Figure 3.** Effect of black liquor additions on the reject contents in kappa number 17-18.

Os teores de HeXas e de pentosanas das polpas kraft aumentaram significativamente com o aumento da adição de licor negro (Figura 4). O aumento do teor de pentosanas e HexAs foi significativo para níveis de adição de licor negro acima de 25% (Tabela 6).

O aumento no teor de pentosanas explica, em parte, o aumento de rendimento depurado (Figura 2) e deriva, provavelmente, da readsorção de xilanas do licor negro sobre a polpa. O aumento do teor de pentosanas da polpa não é suficiente para acompanhamento do aumento de rendimento, já que a análise de pentosanas não quantifica os ácidos urônicos presentes nas cadeias de xilanas. Para calcular precisamente o aumento de rendimento devido à readsorção de xilanas, é necessário somar o acréscimo porcentual de pentosanas e de ácidos urônicos (hexenurônicos e 4-O-metil-glicurônicos).

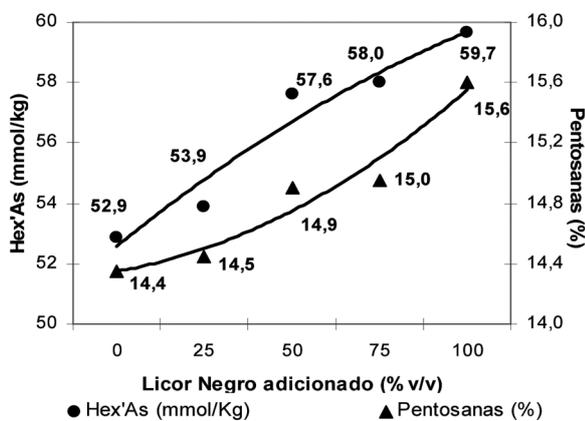
O aumento no teor de HeXas é explicado pelo aumento da drasticidade dos cozimentos à medida que foram aumentados os níveis de adição de licor negro e também devido à

**Tabela 6.** Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros de cozimento das polpas oriundas de cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro.

**Table 6.** Summary of Tukey test for cooking characteristics of pulp from kraft cooking with different amounts of black liquor additions.

Parâmetros	Adição de Licor Negro (% v/v)				
	0	25	50	75	100
Rendimento depurado (%)	53,8 a	55,1 bc	55,3 c	54,8 b	54,0 a
Teor de rejeitos (%)	0,46 a	0,60 b	0,60 b	0,80 c	0,56 ab
Teor de pentosanas	14,4 a	14,5 a	14,9 b	15,0 b	15,6 b
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	52,9 a	53,9 b	57,6 c	58,0 c	59,7 d
pH licor de cozimento	13,4 b	13,4 b	13,7 a	13,2 bc	12,9 c
Álcali efetivo residual (g/L)	6,4 a	6,7 ab	8,0 c	7,4 bc	6,5 a
Sólidos totais (%)	13,2 a	16,2 b	16,6 b	18,6 c	20,6 d
Sólidos orgânicos (%)	7,4 a	9,1 b	9,2 b	10,1 c	11,5 d
Sólidos inorgânicos (%)	5,8 a	7,0 b	7,5 c	8,5 d	9,0 e
NaOH licor residual (g/L)	14,6 a	16,5 ab	16,7 ab	18,3 b	19,6 b
Na <sub>2</sub> S licor residual (g/L)	3,6 a	4,0 a	5,9 ab	8,0 bc	9,9 c
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> licor residual (g/L)	14,6 a	20,3 b	21,5 b	24,0 c	24,5 c

maior presença de pentosanas no licor negro. O aumento da carga de álcali efetivo para atingir número kappa 17-18 contribuiu significativamente para o aumento do conteúdo desses ácidos, principalmente para adições maiores que 25% de licor negro. Chai *et al.* (2001), estudando os efeitos da formação e degradação dos HexAs durante a polpação alcalina de conífera (*Pinus taeda*), concluíram que a concentração de ácido hexenurônico é dependente linearmente (primeira ordem) da concentração de íons hidroxila (AE) e que a quantidade formada ou degradada não é afetada pela presença de sulfeto ou antraquinona.



**Figura 4.** Efeito da adição de licor negro no teor de ácidos hexenurônicos e pentosanas da polpa kraft em número kappa 17-18.

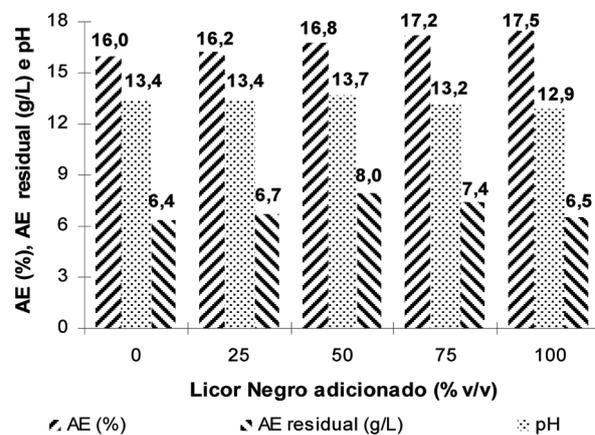
**Figure 4.** Effect of black liquor addition on the hexenuronic acids and pentosans effective of the kraft pulp in kappa number 17-18.

Mokfienski *et al.* (2003) analisaram a composição química de dez madeiras de *Eucalyptus* sp. e verificaram que, após polpação alcalina kraft, as polpas marrons apresentaram, em média, 43,2 mmol/kg de HexAs, com variação de 39,9 a 49,6 mmol/kg. Esta variação foi bastante significativa, considerando que as condições gerais de cozimento foram mantidas constantes, exceto pelo álcali ativo, que variou na faixa de 14,8-18,5%. As polpas de fibra curta produzidas por processos kraft modificados raramente apresentam valores menores que 30 mmol/kg de HexAs. Especificamente para polpa kraft de eucalipto, valores típicos são da ordem de 40-60 mmol/kg de polpa. Mesmo com maiores concentrações de licor negro o teor de HexAs ao final dos cozimentos ficou na faixa referenciada na literatura para eucaliptos brasileiros.

Para a polpação kraft, houve aumento estatisticamente significativo do pH e do álcali efetivo residual do licor negro para cozimentos com

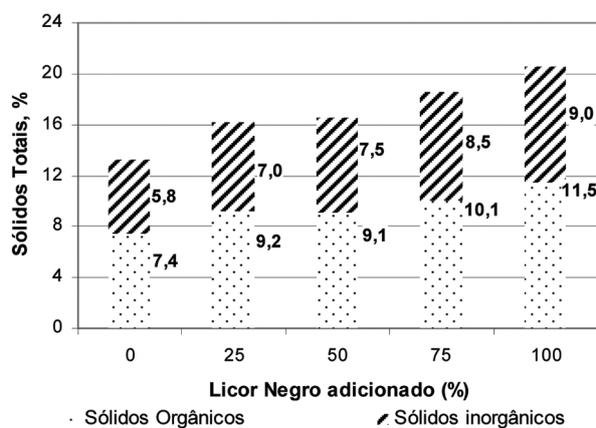
adição de até 50% de licor negro, decrescendo para os de maior adição de licor (Figura 5). MINJA *et al.*,1996 (1996) relataram que a adição de licor negro ao cozimento kraft aumenta o álcali efetivo residual que contribui para aumento do pH. Entretanto, apesar das diferenças encontradas entre os tratamentos, todos os valores de pH ficaram acima de 12,5, que são favoráveis à não-precipitação de lignina ao final dos cozimentos.

A adição de licor negro aos cozimentos aumentou significativamente os teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos do licor residual. Esses resultados são facilmente explicados pelo fato do licor negro adicionado aos cozimentos já ter uma carga significativa de sólidos orgânicos e inorgânicos (Figura 6).



**Figura 5.** Efeito da adição de licor negro no pH e álcali efetivo do licor residual de polpação kraft em número kappa 17-18.

**Figure 5.** Effect of black liquor addition on pH and on residual effective alkali kraft cooking in kappa number 17-18.



**Figura 6.** Efeito da adição de licor negro no teor de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos do licor residual de polpação kraft em número kappa 17-18.

**Figure 6.** Effect of black liquor addition on the total solid contents, organics and inorganics ones of the residual liquor kraft cooking in kappa number 17-18.

A fração orgânica é formada principalmente de carboidratos e ligninas degradados e parcialmente degradados, que também consomem álcali durante o cozimento, enquanto os sólidos inorgânicos derivam do residual de álcali total titulável (NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). MINJA *et al.* (1996) reportaram que a adição de licor negro aumentou a quantidade de sólidos dissolvidos no sistema.

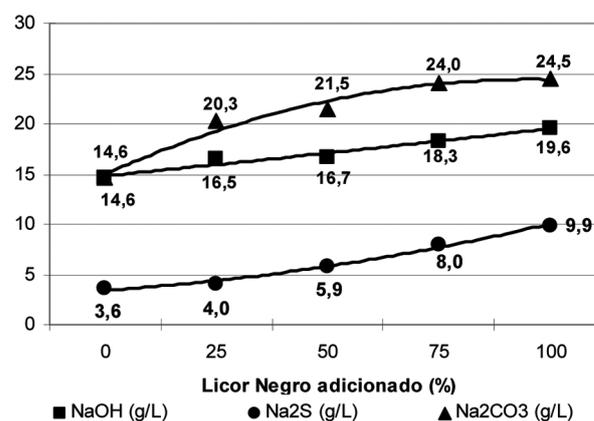
Os resultados da Figura 7 mostram aumento nos teores residuais de NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no licor negro residual para os cozimentos kraft realizados com diferentes níveis de adição de licor negro, sendo esses aumentos estatisticamente significativos para todos os níveis de adição de licor negro.

O carbonato contribui para o tamponamento do pH do licor negro residual e explica os valores mais baixos de pH dos licores residuais derivados dos cozimentos com alta adição de licor negro (ex. 75 e 100%).

Com relação ao desempenho da pré-O<sub>2</sub> para polpas derivadas de cozimentos kraft com adição de licor negro (Tabela 7), os resultados mostram que a eficiência da pré-O<sub>2</sub> foi igual estatisticamente até adição de 75% desse licor, quando houve melhora do grau de deslignificação (Figura 8).

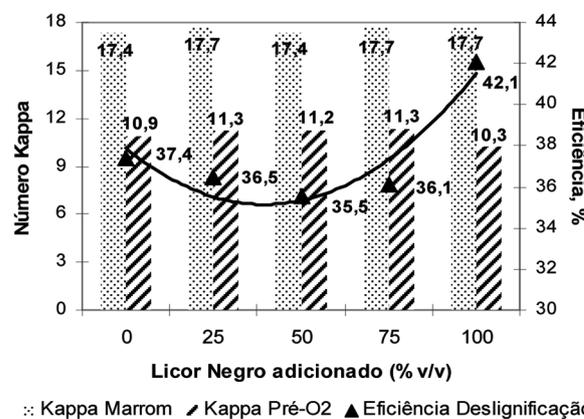
Deve ser ressaltado que em todos os casos os números kappa após a deslignificação com oxigênio ficaram abaixo de 12, valor tido como limite superior na maioria das fábricas que trabalham com polpa de kappa marrom 17-18. Dessa forma, a pré-O<sub>2</sub> conseguiu diminuir o número kappa das polpas a níveis aceitáveis, em todos os casos.

O número kappa das polpas marrons derivadas dos cozimentos kraft com diferentes níveis de adição de licor negro foram fixados em 17-18 e não variaram estatisticamente (Tabela 7).



**Figura 7.** Efeito da adição de licor negro nos teores de NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> do licor residual de polpação kraft em kappa 17-18.

**Figure 7.** Effect of black liquor addition on the NaOH, Na<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content of the residual kraft cooking liquor in kappa number 17-18.



**Figura 8.** Eficiência da pré-O<sub>2</sub> para polpas (número kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

**Figure 8.** Pre O<sub>2</sub> efficiency to pulps (kappa number 17-18) from kraft cooking in different black liquors additions.

Verifica-se na Figura 8 que os valores de número kappa após a pré-O<sub>2</sub> variaram de 10,9 a 11,3, para níveis de adição de licor negro de até 75%. Para o nível de adição de 100% de licor negro, o número kappa foi reduzido para 10,3, indicando maior eficiência da pré-O<sub>2</sub> para a polpa

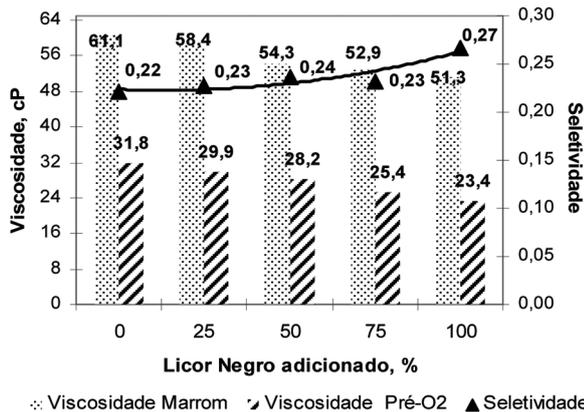
**Tabela 7.** Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros da pré-deslignificação com oxigênio das polpas oriundas de cozimentos kraft com diferentes concentrações de licor negro.

**Table 7.** Summary of Tukey tests for oxygen delignification parameters of pulps from kraft cooking in different black liquor concentrations.

Parâmetros	Adição de Licor Negro (% v/v)				
	0	25	50	75	100
Eficiência da pré-O <sub>2</sub> (%)	37,5 a	36,4 a	36,4 a	35,4 a	42,6 b
Número kappa (polpa marrom)	17,4 a	17,7 a	17,4 a	17,7 a	17,7 a
Número kappa (polpa pré-O <sub>2</sub> )	10,9 b	11,3 c	11,2 c	11,3 c	10,3 a
Seletividade	0,22 a	0,23 a	0,24 ab	0,23 a	0,27 b
Viscosidade (cP, polpa marrom)	61,1 a	58,4 b	54,3 c	52,9 cd	51,3 e
Viscosidade (cP, polpa pré-O <sub>2</sub> )	31,8 a	21,9 b	28,2 c	25,4 d	23,4 e
Ganho de alvura (%)	14,7 b	13,2 a	13,5 a	15,6 c	15,7 c
Alvura, %ISO (polpa marrom)	40,8 a	39,5 b	38,9 c	37,5 c	34,0 d
Alvura, %ISO (polpa pré-O <sub>2</sub> )	55,4 a	52,7 b	52,4 b	53,1 b	49,7 c

produzida nesta condição. Esse resultado pode ser explicado pelo elevado conteúdo de lignina lixiviável em álcali presente na polpa produzida com excesso de licor negro, a qual é facilmente removida na pré-O<sub>2</sub>.

Como mostrado na Figura 9, a seletividade da pré-O<sub>2</sub> aumentou significativamente à medida que foi adicionado licor negro ao cozimento, devendo ser ressaltado que até a adição de 75% de licor negro não houve diferença estatística como mostrado no teste de Tukey (Tabela 7).



**Figura 9.** Seletividade da pré-O<sub>2</sub> para polpas (kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

**Figure 9.** Pre O<sub>2</sub> selectivity for pulps (kappa number 17-18) from kraft cooking with different black liquors additions.

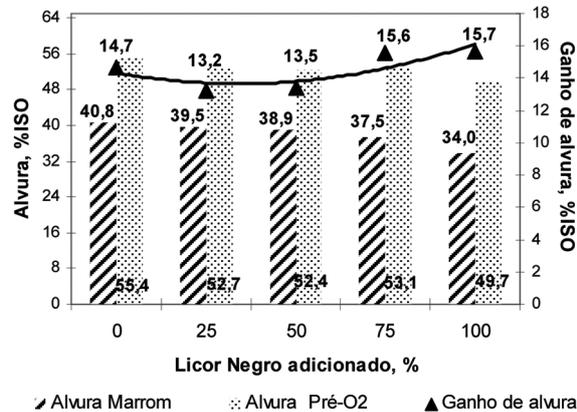
A seletividade da pré-O<sub>2</sub> é muito influenciada pelo valor de viscosidade da polpa marrom, sendo verificado que o processo menos seletivo aconteceu para polpas marrons de alta viscosidade. Essa tendência é muito visível na Figura 9.

Foram verificadas diferenças significativas para as viscosidades das polpas marrons e pré-O<sub>2</sub> (Tabela 7). A redução da viscosidade devido à adição de licor negro ao cozimento kraft pode ser compreendida pela maior carga de álcali utilizada nos cozimentos à medida que a adição desse licor foi aumentada. Também a readsorção de xilanas contidas nesse licor negro, ou seja, maior presença de carboidratos de menor grau de polimerização contribuiu para reduzir a viscosidade das polpas.

O ganho de alvura na pré-O<sub>2</sub> diminuiu significativamente com a adição de até 50% de licor negro (Figura 10). Tanto os valores de ganho de alvura quanto os de alvura das polpas antes e após pré-O<sub>2</sub> apresentaram diferenças significativas pelos testes estatísticos (Tabela 7).

À medida que se adicionou licor negro aos cozimentos verificou-se redução da alvura da polpa marrom e da polpa pré-O<sub>2</sub> (Figura 10).

Esse fato pode ser explicado pela readsorção sobre a polpa de xilanas contendo fragmentos de lignina. As xilanas dissolvidas no licor negro podem estar associadas à lignina através dos complexos lignina-carboidratos. Uma observação importante é que a menor alvura conseguida após a pré-O<sub>2</sub>, que foi de 49,7% ISO para adição de 100% de LN, é ainda suficiente para a maioria das aplicações industriais.



**Figura 10.** Ganho de alvura da pré-O<sub>2</sub> para polpas (kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

**Figure 10.** Pre O<sub>2</sub> bleaching improvement for pulps (kappa number 17-18) from kraft cooking with different black liquor additions.

## CONCLUSÕES

O cozimento kraft convencional apresentou rendimento 1,5% superior ao da referência, quando efetuado com 50% de licor negro.

A adição de 50% de licor negro ao cozimento kraft aumentou em 0,5% e 4,7 mmol/kg os teores de pentosanas e de HexAs da polpa, respectivamente.

A adição de licor negro ao cozimento kraft aumentou o teor de sólidos totais e orgânicos do licor negro residual.

A eficiência e o ganho de alvura da pré-deslignificação com oxigênio foram ligeiramente prejudicados pela adição de licor negro ao cozimento kraft.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, N.; GUSTAFVSSON, R. Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. *Tappi Journal*, Atlanta, v.78, n.1, p.97-100, 1995.
- BUGAJER, S.; LIMA, A.F.; PINHO, M.R.R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. *O Papel*, São Paulo, v.41, n.2, p.41-47, 1980.

- BUSNARDO, C.A. Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose. 1981. 194p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.
- CHAI, X.S.; LUO, Q.; YOON, S.H.; ZHU, J.Y. The fate of hexenuronic acid groups during alkaline pulping of Loblolly Pine. **Journal of Pulp and Paper Science**, Atlanta, v.27, n.12, p.407-411, 2001.
- FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de *E. grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada. 1997. 54p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.
- GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Forest products chemistry. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology**. Helsinki: University of Technology, 2000. v.3.
- MINJA, R.J.A.; CHRISTENSEN, P.K.; MOE, S.T. Extended delignification of Kraft pulping by anthraquinone, methanol and black liquor. Disponível em: <[http://www.tappi.org/s\\_tappi/doc\\_branded.asp?CID=5437eDID=521615eBTCID=28](http://www.tappi.org/s_tappi/doc_branded.asp?CID=5437eDID=521615eBTCID=28)>. Acesso em: 20 dez. 2006.
- MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Viçosa, 2003. **Anais...** Viçosa: UFV, 2003. p.15-38.
- OLM, L.; TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of pulping. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v.87, n.5, p.458-464, 1979.
- PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A.J.D.; EVTUGUIN, D.V.; FREIRE, C.S.R.; PINTO, P.C.R.; SANTIAGO, A.S.; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. Bulk and surface chemical composition of ECF bleached hardwood kraft pulp fibres: a comparative study. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v.19, n.4, p.513-520, 2004.
- SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971.
- SCAN – SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing committee**. Stockholm, 1989. (SCAN cm38:96)
- SJÖDAHL, R.G.; AXELSSON, P.; LINDSTRÖM, M.E. Addition of dissolved wood components to improve the delignification rate and pulp yield in hardwood kraft pulping. **APPITA Journal**, Melbourne, v.59, n.4, p.317-320, 2006.
- SJÖDAHL, R. **Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping**. 2006. 64p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Celulose) – Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.
- SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, n.4, p.139-141, 1987.
- SUNDBERG, A.; SUNDBERG, K.; LILLANDT, C.; HOLMBOM, B. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, n.11, p.216-220, 1996.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 1993.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 1996.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 2000.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in TCF and ECF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington, 1996. p.43-51.

Recebido em 24/04/2009

Aceito para publicação em 09/09/2009

