

DALTON LONGUE JÚNIOR

**MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA APROVEITAMENTOS DAS
HEMICELULOSES DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

DALTON LONGUE JÚNIOR

**MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA APROVEITAMENTOS DAS
HEMICELULOSES DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT**

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

APROVADA: 17 de agosto de 2007.

Prof. José Lívio Gomide
(Co-orientador)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Co-orientador)

Prof^a Ann Honor Mounter

Kátia Maria Moraes Eiras

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus.

Aos meus pais.

Aos meus irmãos.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro, que muito ajudou na realização deste trabalho.

Aos amigos professores, estudantes e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, que muito contribuíram para o meu aperfeiçoamento técnico e para a condução dos trabalhos.

Aos amigos de Viçosa, especialmente aos da república Raça Danada (Henrique, Kelly, Felipe, Rodrigo, Heloisa, Tiago, Norberto, Marco Antonio e Rafael), pelo convívio diário e pela amizade ao longo dos anos.

À minha família, pelo carinho e afeto com que sempre me trataram.

Aos meus pais, Dalton e Maria, e aos meus irmãos, Mirella e Geovani, por sempre estarem ao meu lado.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira e Ann Honor Mountheer e à engenheira Kátia Maria Moraes Eiras.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela amizade e confiança depositada, meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do curso, Hygor, Cristiane e Marcos Antônio e aos amigos, Ricardo, Onel, Andréia, Adriana, Flaviana, Paulo Henrique e Fernando, pela ajuda e pelo apoio nos momentos difíceis.

BIOGRAFIA

DALTON LONGUE JÚNIOR, filho de Dalton Longue e Maria do Carmo Abreu Longue, nasceu em 26 de junho de 1981, na cidade de Carmo, Estado do Rio de Janeiro.

Em 1996, concluiu o ensino fundamental na Escola Estadual Luiza de Araújo Braz, em Córrego da Prata, Distrito de Carmo.

Realizou o ensino médio no Centro Educacional Cêfel, em Nova Friburgo-RJ, onde concluiu o curso em 1999.

Em março de 2000, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em Engenharia Florestal em janeiro de 2005.

Em março de 2005, iniciou o Programa de Pós-Graduação em nível de Mestrado em Ciência Florestal – Tecnologia de Celulose e Papel - na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em 17 de agosto de 2007.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de lixiviação alcalina com NaOH e por auto-hidrólise	3
Resumo	3
Abstract	4
1. Introdução.....	6
2. Revisão de Literatura	7
3. Material e Métodos	16
3.1. Material	16
3.2. Métodos	16
3.2.1. Análises físico-químicas das madeiras	17
3.2.2. Lixiviação alcalina dos cavacos	17
3.2.3. Auto-hidrólise dos cavacos	18
3.2.4. Cozimento kraft de cavacos normais e lixiviados com NaOH.	18
3.2.5. Cozimento kraft dos cavacos normais e auto-hidrolisados ...	19
3.2.6. Branqueamento das polpas derivadas de cavacos normais e de auto-hidrólise.....	20
3.2.6.1. Duplo estágio de deslignificação com oxigênio – O/O	21
3.2.6.2. Deslignificação com dióxido de cloro – D ₀	21

	Página
3.2.6.3. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido – EPO	22
3.2.6.4. Branqueamento com dióxido de cloro – D ₁ e D ₂	22
3.2.7. Custo dos reagentes de branqueamento	23
3.2.8. Preparo dos efluentes para análises	23
3.2.9. Procedimentos analíticos	23
4. Resultados e Discussão	25
4.1. Caracterização físico-química da madeira	25
4.2. Lixiviação alcalina dos cavacos	26
4.2.1. Processo despressurizado	26
4.2.2. Processo pressurizado	28
4.3. Cozimento kraft dos cavacos lixiviados com álcali	31
4.4. Auto-hidrólise dos cavacos	33
4.5. Cozimento kraft dos cavacos auto-hidrolisados	36
4.6. Deslignificação com oxigênio das polpas oriundas de cavacos auto-hidrólise	38
4.7. Branqueamento das polpas oriundas de cavacos auto-hidrólise	39
5. Conclusões	42
6. Referências Bibliográficas	43
Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft	47
Resumo	47
Abstract	48
1. Introdução	49
2. Revisão de Literatura	50
2.1. Polpação kraft	50
2.2. Hemiceluloses da madeira e formação de ácidos hexenurônicos	52
2.3. Licor negro de cozimento	54
2.4. Aumento de rendimento devido à adsorção de xilanas	55
2.5. Branqueamento	57
2.6. Propriedades físico-mecânicas e ópticas	57
3. Material e Métodos	59
3.1. Material	59
3.2. Métodos	59
3.2.1. Análises físico-químicas da madeira	59
3.2.2. Cozimento kraft	59

	Página
3.2.3. Preparo e cálculo da adição de álcali com licor negro	61
3.2.4. Pré- designificação com oxigênio (Pré-O ₂)	62
3.2.5. Branqueamento	63
3.2.5.1. Deslignificação com dióxido de cloro a quente – D _{HT}	63
3.2.5.2. Extração oxidativa com peróxido – EP	63
3.2.5.3. Branqueamento com dióxido de cloro – D ₁	64
3.2.5.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio – P	64
3.2.6. Custo dos reagentes de branqueamento	65
3.2.7. Análises da polpa e dos licores.....	65
3.2.8. Testes físico-mecânicos e ópticos das polpas kraft.....	65
3.2.9. Procedimentos analíticos	66
3.2.10. Análises estatísticas	67
4. Resultados e Discussão	69
4.1. Caracterização físico-química da madeira.....	69
4.2. Efeito da adição de licor negro na polpação kraft.....	70
4.3. Desempenho da pré-O ₂ para polpas derivadas de cozimentos kraft com adição de licor negro.....	77
4.4. Desempenho do branqueamento para polpas derivadas da polpação kraft com adição de licor negro.....	81
4.5. Comportamento das propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas derivadas da polpação kraft com adição de licor negro	
5. Conclusões.....	96
6. Referências Bibliográficas	97
ANEXOS	102
ANEXO A	103
ANEXO B	108
ANEXO C	113

RESUMO

LONGUE JÚNIOR, Dalton, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2007. **Métodos alternativos para aproveitamentos das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose kraft.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-Orientadores: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

A busca pelo melhor aproveitamento da madeira na indústria de polpa tem despertado o interesse no uso mais racional de seus componentes, particularmente das hemiceluloses. Neste estudo foram investigados os impactos da lixiviação alcalina e da auto-hidrólise dos cavacos para remoção de hemiceluloses, bem como da reabsorção às fibras durante a polpação kraft de sólidos dissolvidos da madeira, presentes no licor negro, no desempenho de uma linha de fibras de eucalipto equipada com o processo de polpação kraft e branqueamento ECF (*elemental chlorine free*). A lixiviação alcalina dos cavacos mostrou-se não-eficiente na remoção de hemiceluloses (< 40%), independentemente das condições de tempo, temperatura e concentração de NaOH empregados. O rendimento do cozimento kraft dos cavacos lixiviados, contendo 39% menos de hemiceluloses, foi 7% menor que o dos cavacos normais em número kappa 16. Os tratamentos de auto-hidrólise dos cavacos permitiram remoção de até 60% de hemiceluloses, porém o rendimento do cozimento kraft subsequente foi muito baixo, sendo 6% menor que o de cavacos normais, para esse nível de remoção de hemiceluloses. A soma das

perdas de hemiceluloses na auto-hidrólise e polpação kraft totalizou 13,4%. A polpa kraft proveniente de cavacos auto-hidrolisados apresentou eficiência de 75% na deslignificação com oxigênio, contra 43,6% da polpa-referência, o que resultou em redução do custo de branqueamento ECF em US\$ 7,00 por tonelada de polpa branqueada. 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 conseqüente 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. O uso de licor negro no cozimento kraft (50% v/v) afetou negativamente a branqueabilidade da polpa, aumentando o consumo de cloro ativo em 3 kg/tsa para obtenção de alvura 92% ISO utilizando a seqüência D_{HT}(EP)DP. As propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de licor negro foram estatisticamente similares às da polpa-referência.

ABSTRACT

LONGUE JÚNIOR, Dalton, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August of 2007. **Alternative methods for using eucalyptus wood hemicelluloses in the kraft cellulose industry.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-Advisers: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The search for a better use of wood in the pulp industry has fuelled interest in a more rational use of its components, particularly hemicelluloses. This study investigates the impacts of alkaline leaching and self-hydrolysis of wood chips for hemicellulose removal, as well as re-adsorption into the fibers during kraft pulping of dissolved wood solids present in the black liquor on the performance of a line of eucalyptus fibers using the kraft pulping process and ECF (*elemental chlorine free*) bleaching. Alkaline leaching of the chips was inefficient in hemicellulose's removal (< 40%), regardless of the time, temperature and NaOH concentration conditions employed. Cooking yield of the leached chips containing 39% less hemicelluloses was 7% lower than that of the chips with normal kappa number 16. Self-hydrolysis of the chips allowed the removal of up to 60% of hemicelluloses; however, the subsequent kraft cooking yield was very low, 6% lower than that of the normal chips, at this level of hemicellulose removal. Hemicellulose's loss sum in self-hydrolysis and kraft pulping was 13.4%. Kraft pulp derived from self-hydrolyzed chips had an efficiency of 75% in delignification with oxygen, compared with 43.6% of the

reference-pulp, resulting in an ECF bleaching cost reduction in US\$ 7.00 per ton of bleached pulp. Kraft process with the addition of 50% v/v of black liquor had an increase of 1.5% in the purified yield, of 0.5% in pentosan content and of 4.7 mmol/kg in HexAs content, in relation to the reference-cooking, with subsequent increase in total solids (3.4%) and organic solids (1.7%), black liquor contents. The resulting kraft pulp presented a good performance in the pre delignification with oxygen, except for whiteness 1.2% ISO smaller. The use of black liquor in kraft cooking (50% v/v) negatively affected pulp bleachability, increasing the consumption of active chlorine in 3 kg/adt in order to obtain 92% ISO whiteness using the D_{HT}(EP)D sequence. The physical-mechanical and optical properties of the pulps originated from the kraft cooking with the addition of black liquor were statistically similar to those of the reference-pulp.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil começou a desenvolver a indústria de celulose e papel há mais de meio século, tornando-se um expoente mundial ao vencer o desafio de viabilizar o eucalipto como base de nossas florestas plantadas. Produzir mais e melhor dentro do conceito de sustentabilidade tem sido o compromisso das nossas indústrias.

Para manter essa hegemonia, investimentos têm sido feitos em pesquisa, de modo a obter produtos de excelente qualidade e de baixos custo e impacto ambiental.

O melhor aproveitamento dos constituintes da madeira tem sido foco de muitos estudos, e um dos constituintes mais visados atualmente são as hemiceluloses. Sendo carboidratos de baixo peso molecular (grau de polimerização ~ 200) e de baixa estabilidade química (alto teor de grupos funcionais) em relação à celulose (grau de polimerização ~ 10.000), as hemiceluloses são solubilizadas em grande extensão durante a polpação kraft. Esta redução no peso é muito significativa, já que elas representam de 20 a 35% do peso original de madeiras de folhosas.

O melhor aproveitamento econômico da madeira de eucalipto pode ser conseguido ao aplicar o conceito de biorrefinaria florestal à utilização da madeira com a remoção das hemiceluloses e a sua posterior utilização para fins mais nobres, ou adicionando-se parte do licor negro kraft (licor negro oriundo das peneiras de extração do digestor) de volta ao cozimento, com o

objetivo de readsorver às superfícies das fibras uma parte das hemiceluloses nele dissolvidas.

O termo biorrefinaria pode ser entendido como uma forma de produzir produtos a partir de um material bruto obtido na natureza ou a partir de resíduos industriais, sendo esse material uma fonte renovável de matéria-prima (VAN HEININGEN, 2006). Assim, a biorrefinaria seria um termo aplicado à indústria que transforma materiais brutos de fonte renovável (bagaço de cana, palha de cereais, madeira, licor negro kraft etc.) em produtos de maior valor agregado (combustíveis, produtos químicos etc.).

Nesse contexto, a remoção das hemiceluloses previamente ao cozimento kraft por métodos seletivos, com posterior uso em aplicações nobres, pode significar melhor aproveitamento da madeira, uma vez que com a tecnologia atual grande parte das hemiceluloses é simplesmente queimada em caldeira de recuperação, gerando pouca energia devido ao seu baixo poder calorífico. E, ainda, uma segunda alternativa é a adsorção das hemiceluloses ao final do cozimento, conseguida por meio da manipulação do pH final do cozimento. Desta forma o licor negro, rico em hemiceluloses, ao ser readicionado ao cozimento funcionaria como uma fonte desses carboidratos.

Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o impacto da remoção de hemiceluloses da madeira de eucalipto por tratamentos alcalinos (NaOH) e ácidos (auto-hidrólise) dos cavacos no comportamento do processo kraft subsequente e na branqueabilidade e qualidade da polpa; e 2) avaliar a influência da readsorção de hemiceluloses nas fibras, pela adição de licor negro, no comportamento do processo kraft e na qualidade e branqueabilidade da polpa.

Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de lixiviação alcalina com NaOH e por auto-hidrólise

Resumo: o objetivo desta primeira parte do estudo foi avaliar o impacto da remoção de hemiceluloses da madeira de eucalipto, por tratamentos de lixiviação alcalina (NaOH) e de auto-hidrólise (H₂O) dos cavacos, no comportamento do processo kraft subsequente e na branqueabilidade e qualidade da polpa. Na lixiviação alcalina, os cavacos foram inicialmente saturados com água e posteriormente tratados com solução de NaOH, numa relação licor:madeira de 6:1 m³/t. Foram avaliados os tempos de reação de 3, 8, 14 e 18 horas, as temperaturas de 70, 84 e 90°C e as concentrações de NaOH de 60, 80, 90, 120 e 156 g/L sob condições atmosféricas. Para os tratamentos pressurizados (300 kPa), foram investigados os tempos de reação de 30, 60 e 120 minutos, a temperatura de 100°C e as concentrações de 100, 150 e 200 g/L de NaOH. A condição ótima de lixiviação alcalina foi determinada, considerando-se os teores de hemiceluloses remanescentes nos cavacos e o rendimento gravimétrico. Cavacos normais (referência) e lixiviados com NaOH, em condições ótimas, foram cozidos pelo processo kraft até número kappa 16 – 18. Os resultados indicaram que a lixiviação alcalina dos cavacos é ineficiente na remoção das hemiceluloses da madeira. A máxima remoção do acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas foi de 42% em condições muito severas (100°C, 60 minutos, 200 g/L NaOH e 300 kPa de pressão). O rendimento do cozimento kraft dos cavacos lixiviados foi cerca de 7% inferior ao da referência. Os tratamentos de auto-hidrólise dos cavacos foram realizados em temperaturas de 152°C (30, 45 e 60 minutos); 160°C (15, 30 e 45 minutos); e 170°C (5, 10, 15, 20 e 30 minutos); relação água:madeira de 4:1 m³/t. Cavacos normais (referência) e auto-hidrolisados a 170°C por 5, 15 e 30 min foram cozidos pelo processo kraft até número kappa 16 – 18 e a polpa resultante foi branqueada pela seqüência O/OD(EPO)DD. Os resultados indicaram que a auto-hidrólise dos cavacos por 30 minutos a 170 °C, permite a remoção de até 60% de hemiceluloses. O rendimento dos cozimentos de cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos foi cerca de 6% menor e o teor de pentosanas 88% foi menor que o dos cavacos normais. A eficiência da designificação com oxigênio da polpa derivada de cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos foi de 75%, contra 43,6% da polpa-referência, e o custo de branqueamento pela seqüência O/OD(EPO)DD foi US\$ 7/tas de polpa, mais baixo que o da polpa-referência. O efluente do branqueamento da polpa oriunda de cavacos auto-hidrolisados apresentou menores valores de DQO (39,6%), cor (21,3%) e AOX (51,6%), em relação ao da polpa-referência.

Palavras-chave: lixiviação alcalina, autohidrólise, cozimento kraft, remoção de hemiceluloses, xilanas, rendimento.

Cellulose removal by alkaline leaching with NaOH and self- hydrolysis

Abstract: The objective of the first part of this study was to assess the impact of removing hemicelluloses from eucalyptus wood by the treatments alkaline leaching (NaOH) and self-hydrolysis (H₂O) of the chips on the subsequent kraft process behavior and pulp bleachability and quality. Under alkaline leaching, the wood chips were initially saturated with water and later treated with NaOH solution, in a liquor: wood ratio of 6:1 m³/t. Reaction times of 3, 8, 14 and 18 hours were evaluated at temperatures of 70, 84 and 90°C and at NaOH concentrations of 60, 80, 90, 120 and 156 g/L under atmospheric conditions. For the pressurized treatments (300 kPa), reaction times of 30, 60 and 120 minutes were investigated at a temperature of 100°C and NaOH concentrations of 100, 150 and 200 g/L. Optimal alkaline leaching condition was determined, considering the hemicellulose's contents remaining in the chips and gravimetric yield. Normal chips (reference) and chips leached with NaOH, under optimal conditions, were submitted to kraft cooking up to kappa number 16 – 18. The results indicated that alkaline leaching of the chips is inefficient in removing hemicelluloses from wood. Maximum removal of 4-O-methyl-glicuronoxylan acetate was 42% under very severe conditions (100°C, 60 minutes, 200 g/L NaOH and 300 kPa of pressure). The kraft process yield of the leached chips was around 7% below that of the reference. The self-hydrolysis treatments were conducted at temperatures of 152°C (30,45 and 60 minutes); 160°C (15, 30 and 45 minutes); and 170°C (5, 10, 15, 20 and 30 minutes); water: wood ratio of 4:1 m³/t. Normal chips (reference) and self-hydrolyzed chips at 170°C during 5, 15 and 30 minutes were submitted to kraft cooking up to kappa number 16 – 18 and the resulting pulp was bleached using the O/OD (EPO) DD sequence. According to the results obtained, self-hydrolyzing the chips at 170 °C for 30 minutes allows the removal of up to 60% hemicelluloses. Cooking yield of the self-hydrolyzed chips for 30 minutes was around 6% smaller and pentosan content 88% lower than that of the regular chips. The efficiency of delignification with oxygen of the pulp derived from self-hydrolyzed chips for 30 minutes was of 75%, compared to 43.6% of the reference-pulp, and the bleaching cost using the O/OD (EPO) DD sequence was US\$ 7/adt per pulp, lower than that of the reference-pulp. The effluent originated from bleaching the pulp derived from the self-hydrolyzed chips presented lower values of COD (39.6%), color (21.3%) and AOX (51.6%), compared to that of the reference-pulp.

Keywords: alkaline leaching, self-hydrolysis, kraft process, hemicellulose removal, xylans, cooking yield.

1. Introdução

Para madeiras de eucalipto, a perda de hemiceluloses durante a polpação kraft pode alcançar valores consideráveis (50-60%). Este fato se deve à baixa estabilidade desses carboidratos em álcali e em elevada temperatura (150-170°C), causada pelos seus baixos pesos moleculares, pela ausência de cristalinidade e pelos elevados teores de grupos funcionais e terminais redutores, se comparados, por exemplo, com a celulose. Parte das hemiceluloses, especialmente as xilanas, são mantidas na polpa após o cozimento kraft, graças à presença de grupos laterais de ácido 4-O-metil α -D-glicourônicos em suas estruturas, que minimizam as reações de despolimerização terminal. Por outro lado, uma parte dessas xilanas readsorve sobre as fibras durante a polpação kraft, aumentando sua retenção.

Fundamentalmente, a presença de grupos acetilas nas xilanas aumenta a demanda de álcali necessária para alcançar um determinado número kappa durante a polpação kraft. Como consequência, ocorrem diminuição do rendimento, aumento da carga recuperável de álcali e diminuição da produtividade da fábrica.

As hemiceluloses estão ligadas à celulose através de grande quantidade de ligações de hidrogênio e seus acoplamentos físicos tornam quase impossível separá-las, sem danos à celulose.

Em princípio, a remoção das hemiceluloses dos cavacos antes da polpação kraft, com o seu posterior uso em aplicações mais nobres, pode melhorar significativamente o desempenho econômico de fábricas de celulose kraft que operam com madeiras de eucalipto, já que uma fração-significativa das hemiceluloses é perdida durante a polpação kraft.

As diferenças nas propriedades físicas da parede celular das fibras, devido à variação no conteúdo de hemiceluloses, podem estar relacionadas à organização das microfibrilas que compõem a parede celular. Deste modo, materiais fibrosos com menor conteúdo de hemiceluloses apresentam estrutura fibrilar mais agregada e compacta que a de materiais fibrosos com elevado teor de hemiceluloses (MOLIN e TEDER, 2002).

As hemiceluloses dos eucaliptos são basicamente constituídas de xilanas, que são solúveis em álcali e água (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1999) e,

portanto, com potencial de remoção por simples extração. As principais variáveis envolvidas na lixiviação com água e álcali, com o propósito de remover xilanas, são temperatura, tempo e pH (SINGH, 1979).

Embora a remoção das hemiceluloses da madeira possa ser conseguida facilmente por hidrólise ácida dos cavacos, nesse tipo de tratamento a sua fração-significativa é degradada aos seus monômeros e oligômeros. Dessa forma, a busca por diferentes métodos de remoção de hemiceluloses da madeira que não degradem suas cadeias poliméricas, para que um uso mais nobre possa ser dado a essas macromoléculas, é um dos objetivos desse estudo.

A auto-hidrólise dos cavacos acontece pelo fato de a madeira possuir grupos acetilas, que são os constituintes mais facilmente extraíveis, e em meio aquoso esses grupos tendem a diminuir o pH para níveis ácidos. Assim, a remoção parcial de hemiceluloses pode ser conseguida apenas adicionando água e controlando o tempo e a temperatura dos tratamentos, sem a necessidade de ácidos ou bases mais fortes.

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da remoção de hemiceluloses da madeira de eucalipto, por tratamentos de lixiviação alcalina (NaOH) e de auto-hidrólise (H₂O) dos cavacos, no comportamento do processo kraft subsequente e na branqueabilidade e qualidade da polpa. Foram também determinadas as condições ótimas de tempo e temperatura para extração parcial de hemiceluloses de cavacos de eucalipto, por meio da lixiviação alcalina e auto-hidrólise dos cavacos.

2. Revisão de Literatura

A eficiência econômica de utilização da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft pode ser melhorada, aplicando-se o conceito da biorrefinaria. O conceito baseia-se na utilização de componentes da madeira que são subutilizados durante a produção de celulose kraft para fabricar produtos nobres de alto valor agregado, como alcoóis, xilitol, biopolímeros, produtos químicos básicos etc., mediante a extração e o processamento das hemiceluloses da madeira (ROOKS, 2004).

Fabricando produtos múltiplos, uma biorrefinaria permite maximizar o valor derivado do produto. Uma biorrefinaria pode, por exemplo, extrair um ou diversos produtos que estão presentes em menor quantidade na matéria-prima, mas que possuem alto valor de mercado, como algumas substâncias químicas, ou outros produtos de menor valor, mas que se apresentam em grandes quantidades no material de origem, por exemplo, combustíveis líquidos. Também podem gerar calor e eletricidade para o processo produtivo dentro da própria indústria, sendo possível comercializar o excedente de energia para terceiros. Os produtos em menor quantidade podem aumentar a lucratividade das empresas (NREL, 2006).

Existem basicamente três conceitos de biorrefinaria: 1) processamento da biomassa, em que todos os seus produtos são extraídos e convertidos em uma série de produtos valiosos, como nas refinarias petroquímicas; 2) processamento e conversão eficiente de frações da biomassa em componentes individuais e, em seguida, transformação destes componentes em produtos de mercado, incluindo biocombustíveis, bioenergia e uma série de outros bioprodutos; e 3) processos integrados que usam métodos físico, químico, biológico e, ou, microbiológico para fracionar materiais biológicos em seus constituintes e os converter em um grupo de bens de consumo e de serviços de tal maneira que a poluição ao ambiente seja tão mínima quanto possível (BIOREFINERY, 2006).

O termo biorrefinaria é relativamente novo no que se refere à conversão da biomassa em uma gama de produtos químicos valiosos e em energia com pouco desperdício e mínimas emissões (BIOVISIONTECH, 2006). Um dos motivos pelos quais as biorrefinarias estão em foco está apresentado na Tabela 1, onde se encontram as metas norte-americanas para os produtos de base renovável (AMIDON, 2006). Apesar de a maioria dos combustíveis líquidos e dos produtos químicos não ser de origem renovável, há forte tendência para que isto ocorra, de modo a minimizar a utilização de combustíveis fósseis.

O termo hemiceluloses se refere a um grupo de polissacarídeos de baixo peso molecular, que estão intimamente associados com a celulose e com a lignina nos tecidos vasculares das plantas. Sabe-se que a celulose possui somente unidades de β -D-glicopiranosose repetidas ao longo de toda cadeia.

Tabela 1 – Estimativa da indústria de base renovável norte-americana para os níveis atuais e metas de comercialização de produtos renováveis

Bioprodutos	Atual	2020	2090
Combustíveis líquidos	1-2 %	10%	50%
Produtos químicos	10%	25%	> 90%
Materiais diversos	90%	95%	99%

Fonte: *Biobased Industrial Products* - National Research Council (2000).

Em contraste, as hemiceluloses são compostas por diferentes monossacarídeos, como β -D-xilopirranose, β -D-manopirranose, β -D-glicopirranose, α -L-arabinofuranose, α -D-galactopirranose, ácido α -D-glicopiranosilurônico e ácido α -D-galactopiranosilurônico, sendo algumas delas acetiladas.

Os conteúdos de hemiceluloses presentes em madeiras de eucaliptos adaptadas ao Brasil, *Eucalyptus grandis* e o híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, são relativamente baixos se comparados aos de outras madeiras de fibra curta, como *Eucalyptus globulus* e *Betula pendula* (Tabela 2). Entretanto, as hemiceluloses dos eucaliptos são basicamente constituídas de xilanas (PASCOAL NETO *et al.*, 2004).

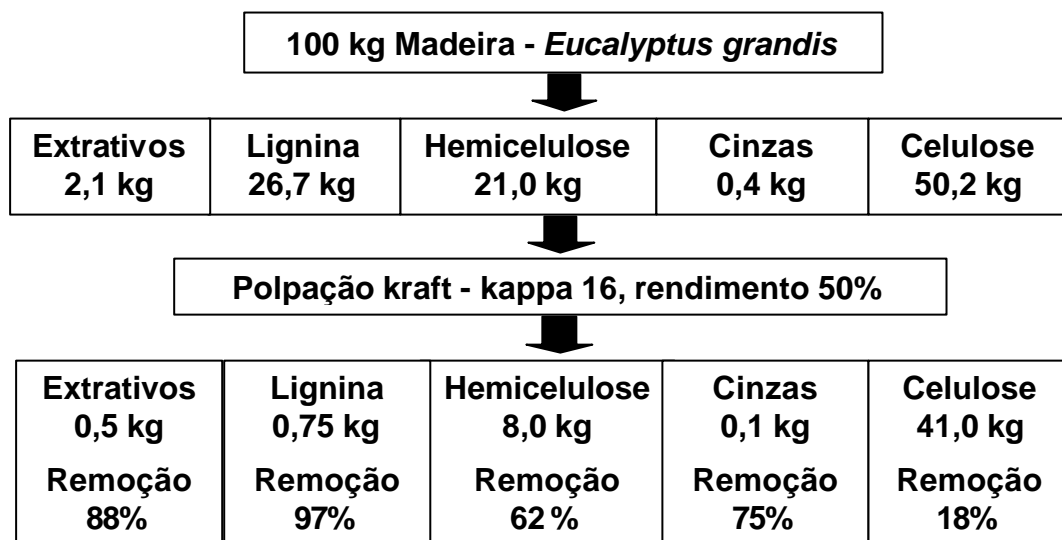
Tabela 2 – Composição química de várias madeiras de fibra curta

Componentes, % Peso da Madeira	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula Pendula</i>	<i>Acacia Mangium</i>
Celulose	52,2	51,4	50,2	42,4	50,7
Mananas	2,4	1,4	1,4	4,2	2,0
Xilanas	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2
Hemiceluloses totais	24,0	18,8	21,0	33,9	17,2
Ligninas	22,1	27,9	26,7	21,5	27,6
Extrativos	1,7	1,9	2,1	2,2	4,5

Fonte: Pascoal Neto (2004)

As xilanas são hemiceluloses solúveis em água e álcali (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1999) e, portanto, potencialmente fáceis de ser removidas dos cavacos previamente ao cozimento kraft. Por isso, os eucaliptos são madeiras interessantes para se aplicar o conceito proposto neste trabalho, que é o de extrair maior valor da madeira por meio da manipulação do seu conteúdo de hemiceluloses, previamente ao cozimento kraft.

Durante a polpação kraft da madeira de eucalipto, grandes quantidades de xilanas são dissolvidas e eliminadas junto com o licor negro. De acordo com o cálculo teórico apresentado na Figura 1, para a madeira de *Eucalyptus grandis* descrita na Tabela 2, a perda de hemiceluloses durante a polpação kraft pode alcançar 62% do seu valor original (COLODETTE, 2005). Portanto, as hemiceluloses são os carboidratos mais penalizados durante a polpação kraft, podendo sua remoção previamente ao cozimento, por métodos seletivos, significar, teoricamente, uma melhoria do rendimento do processo kraft.



Fonte: Colodette (2005).

Figura 1 – Comportamento dos componentes da madeira durante a polpação kraft.

A perda significativa de hemiceluloses durante a polpação kraft se deve a vários fatores inerentes à sua estrutura química, que incluem baixo peso molecular, baixa cristalinidade, ramificação de suas cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros componentes (xilose, galactose, manose, arabinose e raminose), e à presença de grupos acetilas (SJOSTROM e ALÉN, 1999).

Entretanto, a principal razão pela qual as hemiceluloses são perdidas em grande extensão durante a polpação kraft se deve ao seu grande número de grupos terminais redutores em relação à celulose. Por exemplo, assumindo-se um grau de polimerização médio (DP) de 10.000 para a celulose, peso molecular (PM) de 1.620.000, então 1 g/mol de celulose encerra 1.620.000 g. A amostra de *Eucalyptus grandis* (Tabela 2) contém 0,031 moles de celulose ou

$0,1865 \cdot 10^{23}$ moléculas, ou o mesmo número de grupos terminais redutores. Por outro lado, assumindo-se um grau de polimerização médio (DP) de 200 para as hemiceluloses, peso molecular (PM) de 26.400, então 1 g/mol de hemiceluloses encerram 26.400 g. Deriva-se então que a amostra de *Eucalyptus grandis* (Tabela 2) contém 0,742 g/moles de xilanas ou $4,47 \cdot 10^{23}$ moléculas ou o mesmo número de grupos terminais redutores. Conclui-se então que a madeira de *Eucalyptus grandis* descrita na Tabela 2 possui 24 vezes ($4,47 \cdot 10^{23} / 0,1865 \cdot 10^{23}$) mais grupos terminais redutores, devido às hemiceluloses, que a própria celulose (COLODETTE, 2005).

Vale observar que, no caso particular das xilanas de eucalipto, que representam a quase totalidade das hemiceluloses desta madeira, os ácidos urônicos estão presentes em grandes concentrações e protegem, parcialmente, as xilanas contra as reações de despolimerização terminal. Mesmo com esta proteção, o grau de polimerização das xilanas da madeira é reduzido mais do que pela metade durante a polpação kraft (PASCOAL NETO *et al.*, 2004). Portanto, espera-se que aditivos como antraquinona e polissulfetos, especialmente projetados para minimizar a despolimerização terminal, tenham maior efeito na proteção das hemiceluloses, do que da celulose, durante a polpação kraft (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

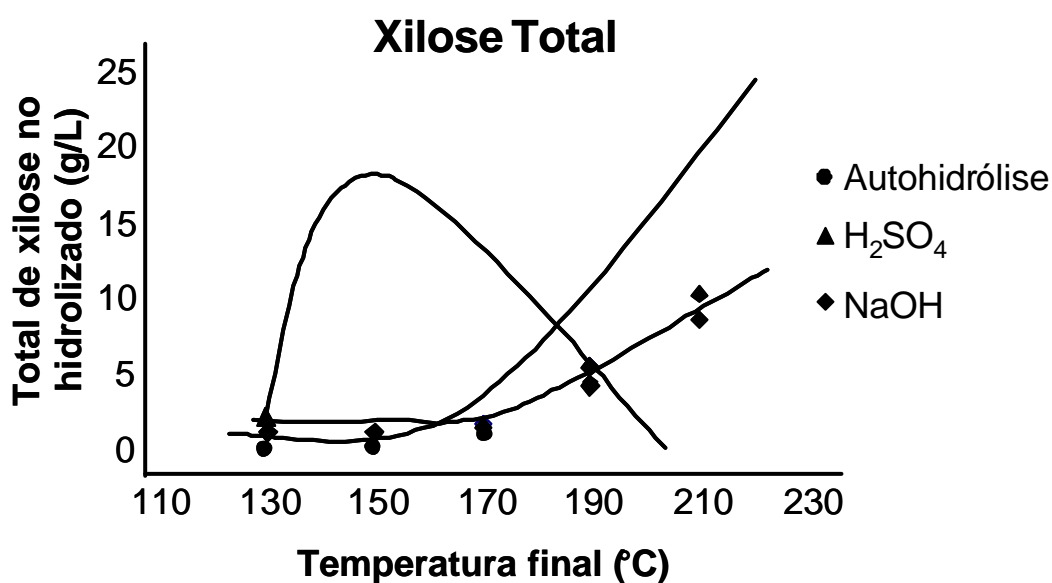
As hemiceluloses são, geralmente, extraídas da madeira pelo uso de hidróxido de sódio ou de potássio. Entretanto, as condições alcalinas promovem a desacetilação das cadeias de hemiceluloses quase completamente (FOREST COMMISSION, 2006). Conforme mostrado na Tabela 3, as hemiceluloses, particularmente as xilanas, contêm quantidades significativas de grupos laterais de acetilas e de ácidos urônicos (PASCOAL NETO *et al.*, 2004). Esses grupos consomem álcali durante a polpação kraft, aumentando assim a demanda total de álcali ativo para se obter um dado número kappa ao final do cozimento (GULLICHSEN, 2000). O álcali em excesso que precisa ser adicionado para compensar o consumo desses grupos laterais causa perdas adicionais de rendimento durante a polpação. É fato já bem documentado na literatura que cozimentos realizados com excesso de álcali resultam em rendimentos mais baixos (GULLICHSEN, 2000). Portanto, para um valor constante de lignina, a presença de excesso de xilanas na madeira pode, teoricamente, resultar em perdas de rendimento durante a polpação kraft.

Tabela 3 – Composição das hemiceluloses de várias madeiras de fibra curta

Componentes das Hemiceluloses, % Base Peso da Madeira	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula Pendula</i>	<i>Acacia Mangium</i>
Xilose	13,0	10,0	11,4	20,2	9,7
Galactose	1,1	1,0	1,0	0,5	0,5
Ramnose	0,2	0,2	0,3	0,7	0,3
Grupos acetilas	3,1	2,1	2,6	4,2	1,9
Ácidos urônicos	4,2	4,1	4,3	4,1	2,8
Total	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2

Fonte: Pascoal Neto (2004).

TSCHIRNER *et al.* (2006), estudando a remoção de xilanas pelos métodos de auto-hidrólise, hidrólise ácida e lixiviação alcalina, constataram que em condições ácidas (H_2SO_4 0,01-1,0 %p/v) todas as xilanas foram hidrolisadas; que em condições de auto-hidrólise (relação água:madeira de 4:1 m^3/t) a hidrólise das xilanas começa a partir de 150 °C; e que em condições alcalinas (NaOH 4% w/w) ocorre baixa remoção de xilanas até 170 °C, devendo ser ressaltado que a fração removida se apresenta na forma polimérica (Figura 2).



Fonte: Tschirner *et al.* (2006).

Figura 2 – Remoção de xilanas da madeira de aspen utilizando os tratamentos: auto-hidrólise, hidrólise ácida e lixiviação alcalina.

Em continuidade aos seus estudos, Tschirner *et al.* (2006) concluíram que o pré-tratamento com auto-hidrólise foi o mais viável para anteceder aos cozimentos, devido à possibilidade de diminuir o tempo de reação dos cozimentos ou reduzir o consumo de reagentes. Na Tabela 4 e na Figura 3 estão os resultados da constituição química da polpa após cozimento convencional e cozimento antecedido por auto-hidrólise (150 °C por 4,5 horas), assim como as condições dos cozimentos e as características da polpa marrom.

Tabela 4 – Condições do cozimento e características das polpas oriundas de cozimento convencional e cozimento antecedido por auto-hidrólise.

	Cavacos	Pré-Extração
Álcali efetivo (%)	21	21
Sulfidez (%)	25	25
Tempo a temperatura (min.)	40	15
Rendimento (%)	54,4	50,4
Rejeitos (%)	1,0	1,0
Kappa	19,8	12,5
Alvura (%ISO)	32,4	42,2

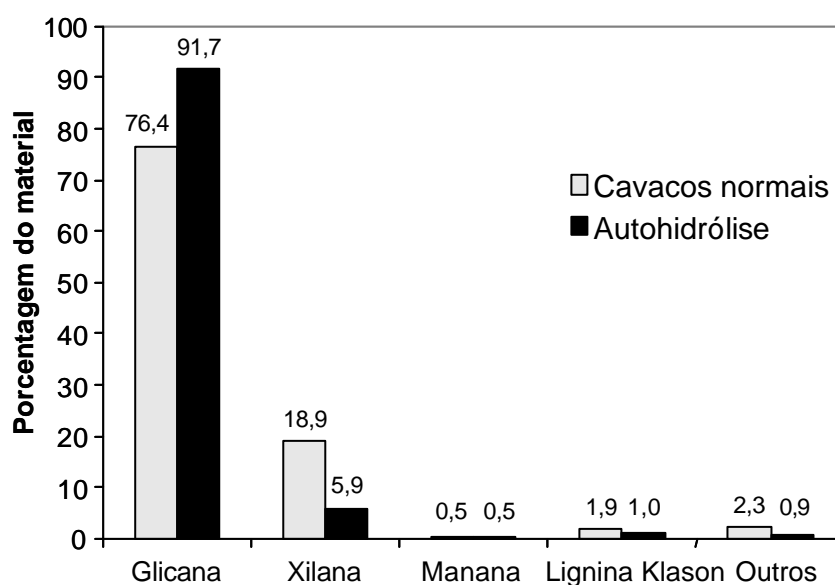


Figura 3 – Constituição química de cavacos normais e tratados com auto-hidrólise.

Adicionalmente, os sólidos do licor negro com maior conteúdo de hemiceluloses apresentam baixo poder calorífico, o que reduz a produção de energia nas fábricas. De acordo com GULLICHSEN e PAULAPURO (2000), cavacos que contêm menos hemiceluloses geram licor negro kraft de maior poder calorífico. A grande perda de hemiceluloses durante a polpação kraft causa aumento das cargas orgânicas e inorgânicas a serem recuperadas no sistema de recuperação química, o que diminui a produtividade da fábrica. Até 20% do peso da madeira, na forma de hemiceluloses, é removido das fibras durante o cozimento kraft, e essas hemiceluloses, degradadas no licor negro, têm poder calorífico de 13,6 MJ/kg, que é aproximadamente metade do poder calorífico da lignina (25 MJ/kg).

A remoção de hemiceluloses dos cavacos de madeira previamente à polpação kraft é muito bem conhecida em conexão com o processo pré-hidrólise kraft de produção de polpa solúvel. Neste caso, a remoção das hemiceluloses é efetuada por meio da hidrólise ácida dos cavacos com vapor em alta temperatura (>135°C) e auxílio de um ácido. A acidez gerada a partir dos grupos acetilas das xilanas, somada à ação da adição do ácido, é suficiente para que o processo se desenvolva. As hemiceluloses extraídas por esse procedimento não são recuperadas para qualquer uso especial e, geralmente, são queimadas juntamente com o licor negro kraft no sistema de recuperação química da fábrica. As hemiceluloses provenientes da hidrólise ácida se apresentam muito degradadas nas formas de monômeros e oligômeros (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

Segundo Sjöström (1992), as ligações glicosídicas dos polissacarídeos da madeira são facilmente quebradas por ácidos fortes, sendo hidrolisadas a açúcares simples. Em condições ácidas mais severas e em elevadas temperaturas, as hemiceluloses da madeira são convertidas em furfural e hexoses.

O pré-tratamento com vapor d'água (auto-hidrólise) a altas temperaturas, aplicado como forma de separar os principais constituintes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) e de poder direcionar as frações segregadas para usos específicos, tem sido estudado por muitos pesquisadores (CARPES *et al.*, 1996; FERRARA, 1987; FOODY, 1980; NEUSSIER, 1984).

CARPES *et al.* (1996) utilizando cavacos de *Eucalyptus viminalis*, realizaram tratamentos de auto-hidrólise com e sem adição de catalisadores ácidos em temperatura entre 205 e 220°C, tempo de 5 a 10 minutos e utilizando solução de ácido sulfúrico a 0 e 0,5%. Os autores concluíram que tanto na ausência quanto na presença do catalisador ácido a remoção de xilanas foi total em virtude da drasticidade do tratamento. A adição de ácido reduziu o rendimento da fração insolúvel devido à maior hidrólise da celulose. Os níveis de deslignificação após auto-hidrólise, utilizando álcali diluído, variaram de 58 a 67%, o que evidencia que a impregnação ácida antes da deslignificação melhorou a remoção da lignina solúvel em álcali.

Segundo Foody (1980) e Neussier (1984), o efeito do tratamento de auto-hidrólise proporciona solubilização da fração hemicelulósica e despolimerização parcial da lignina, tornando-a facilmente solúvel em soluções diluídas de hidróxido de sódio.

Ferrara (1987) estudou a solubilização e a recuperação da fração hemicelulósica e celulósica de diferentes materiais lignocelulósicos, inclusive madeira de *Eucalyptus paniculata*, em condições de temperatura entre 180 e 240 °C e tempos de 0,5 a 15 minutos. Na condição ótima de 3,5 a 5,0 minutos a 200 °C foi conseguida a recuperação de hemiceluloses de 61%. A conclusão do trabalho foi que as condições dos tratamentos influenciam tanto a solubilização das hemiceluloses e celulose quanto a degradação dos açúcares liberados. Outra informação importante desse estudo foi que, dos diversos materiais lignocelulósicos estudados, o eucalipto teve maior velocidade de reação para solubilização de hemiceluloses, utilizando água como solvente.

Nos estudos que envolvem pré-tratamentos com água, constatou-se que as características físicas e químicas dos materiais tratados influenciam significativamente a remoção dos seus constituintes químicos (celulose, hemiceluloses e lignina). Portanto, são pertinentes os estudos que visam a otimização das principais variáveis dos tratamentos (tempo, temperatura, relação líquido/madeira, concentração de reagentes químicos, aditivos etc.) para a madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, uma das mais importantes para a indústria de base florestal brasileira.

3. Material e Métodos

3.1. Material

Madeiras de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* de 7 anos de idade foram transportadas de florestas localizadas no Mato Grosso do Sul ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV, na forma de toras, que foram rachadas e picadas em picador de disco Chogokukikai com três facas. Os cavacos foram então classificados em peneiras com malhas de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm. Após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade. Para os estudos de cozimento, os cavacos foram misturados e parte foi moída em moinho tipo Willey. A serragem foi então classificada em peneiras 40/60 mesh, seca ao ar e armazenada em potes de vidro.

3.2. Métodos

O fluxograma a seguir (Figura 4) mostra o resumo esquemático dos métodos aplicados a esse estudo.

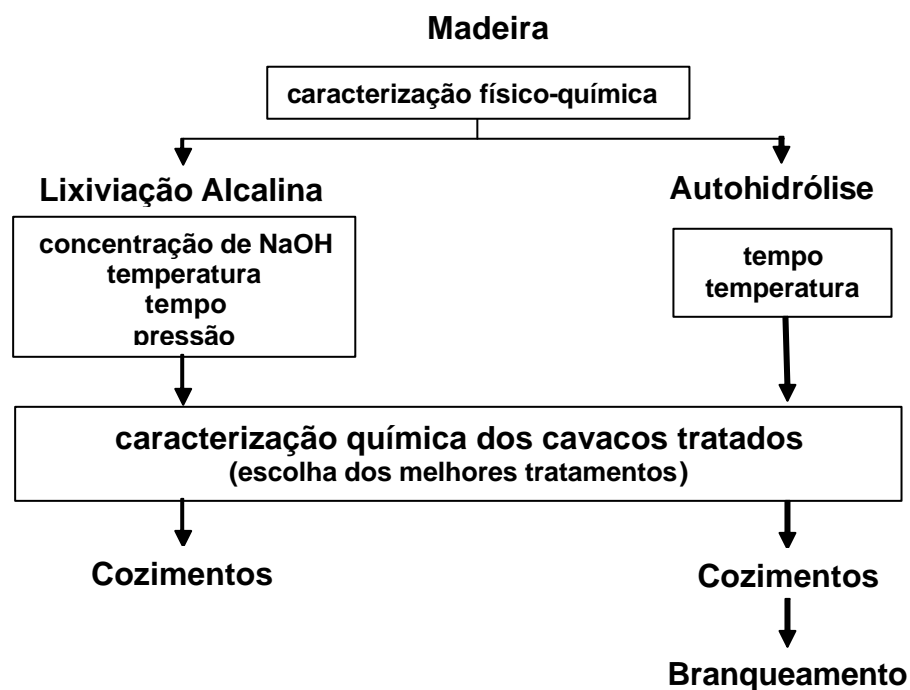


Figura 4 – Esquema experimental dos tratamentos aplicados a este estudo.

3.2.1. Análises físico-químicas das madeiras

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas da madeira: densidade básica e densidade aparente dos cavacos, teores de extrativos em etanol/tolueno e diclorometano, cinzas, celulose, hemiceluloses, grupos acetila, grupos de ácido urônicos, pentosanas, lignina e relação siringil/guaiacil da lignina.

3.2.2. Lixiviação alcalina dos cavacos

As amostras de 50 g de cavacos absolutamente secos (a.s.) foram saturadas, utilizando-se dessecador preenchido com água, acoplado a uma bomba de vácuo (simulando uma autoclave), em que as amostras ficaram sob vácuo por aproximadamente 24 horas, para alcançar um teor de umidade entre 50 e 52%.

Depois de saturados, os cavacos foram submetidos ao tratamento com NaOH dentro de béqueres, colocados dentro de um banho de vapor com controlador de temperatura, sendo mantida constante a relação NaOH:madeira de 6:1 m³/t em todos os experimentos. Para tratamentos sem pressão, foram avaliados os tempos de reação de 3, 8, 14 e 18 horas, as temperaturas de 70, 84 e 90 °C e as concentrações de hidróxido de sódio de 60, 80, 90, 120 e 156 g/L. Para os tratamentos pressurizados (300 kPa) realizados em digestor M&K, foram investigados os tempos de reação de 30, 60 e 120 minutos a temperatura de 100 °C e as concentrações de 100, 150 e 200 g/L NaOH.

Ao final dos tratamentos, os cavacos foram lavados com excesso de água e acondicionados em uma sala com temperatura e umidade controladas (23±2°C e 50% de umidade relativa), por aproximadamente 48 horas, a fim de obter um teor absolutamente seco de aproximadamente 90%, necessário para transformar os cavacos em serragem. Os cavacos foram moídos em moinho Willey, e a serragem foi então classificada em peneiras de malhas 40/60 mesh e feita a remoção dos extrativos em acetona. Desta serragem foi feita a análise química completa. É importante relatar que a serragem livre de extrativos foi tratada em um banho com água quente, para remoção do NaOH residual, antes de ser processada por procedimentos cromatográficos, para evitar

danificação das colunas de separação. A condição ótima de lixiviação alcalina foi determinada, considerando-se os teores de hemiceluloses remanescentes nos cavacos e o rendimento gravimétrico do tratamento de lixiviação (mínima perda de rendimento para um dado nível de remoção de hemiceluloses).

3.2.3. Auto-hidrólise dos cavacos

O tratamento de auto-hidrólise foi realizado com 200 g a.s. de cavacos, em um digestor batch rotatório equipado com quatro reatores, com capacidade de 2 litros cada, que permite a realização de até quatro cozimentos simultâneos. O digestor foi aquecido eletricamente e o tempo e a temperatura de reação foram eletronicamente controlados. Na Tabela 5 estão as condições utilizadas nos tratamentos de auto-hidrólise. Ao final dos tratamentos de auto-hidrólise, foram coletados os licores residuais para análises e os cavacos foram imediatamente processados pelo cozimento kraft, como descrito nas sessões seguintes.

Tabela 5 – Condições utilizadas no tratamento de auto-hidrólise da madeira

Condições de Auto-hidrólise			
Massa de cavacos (g)	250		
Licor de cozimento	Somente água		
Licor/madeira (m ³ /t)	4:1		
Temperatura de reação (°C)	152 °C	160 °C	170 °C
Tempo à temperatura (min.)	30, 45 e 60	15, 30 e 45	5, 10, 15, 20 e 30
Tempo até temperatura (min.)	90		

3.2.4. Cozimento kraft de cavacos normais e lixiviados com NaOH

Duzentos gramas de cavacos normais ou previamente lixiviados com álcali foram cozidos em digestor batch tipo M&K, com capacidade de 8 litros, pelo processo kraft. Esse digestor é equipado com um trocador de calor e bomba de circulação direta, sendo o tempo e a temperatura controlados por computador. Os parâmetros de cozimento estão descritos na Tabela 6. A carga de álcali efetivo aplicada ao cozimento foi determinada experimentalmente, a

Tabela 6 – Condições do cozimento kraft – amostra referência e cavacos tratados com lixiviação alcalina

Condições do Cozimento – Cavacos Tratados com Lixiviação Alcalina	
Sulfidez (%)*	35
Licor/madeira (m ³ /t)	4:1
Temperatura de reação (°C)	170
Tempo até temperatura (min.)	90
Tempo à temperatura (min.)*	90
Fator H*	1525
Álcali efetivo (%)*	Ajustado para kappa 17 - 18

* valores praticados no cozimento-referência e reajustados para atingir kappa 17 – 18 nos tratamentos com NaOH.

fim de obter polpa marrom com número kappa entre 17 e 18. Terminado o cozimento, o licor negro foi drenado do digestor e uma parte foi coletada para análises, enquanto os cavacos foram exaustivamente lavados com água comum e a individualização das fibras foi feita em um *hydrapulper* com capacidade de 20 litros. A polpa foi depurada em um depurador laboratorial equipado com peneira de 0,2 mm, desaguada a aproximadamente 30% de consistência e armazenada em sacos de polietileno. Foram determinados os valores de número kappa, o rendimento depurado e o teor de rejeitos das polpas. No caso dos cavacos lixiviados, o cozimento kraft foi efetuado imediatamente após a lixiviação. Após os 60 minutos de lixiviação com NaOH, o licor foi removido e as cargas de álcali e água necessárias ao cozimento kraft foram adicionadas imediatamente, para que o digestor não esfriasse.

3.2.5. Cozimento kraft dos cavacos normais e auto-hidrolisados

Três condições da auto-hidrólise (5, 15 e 30 minutos à temperatura), correspondentes aos tratamentos de auto-hidrólise a 170 °C, foram selecionados para seguir com o cozimento kraft. Imediatamente após o estágio de auto-hidrólise, assim que extraído o licor ácido, foi adicionado o licor de cozimento kraft ao digestor. O volume de licor adicionado foi calculado de forma a obter relação licor:madeira de 4:1 m³/t, considerando a umidade contida nos cavacos após sua drenagem ao final do estágio de auto-hidrólise.

Os cozimentos foram efetuados conforme condições apresentadas na Tabela 5. A carga de álcali efetivo aplicada ao cozimento foi determinada experimentalmente, a fim de obter polpa marrom com número kappa entre 17 e 18. Os cozimentos subsequentes à auto-hidrólise foram realizados com dez repetições, para gerar polpa suficiente para estudos de branqueamento.

Terminado o cozimento, o licor negro foi drenado do digestor e uma parte foi coletada para análises, enquanto os cavacos foram exaustivamente lavados com água comum e a individualização das fibras foi feita num *hydrapulper* com capacidade de 20 litros. A polpa foi depurada em um depurador laboratorial equipado com tela de 0,2 mm, desaguada a aproximadamente 30% de consistência e armazenada em sacos de polietileno.

3.2.6. Branqueamento das polpas derivadas de cavacos normais e de auto-hidrólise

O branqueamento das polpas produzidas dos cavacos-referência e auto-hidrólise foi realizado com a seqüência O/OD(EPO)DD e o resumo das condições do branqueamento se encontra no Tabela 7.

Tabela 7 – Condições gerais do branqueamento de polpas oriundas de cavacos auto-hidrolisados

Condições	O/O	D ₀	(EPO)	D ₁	D ₂
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	(10+50)	40	(15+45)	120	120
Temperatura (°C)	(95+100)	55	90	75	75
Pressão (kPa)	500		(500+0)		
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)		FK = 0,27*		11,0	1, 2, 4 e 6**
H ₂ O ₂ (kg/tas)			3,0		
O ₂ (kg/tas)	(18+0)		5,0		
H ₂ SO ₄ (kg/tas)		8,0			**
NaOH (kg/tas)	(20+0)		12,0		
MgSO ₄ (kg/tas)	1,5		1,5		
pH final	12,6	2,4	11,4	4,5	4,5

* FK = fator kappa.

** dosagem para atingir alvura final 92% ISO.

3.2.6.1. Duplo estágio de deslignificação com oxigênio - O/O

A deslignificação com oxigênio foi realizada com amostras de polpa de 300 g absolutamente secas (a.s.), sob as condições descritas na Tabela 7. Os tratamentos foram realizados em reator/misturador Quantum Mark V. As cargas de sulfato de magnésio, de hidróxido de sódio e de oxigênio foram adicionadas ao reator, nesta ordem, depois que a temperatura e o pH desejados foram atingidos. O sal de sulfato de magnésio foi adicionado à polpa antes da adição do hidróxido de sódio, para evitar a precipitação do hidróxido de magnésio. Depois de decorrido o tempo de reação pré-estabelecido para o primeiro estágio, a temperatura foi elevada para o valor estabelecido para o segundo estágio, mantendo a pressão de reação constante. No fim da reação do segundo estágio, a polpa foi descarregada em um recipiente apropriado e 300 mL de licor foram coletados para análises de pH e COT (carbono orgânico total). Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água morna destilada por tonelada de polpa. Esse estágio foi realizado em duplicata.

3.2.6.2. Deslignificação com dióxido de cloro – D₀

Este estágio foi realizado com amostra de polpa de 290 g absolutamente seca em saco de polietileno, sob as condições apresentadas na Tabela 7. A amostra foi misturada com água aquecida a 90 °C e uma quantidade suficiente de filtrado foi extraída da deslignificação com oxigênio, a fim ajustar a DQO a 6 kg/t a.s. A amostra aquecida foi adicionada e uma quantidade desejada de dióxido de cloro foi misturada. Neste momento a temperatura diminuiu até o valor desejado. Logo em seguida, o pH inicial foi medido e o saco foi selado hermeticamente e colocado em um banho de vapor, na temperatura desejada. Após a conclusão do tempo de reação, uma amostra de 300 mL de licor foi coletada para análise de pH e do residual de cloro. Por fim, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água morna destilada por tonelada de polpa. Este estágio foi realizado em duplicata.

3.2.6.3. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido - EPO

Este estágio foi realizado com uma amostra de polpa de 280 g absolutamente seca de polpa, sob as condições apresentadas na Tabela 7. Os tratamentos foram realizados em reator/misturador Quantum Mark V. As cargas de sulfato de magnésio, de hidróxido de sódio, de peróxido de hidrogênio e de oxigênio foram adicionadas no reator depois que a temperatura foi alcançada, e em seguida o pH inicial foi medido. O sal de sulfato de magnésio foi adicionado à polpa antes da adição do hidróxido de sódio, para evitar a precipitação do hidróxido de magnésio. Após o tempo de pressurização (15 minutos), a pressão do reator foi liberada, e a reação foi mantida pelo tempo restante (45 minutos) na temperatura desejada. Ao final a polpa foi então transferida para um recipiente e 200 mL de licor foram coletados para análises de pH, COT e residuais de peróxido. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ da água morna destilada por tonelada de polpa. Este estágio foi realizado em duplicata.

3.2.6.4. Branqueamento com dióxido de cloro – D₁ e D₂

Estes estágios foram realizados com 250 g de polpa absolutamente seca (D₁) e 230 g de polpa absolutamente seca (D₂), dentro de sacos de polietileno, sob as condições apresentadas na Tabela 7. As amostras de polpa foram completamente misturadas com água, dióxido de cloro e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, para o controle do pH, e em seguida os sacos foram lacrados hermeticamente, pré-aquecidos à temperatura desejada em um forno de microonda e colocados em banho de vapor mantido à temperatura constante. Depois de terminado o tempo de reação, uma amostra de 40 mL de licor foi coletada para análise de pH, COT e análises de residual de cloro. Então, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ da água morna destilada por tonelada de polpa. Estes tratamentos foram realizados em duplicata. Quando a seqüência terminou com este estágio (D₂), o pH da polpa branqueada final foi ajustado a 5,5-6,0 com NaOH e, ou, dióxido de enxofre.

3.2.7. Custo dos reagentes de branqueamento

O custo dos reagentes químicos de branqueamento foi calculado em US\$/t a.s. de polpa branqueada. Os preços dos reagentes a seguir (US\$/ton do produto) foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos de branqueamento. Todos os produtos foram considerados na base 100%:

- dióxido de cloro = US\$ 1,000.00
- peróxido de hidrogênio = US\$ 850.00
- oxigênio = US\$ 100.00
- hidróxido de sódio = US\$ 500.00
- ácido sulfúrico = US\$ 80.00

3.2.8. Preparo dos efluentes para análises

A carga de efluente foi medida nas amostras misturadas, formadas por partes iguais dos filtrados de cada estágio das seqüências de branqueamento. Para o exemplo, na seqüência D(EPO)DD, o equivalente a 9 m³/t a.s. do filtrado foi coletado para cada um dos estágios, que compreendem 36 m³/t a.s. de efluente. As medidas foram feitas no efluente combinado. Os filtrados do estágio de oxigênio não foram considerados para determinações ambientais do efluente, pois são recuperados nas indústrias que utilizam o processo kraft.

3.2.9. Procedimentos analíticos

Os procedimentos analíticos empregados para análises de madeira, polpas e licores estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Procedimentos analíticos para caracterização físico-química da madeira, licores e polpa celulósica

Parâmetros	Referências
Madeira	
Ácidos urônicos	Sundberg <i>et al.</i> (1996)
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Composição de açúcares	HPLC – Método, depois da hidrólise ácida de acordo com Tappi T 249
Densidade aparente	Propriedade LCP
Densidade básica	Propriedade LCP
Extrativos totais	Tappi T 264 cm-97
Extrativos em etanol/tolueno (1:2)	Tappi T204 cm-97
Grupos acetilas	Solar <i>et al.</i> (1987)
Relação lignina siringila / guaiacila	Nitrobenzene oxidation according to Lin e Dence. <i>Methods in Lignin Chemistry</i> . Springer Verlag, 1992
Polpa	
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen <i>et al.</i> (1996)
Alvura	Tappi T525 om-92
Composição de açúcares	HPLC – Método, depois da hidrólise, ácida de acordo com Tappi T 249
Formação manual de folhas	Tappi T 218 sp-97
Número Kappa	Tappi T 236 cm-85
Pentosanas	Tappi T223 cm-84
Rejeitos da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Rendimento da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Reversão de alvura	Tappi UM 200
Viscosidade	Tappi T230 om-94
Licor Negro	
Conteúdo de sódio	Tappi T25 cm-85
Conteúdo de sulfeto	Tappi 625 cm-85
Residual de álcali	Tappi T625 cm-85
Efluente	
Análises de soluções e residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio	McDonald (1967)
AOX	Scan -P 69:94
Carbono orgânico total	Standard Methods, 1995.
Cor	CPPA H.5
DQO	CPPA H.3
DBO	CPPA H.1

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização físico-química da madeira

Os resultados médios da caracterização físico-química da madeira, provenientes de duas repetições, estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados das análises físico-químicas da madeira

Características		Média
Densidade básica (kg/m ³)		528
Densidade aparente dos cavacos (kg/m ³)		193
Celulose (%)*		49,38
Hemiceluloses (%)	Xilanas	12,03
	Galactanas	0,97
	Mananas	0,92
	Arabinanas	0,14
	Grupos Acetila	2,07
	Ácidos Urônicos	4,34
	**Total	21,39
Extrativos (% em etanol/tolueno, 1:2)		1,50
Pentosanas (%)		15,5
Lignina (%)		27,75
Relação S:G	Siringila, gmol	2,52
	Guaiacila, gmol	1,22
	S:G	2,07

* Celulose (%) = glicanas totais (%) – mananas (%).

** inclui as glicanas que constituem as hemiceluloses.

Os valores de densidade básica e aparente da madeira empregada neste estudo são típicos de madeiras de eucalipto utilizadas para fabricação de celulose kraft no Brasil. Os dados das análises químicas da madeira indicam se tratar de material com baixo teor de extrativos (~1,5%), uma vez que para os clones industriais de eucaliptos brasileiros, de modo geral, esse valor varia entre 1 e 4% (GOMIDE *et al.*, 2005). O teor total de hemiceluloses da madeira em estudo foi de 21,4%, resultado este similar aos observados por Pascoal Neto *et al.* (2004), para outras madeiras de *Eucalyptus grandis* e híbridos de

Eucalyptus grandis x *Eucalyptus urophylla*. São entendidas como hemiceluloses o somatório das xilanas + galactanas + mananas + arabinanas + ácidos urônicos + grupos acetilas + pequena parte de glicanas. O conteúdo de ácidos urônicos de 4,3% está dentro da faixa relatada em outros estudos, porém o teor de grupos acetilas (2,1%) se mostrou ligeiramente abaixo da faixa relatada para outros eucaliptos (PASCOAL NETO *et al.*, 2004). O material apresentou teor de lignina normal, em torno de 27,8%, sendo a variabilidade reportada em outros estudos (GOMIDE *et al.*, 2005) de 27,5 - 31,7%. A relação lignina siringila/guaiacila de 2,07 pode ser considerada baixa, pois estudos com outras madeiras de eucalipto revelam valores na faixa de 2,1-4,7 (MOKFIENSKI *et al.*, 2003).

4.2. Lixiviação alcalina dos cavacos

4.2.1. Processo despressurizado

Os resultados da remoção de xilanas dos cavacos por um processo de lixiviação alcalina despressurizada estão na Figura 5.

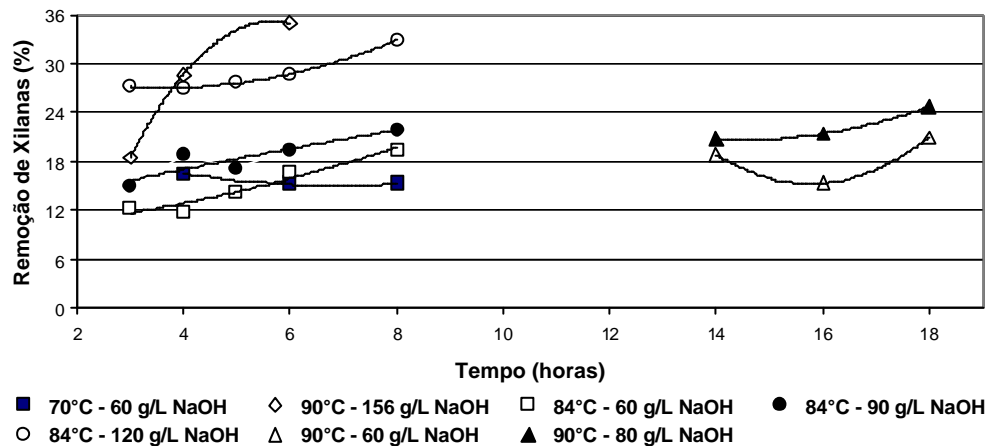


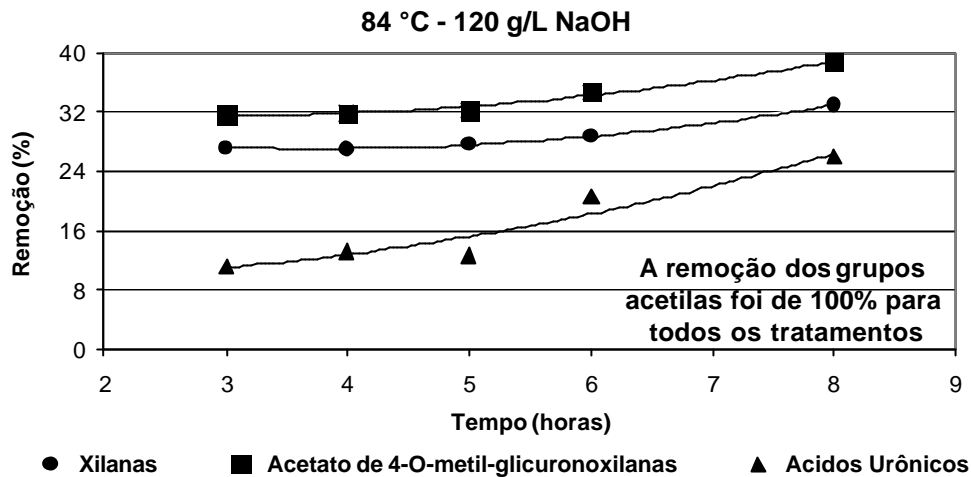
Figura 5 – Efeito da concentração de NaOH, do tempo de reação e da temperatura na remoção de xilanas dos cavacos.

Constata-se que a remoção de xilanas por lixiviação alcalina, de modo geral, foi ineficiente, tendo o melhor tratamento (90°C - 156 g/L de NaOH) removido somente 35,0% das xilanas. Note que o valor de 35% se refere somente a xilanas, não incluindo os ácidos urônicos e grupos acetilas, isto é, considerando-se somente o esqueleto de xilanas, em vez do acetato de 4-O-

metil-glicuronoxilanas. O aumento do tempo de lixiviação de 3 para 8 horas não melhorou significativamente o desempenho do processo para baixas dosagens de NaOH (60 - 90 g/L). Na verdade, o aumento do tempo de lixiviação para valores tão elevados quanto 14-18 horas a 90 °C (60 - 80 g/L NaOH) teve efeito pouco significativo na remoção de xilanas. Porém, nas dosagens mais altas de NaOH (120 e 156 g/L) houve efeito significativo do tempo de reação na eficiência de remoção das xilanas. Na dosagem de 156 g/L de NaOH, o aumento do tempo de lixiviação de 3 para 6 horas aumentou a remoção de xilanas de 18,5% para 35,0%. Note que, em geral, a dosagem de álcali tem maior efeito na remoção das xilanas que o tempo de reação. A temperatura teve pouco efeito na taxa de remoção de xilanas. Para a concentração de 60 g/L de NaOH, o aumento da temperatura de 70 para 84°C resultou em ganhos irrisórios na remoção de xilanas. Entretanto, temperaturas mais elevadas precisam ser avaliadas para se ter uma conclusão mais firme em relação ao efeito da temperatura.

Os resultados da Figura 5 indicam que a condição de 84 °C e 120 g/L NaOH talvez representa o melhor compromisso entre aplicabilidade prática e remoção de xilanas, dentre todas as condições empregadas. Um estudo mais aprofundado foi realizado para entender o que ocorre com os grupos laterais das xilanas. Os resultados da Figura 6 mostram que a lixiviação dos cavacos com NaOH remove os grupos acetilas da madeira na sua totalidade. Porém, os grupos de ácidos urônicos são resistentes, sendo removidos em apenas 26,0%. O esqueleto de xilanas mostrou-se relativamente resistente à lixiviação, atingindo remoção máxima de 32,9% em 8 horas, sendo a remoção total de acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas de cerca de 40% nesse período.

Embora a remoção de aproximadamente 30% do esqueleto de xilanas possa parecer significativa, na prática ela é pouco representativa, já que a madeira original tinha somente 12% de esqueleto de xilanas (Tabela 8). Uma remoção de 30% desse total significa apenas 3,6% de xilanas, que estariam disponíveis para ser utilizadas para fins mais nobres. Deve ser notado que somente o esqueleto de xilanas é interessante para usos nobres, como fabricação de biopolímeros e de biocombustíveis, e até mesmo para reabsorção em polpa celulósica com o objetivo de melhorar suas propriedades de refino.



Obs.: a remoção dos grupos acetilas foi de 100% para todos os tratamentos.

Figura 6 – Remoção de Acetato de 4-O-metil-glicuronoxilana, Acetilas, Xilanas e Ácidos urônicos utilizando diferentes intervalos de tempo e diferentes cargas de NaOH.

Na Figura 7 estão os resultados de rendimentos de tratamentos de lixiviação alcalina dos cavacos, efetuados em duas diferentes temperaturas (70°C e 90°C), em três diferentes concentrações de NaOH (60, 90 e 156 g/L) e em diferentes tempos de reação (1-18 horas). Constata-se que a carga de NaOH contribui muito para a perda de rendimento, uma vez que, além da remoção de hemiceluloses (Figura 6), também ocorre em paralelo a remoção de outros componentes da madeira. O tratamento com alta concentração de NaOH (156 g/L) resultou em decréscimo de 12% de rendimento, valor este muito acima que o total de acetato de 4O-metil-glicuronoxilanas removidas (Figura 6). O tempo e a temperatura de lixiviação não tiveram efeito muito pronunciado no rendimento.

4.2.2. Processo pressurizado

Em busca da maior remoção de xilanas durante a lixiviação alcalina, foram incluídos alguns experimentos com sistemas pressurizados. Essa iniciativa foi baseada no fato que a falta de pressurização poderia prejudicar a penetração do NaOH no interior dos cavacos.

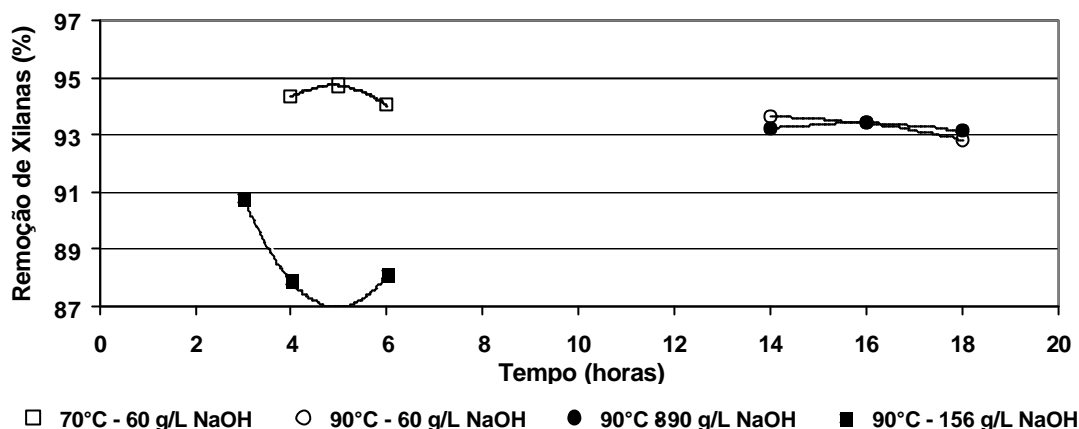


Figura 7 – Rendimento dos tratamentos de lixiviação alcalina.

Os resultados do processo de lixiviação alcalina pressurizado (300 kPa) estão representados na Figura 8. Mesmo utilizando um sistema pressurizado, o tempo de reação contribui pouco para remoção de xilanas, indicando que a questão da penetração do licor não é crítica. Na situação mais drástica (100°C, 60 min e 200 g/L), a remoção do esqueleto de xilanas alcançou 32,2%, a remoção de grupos acetilas foi de 100% e a de ácidos urônicos de 50%, sendo a remoção total de acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas da ordem de 43%.

112 - 30 min + 100 g/L NaOH	115 - 60 min + 100 g/L NaOH	118 - 120 min + 100 g/L NaOH
113 - 30 min + 150 g/L NaOH	116 - 60 min + 150 g/L NaOH	119 - 120 min + 150 g/L NaOH
114 - 30 min + 200 g/L NaOH	117 - 60 min + 200 g/L NaOH	120 - 120 min + 200 g/L NaOH

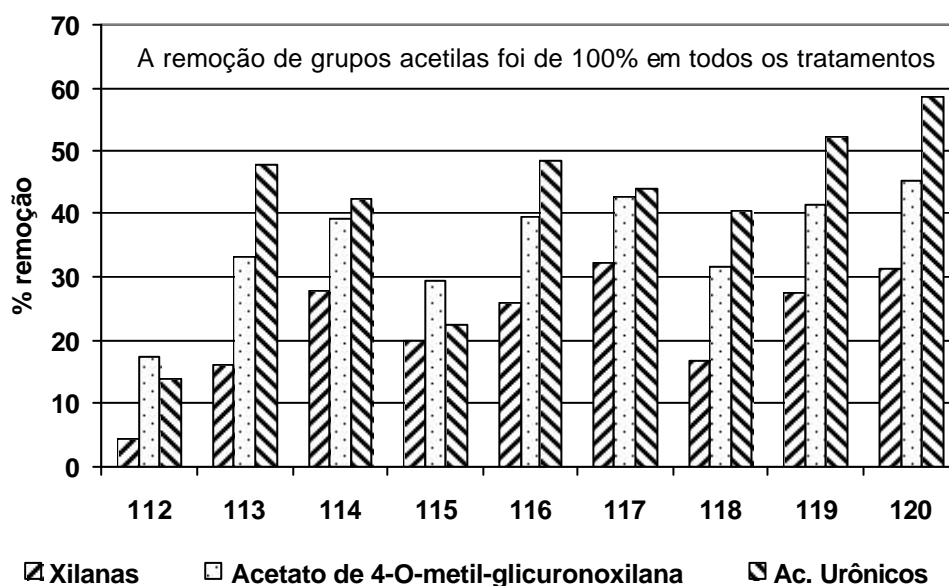


Figura 8 – Porcentagem de remoções de grupos acetilas, xilanas, ácidos urônicos e acetato de 4-O-metil-glicuronoxilana pelos tratamentos alcalinos pressurizados (300 kPa).

Dessa maneira, concluiu-se que a pressão de 300 kPa teve efeito pouco pronunciado na remoção de xilanas, uma vez que no sistema despressurizado, utilizando uma carga de NaOH de 120 g/L, 84 °C por 8 horas, foi conseguida remoção de acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas da ordem de 40% (Figura 6).

O porcentual de esqueleto de xilanas na madeira foi, inicialmente, de 12,4%, e após a lixiviação alcalina pressurizada, na condição mais severa (100°C, 60 minutos, 200 g/L NaOH), esse valor caiu para 8,2% (Figura 9). As tendências de remoção de todos os constituintes no sistema pressurizado foram as mesmas observadas no sistema atmosférico, isto é, a variável mais importante para remoção de xilanas durante a lixiviação alcalina foi, na verdade, a concentração de álcali, sendo marginais os efeitos da temperatura, do tempo de reação e da pressão.

112 - 30 min + 100 g/L NaOH	115 - 60 min + 100 g/L NaOH	118 - 120 min + 100 g/L NaOH
113 - 30 min + 150g/L NaOH	116 - 60 min + 150 g/L NaOH	119 - 120 min + 150 g/L NaOH
114 - 30 min + 200 g/L NaOH	117 - 60 min + 200 g/L NaOH	120 - 120 min + 200 g/L NaOH

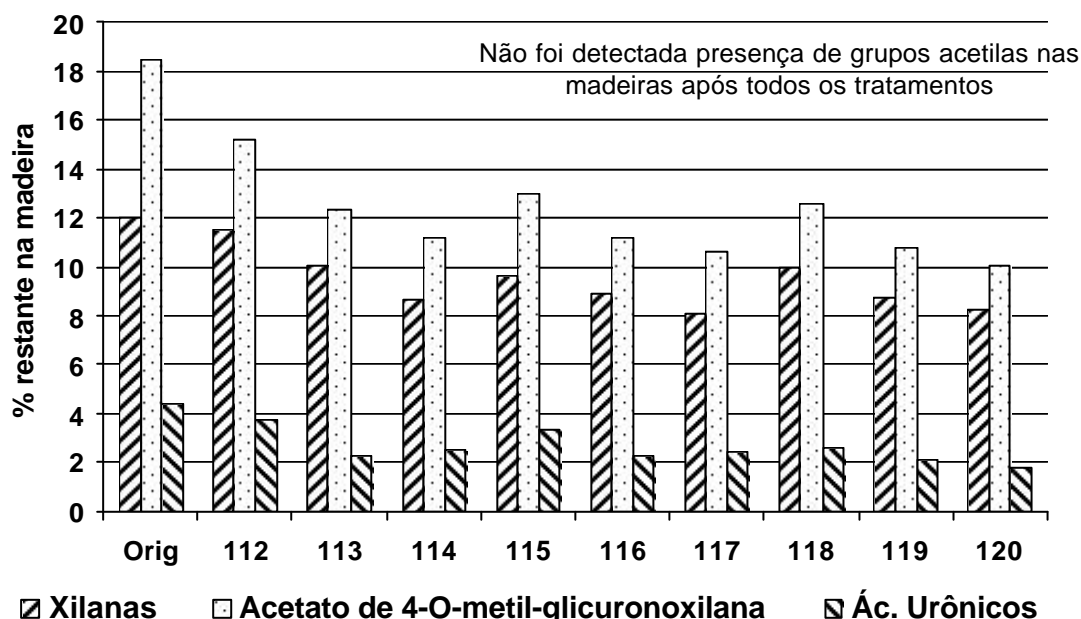


Figura 9 – Porcentual de constituintes da madeira após os tratamentos com NaOH em sistema pressurizado utilizando 300 kPa.

As cargas de material orgânico e inorgânico geradas nos tratamentos de lixiviação alcalina pressurizados estão representadas na Figura 10. O teor de material orgânico no licor foi, em geral, baixo, refletindo a baixa solubilização

112 - 30 min + 100 g/L NaOH	115 - 60 min + 100 g/L NaOH	118 - 120 min + 100 g/L NaOH
113 - 30 min + 150 g/L NaOH	116 - 60 min + 150 g/L NaOH	119 - 120 min + 150 g/L NaOH
114 - 30 min + 200 g/L NaOH	117 - 60 min + 200 g/L NaOH	120 - 120 min + 200 g/L NaOH

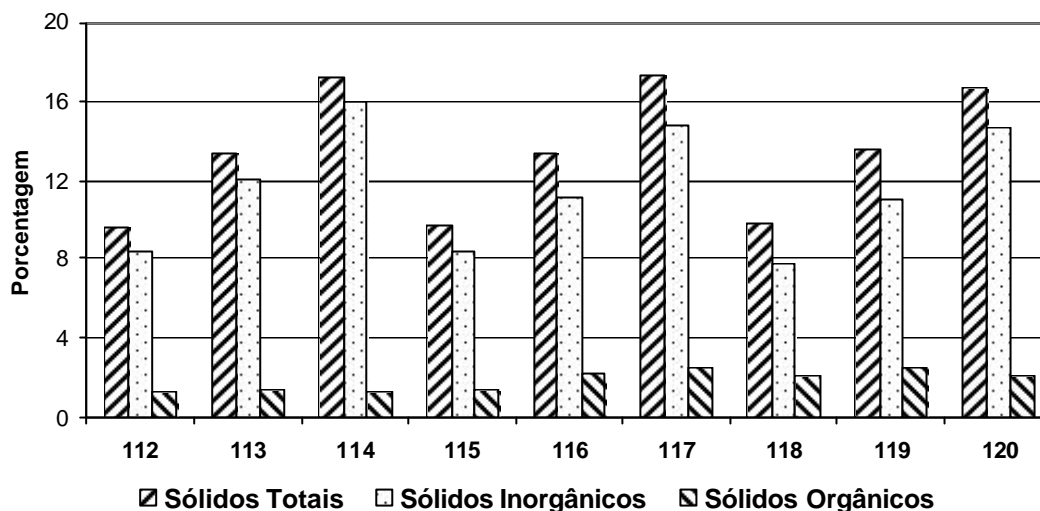


Figura 10 – Sólidos totais e frações orgânicas e inorgânicas determinadas no licor de lixiviação alcalina.

de xilanas durante o processo de lixiviação. Porém, devido à severidade dos tratamentos alcalinos, os conteúdos de inorgânicos foram muito elevados, chegando a 90% dos sólidos do licor residual.

4.3. Cozimento kraft dos cavacos lixiviados com álcali

Os cavacos lixiviados com álcali na condição mais severa (60 minutos, 200 g/L de NaOH a 100°C, 300 kPa), ou seja, aquela que resultou em remoção de acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas da ordem de 43%, foram cozidos pelo processo kraft convencional. Foi realizado também cozimento de cavacos normais, que serviram de referência. Os resultados do estudo de cozimento estão na Tabela 10.

Os cavacos normais (referência) consumiram 14,9% de álcali efetivo, como NaOH, para alcançar número kappa 17,9 e resultaram em rendimento total de 50,9%, com 0,3% de rejeitos. No primeiro cozimento dos cavacos lixiviados (condição 1), a carga de álcali efetivo aplicada foi de apenas 8,3%, não levando em consideração o NaOH que ficou retido no interior dos cavacos após o processo de lixiviação. Os resultados indicam que 8,3% de álcali foi

Tabela 10 – Condições e resultados dos cozimentos de cavacos normais e lixiviados com NaOH*

Parâmetros	Cavacos Normais	Cavacos Lixiviados com NaOH*			
	Referência	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4
Tempo até temperatura (min.)	90	90	90	90	90
Tempo à temperatura (°C)	90	90	90	60	60
Temperatura máxima (°C)	170	170	170	145	158
Sulfidez (%)	35	35	0	-	-
Licor/madeira, m ³ /t	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
Álcali efetivo (% como NaOH)	14,9	8,3	0	4,6	9,2
Fator H	1525	1580x	1636	133	411
Número kappa	17,9	7,0	10,0	Nd**	16,0
Rendimento total (%)	50,9	36,0	40,5	54,9	43,3
Rendimento depurado (%)	50,6	36,0	40,5	42,0	43,3
Rejeitos (%)	0,3	0	0	12,9	0
Álcali efetivo residual (g/L como NaOH)	0,0	nd	37,2	50,4	50,0

* Condições de lixiviação: 100 °C, 60 minutos, 200 g/L NaOH e 300 kPa de pressão.

** = não determinado, pois o valor do kappa ficou muito elevado, maior que 50.

excessivo, pois o número kappa reduziu-se para 7,0, sendo o rendimento do cozimento kraft de apenas 36%, não considerando a perda ocorrida no processo de lixiviação. No segundo cozimento (condição 2), não foi aplicada qualquer carga de álcali, sendo o cozimento realizado apenas com o NaOH que ficou retido nos cavacos durante o tratamento (sulfidez zero). O resultado foi a obtenção de uma polpa avermelhada (cozimento soda) de número kappa 10, com rendimento de apenas 40,5%. O fator H muito elevado (1636) também contribuiu para esse baixo rendimento. Vale lembrar que o licor negro apresentou elevado residual de álcali (37,2 g/L NaOH), enquanto o recomendado é que esse residual seja de 6 - 8 g/L. No terceiro cozimento (condição 3), foi utilizado somente o álcali presente nos cavacos lixiviados, porém foi incluído 4,6% de Na₂S ao sistema, de tal forma a se ter um processo kraft normal. Porém, o fator H foi drasticamente diminuído para 133, de modo que ao final do cozimento o que se observou foi uma polpa difícil de

desagregar, com kappa muito elevado (por isso não foi determinado) e teor de rejeitos alto. Mais uma vez o licor negro apresentou elevado residual de álcali (50,4 g/L NaOH). No quarto cozimento (condição 4), objetivando kappa 18, o fator H foi novamente alterado (411), porém a carga de álcali efetivo (9,2% NaOH) foi aplicada somente na forma de NaOH. Nesse cozimento foi conseguido kappa 16 (próximo ao objetivo), mas com rendimento ainda muito baixo (43,3%) e álcali residual ainda elevado (50,0 g/L NaOH). Esses resultados mostram que o tratamento de lixiviação alcalina dos cavacos para remover hemiceluloses, previamente ao cozimento kraft, prejudica o rendimento deste último, contrariamente ao que era esperado. Por outro lado, o excesso de álcali presente nos cavacos após a lixiviação dificulta muito o controle do processo kraft subsequente, especialmente no que tange a sulfidez e o fator H de reação.

4.4. Auto-hidrólise dos cavacos

Os resultados obtidos no estágio de auto-hidrólise estão na Tabela 11. Verifica-se que o aumento do tempo da auto-hidrólise à temperatura de 170°C aumenta a remoção de hemiceluloses (medidas como pentosanas) dos cavacos e, conseqüentemente, diminui o rendimento do processo. O tratamento de auto-hidrólise por 5 minutos resultou em perda de 5,3% de rendimento e o tratamento mais longo (30 minutos) causou perda de 16,5%. Com o aumento do tempo de tratamento de 5 para 30 minutos, observou-se queda no conteúdo de pentosanas dos cavacos de 14,2 para 6,3%.

Esses resultados demonstram que as pentosanas podem facilmente ser removidas dos cavacos de madeira de eucalipto por um estágio de auto-hidrólise e que a eficiência da remoção é proporcional à intensidade (tempo) do tratamento. Considerando-se que a madeira original possuía 15,5% de pentosanas (Tabela 10), o tratamento de auto-hidrólise por 30 minutos removeu cerca de 60% das pentosanas originais da madeira.

A água usada na auto-hidrólise transformou-se em licor ácido durante o tratamento e apresentou pH na faixa de 2,9-3,2 no final da reação, dependendo da condição empregada. O pH baixo foi causado pela hidrólise ácida dos

Tabela 10 – Resultados dos tratamentos de auto-hidrólise à 170 °C por 5 – 30 minutos

Parâmetros	Tempos de Tratamento a 170 °C, min					
	5	10	15	20	30	
Rendimento total (%)	94,7	92,4	88,9	87,2	83,5	
Teor de pentosanas remanescentes** (%)	14,2	12,6	10,3	8,5	6,3	
pH licor residual	3,2	3,1	2,8	2,9	2,9	
Sólidos no licor (%)	1,3	1,8	2,4	2,7	3,3	
Lignina (%)	Insolúvel	24,5	24,2	25,4	26,7	26,8
	Solúvel	2,6	2,7	2,2	2,3	1,9
	Total	27,1	26,9	27,6	29,0	28,7

** Conteúdo inicial de pentosanas na madeira original = 15,5% do peso seco.

grupos acetilas, que representavam 2,07% do peso original da madeira (Tabela 9), os quais estão ligados à estrutura química das xilanas.

A madeira utilizada neste estudo apresentou conteúdo original de lignina de 27,8% (Tabela 9) e o tratamento auto-hidrólise causou pequeno aumento desse teor, o que pode ser explicado pela remoção parcial das pentosanas, com conseqüente diminuição da base seca e aumento do teor proporcional de lignina.

Também foram realizados estágios de auto-hidrólise a temperaturas mais baixas, 152 e 160 °C, para verificar o comportamento das pentosanas (Tabela 12). Verifica-se menor remoção de pentosanas da madeira nos tratamentos a 152°C e 160°C, mesmo em tempos mais longos de reação. As máximas remoções de pentosanas foram 6,4 e 27,1% a 152 e 160 °C, respectivamente, enquanto a 170°C a remoção foi próxima de 60%. O pH final dos tratamentos a 152 e 160 °C (3,1 e 3,2, respectivamente) foi apenas ligeiramente maior que os valores de pH dos tratamentos a 170°C (2,9-3,2). Portanto, concluiu-se que o efeito da temperatura é decisivo na remoção das pentosanas.

Com o aumento do tempo e da temperatura de reação ocorrem maior remoção de pentosanas e, paralelamente, queda de rendimento. Nas Figuras 11 e 12 estão os resultados de remoção de pentosanas na madeira e o rendimento final dos tratamentos, respectivamente.

Tabela 12 – Resultados dos tratamentos de auto-hidrólise à 152 e 160 °C por 15-60 minutos

Temperatura (°C)	Tempo a Temperatura (min.)	Rendimento. Total (%)	Pentosanas** (%)	pH Licor Residual
152	30	96,6	15,6	3,5
152	45	94,4	14,7	3,4
152	60	93,1	14,5	3,1
160	15	96,3	15,8	3,6
160	30	91,5	13,0	3,3
160	45	87,1	11,3	3,2

** Pentosanas na madeira original = 15,5% do peso seco.

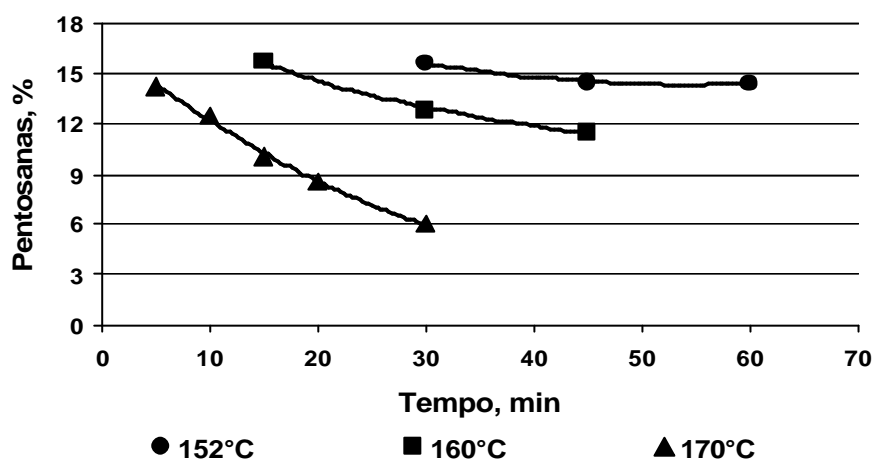


Figura 11 – Efeito do tempo e da temperatura de auto-hidrólise no teor de pentosanas dos cavacos.

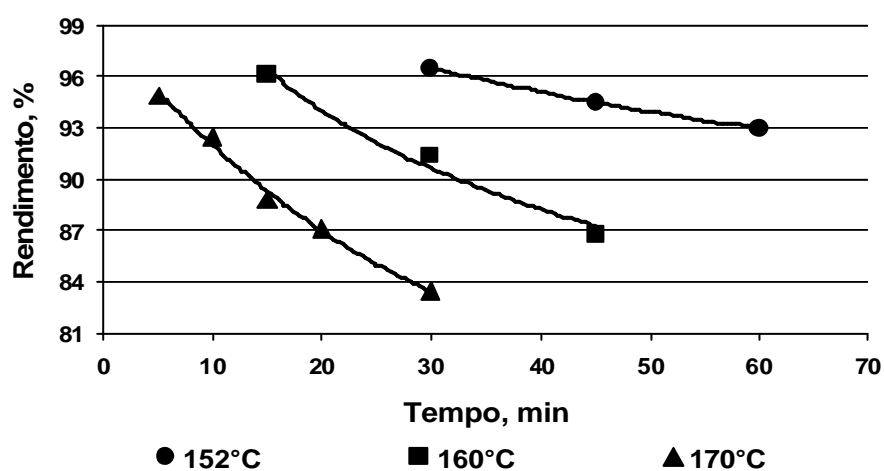


Figura 12 – Efeito do tempo e da temperatura de auto-hidrólise no rendimento do processo.

4.5. Cozimento kraft dos cavacos auto-hidrolisados

Tendo em vista a baixa remoção de pentosanas dos cavacos nas temperaturas de 152 e 160 °C, optou-se por utilizar os cavacos auto-hidrolisados a 170 °C nos estudos de cozimento. A demanda de álcali efetivo para cozinhar os cavacos auto-hidrolisados (170°C, 5-30 minutos) até número kappa 17-18 variou de 14,4 a 15,1% como NaOH, sendo o valor mais baixo para as polpas auto-hidrolisadas pelo tempo de 30 minutos (Tabela 13). A demanda de álcali efetivo para o cozimento da madeira original (referência) a um kappa 17,9 foi de 14,8% como NaOH, portanto a auto-hidrólise da madeira não teve efeito na demanda de álcali durante o cozimento kraft, para a faixa de número kappa 17-18.

Observa-se que o rendimento dos cozimentos das madeiras auto-hidrolisadas variou de 44,9 a 45,3%, sendo o valor mais baixo de rendimento correspondente ao tempo mais longo de auto-hidrólise (30 minutos). O rendimento do cozimento-referência foi de 50,9%. Portanto, verifica-se que a remoção das hemiceluloses da madeira penaliza o rendimento da polpação kraft subsequente. Vale a pena notar que os rendimentos totais, incluindo o rendimento da auto-hidrólise mais o rendimento do cozimento, foram ainda mais baixos (37,5 - 42,9%).

Os mais baixos rendimentos dos cavacos auto-hidrolisados são explicados pelos menores teores de pentosanas presentes nas polpas deles resultantes. Os cavacos auto-hidrolisados continham 14,2, 10,3 e 6,3% de pentosanas, para os tempos de 5, 10 e 15 min de auto-hidrólise, respectivamente, enquanto nos cavacos-referência esse teor foi de 15,5%. As polpas marrons, oriundas dos cavacos auto-hidrolisados, continham 7,3, 3,3 e 2,0% de pentosanas, respectivamente, enquanto a polpa produzida com os cavacos originais continha 16,9%. Pode-se inferir que as pentosanas remanescentes nos cavacos após a auto-hidrólise são muito mais sensíveis à polpação kraft que aquelas originais da madeira.

Ao final do cozimento, os conteúdos de lignina das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram mais baixos (0,79-0,95%) do que poderia se esperar para polpas de número kappa 17-18 e muito menores que o conteúdo de lignina da polpa-referência (1,9%). Uma polpa de kappa 18 deve ter, em

Tabela 13 – Resultados do cozimento kraft de cavacos-referência e auto-hidrolisados – características da polpa

Parâmetros		Tempo de Auto-Hidrólise (min.)			
		0	5	15	30
Álcali efetivo (% NaOH)		14,8	15,1	14,8	14,4
Número kappa		18	17	17	17
Rendimento do Cozimento (%)	Depurado	51	45	45	45
	Rejeitos	0,3	0,1	0,1	0,0
	Total	50,9	45,3	45,6	44,9
Rendimento de auto-hidrólise + polpação (%)		50,9	42,9	40,5	37,5
Viscosidade (cP)		58	69	61	48
Pentosanas (%)		17	7,3	3,3	2,0
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)		0,92	0,22	0,12	0,07
Lignina (%)	Insolúvel	1,3	0,3	0,6	0,5
	Solúvel	0,6	0,5	0,4	0,3
	Total	1,9	0,9	1,0	0,8
Licor negro residual	Sólidos totais (%)	14,8	15,3	15,3	15,5
	Sólidos orgânicos (%)	60,8	61,7	62,2	62,4
	Sólidos inorgânicos (%)	39,2	38,3	37,9	37,6
	Álcali efetivo residual (g/L)	0	0	0	0
	Poder calorífico (kcal/kg sólidos)	3.464	3.631	3.813	3.887

princípio, conteúdo de lignina de aproximadamente 2,7% ($0,15 \times$ número kappa). No cozimento-referência, a diferença de 0,8% entre o teor de 2,7% previsto pela fórmula e de 1,9% real é explicada pela presença de 0,92% de ácidos hexenurônicos na polpa, que também consomem o permanganato no teste de número do kappa. Porém, as polpas produzidas de cavacos auto-hidrolisados tinham quantidades muito pequenas de ácidos hexenurônicos, o que não pode explicar a diferença entre o índice teórico ($0,15 \times$ número kappa) e o real de lignina na polpa.

Algumas mudanças significativas foram observadas nas características do licor negro derivado do cozimento kraft de cavacos auto-hidrolisados, em relação à referência (Tabela 12). O teor de sólidos do licor negro kraft aumentou de 14,8 (referência) para 15,3-15,5% (cavacos auto-hidrolisados). Quanto maior o tempo de auto-hidrólise, maior o teor de sólidos no licor negro,

refletindo o menor rendimento da polpação kraft. A relação orgânicos/inorgânicos do licor negro tendeu a aumentar ligeiramente com o tempo crescente da auto-hidrólise, como era de se esperar. O valor de poder calorífico tendeu a se elevar com o aumento no tempo de auto-hidrólise. Este resultado era esperado, dado que as hemiceluloses apresentam apenas a metade do poder calorífico da lignina, devendo ser ressaltado que a sua remoção previamente ao cozimento aumenta o poder calorífico do licor negro. O poder calorífico do licor negro aumentou em 12,2% para os cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos, em relação aos cavacos-referência.

4.6. Deslignificação com oxigênio das polpas oriundas de cavacos auto-hidrólise

Os resultados da deslignificação com oxigênio estão na Tabela 14. A redução do número kappa durante a deslignificação com oxigênio em duplo estágio (O/O) foi substancialmente mais elevada para as polpas produzidas com cavacos auto-hidrolisados. Este fato ocorreu porque as polpas tinham teores muito mais baixos de ácidos hexenurônicos (5,1 - 20,1 mmol/kg) que a referência (52,4 mmol/kg). A polpa-referência é derivada dos cavacos que não sofreram tratamento de auto-hidrólise (0 minuto - cozimento convencional). Os HexAs não reagem com o oxigênio e não contribuem para redução do número kappa durante a deslignificação com oxigênio (VUORINEN *et al.*, 1996).

As viscosidades das polpas, medidas após deslignificação com oxigênio, foram mais baixas para as das polpas produzidas dos cavacos auto-hidrolisados (22,4-33,2 cP), em relação à referência (35,7 cP). A viscosidade tendeu a diminuir com o aumento do tempo de auto-hidrólise. A seletividade e o ganho de alvura no estágio O/O aumentaram com o tempo de auto-hidrólise, fato este que pode ser explicado pela elevada eficiência de deslignificação dessa etapa com as polpas derivadas dos cavacos auto-hidrolisados.

A perda de rendimento na deslignificação com oxigênio não foi muito influenciada pelo tempo de auto-hidrólise, variando de 1,8 a 2,2%. Apesar da maior eficiência do estágio O/O para polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados, nenhum impacto negativo foi observado no rendimento. Este resultado indica que a deslignificação com oxigênio foi muito seletiva para a

Tabela 14 – Resultados da deslignificação com oxigênio¹ de polpas oriundas de cavacos-referência e auto-hidrolisados

Parâmetros	Tempo de Auto-hidrólise, min			
	0	5	15	30
NaOH (%)	2,0	2,0	2,0	2,0
Kappa inicial	18,1	16,8	17,4	16,8
Kappa final	10,2	5,9	5,8	4,2
HexAs inicial (mmol/kg)	52,4	20,1	9,1	5,1
HexAs final (mmol/kg)	49,3	18,5	8,5	4,9
Viscosidade inicial (cP)	58,4	69,4	61,1	48,0
Viscosidade final (cP)	35,7	33,2	30,4	22,4
Alvura inicial (%ISO)	30,1	27,4	26,0	26,2
Alvura final (%ISO)	45,7	50,5	47,1	54,5
Redução do kappa (%)	43,6	64,9	66,7	75,0
Remoção de HexAs (%)	5,9	8,0	6,6	5,8
Redução de viscosidade (%)	38,9	52,2	50,2	53,3
Ganho de alvura (%)	15,6	23,1	21,1	28,3
Seletividade ^{2/}	2,86	3,31	2,66	2,05
Rendimento (%)	97,9	97,8	98,1	98,2

^{1/} Duplo estágio (1^o estágio: 10 minutos; 2^o estágio: 50 minutos); consistência: 10/10%; pressão de oxigênio: 500/500 kPa; temperatura: 95/100 °C; carga de oxigênio: 1,8/0%; carga MgSO₄: 0,15/0%; carga de álcali: 1,6-2/0 (NaOH puro, todo adicionado no 1^o estágio).

^{2/} Seletividade = $\Delta \text{visc} / \Delta \text{kappa}$.

fração de lignina da polpa. De fato, a perda de rendimento por unidade de kappa removido durante o estágio O/O foi muito mais baixa para as polpas derivadas dos cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos, o que pode ser explicado pelo menor teor de pentosanas presentes nessas polpas, em relação à referência.

4.7. Branqueamento das polpas oriundas de cavacos auto-hidrólise

Para realizar uma comparação lógica, todas as seqüências de branqueamento foram realizadas em condições operacionalmente similares, mantendo constante o fator kappa de 0,27 no primeiro estágio de branqueamento e variando a dosagem de dióxido de cloro no segundo e terceiro estágios, a fim de conseguir alvura final de 92% ISO. Nenhum tipo de otimização foi feita nesta primeira fase do estudo.

Um sumário dos resultados do branqueamento pela seqüência O/OD(EOP)DD das amostras de polpa derivadas do cozimento kraft de cavacos-referência e auto-hidrolisados é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados do branqueamento O/OD(EPO)DD de polpas oriundas de cavacos-referência e auto-hidrolisados

Resultados	Tempo de Auto-hidrólise (min.)			
	0	5	15	30
ClO ₂ (% como Cl ₂) ^{1/}	3,98	2,79	2,77	2,33
H ₂ O ₂ (%)	0,3	0,3	0,3	0,3
O ₂ (%) ^{1/}	2,3	2,3	2,3	2,3
NaOH (%)	1,20	1,20	1,20	1,20
H ₂ SO ₄ (%)	0,83	0,65	0,55	0,55
MgSO ₄ (%) ^{1/}	0,30	0,30	0,30	0,30
ClO ₂ (% como ClO ₂)	1,51	1,06	1,05	0,89
Cloro ativo total (%) ^{2/}	4,61	3,42	3,39	2,96
Branqueabilidade, ?K/% Cloro ativo	2,21	1,73	1,71	1,42
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) ^{3/}	27,46	22,80	22,62	20,97
Alvura (% ISO)	92,1	92,0	92,0	92,1
Reversão de alvura (% ISO)	90,4	90,5	90,5	90,8
Reversão (% ISO)	1,7	1,5	1,5	1,3
L* (%)	98,1	98,2	98,3	98,3
a* (%)	-0,1	-0,04	0,06	0,16
b* (%)	2,4	2,6	2,7	2,5
Viscosidade da polpa (mPas)	26,3	16,4	16,3	11,2
^{4/} Rendimento do branqueamento (%)	95,2	95,3	95,6	95,7
Número kappa - Estágio O/O	10,2	5,9	5,8	4,2
DQO efluente combinado (kg O ₂ /tas)	18,2	16,1	15,0	11,0
Cor do efluente combinado (kg Pt/tas)	9,4	9,0	8,8	7,4
AOX efluente combinado (g Cl ⁻ /tas)	0,33	0,31	0,29	0,16

^{1/} Inclusão de oxigênio e magnésio aplicados no estágio O/O.

^{2/} Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09 + O₃*2,5).

^{3/} Calculado para alvura de 92,0 % ISO, exatamente.

^{4/} Inclui a perda de rendimento depois do estágio O/O, usando equações baseadas na medição de COT - Perda de rendimento O/O(%) = 0,0719*COT (kg C/t a.s.) + 0,9844 e Perda de rendimento no branqueamento (%) = 0,0812*COT (kg C/t a.s.) + 1,913.

Os custos de branqueamento variaram de US\$27.46 para a polpa-referência a US\$20.97 para a polpa derivada dos cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos. Quanto maior o tempo de auto-hidrólise menor o custo do branqueamento. Entretanto, os benefícios foram pouco significativos em tempos de auto-hidrólise acima de 5 minutos. O menor custo de reagentes

químicos para branqueamento das polpas auto-hidrolisadas em relação à referência deriva do menor número kappa da polpa que entra na planta de branqueamento. Esse menor número kappa é devido ao fato de a deslignificação com oxigênio ter sido mais eficiente para as polpas com quantidades muito baixas de HexAs.

As polpas produzidas dos cavacos auto-hidrolisados mostraram menor branqueabilidade que a polpa-referência, ou seja, elas apresentaram maior demanda de cloro ativo por unidade de kappa removido durante o branqueamento que a referência. Isto era esperado, visto que as polpas que entram no branqueamento com números kappa mais baixos têm menor disponibilidade de grupos hidroxílicos fenólicos livres para reagirem com o dióxido de cloro. Neste caso particular, a polpa-referência entrou na planta de branqueamento com um número kappa de 10,2, valor este quase duas vezes maior que o kappa das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados (4,2 - 5,9).

A reversão de alvura variou de 1,3 a 1,7%, sendo os valores mais baixos encontrados para a polpa derivada dos cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos. Em geral, as polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados apresentaram menor reversão de alvura, resultado que pode ser explicado pelos mais baixos valores de HexAs presentes nessas polpas. Em geral, os valores da reversão de alvura encontrados são plenamente aceitáveis para polpas de eucalipto de mercado, devendo ser ressaltado que as diferenças observadas entre as várias amostras estão provavelmente dentro do erro experimental. O próprio teste de medição de alvura está sujeito a erro de 0,5% ISO devido ao método. Também, os valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ não variaram entre as diferentes polpas.

As viscosidades finais das polpas oriundas dos cavacos auto-hidrolisados foram mais baixas que aquela da polpa-referência. A polpa derivada dos cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos apresentou viscosidade final abaixo do mínimo requerido para fabricação de determinadas classes de papel (11,2 cP). Entretanto, as polpas auto-hidrolisadas por 5 e 15 minutos resultaram em viscosidades razoáveis (16,3 e 16,4 cP). Os rendimentos totais do branqueamento, incluindo o rendimento do estágio O/O, variaram na escala de 95,2 a 95,7%, sendo o valor mais baixo para cavacos-referência e o valor mais elevado para os cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos.

As cargas dos efluentes de branqueamento também estão na Tabela 15. Observa-se que as cargas de AOX, DQO e a cor dos efluentes de branqueamento derivados dos cavacos auto-hidrolisados foram mais baixas que aqueles da polpa-referência. De fato, o efluente de branqueamento derivado dos cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos apresentou valores de DQO, cor e AOX de 39,5, 21,3 e 51,5% inferiores aos do branqueamento da polpa-referência. Este fato é explicado pelo número kappa mais baixo da polpa derivada dos cavacos auto-hidrolisados. As polpas de cavacos auto-hidrolisados por 5 e 15 minutos também resultaram em efluentes de menor carga que o da polpa-referência.

5. Conclusões

- A lixiviação dos cavacos com NaOH mostrou-se ineficiente na remoção das hemiceluloses da madeira, sendo de 42% a máxima remoção do acetato de 4-O-metil-glicuronoxilanas em condições muito severas (100°C, 60 min, 200 g/L NaOH e 300 kPa de pressão). Nestas condições, foram eliminados 100% dos grupos acetila, cerca de 50% dos ácidos urônicos e 32% do esqueleto de xilanas.

- A variável mais significativa para a lixiviação foi a concentração de NaOH, porém o excesso de álcali retido nos cavacos dificultou o controle do cozimento subsequente da madeira, além de ter gerado um licor residual muito rico em material inorgânico (álcali). A lixiviação dos cavacos sob pressão atmosférica produziu resultados similares.

- O cozimento dos cavacos lixiviados com álcali produziu rendimentos significativamente inferiores aos dos cozimentos de cavacos normais a um dado número kappa.

- O processo de lixiviação alcalina não se mostrou viável para a madeira de eucalipto investigada.

- O processo de auto-hidrólise permitiu remoção de até 60% do teor de pentosanas da madeira com tratamento a 170 °C, por 30 minutos.

- As temperaturas de auto-hidrólise de 160 e 152 °C, mesmo com tempos mais prolongados de reação (até 60 minutos), não foram eficazes na remoção de pentosanas.

- Os cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos a 170 °C, resultaram em polpa com aproximadamente 6% menos rendimento e 88% menos pentosanas que os cavacos-referência. Se forem considerados os rendimentos da auto-hidrólise e da polpação, os cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos produziram rendimento total 13,4% inferior ao de referência.

- O licor negro derivado do cozimento kraft de cavacos auto-hidrolisados apresentou maior teor de sólidos totais e de sólidos orgânicos e maior poder calorífico que o licor de cavacos-referência.

- A eficiência da deslignificação com oxigênio da polpa derivada de cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos foi de 75%, contra 43,6% da polpa-referência.

- O custo para branquear a polpa derivada de cavacos auto-hidrolisados por 30 minutos a 92% ISSO, com a seqüência O/OD(EPO)DD, foi US\$ 7/tas mais baixo que o da polpa-referência.

- A estabilidade de alvura, as coordenadas de cor L*a*b * e os valores de rendimento do branqueamento das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram similares ou melhores que os da referência. As viscosidades finais das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram mais baixas, porém aceitáveis.

- As cargas poluentes dos efluentes de branqueamento das polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados foram substancialmente mais baixas que as da polpa-referência.

6. Referências Bibliográficas

AMIDON, T. E. The biorefinery in New York: wood biomass into commercial ethanol. **Pulp and Paper Canada**, Quebec. v. 107, n. 6, p. T150-T153. 2006.

BIOBASED INDUSTRIAL PRODUCTS – PRIORITIES FOR RESEARCH AND COMMERCIALIZATION. Washington, DC. 2000. Disponível em: <<http://www.nap.edu/books/0309053927/html/>>. Acesso em: 3 mar. 2006.

BIOREFINERY.DE. Disponível em: <<http://www.biorefinery.de/frameset.htm>>. Acesso em 03 mar 2006.

BIOVISIONTECH. Disponível em: <<http://www.biovisiontech.ca/biorefinery.htm>>. Acesso em: 3 mar. 2006.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical Section. Standard test methods.** Montreal, 1986.

CARPES, S. T.; GANTER, J. L. M. S.; RAMOS, L. P. Comparação do pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática de *Mimimosa scabrella* (bracatinga) e *Eucalyptus viminalis*. In: SEMINAR ON ENZYMATIC.

CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. R.; EATON, A. D. **Standard methods for examination of water e wastewater,** 1995.

COLODETTE, J. L. **Wood chemistry course.** Viçosa: UFV, 2005. 230 p. (apostila).

FERRARA, M. A.; KLING, S. H. Estudos comparativos sobre o pré-tratamento de bagaço de cana, eucalipto e capim elefante por tratamento "steam explosion". In: SEMINAR ON ENZYMATIC HYDROLISIS OF BIOMASS, III, 1987, Maringá. **Anais...** Maringá: SHEB, 1987.

FOODY, P. **Optimization of steam-explosion pretreatment.** Ottawa: Lotech Corporation, 1980. 362 p. Relatório final.

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

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

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Chemical Pulping. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology.** Helsinki: KTH, 2000. 496 p. (v. 6B).

GULLICHSEN, J. Forest products chemistry. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology.** Helsinki: KTH, 2000. 350 p. (v. 3).

HYDROLISIS OF BIOMASS, V, 1996, Maringá. **Anais...** Maringá: SHEB, 1996.

MCDONALD, R. G. **Pulp e paper manufacture:** kraft pulping. 2. ed. New York: McGraw-hill Book Company, 1967. p. 628-725. volume 1.

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. **Anais...**Viçosa, UFV, 2003, p. 15-38.

MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 17, n. 1, p. 14-19, 2002.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). Disponível em: <<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>>. Acesso em: 2 mar. 2006.

NEUSSIER, M. K. H. **O capim elefante como materia-prima complementar para a produção de bagaço visando a sua utilização na Indústria alcooleira**. Lorena: FTI, 1984. 23 p. (apostila).

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

ROOKS, A. Technology summit II targets: The challenge of deployment. **Solutions**, Norcross. v. 87, n. 6. p. 49-50, 2004.

SCAN - Scandinavian Pulp, Paper and Board. **Testing committee**. Stockholm: SCAN cm38:96, 1989.

SINGH, R.P. **The bleaching of pulp**. 3. ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. 694 p

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry** – Fundamentals and applications. 2. ed. Helsinki: Academic Press, 1992. 293 p.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. 15. ed. 1999. 316 p. (Springer Series in Wood Science).

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

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

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

TSCHIRNER, U.; AL-DAJANI, W. W.; JENSEN, T. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent pulping of Aspen Chips. In: CARLTON, W. DENCE MEMORIAL INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PAST ACHIEVEMENTS e

FUTURE CHALLENGES IN PULPING AND BLEACHING,I, 2006, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver: ESPRA, 2006.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp and Paper Canada**, Quebec, v. 107, n. 6. p 38-43, 2006.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 43-51.

Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft

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 e branqueadas com a seqüência D_{HT}(EP)DP, até alvura final de 92%ISO. Ao final do branqueamento, as polpas foram refinadas em moinho PFI e submetidas a testes físicos-mecânicos. 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 conseqüente 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. O uso de licor negro no cozimento kraft (50% v/v) afetou negativamente a branqueabilidade da polpa, aumentando o consumo de cloro ativo em 3 kg/tsa, para obtenção de alvura 92%ISO com a seqüência D_{HT}(EP)DP. As propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de licor negro foram estatisticamente similares às da polpa-referência.

Palavras-chave: readsorção de licor negro, cozimento kraft, hemiceluloses, xilanas, branqueamento, rendimento.

Effect of wood dissolved solids on kraft process performance

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 and leached conditions using the sequence D_{HT}(EP)DP until final 92%ISO whiteness. At the end of bleaching, the pulps were refined in a PFI mill and submitted to physical-mechanical tests. Kraft cooking with the addition of 50% v/v of black liquor had an increase of 1.5% in the yield obtained, of 0.5% in pentosan content and of 4.7 mmol/kg in HexAs content, compared to that of the reference cooking, with consequent 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 1.2% ISO lower whiteness. The use of black liquor in kraft cooking (50% v/v) negatively affected pulp bleachability, increasing the consumption of active chlorine in 3 kg/adt, in order to obtain 92%ISO whiteness with the D_{HT}(EP)DP sequence. The physical –mechanical and optical properties of the pulps derived from the kraft process with black liquor addition were statistically similar to those of the reference-pulp.

Keywords: black liquor re-adsorption, kraft cooking, hemicelluloses, xylans, bleaching, cooking yield.

1. Introdução

O processo de cozimento kraft tem como premissa a individualização das fibras da madeira pela remoção da lignina. Para que isso ocorra, uma grande fração de carboidratos é dissolvida por reações químicas nas cadeias de celulose e hemiceluloses. Parte significativa dos extrativos da madeira é também dissolvida nesse processo. A perda de madeira durante o cozimento kraft pode chegar a 50% do seu valor original. Acredita-se que essa perda pode ser minimizada e inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de técnicas mais seletivas de cozimento. Algum sucesso tem sido obtido com o uso de aditivos como antraquinona e polissulfetos, porém, mais recentemente, a modificação cinética do cozimento kraft tem recebido grande atenção, com o desenvolvimento das tecnologias *Lo-solids* e *Compact Cooking*. O objetivo desses processos, que se baseiam no uso de condições mais suaves de polpação (menor fator H) e no perfil mais homogêneo de álcali durante o cozimento, é aumentar o rendimento pela maior preservação de carboidratos.

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 PAULAPURO, 2000).

O destino das hemiceluloses removidas da madeira é o licor negro kraft. Portanto, a recuperação das hemiceluloses contidas nesse licor pode resultar em significativo aumento do rendimento da polpação kraft. A grande questão é como fazer essa recuperação.

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.

A maior retenção de hemiceluloses nas fibras é vantajosa não somente pelo ganho de rendimento, mas, principalmente, pela melhoria das propriedades da polpa celulósica para algumas aplicações, como papéis de imprimir e escrever (DENCE, 1996). A presença de hemiceluloses facilita o

refino, diminuindo o consumo de energia. Por outro lado, pode comprometer a resistência ao rasgo, diminuir a branqueabilidade da pasta celulósica, como também causar algum prejuízo durante a fabricação de papéis sanitários, como maior potencial de encanoamento do papel (SMOOK, 1990).

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 branqueabilidade, na refinabilidade e nas propriedades ópticas e físico-mecânicas da polpa resultante.

2. Revisão de Literatura

2.1. Polpação kraft

O processo kraft foi inventado em 1879 na Alemanha, quando foi substituído, na recuperação, o carbonato de sódio pelo sulfato de sódio, para reposição das perdas de sódio no processo. O sulfato é reduzido a sulfeto por combustão redutiva na caldeira de recuperação, e o sulfeto resultante aumenta consideravelmente a taxa de deslignificação e possibilita a produção de polpa com alta resistência e rendimento, quando comparada à do processo soda. Entretanto, a polpa produzida pelo processo é mais escura que a polpa oriunda do processo soda e sulfito. Outro inconveniente é que o processo de polpação kraft causa emissões de gases mal cheirosos, derivados de compostos de enxofre, por isso o desenvolvimento do processo foi lento (MARCOCCIA *et al.*,1999).

Na década de 1920, no Canadá, Tomlinson desenvolveu uma caldeira de recuperação contínua para recuperação dos reagentes químicos residuais do processo kraft (MARCOCCIA *et al.*,1999). A produção de polpa kraft branqueada não foi viável até o desenvolvimento do dióxido de cloro como agente de branqueamento, em meados da década de 1940, no Canadá e na Suécia. O uso do dióxido de cloro propiciou rápido avanço do processo kraft e, eventualmente, sua dominância sobre os demais processos.

O processo de cozimento kraft é atualmente responsável por mais de 95% dos processos de polpação química praticados no mundo e nesse tipo de

cozimento os reagentes químicos principais são o hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (SJÖDAHL, 2006). O cozimento kraft de produção de celulose apresenta uma seletividade relativamente baixa com relação às reações de remoção da lignina, e durante o cozimento são removidos os extrativos e parte dos carboidratos e da lignina. Ao final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos continua significativa e a taxa de remoção de lignina diminui (FOELKEL, 1977).

No cozimento kraft, a lignina, substância cimentante que une as fibras umas às outras, é degradada pelas espécies ativas de cozimento (íons hidroxila e sulfeto) e os produtos de degradação são dissolvidos e as fibras separadas umas das outras (SJÖDAHL, 2006).

A deslignificação durante a polpação kraft é acompanhada por degradação dos carboidratos constituintes da madeira. Segundo Agarwal e Gustafvsson (1995), a perda de carboidratos no processo kraft ocorre, pelo menos, de três maneiras distintas: 1) dissolução rápida de hemiceluloses de baixo peso molecular, 2) reação de despolimerização terminal e 3) 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). 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 polissacarídeos inicia-se nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas (reação de descascamento).

As reações de deslignificação têm início em temperaturas da ordem de 140 °C, mas os processos industriais de polpação utilizam temperaturas mais elevadas que esta (160 e 170 °C). Temperaturas superiores a 175 °C tornam a celulose mais suscetível à degradação (BUGAJER *et al.*, 1980 e BUSNARDO, 1981).

A deslignificação durante o cozimento kraft ocorre em três fases distintas: durante a fase inicial a lignina e os compostos de baixo peso molecular são dissolvidos. Na fase principal ocorre a dissolução das ligninas de mais alto peso molecular, sendo 70% da lignina da madeira solubilizada nesta

fase. E na fase residual, que se inicia após 90-95% da deslignificação ser completada, a remoção de lignina é menos seletiva (SJÖDAHL, 2006).

FANTUZZI NETO (1997) sumarizou as seguintes vantagens do processo kraft: 1) alta qualidade da polpa, 2) eficiência na recuperação de reagentes químicos e 3) grande flexibilidade com relação às espécies de madeira e auto-suficiência na produção de energia. Entretanto, segundo Assumpção *et al.* (1988), citados por Bassa *et al.* (2002), o processo kraft, apresenta algumas desvantagens: 1) alto custo de investimento na construção da fábrica, 2) problema com odor dos gases produzidos, 3) baixo rendimento de polpação e 4) alto custo de branqueamento.

2.2. Hemiceluloses da madeira e formação de ácidos hexenurônicos

A maior desvantagem da polpação kraft é o seu baixo rendimento, que afeta negativamente a economia do processo. Baixo rendimento gera alta quantidade de compostos dissolvidos de madeira, acarretando altas cargas para o sistema de recuperação, o que freqüentemente tem sido gargalo em fábricas de celulose, restringindo projetos de ampliação da produção (SJÖDAHL, 2006).

Estudos que envolvem o comportamento dos carboidratos durante a polpação kraft são menos freqüentes que trabalhos em que a remoção de lignina é investigada. Segundo Axegard e Wiken (1983), são raras as informações precisas sobre o comportamento dos carboidratos ao longo da polpação.

Porém, nos últimos anos tem sido constatada a intensificação de esforços para se conhecer o comportamento dos principais constituintes da madeira, como celulose, hemiceluloses e lignina, visando não somente a maior remoção de lignina, mas também a maior preservação dos carboidratos da madeira.

Além da lignina, uma considerável quantidade de hemiceluloses é dissolvida durante o cozimento kraft. O principal componente das hemiceluloses de folhosas é o acetato de 4-O-metilglicuronoxilana, às vezes chamada simplesmente de xilana (SJÖSTRÖM, 1981).

Dependendo da espécie de folhosa, o conteúdo de xilanas varia de 15 a 30% do peso de madeira seca. O esqueleto das xilanas consiste de unidades de β -D-xilopiranosose, unidas por ligações (1-4). As unidades de xilose contêm grupos O-acetilas no carbono 2 ou 3 em proporção aproximada de sete acetilas por dez unidades de xilose. As unidades de xilose possuem ainda grupos de ácido 4-O-metil- α -D-glicurônico, unidos por ligações (1-2), com a média de um ácido por dez unidades de xilose (SJÖSTRÖM, 1981).

A preservação das xilanas em madeiras de coníferas e folhosas é altamente dependente da concentração dos íons hidroxila (SJÖDAHL, 2006). 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 folhosas, onde ocorre maior dissolução de xilanas.

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a deslignificação alcalina por meio da transformação do ácido 4-O-metil- α -D-glicopiranosilurônico ligado às cadeias de xilanas em ácidos hexenurônicos (SJÖDAHL, 2006). Estudos têm mostrado que uma quantidade significativa de ácidos hexenurônicos 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).

A formação dos ácidos hexenurônicos durante o cozimento alcalino tem gerado muito interesse, por causa dos seus efeitos nas operações de branqueamento e estabilidade de alvura da polpa. O ácido hexenurônico possui ligações duplas conjugadas em sua estrutura que influenciam o processo de branqueamento da polpa. Esses ácidos formam ligações co-valentes com a lignina, consomem reagentes químicos eletrofílicos de branqueamento (cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos), ligam-se a íons metálicos, causam reversão de alvura de polpas branqueadas e são importante fonte de formação de ácido oxálico (TELEMAN *et al.*, 2000). Durante o branqueamento, a oxidação do ácido hexenurônico resulta em formação do ácido oxálico, que pode ser uma fonte de incrustação (COSTA *et al.*, 2001).

A formação desses ácidos é mais intensa durante a polpação kraft de folhosas porque estas contêm maior quantidade de xilanas que as coníferas (VUORINEN *et al.*, 1996).

Segundo Shackford *et al.* (2000) e Sjö Dahl (2006), os ácidos hexenurônicos são responsáveis por determinada parte do número kappa da polpa, e sua remoção reduz a demanda de reagentes químicos no branqueamento. Segundo Li e Gellerstedt (1998), os ácidos hexenurônicos reagem rapidamente com o permanganato de potássio, o que interfere na determinação do número kappa. É relatada a contribuição de três a sete unidades de kappa pela presença de ácido hexenurônico em polpas de folhosas.

2.3. Licor negro de cozimento

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, por exemplo, com as espécies de madeira e a taxa de deslignificação (SJÖDAHL, 2006).

Os compostos dissolvidos de madeira 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 alto peso molecular, ou seja, possui muitos anéis aromáticos ligados uns aos outros. Entretanto, centenas de compostos aromáticos de baixo peso molecular têm sido encontrados no licor negro (SARKANEN e LUDVIG, 1971).

Sabe-se, há muito tempo, que a adição de licor negro industrial, na fase de impregnação em cozimentos kraft, tem efeito positivo na economia do processo (MJÖBERG, 1978; HILJANEN *et al.*, 1991), o que tem sido atribuído ao aproveitamento do álcali residual, principalmente dos íons sulfeto, e da energia térmica presente no licor negro.

Com o desenvolvimento dos chamados cozimentos cineticamente modificados, o uso de licor negro no cozimento kraft tem sido questionado, pois ignora um dos quatro princípios fundamentais desses processos, que é o de baixa concentração de sólidos ao longo de todo o cozimento. De acordo com Irvine *et al.* (1994), um dos princípios básicos para a deslignificação seletiva é que as concentrações de íons sódio (força iônica) e de lignina dissolvida sejam as mais baixas possíveis, principalmente na fase final ou residual de

deslignificação, favorecendo a difusão da lignina degradada na fibra para o licor de cozimento. Entretanto, Sjöblom (1996) demonstrou que substâncias orgânicas dissolvidas no licor negro têm efeito positivo também na taxa de deslignificação principal do cozimento kraft, além dos já reconhecidos benefícios na fase de impregnação. Blixt e Gustavsson (2000) mostraram que o cozimento com alta concentração de lignina durante a fase principal aumentou a taxa de deslignificação dessa fase em 20%, quando comparado a cozimentos sem adição de licor negro industrial.

Em trabalho recente, Sjö Dahl *et al.* (2005), utilizando madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, constataram que a adição de componentes dissolvidos de madeira, na forma de licor negro, aumenta a velocidade de deslignificação da madeira a ponto de reduzir o fator H da reação em 40%, para obtenção de número kappa 18. Adicionalmente, foi verificado o aumento de 2% no rendimento livre de lignina. Por causa da mais rápida deslignificação e maior preservação do rendimento, a polpa resultante tinha cerca de 20% mais ácidos hexenurônicos que a referência.

2.4. Aumento de rendimento devido à adsorção de xilanas

Na última década, várias e importantes modificações ocorreram na tecnologia do processo kraft, motivadas principalmente pela necessidade de reduzir o número kappa e o consumo de reagentes no branqueamento da polpa celulósica. Em algumas situações, essas modificações de processo penalizaram o rendimento depurado e prejudicaram a branqueabilidade das polpas (GOMIDE *et al.*, 2000).

Mesmo em níveis considerados ótimos de número kappa, as polpas de folhosas podem apresentar variações significantes de rendimento depurado, de branqueabilidade e de qualidade. Muitas dessas variações podem estar relacionadas com a variabilidade de qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas com as operações de polpação e com as condições de processo utilizadas. As condições de polpação que favorecem a dissolução de hemiceluloses causam impacto significativo no rendimento do processo (GOMIDE *et al.*, 2000).

Apesar de largamente empregado na indústria de polpação, o processo kraft ainda é objeto de numerosos estudos, que visam aumentar o rendimento, minimizar o impacto ambiental e reduzir a demanda de reagentes químicos e de energia, sem, contudo, comprometer a qualidade do produto final (FANTUZZI NETO, 1997).

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 (McDONOUGH, 1998).

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. Essa adsorção de xilanas é muito importante principalmente ao final do cozimento. Segundo Yllner e Enström (1956), o rendimento de polpas de coníferas aumenta entre 1 e 2%, como resultado da adsorção de xilanas.

Da fração de lignina remanescente na polpa após o cozimento kraft, há de se distinguir entre aquela parte lixiviável em álcali, basicamente constituída de estruturas de baixo peso molecular, contendo fenóis livres que são solúveis em álcali, e outra parte não-lixiviável em álcali, de mais alto peso molecular e quimicamente ligada aos outros componentes da parede celular (EIRAS *et al.*, 2002). Parte da fração não-lixiviável provavelmente está associada às xilanas e, por isso, é de mais difícil remoção da polpa. Quando se readsorvem xilanas sobre as fibras durante a polpação, existe o risco de se trazer de volta complexos lignina-xilanas que já se encontravam dissolvidos, com conseqüente impacto no branqueamento subsequente (AXELSON, 2004).

As hemiceluloses, além de afetar o rendimento de produção da polpa, desempenham importantes funções no processamento e nas propriedades da polpa e do papel (BRITT, 1970), pois podem afetar importantes interações químicas das fibras com a água e com outros produtos químicos que são agregados para a formação do papel.

2.5. Branqueamento

Existem muitas razões pelas quais as polpas de celulose são branqueadas a elevados níveis de alvura e pureza. Primeiramente a alvura da polpa é necessária para o bom contraste e a boa impressão, de modo a facilitar a leitura. Além disso, polpas branqueadas resistem melhor ao envelhecimento, ou seja, apresentam melhor permanência. Por outro lado, polpas puras são química e biologicamente desejáveis na produção de produtos de higiene pessoal e de embalagens alimentícias (GUSTAVSSON, 2006).

Processos modernos de fabricação de celulose kraft branqueada são equipados com um ou dois estágios de deslignificação com oxigênio (pré-O₂), os quais degradam a lignina residual mais seletivamente que o cozimento. A pré-O₂ reduz o conteúdo de lignina da polpa em cerca de 30 a 70%, dependendo do tipo de fibra e das condições de processo empregados.

O branqueamento representa o segundo maior custo de fabricação da celulose branqueada, após o custo da madeira. Os cozimentos a baixos números kappa diminuem os custos de branqueamento. Entretanto, reduzir o conteúdo de lignina no cozimento pode resultar em severas perdas de rendimento e resistência da celulose (GUSTAVSSON, 2006; SJÖDAHL, 2006). A perda de rendimento resulta em aumento do custo de madeira.

LAI *et al.* (1998) afirmam que as condições de polpação exercem influências significativas na reatividade da lignina kraft residual durante o branqueamento com oxigênio. Segundo Jiang *et al.* (2003), o uso de antraquinona reduz a eficiência da deslignificação com oxigênio, sendo a branqueabilidade de polpas polissulfeto-AQ inferiores às de polpas polissulfeto e kraft convencional derivadas da mesma madeira. Porém, Minja (1996) relatou que a deslignificação com oxigênio não é afetada pela adição de metanol, licor negro ou antraquinona à polpação kraft.

2.6. Propriedades físico-mecânicas e ópticas

O papel e seus artefatos são comumente comercializados com base em especificações, visando seu uso final. Essas especificações são estabelecidas de comum acordo entre o produtor e o consumidor (D'ALMEIDA, 1988).

As propriedades do papel são resultantes de interações de um grande número de fatores. D'Almeida (1988) cita, entre outros fatores:

- fibras ou mistura de fibras usadas na formação do papel;
- processo de obtenção e branqueamento de polpa celulósica;
- matérias-primas não-fibrosas;
- tratamento mecânico dado às fibras na preparação de massa; e
- processo de formação de folha, prensagem e secagem.

Nesse contexto, alterações no cozimento, como adição de diferentes adições de licor negro, influenciam o branqueamento e podem interferir nas propriedades finais das fibras mesmo após a refinação.

O refino tem por objetivo causar intumescimento das fibras e melhorar a capacidade de ligações interfibras (REINER 1994). d'Almeida (1988) relatou que os efeitos da refinação podem ser classificados em primários e secundários. Os primários fazem diferenciar uma fibra refinada de outra não-refinada, quando observadas em microscópio. Os secundários compreendem as mudanças produzidas na fibra, como consequência direta dos efeitos primários, e são relacionados com as propriedades físicas da folha formada. Os efeitos primários mais importantes são: fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento de fibras.

Redko (1984) constatou que a refinação é mais importante que as propriedades das fibras para se obter um papel forte. Segundo a autora, uma celulose com boa resistência intrínseca produzirá papéis fortes, independentemente das dimensões de suas fibras, se a refinação for conduzida adequadamente. Segundo Ebeling (1980), citado por Castanho e Oliveira (2000), as modificações das fibras durante o refino se devem ao deslocamento de lamelas e à formação de zonas de compressão e separação ou corte parcial da parede celular. Essas modificações promovem maior flexibilidade às fibras e, em casos mais intensos, a ruptura da parede celular e o consequente corte das fibras. Fox *et a.* (1982) citados por Castanho e Oliveira (2000), abordam ainda a fibrilação molecular da parede das fibras, que é definida como a solubilização parcial de compostos da parede celular, principalmente das hemiceluloses.

3. Material e Métodos

3.1. Material

Cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* foram transportados de São Paulo para o Laboratório de Celulose e Papel da UFV, sendo então classificados manualmente (eliminação de cavacos grandes em tamanho e espessura com o auxílio de peneira e posterior eliminação de nós e cunhas). Após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade. Parte dos cavacos foi transformada em serragem em moinho tipo Willey, que foi classificada em peneiras 40/60 mesh, seca e armazenada em potes lacrados de vidro.

3.2. Métodos

3.2.1. Análises físico-químicas da madeira

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas da madeira: densidade básica e densidade aparente dos cavacos, teores de extrativos em etanol/tolueno (1:2) e diclorometano (DCM), celulose, hemiceluloses, grupos acetilas, grupos de ácidos urônicos, pentosanas, lignina e relação siringila/guaiacila da lignina.

3.2.2. Cozimentos kraft

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.

Tabela 1 – Condições gerais de cozimento para número kappa 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 ³ /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

O digestor foi aquecido por 90 minutos até 170 °C, e em seguida foi mantido nessa temperatura por 40 minutos (Figura 1). Ao final do cozimento, o digestor foi resfriado pela drenagem do licor negro. Após cada cozimento, a polpa foi lavada abundantemente e transferida para um desagregador completo com água, onde ficou por aproximadamente 3 minutos em rotação constante. Ao final desse tempo, a polpa passou por um depurador com tela de 0,15 mm, apropriada para fibras de eucalipto. O rejeito retido na tela foi coletado e pesado, para determinar o percentual de rejeitos. As fibras aceitas foram então colocadas dentro de sacos de tecido e levadas a uma centrífuga, para remoção do excesso de água. Após 8 minutos na centrífuga, a polpa foi pesada, em seguida foi determinado o seu teor de umidade e, então, calculado o rendimento depurado.

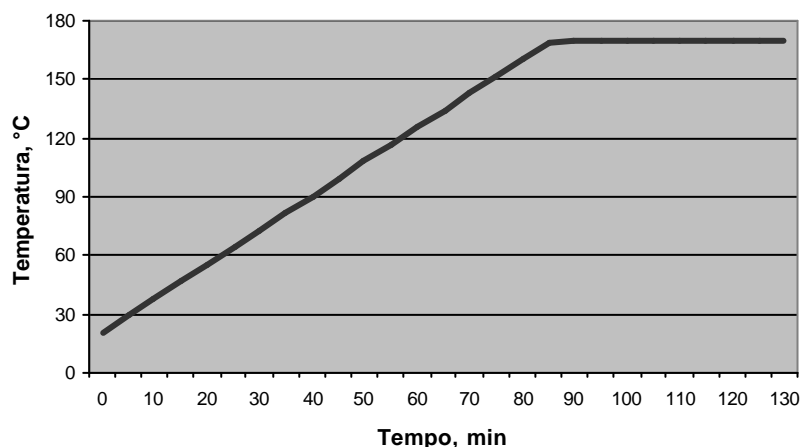


Figura 1 – Perfil de temperatura do cozimento.

3.2.3. Preparo e cálculo da adição de álcali com licor negro

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, 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. Em seguida o digestor foi fechado.

Tabela 2 – Características e composição dos licores (negro + branco) empregados nos cozimentos

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 (%)	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) (%)	15,8	16,1	16,1	16,0

* AE necessário ao cozimento para obter kappa 17-18.

** AE no licor branco a ser adicionado ao cozimento, descontando a quantidade de álcali contido no licor negro reaplicado aos cozimentos.

As fórmulas utilizadas para se chegar a esses valores são as seguintes:

a) Calculado através de titulação.

b) Determinado como porcentual da água adicionada ao cozimento, nesse caso, para uma relação 4:1 (m³/t), se fosse necessário 1200 mL de água, no tratamento 50% de LN, 600 mL seriam de licor negro

$$c) AE_{\text{residual}} (\text{g}) = A * \frac{B}{1.000} \cdot$$

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) $AE_{(LicorBranco)} (\%) = G * 100 / D$.

3.2.4. Pré- deslignificação com oxigênio (Pré-O₂)

A pré-deslignificação com oxigênio foi efetuada em estágio único, nas condições operacionais apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições gerais utilizadas na pré-deslignificação com oxigênio

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

Na polpa marrom foram efetuadas as seguintes análises: número kappa, alvura, viscosidade e teor de ácidos hexenurônicos (HexAs). Após a pré-deslignificação com oxigênio (polpa Pré-O₂), foram determinados os valores de número kappa, alvura e viscosidade da polpa.

A pré-deslignificação com oxigênio foi efetuada em reator/misturador modelo Mark V (*Quantum Technologies Inc.*) com amostras de 300 g de polpa absolutamente secas. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com oxigênio até o valor desejado. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e, então, lavada com o equivalente a 9 m³ de água

destilada por tonelada de polpa. A pré-deslignificação com oxigênio foi efetuada com duas repetições.

3.2.5. Branqueamento

O branqueamento das polpas foi realizado com a seqüência $D_{HT}(EP)DP$. As condições gerais do branqueamento estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições gerais de branqueamento

Condições	D_{HT}	(EP)	D	P
Consistência (%)	7,5	10	10	10
Tempo (min.)	197	103	247	66
Temperatura (°C)	93	89	66	90
ClO_2 como Cl_2 (kg/tas)	13,5	-	3; 6; 9 e 13,7	-
H_2O_2 (kg/tas)	-	2,3		2,7
pH final	2,5	11,0	4,5	11,0

3.2.5.1. Deslignificação com dióxido de cloro a quente – D_{HT}

Este estágio foi realizado com amostra de polpa de 290 g absolutamente seca, em saco de polietileno, sob as condições apresentadas na Tabela 4. A amostra foi misturada com água e aquecida a 90°C. À amostra aquecida foi adicionada e misturada uma quantidade desejada de dióxido de cloro. Neste momento a temperatura diminuiu até o valor desejado. Logo em seguida, o pH inicial foi medido, o saco selado hermeticamente e colocado em um banho de vapor na temperatura desejada. Após a conclusão do tempo de reação, uma amostra de 300 mL de licor foi coletada para análise de pH e do residual de cloro. Por fim, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água morna destilada por tonelada de polpa. Este estágio foi realizado em duplicata.

3.2.5.2. Extração oxidativa com peróxido - EP

Este estágio foi realizado com uma amostra de polpa de 280 g absolutamente seca, sob as condições apresentadas na Tabela 4. Os

tratamentos foram realizados em reator/misturador Quantum Mark, modelo V. As cargas de hidróxido de sódio e de peróxido de hidrogênio foram adicionadas no reator depois que a temperatura foi alcançada, e nesse momento o pH inicial foi medido. Ao final da reação, a polpa foi transferida a um recipiente e 200 mL de licor foram coletados para análises de pH e residuais de peróxido. Em seguida a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ da água morna destilada por tonelada de polpa. Esse estágio foi realizado em duplicata.

3.2.5.3. Branqueamento com dióxido de cloro – D₁

Este estágio foi realizado com 250 g de polpa absolutamente seca, dentro de sacos de polietileno, sob as condições apresentadas na Tabela 4. As amostras de polpa foram misturadas completamente com água, dióxido de cloro e hidróxido de sódio, ou ácido sulfúrico para o controle do pH, e em seguida foram lacradas hermeticamente, pré-aquecidas à temperatura desejada em um forno de microondas e colocadas em um banho de vapor mantido na temperatura constante. Depois de terminado o tempo de reação, uma amostra de 40 mL de licor foi coletada para análise de pH e análises de residual de dióxido de cloro. Logo após, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água morna destilada por tonelada de polpa. Estes tratamentos foram realizados em duplicata.

3.2.5.4. Branqueamento com peróxido de hidrogênio – P

Este estágio foi realizado com 230 g de polpa absolutamente seca, dentro de sacos de polietileno, sob as condições apresentadas na Tabela 4. As amostras de polpa foram misturadas completamente com água, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, para o controle do pH, e em seguida foram lacradas hermeticamente, pré-aquecidas à temperatura desejada em um forno de microondas e colocadas em um banho de vapor mantido na temperatura constante. Depois de terminado o tempo de reação, uma amostra de 40 mL de licor foi coletada para análise de pH e análises de residual de peróxido de hidrogênio. Logo após, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ da água morna destilada por tonelada de polpa. Estes tratamentos foram realizados em

duplicata, e quando a seqüência terminou com este estágio, o pH da polpa branqueada final foi ajustado a 5,5 - 6,0, com NaOH e, ou, dióxido de enxofre.

3.2.6. Custo dos reagentes de branqueamento

O custo dos reagentes químicos de branqueamento foi calculado em US\$/tas de polpa branqueada. Os preços (US\$/ton do produto) dos reagentes a seguir foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos de branqueamento. Todos os produtos foram considerados na base 100%:

- dióxido de cloro = US\$1,000.00;
- peróxido de hidrogênio = US\$850.00;
- oxigênio = US\$100.00;
- hidróxido de sódio = US\$500.00; e
- ácido sulfúrico = US\$80.00.

3.2.7. Análises da polpa e dos licores

As polpas kraft não-branqueadas e pré-deslignificadas com oxigênio foram então submetidas a análises de número kappa, viscosidade, alvura, teor de pentosanas, teor de ácidos hexenurônicos, e os licores negros foram analisados quanto aos teores de sólidos totais, sólidos orgânicos e sólidos inorgânicos, álcali residual, pH e carbonato de sódio. As metodologias utilizadas se encontram na Tabela 5.

3.2.8. Testes físico-mecânicos e ópticos das polpas kraft

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, com diferentes níveis de revoluções (0, 500, 1.500, 3.000 e 6.000). Dessas amostras foram formadas folhas manuais com gramatura de aproximadamente 60 g/m², em uma formadora tipo Tappi, fabricada pela REGMED.

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho Instron, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e célula de carga de 1.000 N.

Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebatamento e à passagem de ar foram realizados em aparelhos Eldendorf, Müllen e porosímetro Gurley, respectivamente. A aspereza foi realizada no aparelho Bendtsen. Uma descrição mais detalhada do significado de cada um desses testes é apresentada no Anexo C.

3.2.9. Procedimentos analíticos

Os procedimentos analíticos empregados para análises de madeira, polpas e licores estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Procedimentos analíticos para caracterização físico-química da madeira, licores e polpa celulósica

Parâmetros	Procedimentos
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade básica	Propriedade LCP
Extrativos totais	Tappi T 264 cm-97
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 <i>et al.</i> (1996)
Grupos acetila	SOLAR <i>et al.</i> (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 <i>et al.</i> (1996).
Formação manual de folhas	Tappi T 218 sp-97
Alvura	Tappi T525 om-92
Reversão de alvura	Tappi UM 200
Análises de soluções e residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio	McDonald R.G., 1967

Continua...

Tabela 5, Cont.

Parâmetros	Procedimentos
Índice de rasgo	ISO1974:90
Índice de estouro	ISO 2759:83
Índice de tração	ISO 1924/2:94
Elongamento	ISO 1924/2
Opacidade	ISO 2471:98
Resistência à passagem de ar	ISO 5636/5:86
Densidade	ISO 534:05
Aspereza Bendtsen	ISO 8791/2:90
Volume específico aparente	ISO 534:05
Capilaridade Klemm	ISO 8787:86
WRV	TAPPI UM 256
Graus Shopper-Riegler	ISO 5267/1, ABTCP C 10

3.2.10. Análises estatísticas

As análises estatísticas iniciais dos experimentos (cozimento, pré-branqueamento e 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%. As hipóteses testadas foram:

H_0 : todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos; e

H_a : existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais.

Os tratamentos consistiram na adição de diferentes proporções (0, 25, 50, 75 e 100% v/v) do volume total de água aplicada como licor negro. À medida que a ANOVA mostrou diferença significativa entre os tratamentos, foi aplicado o teste de Tukey para descobrir quais tratamentos realmente se distinguem uns dos outros. Para médias estatisticamente iguais foram usadas letras iguais, e para médias estatisticamente diferentes, letras também diferentes. As ANOVAs seguiram o modelo exemplificado na Tabela 6.

Tabela 6 – ANOVA dos tratamentos adição de licor negro

Causa de Variação	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F calc
Tratamento	I-1	$\frac{1}{r} \sum_{i=1}^I T_i^2 - C$	$\frac{SQ_{\text{Tratamento}}}{gl_{\text{Tratamento}}}$	$\frac{QM_{\text{TRAT}}}{QM_{\text{RES}}}$
Resíduo	I(r-1)	$SQ_{\text{Total}} - SQ_{\text{Tratamento}}$	$\frac{SQ_{\text{Residuo}}}{gl_{\text{Residuo}}}$	
Total	n-1	$\sum_{ij} y_{ij}^2 - C$		

I = número de tratamentos; r = número de repetições dos tratamentos; e n = número total de repetições.

Para análise dos resultados finais dos testes físico-mecânicos das polpas tratadas com diferentes adições de licor negro em diferentes níveis de refino (0, 500, 1500, 3000 e 6000 revoluções) foi utilizado o software SAS – STATISTICAL ANALISYS SYSTEM (____). Os dados obtidos com a realização do refino foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não-lineares.

Foram comparadas as cinco equações, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as cinco equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, foram testadas quais equações se diferiam e estas foram apresentadas no gráfico (nesse caso as equações diferentes estatisticamente não foram reduzidas). As hipóteses testadas foram:

H0: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e

Ha: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização físico-química da madeira

Os resultados médios da caracterização físico-química da madeira, provenientes de duas repetições, estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físico-químicas da madeira

Características		Média
Densidade básica (kg/m ³)		416
Celulose (%)*		47,1
Hemiceluloses (%)	Xilanas	12,2
	Galactanas	1,4
	Mananas	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
Lignina (%)	Insolúvel	25,01
	Solúvel	3,89
	Total	28,89

* Celulose (%) = glicanas totais (%) – mananas (%).

** inclui as glicanas que constituem hemiceluloses.

A densidade básica da madeira empregada neste estudo é típica de madeiras de *Eucalyptus grandis* cultivadas no Brasil para fabricação de celulose kraft. Os dados das análises químicas da madeira indicam se tratar de material com médio teor de extrativos (~2,0%), uma vez que para os clones industriais de eucaliptos brasileiros, de modo geral, esse valor varia entre 1 e 4% (GOMIDE *et al.*, 2005). 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, 2004). Entenda-se como hemiceluloses como o somatório das xilanas + galactanas + mananas + arabinanas + ácidos urônicos + grupos acetilas. 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, 2004). O material apresentou teor

de lignina em torno de 28,9%, sendo a variabilidade reportada em outros estudos (GOMIDE *et al.*, 2005) de aproximadamente 27,5 - 31,7%.

4.2. Efeito da adição de licor negro na polpação kraft

Na Figura 2 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.

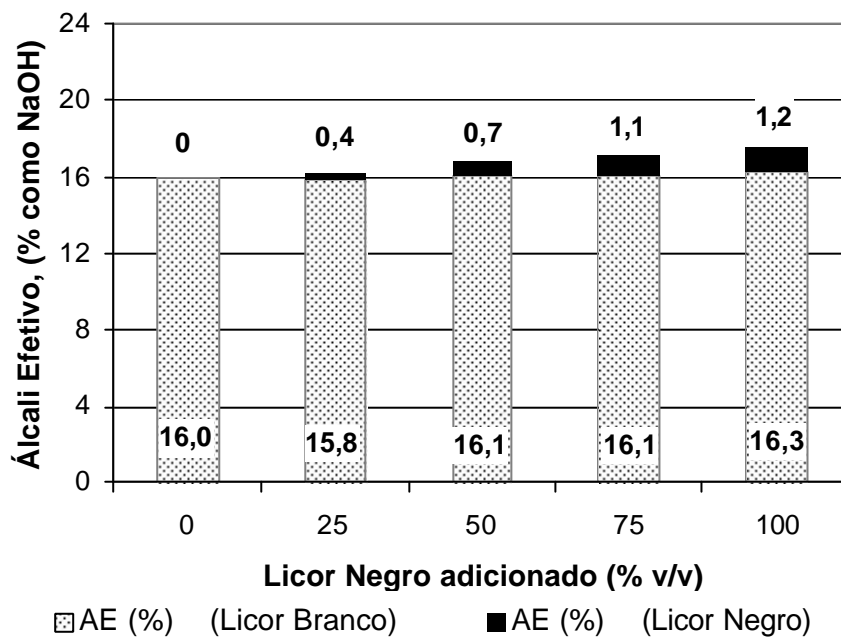


Figura 2 – Efeito da adição de licor negro aplicada ao cozimento kraft na demanda de álcali efetivo para obtenção de número kappa 17-18.

Como era esperado, com a adição de licor negro houve ligeiro aumento da necessidade de álcali para atingir um mesmo nível de deslignificação. A carga de álcali necessária ao cozimento-referência foi de 16,0% (álcali contido apenas no licor branco), enquanto para cozimento com 100% de licor negro a carga de álcali foi de 17,5%, sendo 16,3% proveniente de licor branco. Dessa forma, pode-se concluir para os tratamentos com adição de licor negro, 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 conteúdo de sólidos no cozimento (adição de licor negro). SJÖDAHL *et al.* (2005) relataram que a presença de compostos dissolvidos de madeira 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 3). 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 2). Uma outra possível causa do decréscimo do rendimento em níveis muito elevados de adição de licor negro pode ser o excesso de sólidos dissolvidos, que aumentou muito a força iônica do sistema reacional, levando à maior degradação dos carboidratos.

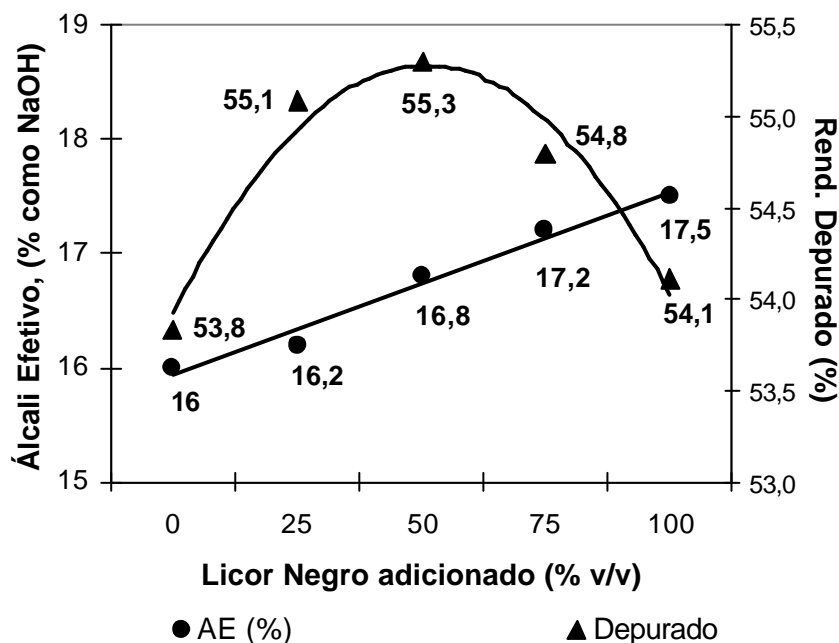


Figura 3 – Efeito da adição de licor negro no rendimento depurado da polpa kraft em número kappa 17-18.

Os resultados das análises de variância se encontram no Anexo B. Os resultados do teste de Tukey para o parâmetro de rendimento depurado estão na Tabela 8, onde é observada que a condição de 50% de adição de licor negro resultou em rendimento depurado significativamente superior à das demais condições. Portanto, esse nível de adição de licor negro foi considerado ótimo.

Tabela 8 – Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros de cozimento das polpas oriundas de cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro

Parâmetros	Adição de Licor Negro (% v/v)				
	0	25	50	75	100
Rendimento depurado (%)	53,8 a	55,1 bc	55,3 c	58,4 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 ₂ S licor residual (g/L)	3,6 a	4,0 a	5,9 ab	8,0 bc	9,9 c
Na ₂ CO ₃ licor residual (g/L)	14,6 a	20,3 b	21,5 b	24,0 c	24,5 c

Os resultados mostrados na Figura 4 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 8). Na condição considerada ótima, ou seja, 50% de adição de licor negro, o aumento no teor de rejeitos foi de apenas 0,1%, enquanto para 75% de adição houve aumento de 0,3% no teor de rejeitos. Esse aumento pode ser resultado de alguma variação inerente à madeira ou ao próprio tratamento. 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 3.

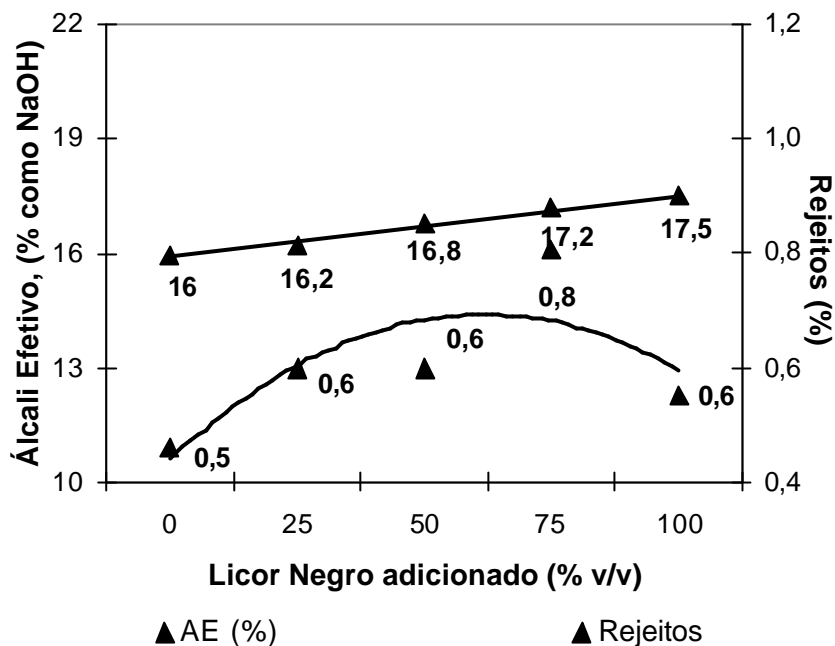


Figura 4 – Efeito da adição de licor negro no teor de rejeitos da polpa kraft em kappa 17-18.

Os resultados da análise de variância para a variável teor de pentosanas se encontram no Anexo B e o teste de Tukey está mostrado na Tabela 8.

Os teores de ácidos hexenurônicos e de pentosanas das polpas kraft aumentaram significativamente com o aumento da adição de licor negro (Figura 5). O aumento do teor de pentosanas foi significativo para níveis de adição de licor negro acima de 25% (Tabela 8), enquanto no caso dos HexAs o efeito significativo já foi observado em nível de adição de 25%.

O aumento no teor de pentosanas explica, em parte, o aumento de rendimento depurado (Figura 3) 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 ácidos hexenurônicos é explicado pelo aumento da drasticidade dos cozimentos à medida que foram aumentados os níveis de adição de licor negro e também devido à maior presença de pentosanas

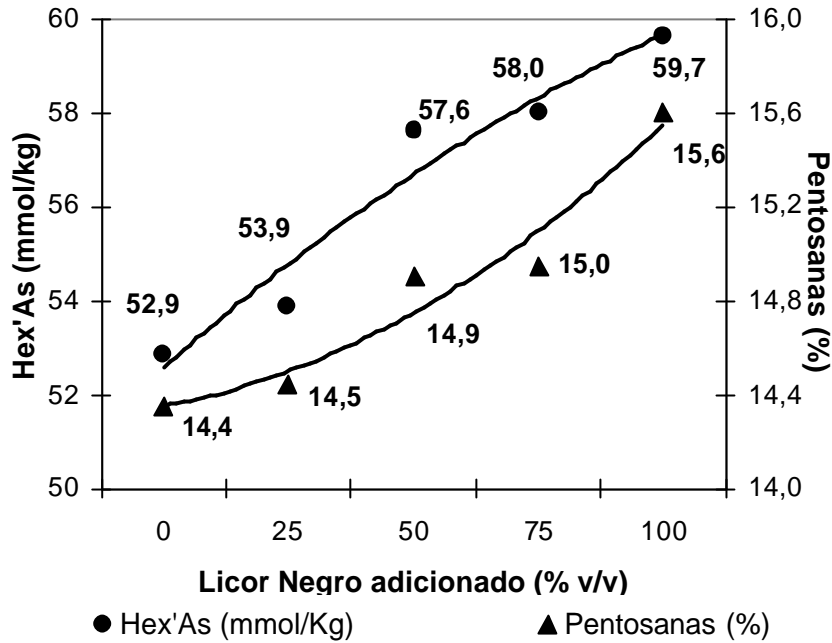


Figura 5 – Efeito da adição de licor negro no teor de ácidos hexenurônicos e pentosanas da polpa kraft em número kappa 17-18.

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 ácidos hexenurônicos 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.

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 ácidos hexenurônicos, 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 ácidos hexenurônicos ao final dos cozimentos ficou na faixa referenciada na literatura para eucaliptos brasileiros (MOKFIENSKI *et al.*, 2003).

Os resultados da análise de variância para as variáveis pentosanas e teor de ácidos hexenurônicos se encontram no Anexo B e os resultados do teste de Tukey se encontram na Tabela 8.

Para a polpação kraft, houve aumento estatisticamente significativo do pH e do álcali efetivo residual do licor negro para os cozimentos com adição de até 50% de licor negro, decrescendo para cozimentos de maior adição de licor (Figura 6). Minja (1996) relatou 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.

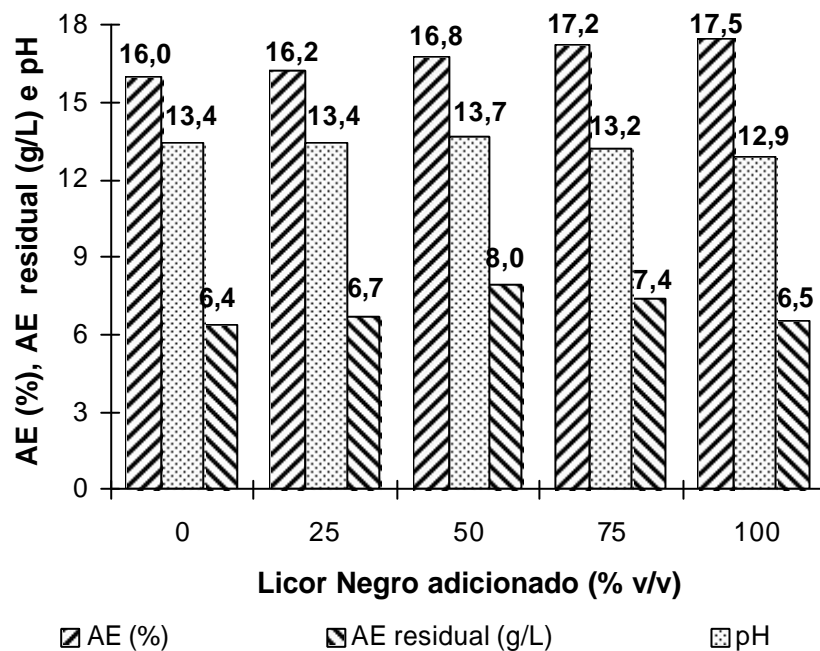


Figura 6 – Efeito da adição de licor negro no pH e álcali efetivo do licor residual de polpação kraft em número kappa 17-18.

Os resultados da análise de variância para as variáveis pH e álcali efetivo residual se encontram no Anexo B e os resultados do teste de Tukey se encontram na Tabela 8.

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, considerando que o licor negro adicionado aos cozimentos já tinha uma carga significativa de sólidos orgânicos e inorgânicos (Figura 7).

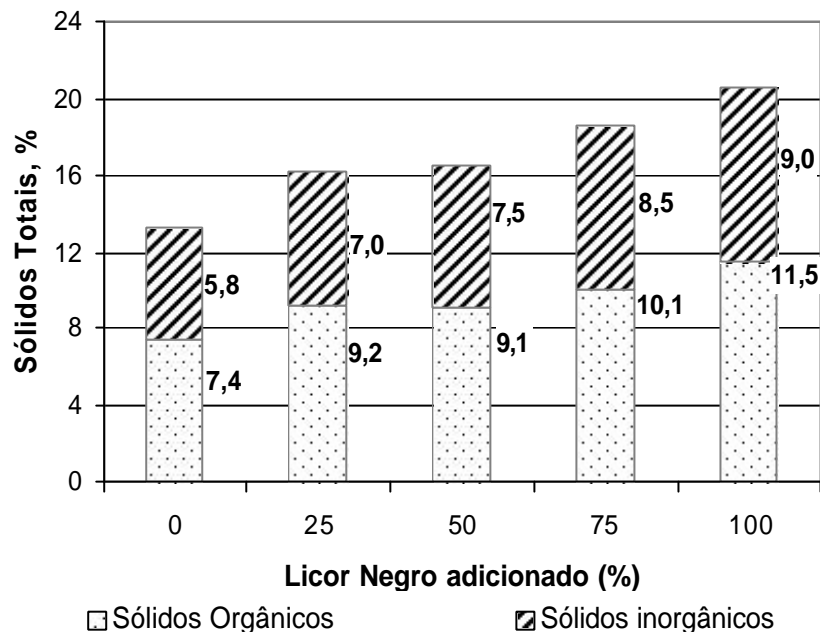


Figura 7 – Efeito da adição de licor negro no teor de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos do licor residual de polpação kraft em kappa 17-18.

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, Na₂S e Na₂CO₃). Minja (1996) reportou que a adição de licor negro aumentou a quantidade de sólidos dissolvidos no sistema.

Os resultados da análise de variância para as variáveis sólidos totais, sólidos orgânicos e sólidos inorgânicos se encontram no Anexo B e os resultados do teste de Tukey se encontram na Tabela 8.

Os resultados da Figura 8 mostram aumento nos teores residuais de NaOH, Na₂S e Na₂CO₃ 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.

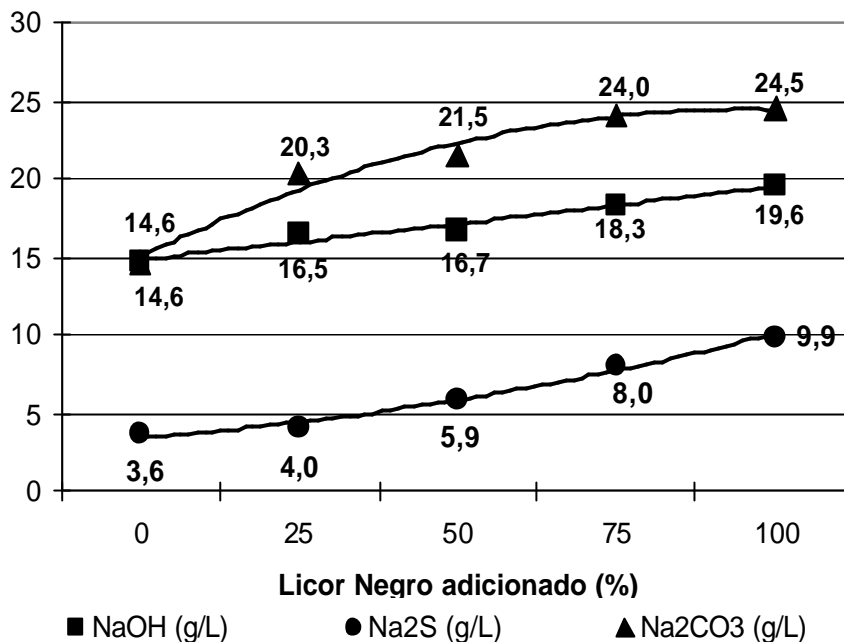


Figura 8 – Efeito da adição de licor negro nos teores de NaOH, Na₂S e Na₂CO₃ do licor residual de polpação kraft em kappa 17-18.

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%).

Os resultados da análise de variância para as variáveis hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) se encontram no Anexo B e os resultados do teste de Tukey se encontram na Tabela 8.

4.3. Desempenho da pré-O₂ para polpas derivadas de cozimentos kraft com adição de licor negro

A pré-deslignificação com oxigênio (Pré-O₂) foi realizada com condições fixas para todas as polpas derivadas de cozimentos com diferentes adições de licor negro. Os resultados mostram que a eficiência da pré-O₂ para polpa kraft preparada com adição de licor negro foi igual estatisticamente até adição de 75% desse licor, quando houve melhora do grau de deslignificação (Figura 9).

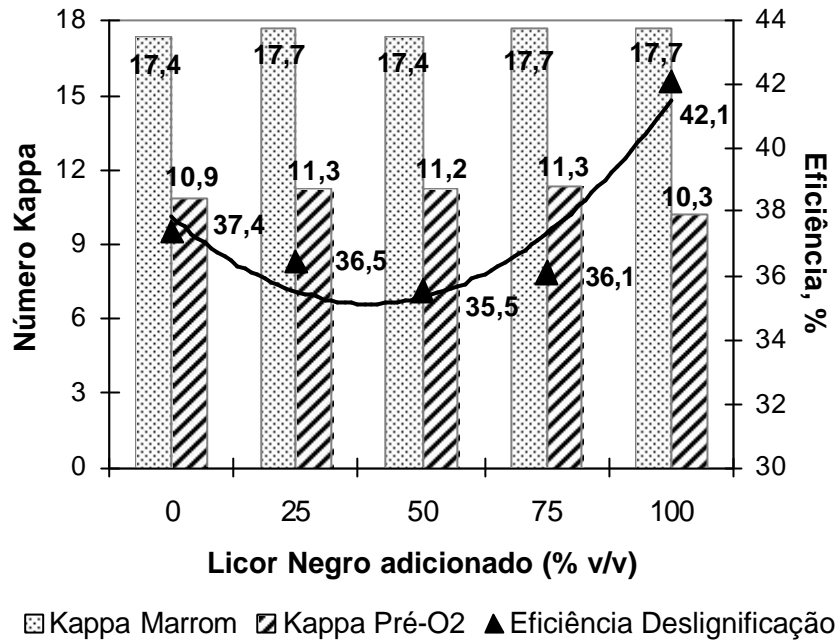


Figura 9 – Eficiência da pré-O₂ para polpas (número kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

Os resultados da análise de variância para as variáveis eficiência de deslignificação, número kappa da polpa marrom e da polpa pré-O₂ se encontram no Anexo B e os resultados do teste de Tukey se encontram na Tabela 9.

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-O₂ 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 9). Verifica-se na Figura 9 que os valores de número kappa após a pré-O₂ 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-O₂ para a polpa 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-O₂.

Como mostrado na Figura 10, a seletividade da pré-O₂ 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 9).

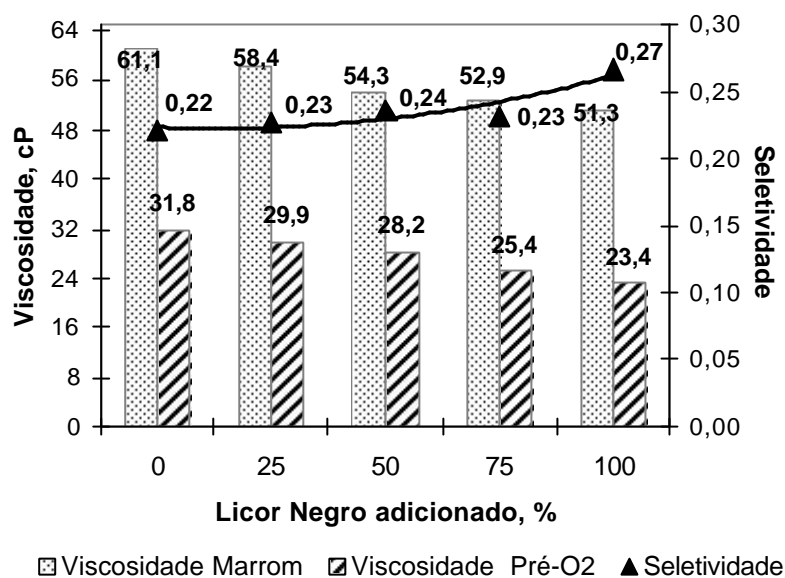


Figura 10 – Seletividade da pré-O₂ para polpas (kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

A seletividade da pré-O₂ 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 10.

Foram verificadas diferenças significativas para as viscosidades das polpas marrons e pré-O₂ (Tabela 9). 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 reabsorção 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-O₂ diminuiu significativamente com a adição de até 50% de licor negro (Figura 11). Tanto os valores de ganho de alvura quanto os de alvura das polpas antes e após pré-O₂ apresentaram diferenças significativas pelos testes estatísticos (Tabela 9).

Tabela 9 – Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros da pré-designificação com oxigênio das polpas oriundas de cozimentos kraft com diferentes concentrações de licor negro

Parâmetros	Adição de Licor Negro (% v/v)				
	0	25	50	75	100
Eficiência da pré-O ₂ (%)	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 ₂)	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 ₂)	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 ₂)	55,4 a	52,7 b	52,4 b	53,1 b	49,7 c

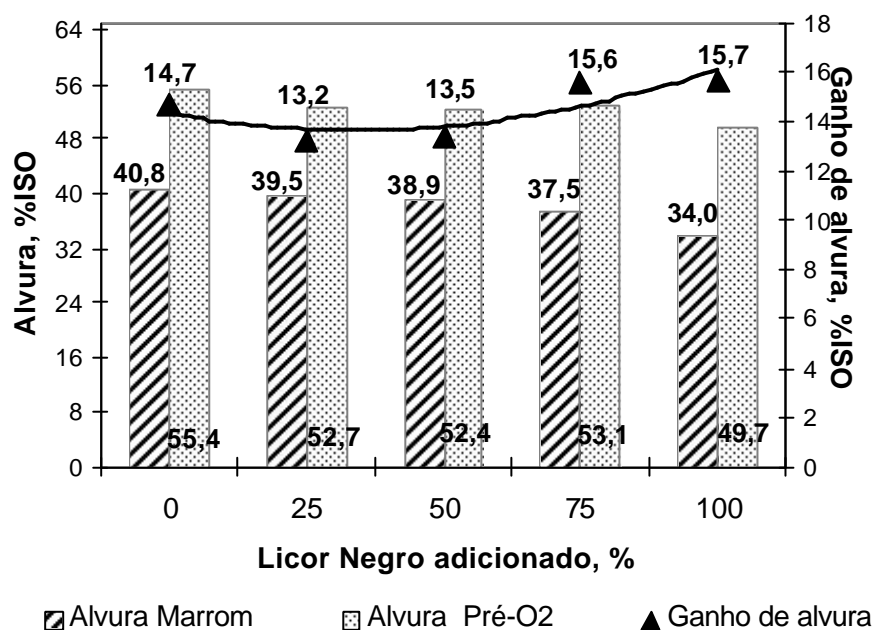


Figura 11 – Ganho de alvura da pré-O₂ para polpas (kappa 17-18) derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

À medida que se adicionou licor negro aos cozimentos verificou-se redução da alvura da polpa marrom e da polpa pré-O₂ (Figura 11). 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 pior alvura conseguida após a pré-O₂, que foi

de 49,7% ISO para adição de 100% de LN, é ainda suficiente para a maioria das aplicações industriais.

4.4. Desempenho do branqueamento para polpas derivadas da polpação kraft com adição de licor negro

Um resumo dos resultados do branqueamento das polpas oriundas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro se encontra na Tabela 10. Os resultados experimentais obtidos em cada estágio de branqueamento, para todos os tratamentos, com duas repetições, se encontram nas Tabelas 1A a 8A do Anexo A.

Tabela 10 – Resultados do branqueamento das polpas oriundas dos cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro, pela seqüência OD_{HT}(EP)DP

Resultados	Adição de Licor Negro (% v/v)				
	0	25	50	75	100
ClO ₂ (% como Cl ₂)	1,99	2,50	2,53	2,23	3,00
H ₂ O ₂ (%)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
O ₂ (%)	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82
NaOH (%)	3,92	3,92	3,92	3,92	3,92
H ₂ SO ₄ (%)	1,72	1,40	1,40	1,40	1,40
ClO ₂ (% como ClO ₂)	0,76	0,95	0,96	0,85	1,14
^{1/} Cloro ativo total (%)	3,03	3,53	3,57	3,26	4,03
Branqueabilidade (?K/% cloro ativo)	3,24	3,03	2,97	3,12	2,53
^{2/} Custo de químicos, US\$/t a.s.	34,57	36,25	36,37	35,23	38,15
Alvura (% ISSO)	92,1	92,3	92,4	92,4	92,0
Alvura revertida (% ISO)	90,7	90,5	91,0	91,0	90,6
Reversão de alvura (% ISO)	1,4	1,8	1,4	1,4	1,4
NCP	0,138	0,178	0,132	0,132	0,140
Viscosidade da polpa (mPas)	11,7	10,9	11,8	10,8	11,1
^{3/} Rendimento pré-O ₂ (%)	97,7	97,8	97,9	97,7	97,7

^{1/} Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09 + O₃*2,5).

^{2/} Calculado para alvura de 92,0 % ISO, exatamente.

^{3/} Perda de rendimento depois do estágio usando equações baseadas na medição de COT - Perda de rendimento O (%) = 0,0719*COT (kg C/t a.s.) + 0,9844.

Com o aumento da adição de licor negro aos cozimentos, verificou-se maior necessidade de cloro ativo total no branqueamento para se atingir alvura 92% ISO. O aumento da demanda de ClO₂ chegou a 26%, quando foi

adicionado 50% de licor negro aos cozimentos. Esse aumento corresponde a 0,53% a mais de cloro ativo total, ou seja, 5,3 kg/t de cloro ativo total. Segundo Sjö Dahl (2006), o consumo de dióxido de cloro foi aumentado em 13%, o equivalente a 5 kg de cloro ativo total por tonelada de polpa branqueada, quando o licor negro foi adicionado ao cozimento de madeira de coníferas. O reflexo do aumento da carga de reagentes químicos foi analisado estatisticamente (Anexo B) no custo de branqueamento.

O custo do branqueamento aumentou à medida que o licor negro foi adicionado aos cozimentos. Esse custo teve aumento mais acentuado para adição de 100% de licor negro (Figura 12). Os resultados do teste de Tukey para o custo do branqueamento se encontram na Tabela 11.

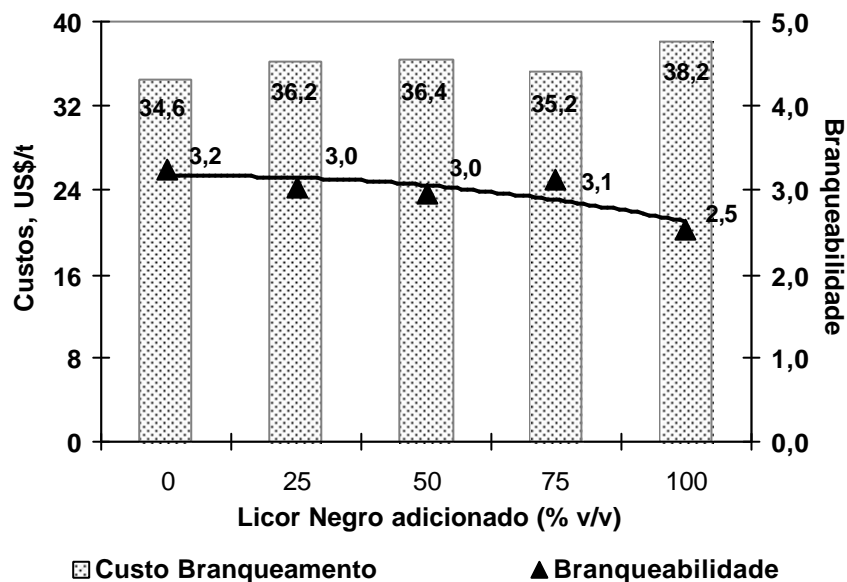


Figura 12 – Custo de branqueamento e branqueabilidade das polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

Segundo Sjö Dahl (2006), em um estudo utilizando polpa kraft de coníferas, a adição de compostos dissolvidos de madeira aumenta o coeficiente de absorção de luz (k), a 457 nm da polpa, tornando-a mais escura.

Os valores de branqueabilidade, ou seja, o consumo de reagentes químicos por unidade de número kappa removido das polpas durante o branqueamento, foram estatisticamente significativos (Anexo B). Dessa forma, a adição de licor negro decresce a branqueabilidade das polpas, sendo mais

Tabela 11 – Resumo dos testes de Tukey para os parâmetros do branqueamento das polpas oriundas de cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro

Parâmetros	Adição de Licor Negro (%v/v)				
	0	25	50	75	100
Custo de branqueamento (US\$/t)	34,6 a	36,2 c	36,4 c	35,2 b	38,2 d
Branqueabilidade (%)	3,24 a	3,03 c	2,97 c	3,12 b	2,53 d
Alvura final (% ISO)	92,0 a	91,0 bc	90,2 d	91,4 b	90,9 c
NCP	0,14 a	0,18 a	0,13 a	0,13 a	0,14 a
Viscosidade final (cP)	11,7 a	10,9 a	11,8 a	10,8 a	11,1 a

crítico para adição de 100% de licor negro (Figura 12). Segundo Sjödaahl (2006), polpas kraft de coníferas de número kappa 25, produzidas com adição de licor negro, apresentaram baixa branqueabilidade quando comparada a polpas produzidas sem adição de licor negro. O teste de Tukey para a branqueabilidade se encontra na Tabela 11.

Em um estudo realizado com cargas fixas dos reagentes de branqueamento para todas as amostras de polpa, ficou claramente evidenciada a menor branqueabilidade das polpas oriundas de cozimentos com adição de licor negro. A alvura final da polpa branqueada foi significativamente reduzida à medida que o licor negro foi adicionado aos cozimentos (Figura 13). A análise estatística apresentada no Anexo B indica diferenças significativas entre os tratamentos para o parâmetro alvura final, sendo a alvura da polpa oriunda do cozimento com 100% de licor negro 2% ISO menor que aquela da polpa-referência. As diferenças entre os tratamentos são evidenciadas pelo teste de Tukey e se encontram na Tabela 11.

A análise de reversão de alvura foi realizada por meio do número de cor posterior (NCP). Essa medição permite avaliar mais precisamente a reversão de alvura, pois possibilita comparar polpas com diferentes níveis de alvura final, como foi o caso deste estudo. Os valores de NCP foram muito baixos para todas as polpas, variando na faixa de 0,132 a 0,178 (Figura 13). Não foi verificada nenhuma diferença significativa entre os tratamentos, mostrando que mesmo as adições elevadas de licor negro aos cozimentos não afetaram significativamente a reversão de alvura (Anexo B).

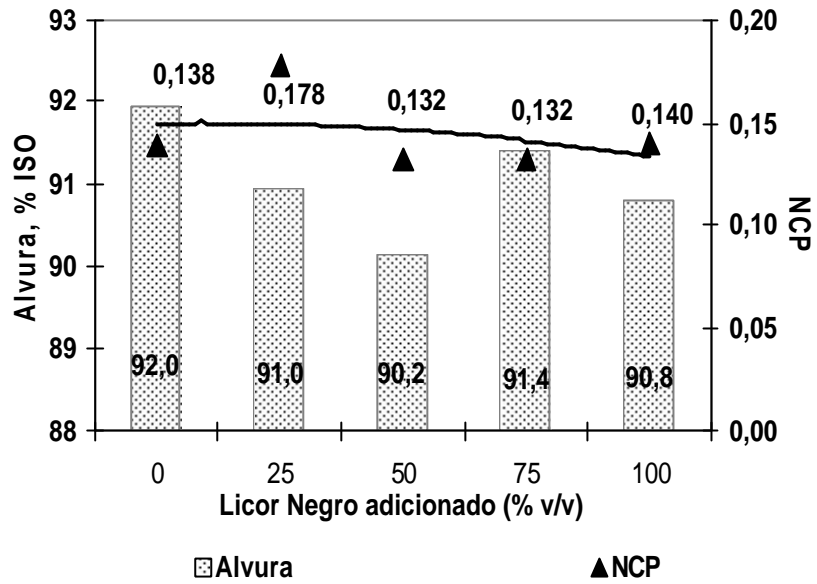


Figura 13 – Alvura final e número de cor posterior das polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

Em geral, as viscosidades finais das polpas branqueadas não apresentaram diferenças significativas (Anexo B). Apenas uma leve diminuição é percebida à medida que se aumentou o nível de adição de licor negro aos cozimentos kraft, provavelmente devido à maior carga alcalina utilizada no cozimento e às maiores cargas de reagentes químicos no branqueamento para alcançar alvura-objetivo (Figura 14).

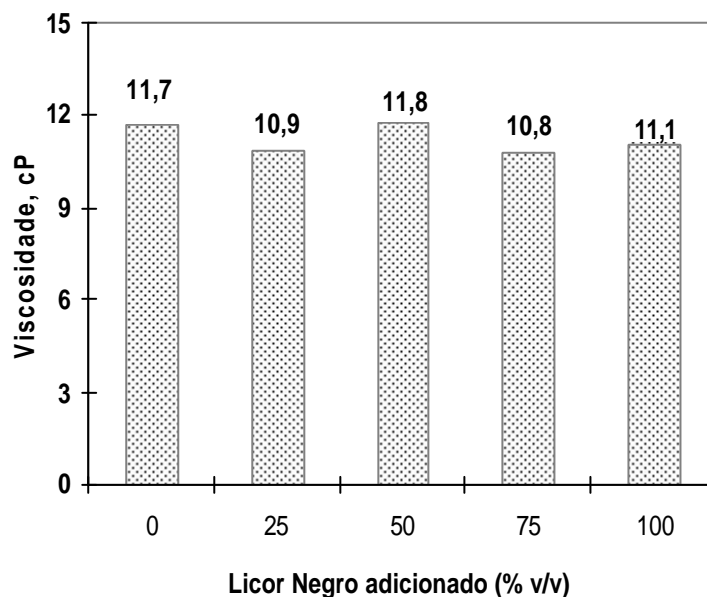


Figura 14 – Viscosidade final das polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

4.5. Comportamento das propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas derivadas da polpação kraft com adição de licor negro

Os resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos das polpas derivadas de cozimentos kraft com diferentes adições de licor negro encontram-se nas Figuras 15 a 24. Os resultados estatísticos estão apresentados nas Tabelas 12 a 22.

As propriedades das polpas estão apresentadas em forma de gráficos, relacionados em função dos correspondentes índices de tração. A avaliação das polpas foi realizada em função da evolução do índice de tração obtido das polpas não-refinadas e refinadas. O índice de tração foi escolhido para se relacionar graficamente com as demais propriedades, por se tratar de uma das propriedades mais exigidas para se produzir papéis para diversas finalidades. Além disso, essa propriedade é influenciada pelas variáveis dos processos usados para a sua produção que podem alterar, por exemplo, o número de ligações interfibras, a resistência das ligações e outras características importantes da estrutura dos papéis, que dependem da composição química e da característica física das polpas (SALVADOR *et al.*, 2000).

As equações de regressão ajustadas para índice de rasgo em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos (0, 25, 50, 75 e 100% de adição de licor negro) estão na Tabela 12. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como uma estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 12 – Equações de regressão ajustadas para índice de rasgo (Nm^2/g), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = -1,91145 + 0,28928x - 0,00189x^2$	95,1
25	$y = -3,22979 + 0,34825x - 0,00240x^2$	97,0
50	$y = -1,31810 + 0,25256x - 0,00160x^2$	95,0
75	$y = -2,99765 + 0,34019x - 0,00240x^2$	97,5
100	$y = -4,08128 + 0,37101x - 0,00263x^2$	98,7
Comum	$y = -2,46628 + 0,31115x - 0,00189x^2$	93,2

H₀: as cinco equações são idênticas. F = 0,82^{ns} e valor P = 0,6317.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade (P > 0,05).

A Figura 15 mostra a curva comum de resposta para índice de rasgo e, desta forma, o índice de tração ótimo foi determinado considerando o ponto máximo das curvas. Esse procedimento é adotado comumente nas empresas como forma de comparação entre as curvas e escolha do melhor nível de refino, uma vez que o índice de rasgo apresenta queda acentuada para valores elevados de refino.

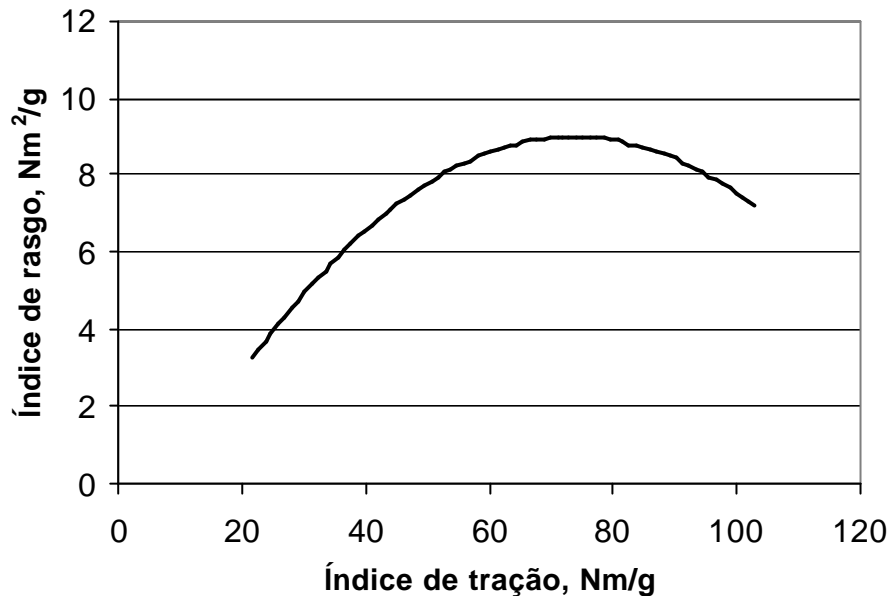


Figura 15 – Curva comum ajustada para índice de rasgo em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

O melhor índice de rasgo foi conseguido com valores de índice de tração de aproximadamente 80 Nm/g. SALVADOR *et al.* (2000), estudando as propriedades da celulose de fibra curta branqueada por diversas seqüência de branqueamento, obtiveram valores de rasgo de aproximadamente 7 mNm²/g para índice de tração de 80 Nm/g. Portanto, os valores de índice de rasgo encontrados nesse trabalho (9 - 10 mNm²/g) podem ser considerados aceitáveis, independentemente da adição de licor negro aos cozimentos.

As equações de regressão ajustadas para índice de tração em função do grau Schopper Riegler (resistência à drenagem), para cada um dos cinco tratamentos (0, 25, 50, 75 e 100% de adição de licor negro), estão apresentadas na Tabela 13. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das

cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 13 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (Nm/g), em função do grau Schopper-Riegler (°SR)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 40,26309 - 1,27027x + 0,01418x^2$	87,3
25	$y = 26,15521 - 0,51393x + 0,00636x^2$	89,2
50	$y = 40,09657 - 1,26856x + 0,01399x^2$	84,3
75	$y = 42,23830 - 1,35772x + 0,01506x^2$	81,8
100	$y = 54,20455 - 1,79525x + 0,01835x^2$	87,2
Comum	$y = 42,79366 - 1,34929x + 0,01463x^2$	83,1

H₀: as cinco equações são idênticas. $F = 0,14^{ns}$ e valor $P = 0,9986$.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Na Figura 16 está representada graficamente a tendência da curva comum para índice de tração, em função do grau Schopper-Riegler.

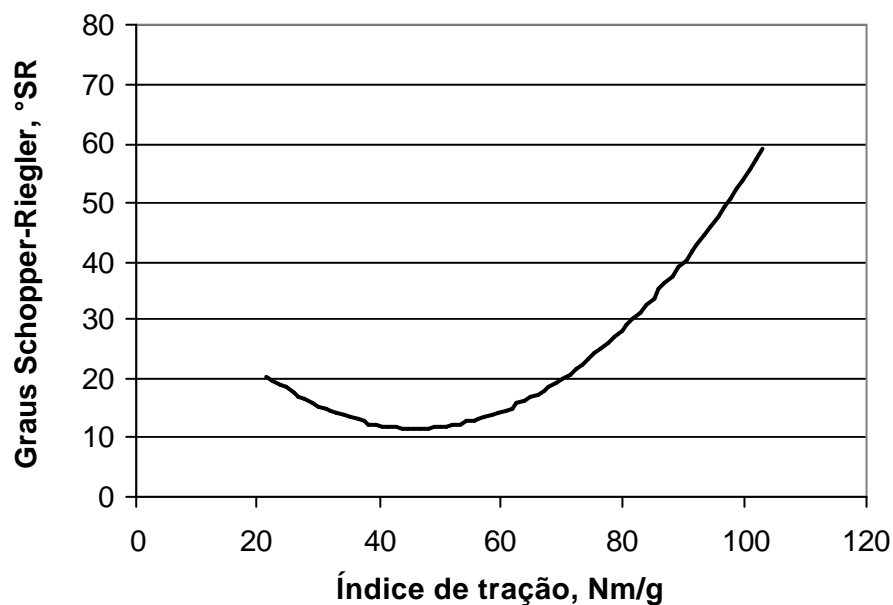


Figura 16 – Curva comum ajustada para graus Schopper-Riegler em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

As equações de regressão ajustadas para índice de estouro, em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos, estão apresentadas na Tabela 14. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 14 – Equações de regressão ajustadas para índice de estouro (kPam^2/g), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = -1,42570 + 0,09517x$	98,8
25	$y = -1,25524 + 0,09361x$	99,2
50	$y = -1,17537 + 0,08987x$	99,9
75	$y = -1,02055 + 0,08980x$	99,0
100	$y = -0,93368 - 0,08724x$	99,6
Comum	$y = -1,16936 + 0,09124x$	99,1

H₀: as cinco equações são idênticas. $F = 0,39^{\text{ns}}$ e valor $P = 0,9071$.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Na Figura 17 pode ser visualizada a tendência da curva comum para índice de estouro em função do índice de tração. Salvador *et al.* (2000) encontram valores de índice de estouro entre 6,4 e 8,0 kPam^2/g , utilizando várias seqüências de branqueamento, o que indica que os valores encontrados neste estudo (5,8 – 6,1 kPam^2/g) estão ligeiramente inferiores, mas ainda praticáveis nas indústrias.

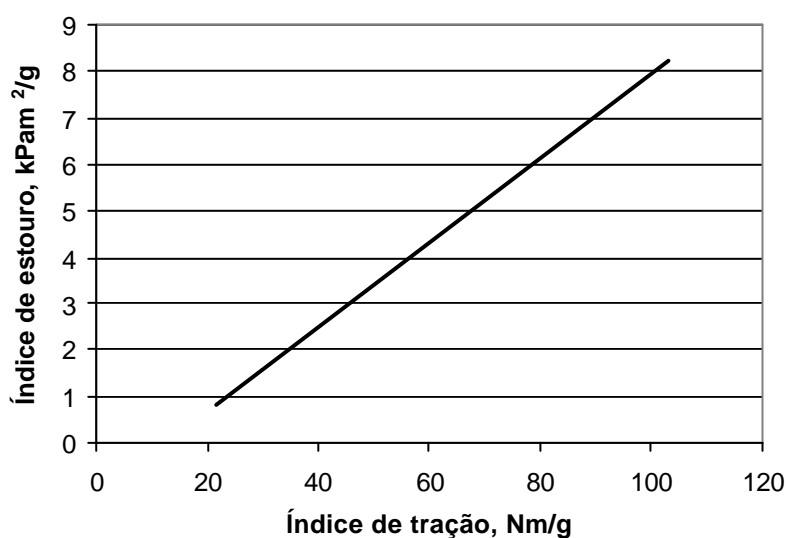


Figura 17 – Curva comum ajustada para índice de estouro em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

As equações de regressão ajustadas para capilaridade Klemm em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos estão apresentadas na Tabela 15. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como uma estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 15 – Equações de regressão ajustadas para capilaridade Klemm (mm/10 minutos), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 138,65587 - 1,22885x$	99,5
25	$y = 144,93605 - 1,25478x$	98,7
50	$y = 132,75483 - 1,16107x$	99,8
75	$y = 139,75876 - 1,24563x$	99,7
100	$y = 140,90765 - 1,23637x$	99,6
Comum	$y = 139,24184 - 1,22287x$	99,0

H₀: as cinco equações são idênticas. $F = 1,10^{ns}$ e valor $P = 0,4165$.
^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Na Figura 18 pode ser visualizada a tendência da curva comum para capilaridade Klemm, em função do índice de tração.

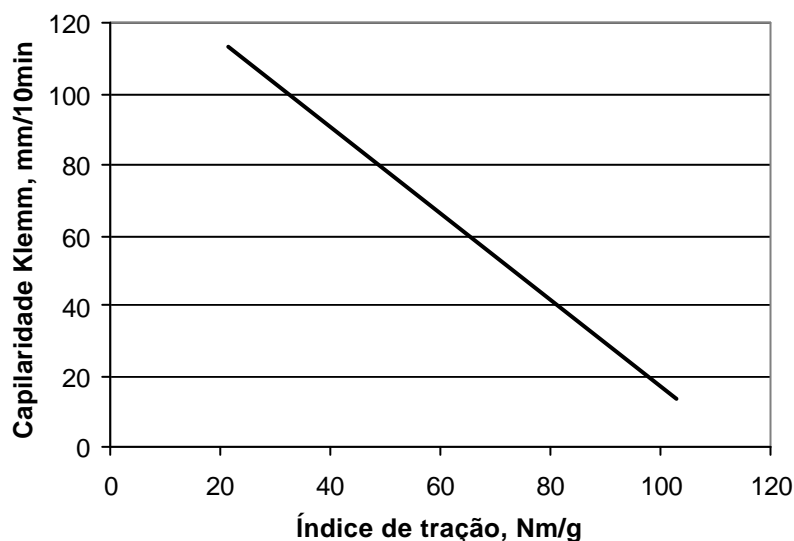


Figura 18 – Curva comum ajustada para capilaridade Klemm em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

As equações de regressão ajustadas para aspereza Bendtsen, em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos, estão apresentadas na Tabela 16. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das quatro equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as quatro equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, novamente, uma equação comum pode ser usada como uma estimativa das quatro equações envolvidas.

Tabela 16 – Equações de regressão ajustadas para aspereza Bendtsen (mL/minutos), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 597,19913 - 9,12037x + 0,03436x^2$	99,6
25	Não foi possível realizar as análises	
50	$y = 672,43997 - 11,76097x + 0,05387x^2$	99,8
75	$y = 657,49535 - 11,45594x + 0,05149x^2$	100,0
100	$y = 640,81745 - 11,14914x + 0,04901x^2$	99,5
Comum	$y = 643,50136 - 10,93572x + 0,04766x^2$	99,4

H₀: as cinco equações são idênticas. $F = 1,09^{ns}$ e valor $P = 0,4551$.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Os resultados para aspereza Bendtsen não apresentaram grandes variações para as diferentes curvas oriundas de cozimento com adições de licor negro para índice de tração de 80 Nm/g e, desta forma, foi plotada a curva comum, representando as cinco curvas (Figura 19). Assim, as adições de licor negro aos cozimentos não afetaram a regularidade da superfície do papel. O mesmo foi verificado para a propriedade de resistência à passagem de ar (Figura 20).

As equações de regressão ajustadas para resistência a passagem de ar, em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos, estão apresentadas na Tabela 17. Trata-se de um modelo de regressão não-linear. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das cinco equações envolvidas.

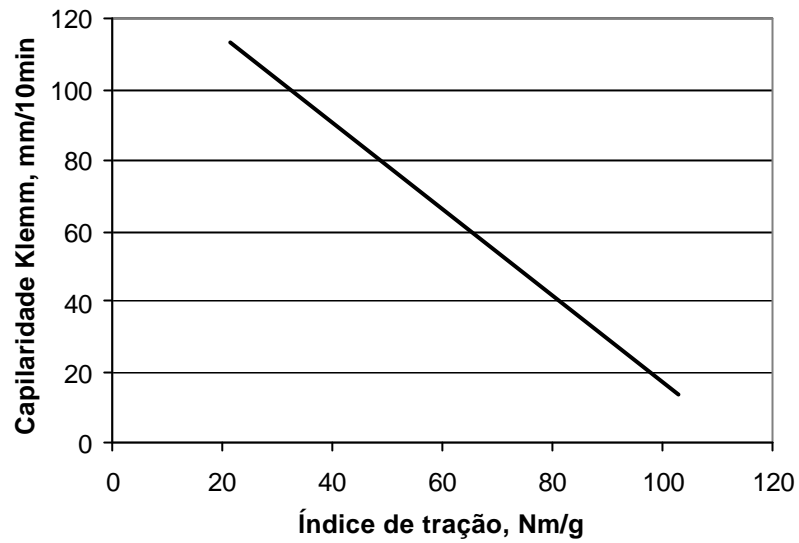


Figura 19 – Curva comum ajustada para aspereza Bendtsen em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

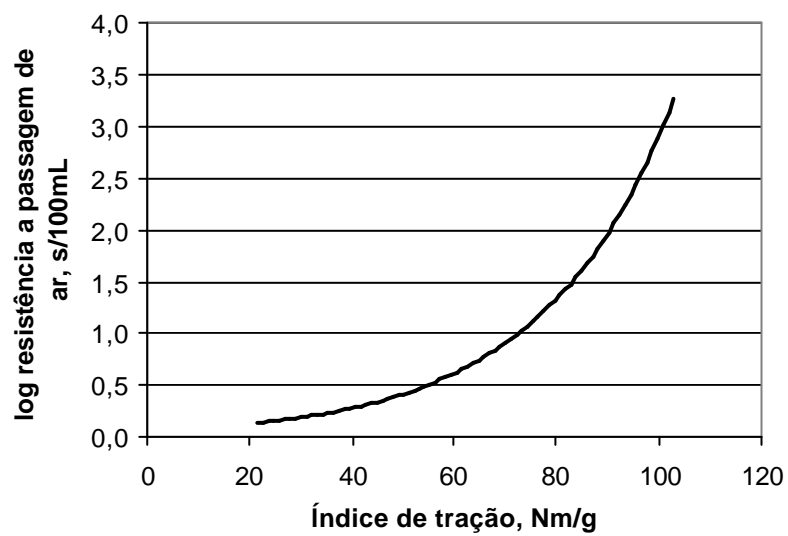


Figura 20 – Curva comum ajustada para resistência a passagem de ar em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

Tabela 17 – Equações de regressão ajustadas para resistência a passagem de ar (s/100 mL), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 0,0340 e^{0,0447x}$	98,0
25	$y = 0,0125 e^{0,0553x}$	97,2
50	$y = 0,0212 e^{0,0495x}$	96,3
75	$y = 0,0180 e^{0,0522x}$	97,1
100	$y = 0,0176 e^{0,0526x}$	99,1
Comum	$y = 0,0225 e^{0,0494x}$	97,0

H₀: as cinco equações são idênticas. F = 0,475^{ns} e valor P = 0,8553.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade (P > 0,05).

As equações de regressão ajustadas para volume específico, em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos, estão na Tabela 18. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente (P > 0,05). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 18 – Equações de regressão ajustadas para volume específico (cm³/g), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 2,21350 - 0,01034x$	98,3
25	$y = 2,18519 - 0,01004x$	97,8
50	$y = 2,29661 - 0,01148x$	95,8
75	$y = 2,23675 - 0,011361x$	99,9
100	$y = 2,06743 - 0,00936x$	98,8
Comum	$y = 2,20220 - 0,01054x$	96,5

H₀: as cinco equações são idênticas. F = 1,55^{ns} e valor P = 0,2201.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade (P > 0,05).

O volume específico apresentou tendência de redução com o aumento do refino, devido ao colapsamento das fibras e à maior produção de finos. Esse comportamento foi observado, porém sem diferenças entre os tratamentos. Na Figura 21 pode ser visualizada a tendência da curva comum para volume específico, em função do índice de tração.

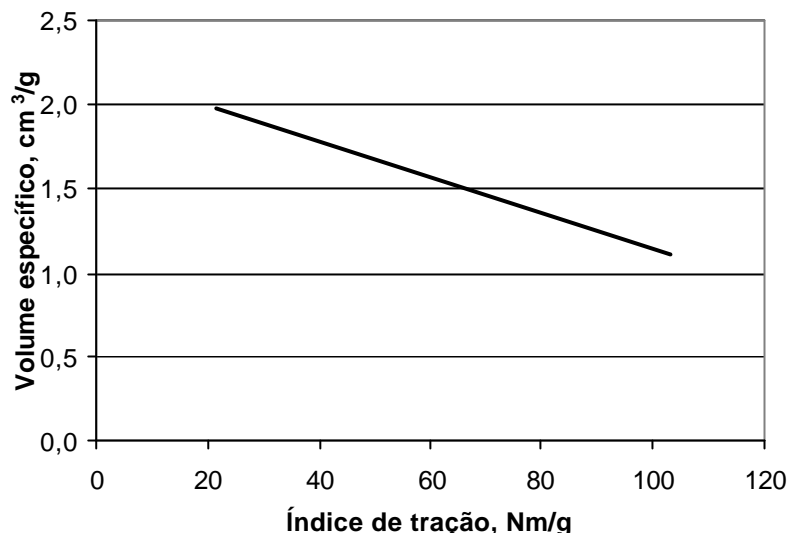


Figura 21 – Curva comum ajustada para volume específico em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

As equações de regressão ajustadas para opacidade e índice de retenção de água (WRV), em função do índice de tração para cada um dos cinco tratamentos, estão nas Tabelas 19 e 20, respectivamente. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como uma estimativa das cinco equações envolvidas.

Tabela 19 – Equações de regressão ajustadas para opacidade (%), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor Negro (%v/v)	Equações Ajustadas	R ² (%)
0	$y = 77,64286 + 0,10455x - 0,00223x^2$	97,0
25	$y = 75,56293 + 0,21271x - 0,00317x^2$	93,6
50	$y = 80,19759 + 0,02913x - 0,00233x^2$	98,3
75	$y = 80,98898 - 0,01434x - 0,00132x^2$	99,9
100	$y = 73,39136 + 0,29382x - 0,00395x^2$	95,1
Comum	$y = 78,12612 - 0,10533x - 0,00233x^2$	94,5

H₀: as cinco equações são idênticas. $F = 0,31^{ns}$ e calor $P = 0,9698$.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Tabela 20 – Equações de regressão ajustadas para índice de retenção de água (gH₂O/g), em função do índice de tração (Nm/g)

Licor negro (%v/v)	Equações ajustadas	R ² (%)
0	Y = 1,64061 + 0,01653x	98,4
25	Y = 1,83016 + 0,01396x	98,8
50	Y = 1,56484 + 0,01737x	98,3
75	Y = 1,64490 + 0,01635x	99,0
100	Y = 1,68002 + 0,01588x	99,8
Comum	Y = 1,66475 + 0,01615x	98,3

H₀: as cinco equações são idênticas. F = 0,73^{ns} e valor P = 0,6676.

^{ns}: não-significativo em nível de 5% de probabilidade (P > 0,05).

As curvas do teste de opacidade também não apresentaram variações. Dessa forma, a adição de licor negro aos cozimentos não afetou essa propriedade óptica do papel. Esta propriedade é importante, principalmente quando o papel é usado para fins de impressão e escrita.

Salvador *et al.* (2000) verificaram que a opacidade de polpas oriundas de várias seqüências de branqueamento para índice de tração de 80Nm/g foi de aproximadamente 75%. Dessa forma, os valores encontrados neste estudo (72 – 73%) estão de acordo com a literatura consultada.

Nas Figuras 22, 23 e 24 estão as tendências das curvas comuns para opacidade e índice de retenção de água em função do índice de tração, respectivamente.

Portanto, pode-se concluir que a adição de licor negro aos cozimentos não afetou de forma significativa as propriedades avaliadas nesse estudo.

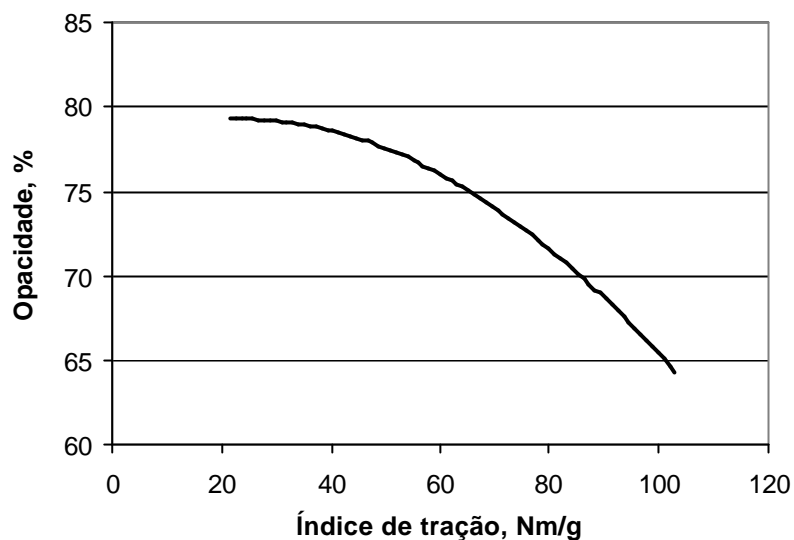


Figura 22 – Curva comum ajustada para opacidade em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

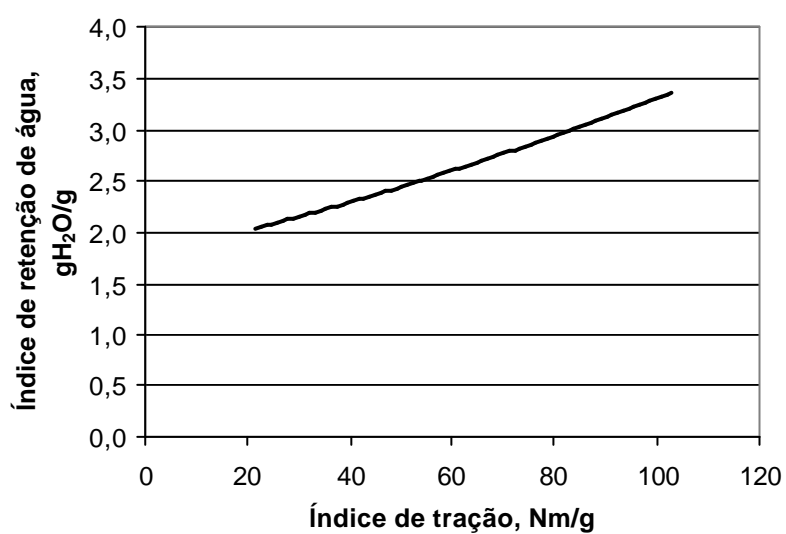


Figura 23 – Curva comum ajustada para índice de retenção de água em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

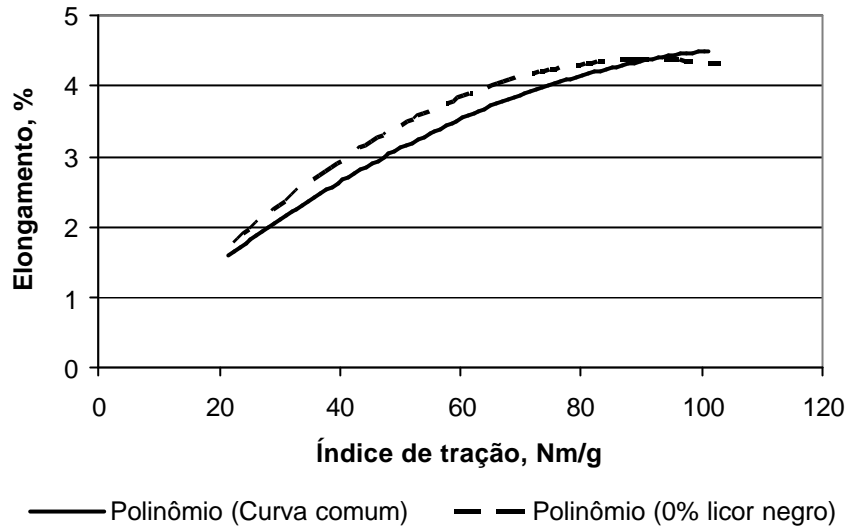


Figura 24 – Curva comum e curva com 0% de licor negro ajustadas para índice de retenção de água em função do índice de tração para polpas derivadas de cozimento kraft com diferentes adições de licor negro.

5. 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.

- A adição de 50% de licor negro aos cozimentos kraft resultou em polpas de pior branqueabilidade, sendo a demanda de cloro ativo aumentada em 5,3 kg/tas para obtenção de alvura 92% ISO.

- As viscosidades finais e as estabilidades de alvura das polpas branqueadas não foram muito influenciadas pelo uso de licor negro no cozimento kraft.

- As propriedades físico mecânicas e ópticas das polpas kraft branqueadas não foram influenciadas, significativamente, pelo uso de licor negro no cozimento.

6. Referências 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.

AXEGARD, P.; WIKEN, J. E. Delignification studies – factors affecting the amount of residual lignin. **Svensk Papperstiding**, Stockholm, v. 86, n. 15, p. R178-R184, 1983.

AXELSSON, P.; LINDSTRÖM, M. E. Influence of the conditions during birth kraft cooking on unbleached brightness, and on the ECF- and TCF-bleachability. **Nordic Pulp e Paper Research Journal**, Stockholm, v. 19, n. 1, p. 37-43, 2004.

BASSA, A.; SACON, V. M.; SILVA JÚNIOR, F. G.; BARRICHELO, L. E. G. Polpação kraft convencional e modificada para madeiras de *Eucalyptus grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*). In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. 1 CD-ROM.

BLIXT, J.; GUSTAVSSON, A-S. C. Temperature dependence of residual phase delignification during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp e Paper Research Journal**, Stockholm, v. 15, n. 1, p.12-17, 2000.

BRITT, K. W. **Handbook of pulp and paper technogy**. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. 723 p.

BUGAJER, S.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, ano XLI, p. 41-47, fev. 1980.

BUSNARDO, C. A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose**. 1981. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical Section. Standard test methods**. Montreal, 1986.

CARPIM, M. A.; BARRICHELLO, L. E. G.; CLAUDIO-DA-SILVA. JUNIOR, E.; DIAS, R. L. V. As influências do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 200, SÃO PAULO, 16-20 Novembro, 1987. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1987, p. 183-205.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. 18 p.

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**, v. 27, n. 12, p. 407-411, 2001.

COSTA, M. M.; MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J. L. Ácidos hexenurônicos Parte I: Origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação kraft. **O Papel**, n. 5, p. 75-85, 2001.

D'ALMEIDA, M. L. **O Celulose e papel**. Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed., v. 2, São Paulo: IPT, 1988. 403 p.

DENCE, C. W. **Pulp bleaching** - Principles and practice. TAPPI Press, 1996. 868 p.

EIRAS, K. M. M.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL. 2002, Campinas, SP. **Anais...** Campinas: CIADICYP, 2002. CD-ROM.

FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituintes químicos da madeira de *E. grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada**. 1997. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

FOELKEL, C. E. B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose**. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de eucalipto. Parte 2: Influência dos parâmetros de polpação. **O Papel**, p. 61-70, 2000.

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

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Forest products chemistry. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology**. v. 3, Helsink, 2000. 350 p.

GUSTAVSSON, C. **On the interrelation between kraft cooking conditions and pulp composition**. 2006. 89 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Celulose) – Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

HILJANEN S.; KOVASIN, K.; ERNERFELDT, B. Treatment of chips with high temperature black liquor to reduce black liquor viscosity. **Svensk Papperstiding**, Stockholm, v. 94, n. 5, p.24-29, 1991.

HOWARD, R. C.; BICHARD, W. The basic effects of recycling on pulp properties. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 18, n. 4, p. j151-159, 1992.

IRVINE, G. M.; CLARK, N. B.; RECUPERO, C. Extend delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 1: The principles of extend delignification, **Appita**, v. 41, n. 4, p. 251-258, 1994.

JIANG, Z. -H.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; BERRY, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 29, n. 2, p. 54-58, 2003.

LAI, Y. -Z.; LUO, S.; YANG, R. The influence of alkaline pulping conditions on the efficiency of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE. 1998, Montreal. **Proceedings...** Montreal: TAPPI, 1998. p. 119-127.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, n. 302, p. 213-218, 1997.

MARCOCCIA, B.; PROUGH, J.R.; ENGSTRÖM, J. Continuous cooking. In: **Papermaking science and technology**: Chemical pulping. Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, Helsinki, 1999. 663 p.

McDONALD, R. G. **Pulp e paper manufacture**: kraft Pulping. 2. ed. v. 2, New York: McGraw-hill Book Company, 1967. p. 628-725.

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>. Acesso em: 20 dez. 2006.

MJÖBERG, J. Ny kokprocess ger bättre massa, reducerad angförbrukning och lägre emission. **Svensk Papperstiding**, Stockholm, v. 71, n. 11, 1978.

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. **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 e Paper Research Journal**, Stockholm, v. 19, n. 4, p. 513-520, 2004.

REDKO, B. V. P. Companhia Florestal Monte Dourado, sobre o mecanismo de refinação. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, XVII. **Anais...**, São Paulo, 1984, p. 579-597.

REGAZZI, A. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**. Viçosa, v. 40, n. 228, p. 176-195, 1993.

REGAZZI, A.; SILVA, C. H. O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. **Revista Matemática Estatística**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 33-45, 2004.

REINER, F. J. M. Mecanismo de ligação entre fibras e a importância do refino. **O Papel**, São Paulo, v. 55, n. 1, p. 29-32, 1994.

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. 24 p.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. 1. ed. Nova York: Wiley Interscience, 1971.

SAS/STAT users' guide. Version 8. Cary, NC: SAS Institute Inc., 1999.

SCAN – SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing committee**. Estocolmo: SCAN cm38:96, 1989.

SHACKFORD, L. D.; SANTOS, C. A.; COLODETTE, J. L.; VENTORIM, G. Métodos para remoção de ácidos hexenurônicos em polpas kraft de eucalipto. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. 14 p.

SJÖBLOM, K. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. v. 11, n. 3, p. 177-181, 1996.

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**, Carlton, v. 59, n. 4, p. 317-320, 2005.

SJÖDAHL, R. **Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping**. 2006. 64 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Celulose) – Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

SJÖSTRÖM E. **Wood chemistry: Fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SMOOK, G. A. **Manual para técnicos de pulpa y papel**. 1. ed. Atlanta: Tappi Press, 1990. 396 p.

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

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

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Characterization of acetylated 4-O-methylglucuronoxylan isolated from aspen employing ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 329, n. 4, p. 807-815, 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, DC. **Proceedings...**, Washington, DC, 1996. p. 43-51.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies on the absorption of xylan on cellulose fibers during sulphate cook. Part 2., **Svensk Papperstidning**. Stockholm, v. 59, n. 6, p. 229-232, 1956.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela 1A – Branqueamento de polpas oriundas de cozimentos kraft-referência

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3,0	6,0	9,0	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,25	-	-	-	-	2,70	2,70	2,70	2,70
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,9	2,4	10,9	4,3	4,4	4,3	4,2	10,8	10,7	10,8	10,7
Consumo de reagentes (%)	-	100	100	100	100	100	100	98,1	97,5	96,2	93,6
Número kappa	9,8		2,3					-			-
Alvura A.D. (% ISO)	55,0	71,2	83,3	87,6	88,5	88,8	89,3	91,0	92,1	92,5	92,9
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-					-	89,6	90,7	90,8
Reversão de Alvura (% ISO)	-	-	-					-	1,4	1,4	1,7
Viscosidade (cP)	31,0	-	15,7		13,9			-	11,7		-

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3	6	9	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,5	2,5	10,8								
Consumo de reagentes (%)	-										
Número kappa	9,8		2,5					-			-
Alvura A.D. (% ISO)	55,8	71,4	83,4					91,0	91,8	92,5	92,9
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-					-			
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-					-			
Viscosidade,(cP)	32,5	-	16,2					-			-

Tabela 2A – Branqueamento de polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de 25% de licor negro

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3,0	6,0	9,0	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,8	2,4	11,1	4,1	4,2	4,2	4,3	10,8	10,7	10,7	10,8
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	97,4	93,6	84,9	82,1
Número kappa	10,6	-	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	52,5	69,2	81,4	86,1	87,0	87,8	88,4	90,1	91,0	91,7	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	88,7	89,6	90,3	90,5
Reversão de Alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	1,4	1,4	1,4	1,8
Viscosidade (cP)	29,9	-	14,7	-	13,3	-	-	-	10,9	-	-

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3	6	9	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,7	2,5	10,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Número kappa	10,5	-	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	52,9	69,1	82,1	-	-	-	-	90,1	90,9	91,6	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade (cP)	29,9	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3A – Branqueamento de polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de 50% de licor negro

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3,0	6,0	9,0	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,7	2,5	10,7	4,1	4,3	4,0	4,0	10,8	10,7	10,5	10,7
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	100,0	96,2	93,6	80,9
Número kappa	10,5	-	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	52,3	67,5	80,5	85,2	86,3	87,0	88,2	88,8	90,2	91,6	92,4
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	85,8	88,7	90,1	91,0
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	3,0	1,5	1,6	1,4
Viscosidade (cP)	28,3	-	15,1	-	13,5	-	-	-	11,8	-	-

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo, (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3	6	9	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,7	2,7	10,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Número kappa	10,6	-	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	52,4	68,1	80,9	-	-	-	-	88,8	90,1	91,6	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92,3
Viscosidade (cP)	28,0	-	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4A – Branqueamento de polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de 75% de licor negro

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3,0	6,0	9,0	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,8	2,5	10,8	3,9	4,1	3,9	4,0	10,7	10,8	10,8	10,7
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	100	84,7	82,1	79,6
Número kappa	10,3	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	53,4	70,0	82,4	87,1	87,2	87,7	88,9	91,0	91,5	92,1	92,4
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	89,7	90,2	90,7	91,0
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,3	1,4	1,4
Viscosidade (cP)	24,5	-	13,5	-	12,6	-	-	-	10,8	-	-

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3	6	9	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,7	2,5	10,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de reagentes (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Número kappa	10,1	-	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D. (% ISO)	52,7	69,8	-	-	-	-	-	90,8	91,3	92,0	92,3
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade (cP)	26,2	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 5A – Branqueamento de polpas oriundas de cozimentos kraft com adição de 100% de licor negro

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3,0	6,0	9,0	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	10,8	2,5	10,6	4,0	4,0	3,9	4,0				
Consumo de reagentes (%)	-							93,6	80,9	79,6	78,3
Número kappa	10,3		2,5				-				-
Alvura A.D. (% ISO)	49,2	67,3	79,5	84,7	85,8	86,3	87,6	89,9	90,9	91,0	92,0
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-				-	88,6	89,5	89,8	90,6
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-				-	1,3	1,4	1,2	1,4
Viscosidade (cP)	23,3	-	12,9		12,3		-		11,1		-

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento										
	O	D _{DUAL}	(EP)	D	D	D	D	P	P	P	P
Consistência (%)	10,6	7,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tempo (min.)	44	197	103	247	247	247	247	66	66	66	66
Temperatura (°C)	103	93	89	66	66	66	66	90	90	90	90
Pressão (bar)	366	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ (%)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/tas)	-	13,5	-	3	6	9	13,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	2,3	-	-	-	-	2,7	2,7	2,7	2,7
NaOH (kg/tas)	22,1	-	9	-	-	-	-	8,1	8,1	8,1	8,1
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	14	-	2,0	1,2	0,8	-	-	-	-	-
pH final	11,0	2,5	10,7								
Consumo de reagentes (%)	-										
Número kappa	10,0		2,6				-				-
Alvura A.D. (% ISO)	50,1	66,6	80,5					89,9	90,9	91,0	91,8
Alvura O.D. (% ISO)	-	-	-				-				
Reversão de alvura (% ISO)	-	-	-				-				
Viscosidade (cP)	23,5	-	11,8				-				-

ANEXO B

Tabela 1B – Análises de variância para os parâmetros analisados no cozimento, pré-designificação com oxigênio e branqueamento

ANOVA: Rendimento Depurado					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	9,916	2,479	33,5**	2,76
Resíduo	25	1,848	0,074		
Total	29	11,764			

** significativo a 5% de significância.

ANOVA: Teor de Rejeitos					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	0,380	0,095	19,7**	2,76
Resíduo	25	0,121	0,005		
Total	29	0,501			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Pentosanas (Polpa Marrom)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	2,876	0,719	32,7**	3,48
Resíduo	10	0,220	0,022		
Total	14	3,096			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Ácidos Hexenurônicos (Polpa Marrom)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	100,935	25,234	259,4**	3,48
Resíduo	10	0,973	0,097		
Total	14	101,908			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: pH (Licor Negro)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	2,207	0,552	21,5**	2,76
Resíduo	25	0,641	0,026		
Total	29	2,848			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Álcali Efetivo Residual (Licor Negro)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	11,252	2,813	12,3**	2,76
Resíduo	25	5,737	0,229		
Total	29	16,989			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Sólidos Totais					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	183,292	45,823	164,2**	2,76
Resíduo	25	6,978	0,279		
Total	29	190,270			

**significativo a 5% de significância.

Continua...

Tabela 1B, Cont.

ANOVA: Sólidos Orgânicos					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	54,110	13,527	126,6**	2,76
Resíduo	25	2,671	0,107		
Total	29	56,781			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Sólidos Inorgânicos					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	38,877	9,719	160,6**	2,76
Resíduo	25	1,513	0,061		
Total	29	40,389			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: NaOH (Licor Residual)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	57,458	14,364	5,6**	3,06
Resíduo	15	38,160	2,544		
Total	19	95,618			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Na₂S (Licor Residual)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	113,493	28,373	9,0**	3,06
Resíduo	15	47,253	3,150		
Total	19	160,747			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Na₂CO₃ (Licor Residual)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	252,423	63,106	179,3**	3,06
Resíduo	15	5,280	0,352		
Total	19	257,703			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Eficiência de Deslignificação (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	97,409	24,352	22,8**	3,48
Resíduo	10	10,699	1,070		
Total	14	108,108			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Número Kappa (Polpa Marrom)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	0,705	0,176	3,4 ns	4,76
Resíduo	25	1,298	0,052		
Total	29	2,003			

^{ns} não-significativo a 5% de significância.

Continua...

Tabela 1B, Cont.

ANOVA: Número Kappa (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	2,244	0,561	49,5**	3,48
Resíduo	10	0,113	0,011		
Total	14	2,357			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Seletividade (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	0,005	0,001	8,7**	3,48
Resíduo	10	0,001	0,000		
Total	14	0,006			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Viscosidade (Polpa Marrom)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	198,096	49,524	69,1**	3,48
Resíduo	10	7,169	0,717		
Total	14	205,265			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Viscosidade (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	136,584	34,146	129,3**	3,48
Resíduo	10	2,640	0,264		
Total	14	139,224			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Ganho de Alvura (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	16,389	4,097	35,6**	3,48
Resíduo	10	1,150	0,115		
Total	14	17,539			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Alvura (Polpa Marrom)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	81,584	20,396	566,6**	3,48
Resíduo	10	0,360	0,036		
Total	14	81,944			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Alvura (Polpa O₂)					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	50,156	12,539	118,3**	3,48
Resíduo	10	1,060	0,106		
Total	14	51,216			

**significativo a 5% de significância.

Continua...

Tabela 1B, Cont.

ANOVA: Custo de Branqueamento					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	14,796	3,699	450,0**	5,19
Resíduo	5	0,041	0,008		
Total	9	14,837			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Branqueabilidade					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	0,588	0,147	408,9**	5,19
Resíduo	5	0,002	0,000		
Total	9	0,590			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: Alvura Final					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	3,546	0,887	59,1**	5,19
Resíduo	5	0,075	0,015		
Total	9	3,621			

**significativo a 5% de significância.

ANOVA: NCP					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	0,003	0,001	5,0 ^{ns}	5,19
Resíduo	5	0,001	0,000		
Total	9	0,004			

^{ns} não-significativo a 5% de significância.

ANOVA: Viscosidade final					
Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc	F tab
Tratamento	4	1,620	0,405	4,2 ^{ns}	5,19
Resíduo	5	0,485	0,097		
Total	9	2,105			

**significativo a 5% de significância.

ANEXO C

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE POLPA E PAPEL

Grau Schopper-Riegler

O grau de refino pode ser indicado pelo grau de drenabilidade ou de resistência à drenagem de uma suspensão aquosa de fibras. No Brasil é utilizado o termo grau Schopper Riegler, que é medido no aparelho Shopper-Riegler, no qual o grau cresce quanto maior for a retenção de água de uma suspensão aquosa de fibras.

Índice de tração

O índice de tração expressa a resistência de papéis à tração. Este índice deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo-de-prova, em relação à sua largura e gramatura. O número de ligações interfibrilares durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade (D'ALMEIDA, 1988).

Smook (1990) relatou que a resistência à tração é determinada ao medir a força requerida para rompimento de uma tira de papel quando a sua largura e a velocidade da carga são padronizadas.

A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagens, e outros usos sujeitos a tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando estão sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

Índice de rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento especificado ter sido previamente realizado nas amostras (SMOOK, 1990). O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela sua gramatura (D'ALMEIDA, 1988).

A resistência ao rasgo é influenciada pelo número total de fibras que participam na ruptura da folha, no comprimento e na espessura das fibras e resistência das ligações interfibras (CASEY, 1966, citado por CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

O ensaio de resistência ao rasgo é usado na resistência de sacos de papel, etiquetas, papéis para fins higiênicos e demais papéis que na utilização são submetidos à força de rasgo (D'ALMEIDA, 1988).

Índice de arrebentamento ou estouro

A resistência ao arrebentamento é definida como a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel, ao aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular igual a 962 mm² (SMOOK, 1990).

O índice de arrebentamento é determinado ao dividir a resistência ao arrebentamento pela gramatura do papel testado. A medição dessa resistência independe da direção de fabricação do material, pois a força transmitida pelo diafragma é perpendicular à superfície do corpo-de-prova (D'ALMEIDA, 1988).

O índice de arrebentamento é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações, portanto com o aumento do grau de refino ocorre colapsamento das fibras, o que resulta em maior compactação e maior área de contato entre elas favorecendo o número e a força das ligações, conseqüentemente o aumento da resistência ao arrebentamento.

Polpas com menores teores de finos e maior comprimento de fibras geram papéis com maior resistência ao arrebentamento, devido à presença de maior número de ligações do tipo β 1-4. Estas ligações possuem maior energia de ligação que as do tipo pontes de hidrogênio, abundantes em papéis com maior teor de finos e fibras de menor comprimento.

Resistência à passagem de ar

O método de mensuração determina o tempo necessário para uma determinada quantidade de ar transpassar um corpo-de-prova fixado em dois

anéis concêntricos, sob pressão gerada por um cilindro com deslocamento vertical sob a ação da gravidade e selado com óleo (porosímetro de Gurley). Essa propriedade pode ser usada indiretamente para estimar a penetração de tintas de impressão no papel e ter uma idéia quanto às características de filtração de filtros analíticos e industriais (D'AIMEIDA, 1988) .

Volume específico aparente

O volume específico aparente, também conhecido como bulk, é obtido dividindo-se a espessura do papel por sua gramatura. As características estruturais das fibras também influenciam a determinação dessa propriedade. Fibras mais rígidas contribuem com o incremento no volume específico dos papéis por apresentarem menor capacidade de conformação (HOWARD e BICHARD, 1992).

Índice de retenção de água - WRV

O índice de retenção de água - WRV aumenta com a ação do refino e reduz com a secagem das fibras. O refino pode, portanto, recuperar até certo ponto a capacidade de hidratação da parede celular por aumento de volume vazio na parede e acessibilidade a água (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Capilaridade Klemm

A capilaridade Klemm é muito importante na avaliação da qualidade de papéis do tipo *tissue*. Essa propriedade indica a facilidade com que a água é absorvida pelos capilares do papel. Assim, papéis que apresentam maiores valores de capilaridade Klemm tendem a apresentar fibras menos unidas e maiores quantidades de espaços vazios (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Opacidade

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Assim, um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz visível através da sua estrutura.

A opacidade depende do tipo e das características de fibras presentes em sua estrutura, da característica e quantidade de aditivos, do grau de branqueamento da polpa, do material de revestimento, etc., que causam fenômenos ópticos de reflexão, dispersão e absorção de luz. Estes fenômenos determinam a habilidade da folha de papel em dispersar e obstruir a passagem de luz (SALVADOR *et al.*, 2000).

A determinação da opacidade tem por objetivo avaliar até que ponto um papel deixará de ser reconhecido, através de uma folha, o que está impresso ou escrito no verso da folha subjacente ou no verso da própria folha (D'ALMEIDA, 1998).

As diferenças das quantidades de ligações interfibras, do número de superfícies óticas de refração e de partículas com potenciais de dispersão de luz são as causas das grandes diferenças entre as propriedades óticas dos papéis (GIERTZ, 1965, citado por CARPIM *et al.*, 1987). Em resumo, as características físicas e químicas de todos os constituintes do papel e seus respectivos índices de refração é que determinam a quantidade de luz a ser refletida, refratada ou dispersa.

Aspereza Bendtsen

A finalidade de se medir a aspereza é de mostrar numericamente a existência de irregularidades na superfície do papel, que possam afetar seu desempenho e uso final (D'ALMEIDA, 1998).