

REFINAÇÃO ALCALINA DE POLPA SOLÚVEL NÃO-BRANQUEADA

I. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO TEMPO DE TRATAMENTO

JOSÉ VILTON MARENGO
MOACIR J. SAUER
EDSON BORGES
CLÓVIS N. LOPES
ANTONIO W. PETRIK
CELSO E.B. FOELKEL
Riocell

Sinopse

O trabalho inicia uma série, onde o objetivo é conhecer a influência de variáveis do tratamento de refinação alcalina de polpas solúveis de eucalipto/acácia negra, para extração de hemiceluloses. Nesse estudo, analisou-se a influência geral da temperatura e do tempo. Essas variáveis devem ser associadas de forma a obter máxima extração de hemiceluloses sem causar degradação à polpa.

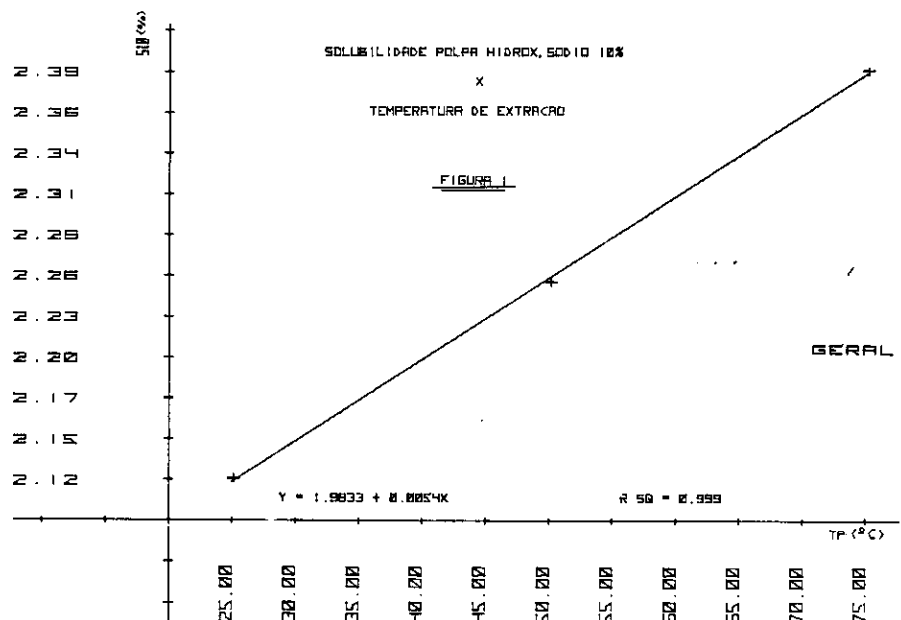
Regra geral, isso pode ser conseguido pela adoção de temperaturas baixas, por volta de 25°C, mantendo-se o tratamento por tempos não superiores a 30 minutos.

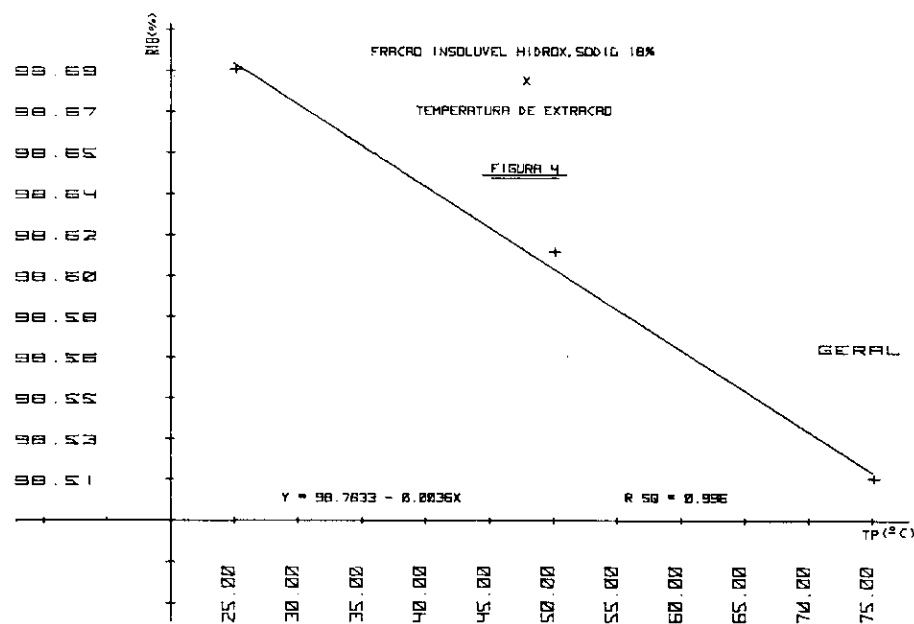
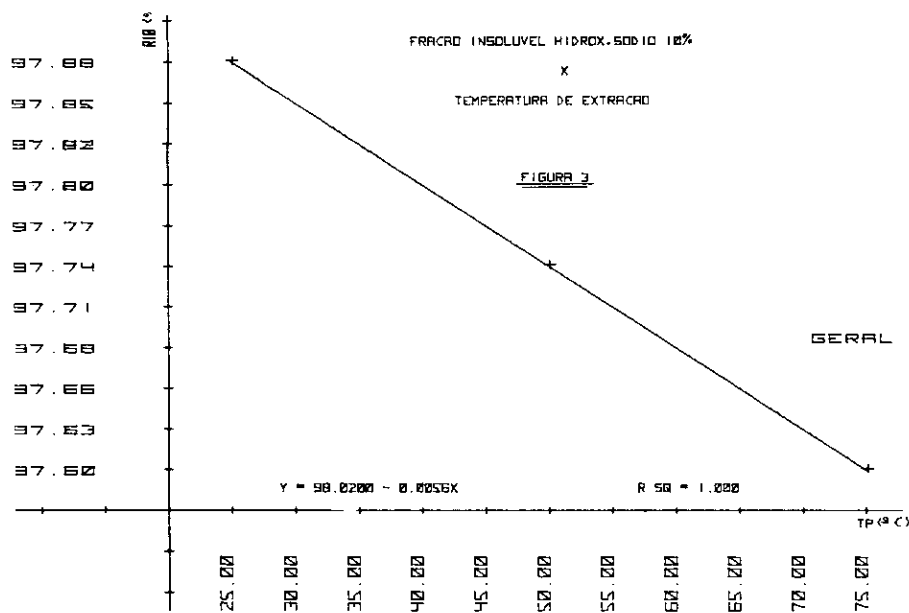
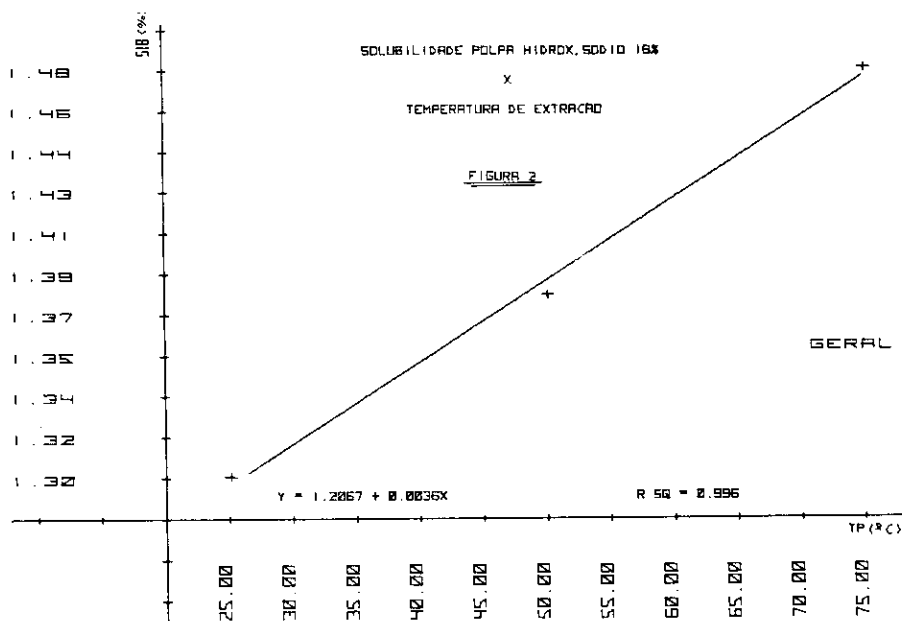
INTRODUÇÃO

A conversão da madeira à polpa solúvel para ser utilizada na produção de derivados de celulose é uma técnica toda especial, que tem como principal objetivo obter uma polpa final bastante pura, praticamente isenta de lignina, hemiceluloses e minerais. Quando a matéria-prima utilizada é madeira de folhosas, ocorre uma situação bastante particular. Isso porque tais madeiras são muito ricas em hemiceluloses, principalmente em acetato de 4-O-metil glucurono xilana, ou mais simplesmente, em xilanas. Conforme se sabe, as xilanas tendem a ser retiradas

em grande parte no processo de cozimento kraft e permanecem na polpa ao final da deslignificação. Embora elas sejam facilmente solubilizadas por álcali, quando ao final do cozimento o álcali residual torna-se diminuído, as condições de mais baixo pH favorecem uma precipitação das mesmas nas fibras (JAYME, 1966). Essa redeposição de xilanas nas fibras é extremamente vantajosa na produção de celulose kraft para utilização

em fabricação de papel. Entretanto, essa característica é indesejável para a produção de polpas solúveis. A razão é que xilanas e quaisquer outros carboidratos, que não seja celulose, são considerados impurezas para as polpas solúveis. Nessas se quer o maior teor possível de celulose pura, pois os demais carboidratos, reagindo de forma diferente nas operações de conversão, que se seguem, são indesejáveis.

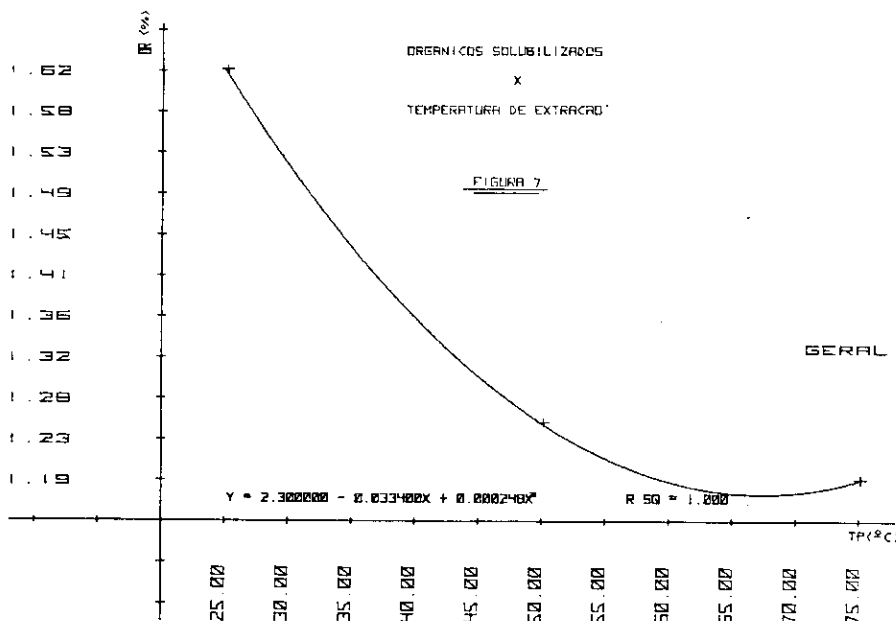
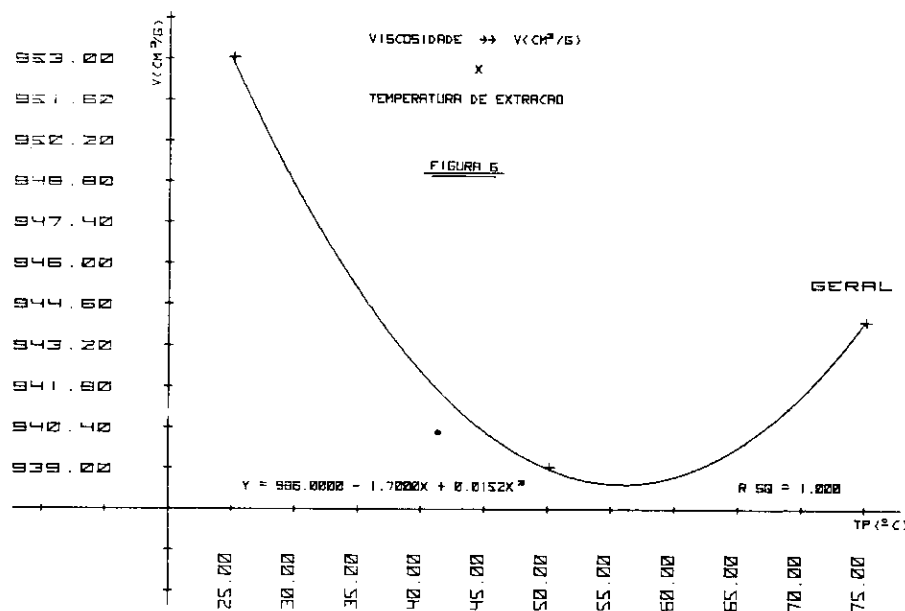
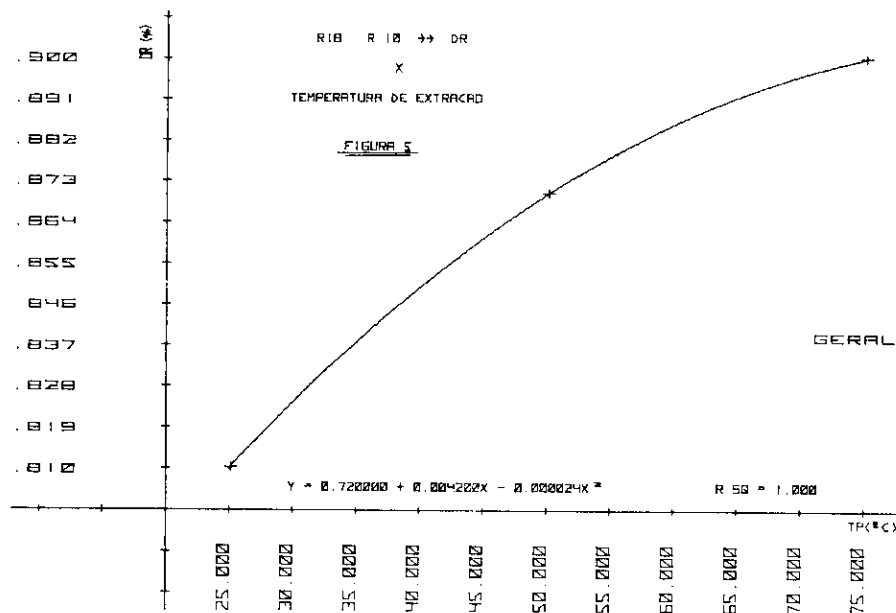




Uma das formas de remover hemiceluloses e aproveitar as demais vantagens que o processo kraft oferece é fazer-se um pré-tratamento ácido da madeira. Com isso, uma grande fração das hemiceluloses é hidrolisada e sai da madeira. Entretanto, o tratamento ácido não pode e nem deve ser muito severo, porque a celulose é também suscetível à hidrólise ácida e o rendimento e a qualidade final podem cair. Dessa forma, mesmo se tratando os cavacos de madeira por uma pré-hidrólise, antecedendo ao cozimento kraft, uma pequena fração de hemiceluloses segue com a madeira para o mesmo. Como o cozimento kraft preserva xilanas por redeposição, o teor de hemiceluloses nas polpas pré-hidrólise/kraft não é reduzido a níveis baixíssimos como as vezes seria desejável. Para inúmeras utilizações da polpa solúvel, o teor de hemiceluloses, que se **obtem** pela adoção do processo pré-hidrólise kraft para madeira de folhosas, é baixo o suficiente para não causar problemas no uso. Entretanto, para algumas aplicações mais nobres, mesmo os teores já baixos de hemiceluloses deveriam ser ainda menores. É o caso, por exemplo, da utilização da polpa solúvel de folhosa para produção de fio-pneu, acetato de celulose, nitrocelulose, etc.

Frente à impossibilidade de se reduzir ainda mais o teor de hemiceluloses na pré-hidrólise, sem que danos ocorram à celulose e ao rendimento, a alternativa que existe é a solubilização, a posterior, das hemiceluloses por um tratamento alcalino na polpa. Esse tratamento, cuja finalidade é extrair hemiceluloses solúveis em álcali, é usualmente denominado de purificação ou refinação alcalina. Ela pode ser realizada a quente ou a frio, com cargas de soda cáustica ou de licor branco kraft variáveis, sendo função das disponibilidades de cada fábrica.

O princípio é o seguinte: as hemiceluloses residuais da polpa são razoavelmente solúveis em soluções alcalinas a frio ou a quente e podem ser parcialmente **extraídas** por um tratamento, cujas condições de ótimo precisam ser identificadas. Infelizmente, a extração dessas hemiceluloses pelo álcali não é tão fácil como seria de hemiceluloses virgens da madeira. A razão é que as hemiceluloses, que se re-depositam, têm características mais cristalinas, pois perdem boa parte das ramificações e se tornam moléculas mais lineares (AXELSSON *et alii*, 1962).



Já que a refinação alcalina de polpas solúveis consiste em uma alternativa bastante viável para se tratar polpas solúveis de madeira de folhosas, para aumentar sua pureza em celulose e permitir novos e vantajosos usos, decidiu-se iniciar uma série de estudos sobre a mesma. O presente trabalho inicia essa série, buscando analisar a influência geral de duas das principais variáveis da purificação alcalina de polpas: o tempo e a temperatura do tratamento alcalino. Em futuros estudos, já em andamento, serão analisadas influências de outras variáveis, como a consistência e a concentração da solução alcalina na refinação. Além disso, serão também analisadas as interações dos efeitos dessas quatro variáveis duas a duas e possivelmente três a três.

MATERIAL

Em todos os casos, o material básico do estudo consistia de polpa solúvel não-branqueada obtida pelo processo pré-hidrólise/kraft a partir de um mistura de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Acacia mollissima*, na proporção de 75% - 25% em volume, respectivamente. Essa polpa, amostrada diretamente na linha industrial de produção de celulose solúvel da Riocell - Rio Grande Cia de Celulose do Sul, apresentava as seguintes características: número kappa = 12.5; viscosidade intrínseca = 952 cm³/g; solubilidade em NaOH 5% (S₅) = 1.9%; solubilidade em NaOH 10% (S₁₀) = 3.25%; solubilidade em NaOH 18% (S₁₈) = 2.08%; fração insolúvel em NaOH 10% (R₁₀) = 96.75%; fração insolúvel em NaOH 18% (R₁₈) = 97.92%; diferença entre R₁₈ e R₁₀ = 1.17%.

METODOLOGIA

O experimento consistiu em um fatorial do tipo 3x4x2x5, com apenas uma repetição, para temperatura, tempo, consistência e concentração de álcali. Os seguintes níveis de cada variável do fatorial eram estudados:

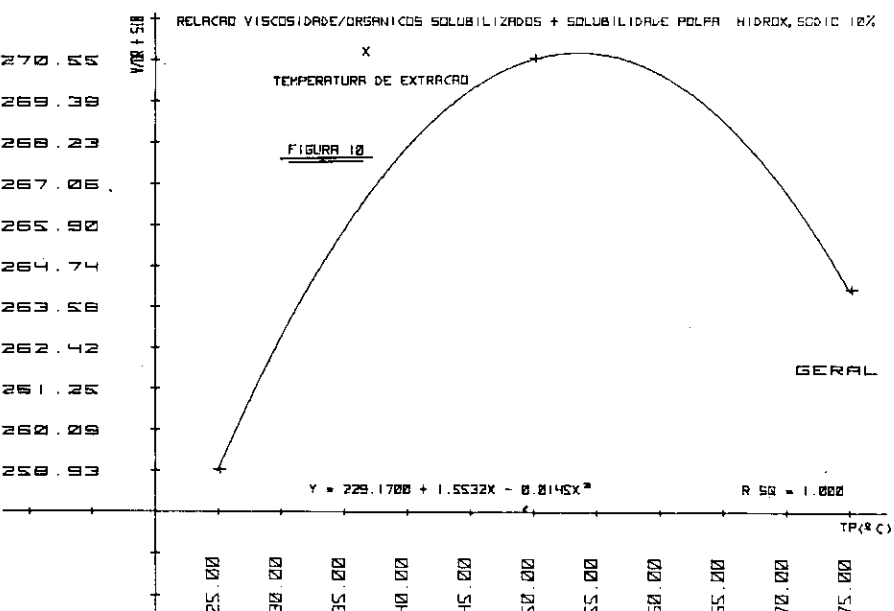
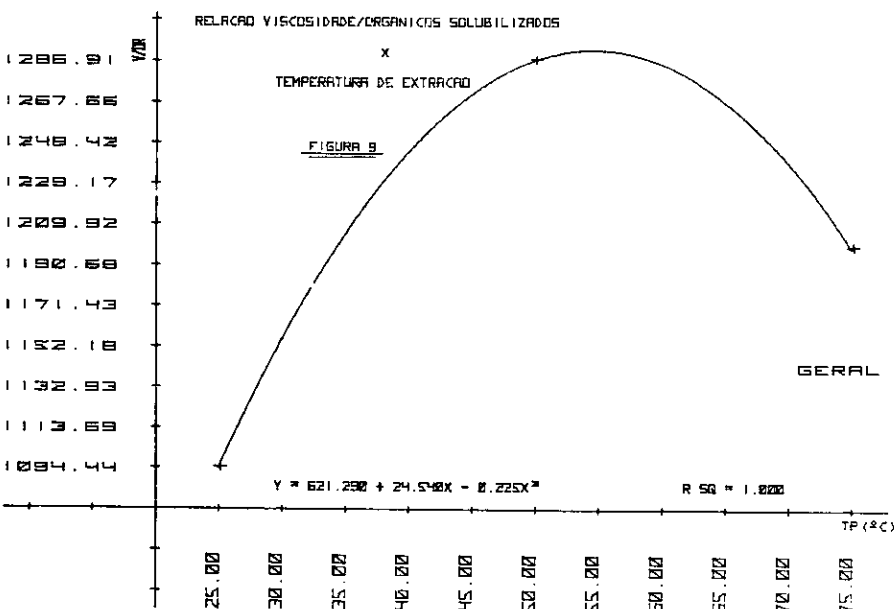
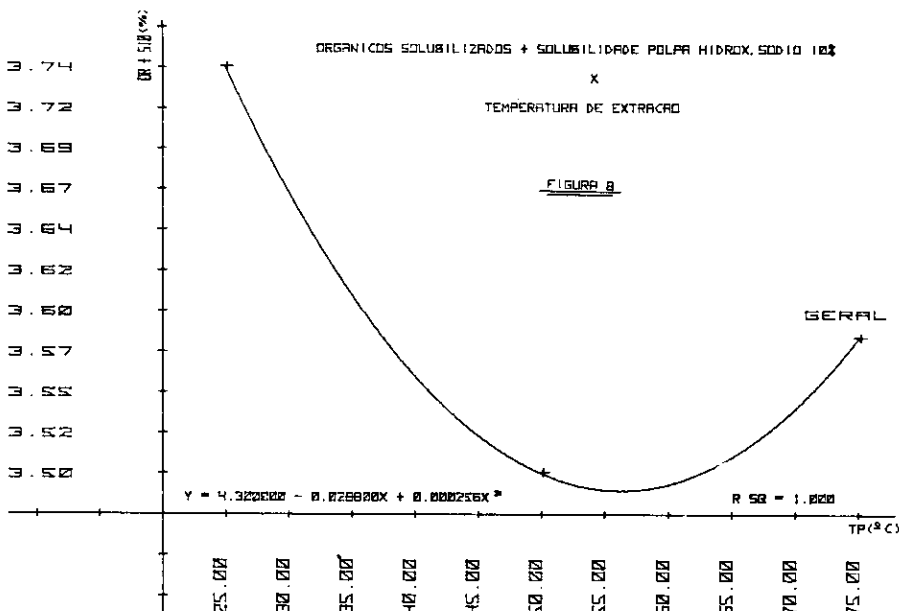
temperatura: 25°C, 50°C, 75°C

tempo: 5, 15, 30 e 60 minutos

consistência: 5 e 10%

concentração em soda cáustica da solução de extração (% em peso): 1.25%; 2.50%; 5.00%; 7.50% e 10.00%.

Tratava-se, portanto, de um experimento fatorial com 120 tratamentos, em delineamento inteiramente casualizado. Frente às dimensões do experimento, os resultados serão interpretados de forma parcial, sendo



que nesse trabalho, apenas as influências gerais do tempo e da temperatura do tratamento serão abordadas.

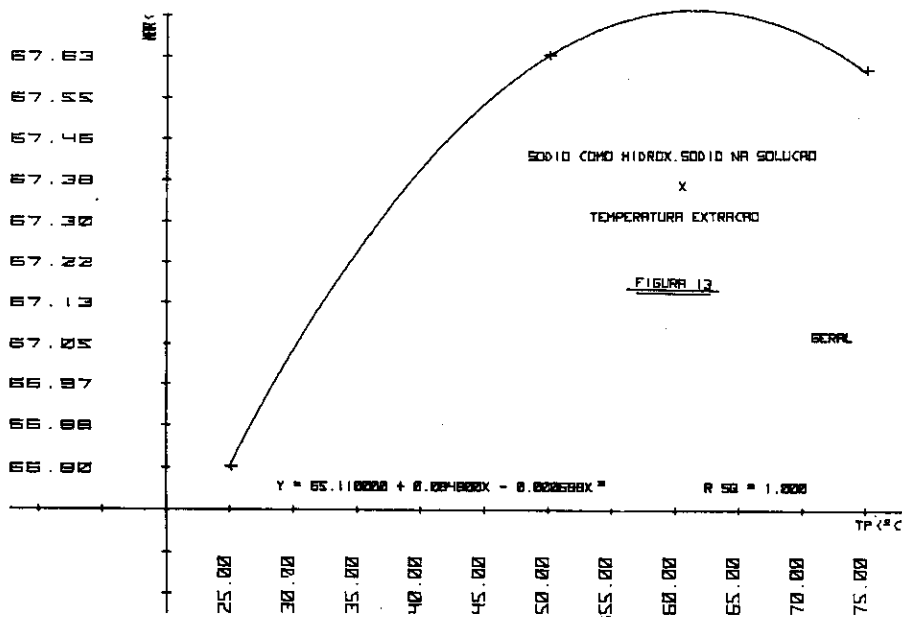
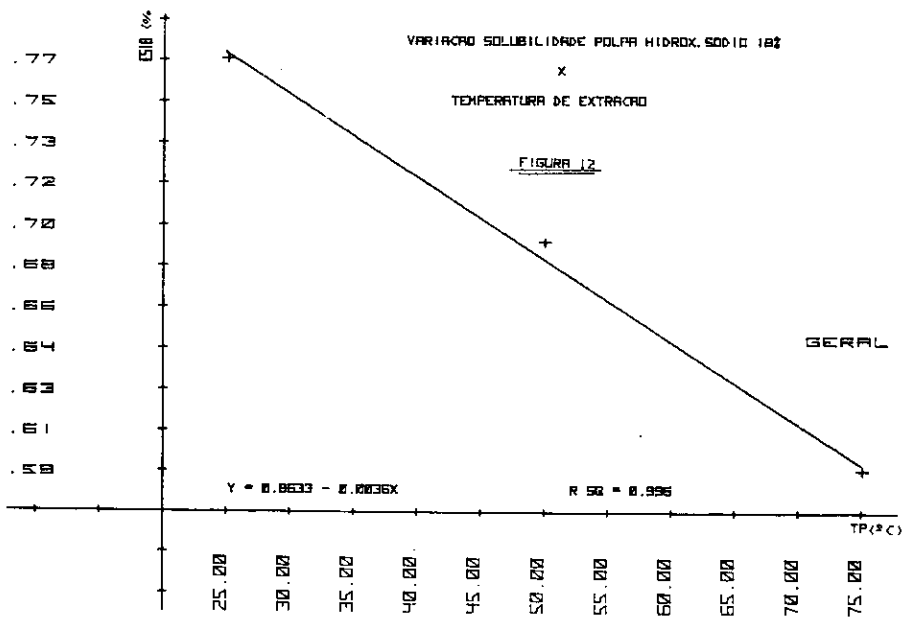
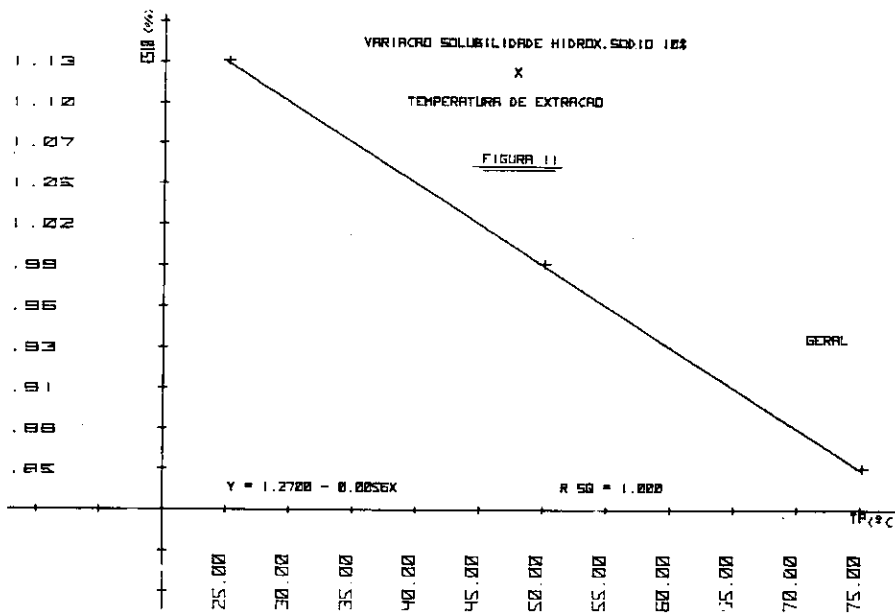
Para melhor entendimento do leitor sobre a forma como foi executado o experimento, segue-se uma breve descrição da metodologia adotada.

Para cada um dos tratamentos, dos 120 que compunham a pesquisa global, tomava-se uma amostra de 15 gramas absolutamente secas da polpa solúvel não-branqueada e se procedia ao estágio de extração alcalina conforme as condições do tratamento. A consistência do ensaio era acertada com solução de soda cáustica, de forma a se ter a concentração de NaOH na solução extratora, conforme o especificado nas condições do tratamento. A seguir, a polpa, na consistência e concentração de NaOH desejadas, era submetida ao tratamento por um tempo predeterminado. A temperatura do estágio extrator era controlada em banho-maria: A quantidade de soda cáustica aplicada base polpa, expressa em porcentagem, dependia basicamente da consistência e da concentração da solução de NaOH utilizada. Para fins de melhor entendimento, essa carga química de NaOH foi definida como NAP e seus valores eram os seguintes:

	Concentração da soda	NAP
5 %	1,25 %	23,59
	2,50 %	47,16
	5,00 %	94,22
	7,50 %	141,48
	10,00 %	188,64
10%	1,25 %	11,09
	2,50 %	22,17
	5,00 %	44,34
	7,50 %	66,51
	10,00 %	88,67

Ao final do tratamento a polpa era filtrada. No filtrado determinava-se o teor porcentual de orgânicos removidos base polpa a.s. (OR), por oxidação dos mesmos com dicromato de potássio. Nesse filtrado determinava-se também a concentração de sódio por fotometria de chama. Com isso, era possível se calcular o sódio (NAR), expresso como porcentagem de hidróxido de sódio, base polpa seca na solução extratora residual. Esse sódio estaria tanto na forma de soda cáustica residual como de sais orgânicos de sódio. Não estaria computado no filtrado apenas o sódio que permaneceria reagido e adsorvido no corpo da fibra.

A polpa era, a seguir, bem lavada com água destilada e quando não



mais mostrava alcalinidade, determinava-se o teor de sódio a ela ligado. Para isso, adotava-se uma extração de uma fração da polpa com HCl 0,1 N (2g a.s. de polpa para 20 ml HCl) durante 20 minutos. No filtrado determinava-se o sódio por fotometria de chama. O resultado era expresso como NaOH base polpa seca (NAA) em porcentagem.

No restante da polpa solúvel, que sofreu a refinação alcalina nas condições do tratamento em questão, realizavam-se os seguintes testes:

- solubilidade da polpa em soda cáustica a 10% (S10), expressa em %;
- solubilidade da polpa em soda cáustica a 18% (S18), expressa em %;
- fração insolúvel em soda cáustica a 10% (R10), expressa em %;
- fração insolúvel em soda cáustica a 18% (R18), expressa em %;
- diferença entre R18 e R10 (R18 - R10), expressa em %;
- viscosidade intrínseca (V) em solução de etilenodiamina cúprica, expressa em cm³/g;

Além dessas determinações no filtrado e na polpa, calculavam-se também:

- orgânicos removidos + solubilidade da polpa após o tratamento em soda cáustica 10% (OR + S10): visava dar uma indicação do potencial máximo de extração que não havia certamente sido alcançado. Lembrar que em trabalho anterior, FOELKEL *et alii* (1980) houveram mencionado que o máximo de extração alcalina para polpas solúveis ocorria quando a solução extratora mostrasse concentração de soda cáustica de cerca de 10%. Dessa forma, o máximo extraível foi definido como a soma dos orgânicos já extraídos da polpa (OR) com a quantidade máxima de material ainda disponível para a extração (S10) nessa polpa.

- relação viscosidade/orgânicos removidos (V/OR): visava dar uma indicação de como a viscosidade alcançada na polpa extraída se alterava por cada unidade de orgânicos removidos no tratamento alcalino.

- relação viscosidade/orgânicos removidos + solubilidade da polpa em soda cáustica a 10% (V/OR + S10): visava dar apenas uma indicação de como a viscosidade alcançada na polpa extraída poderia se alterar pela

remoção completa de todo o material extraível (OR + S₁₀).

- variação na solubilidade da polpa em solução NaOH 10% (ES₁₀): significava a diferença entre a solubilidade da polpa em NaOH 10% antes e após o tratamento de refinação alcalina.

- variação na solubilidade da polpa em solução de NaOH 18% (ES₁₈): significava a diferença entre a solubilidade da polpa em NaOH 18% antes e após o tratamento de refinação alcalina.

ANÁLISES ESTATÍSTICAS

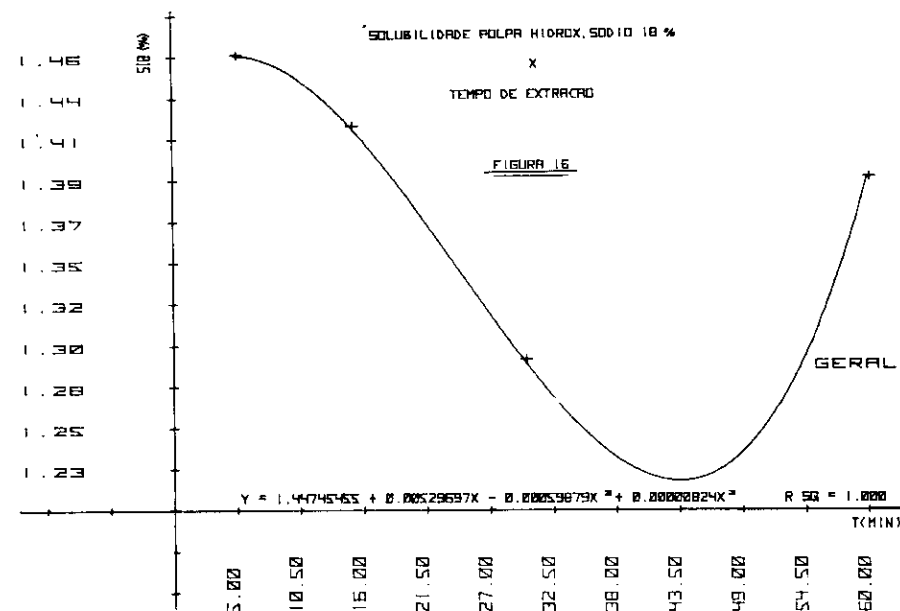
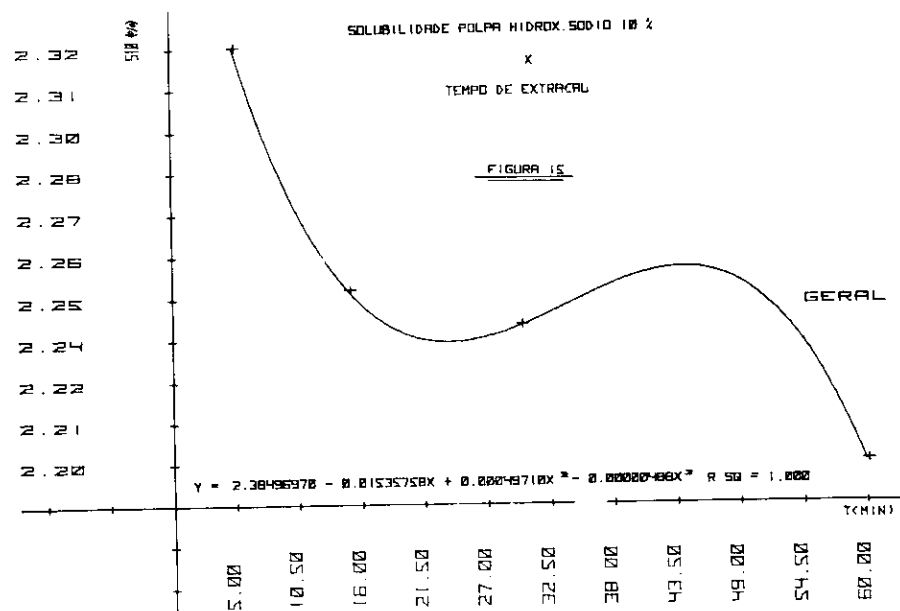
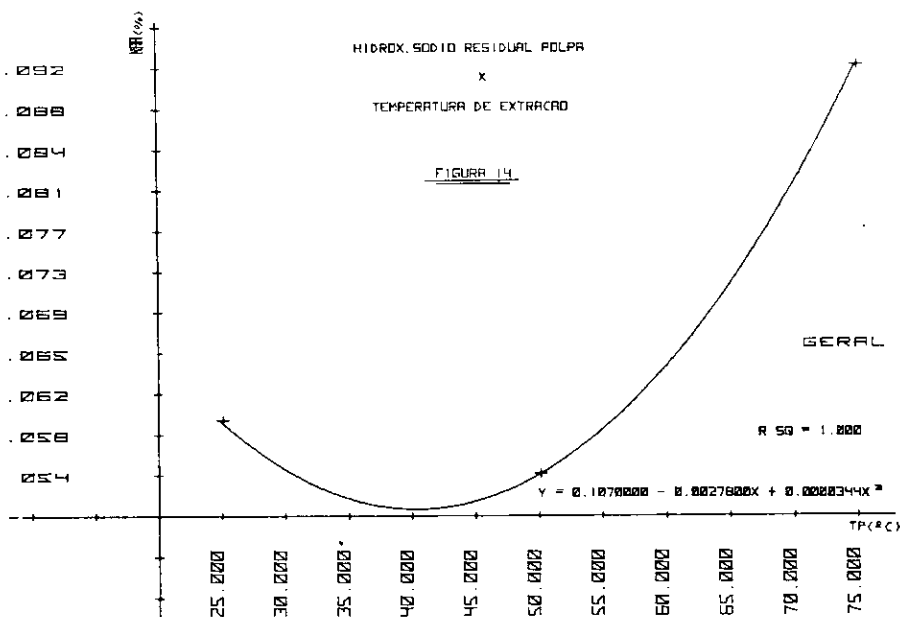
Tratando-se de um experimento fatorial com 120 tratamentos, inteiramente casualizado, torna-se possível a individualização dos efeitos das variáveis do fatorial. Assim, é possível se verificar o efeito global de cada uma das causas de variação dos resultados, ou seja, é possível se conhecer a tendência geral de como a temperatura, o tempo, a consistência e a concentração da solução alcalina atuam individualmente sobre cada propriedade em estudo. O experimento facultava também a análise de como as variáveis se interagem duas a duas, três a três e todas elas conjuntamente.

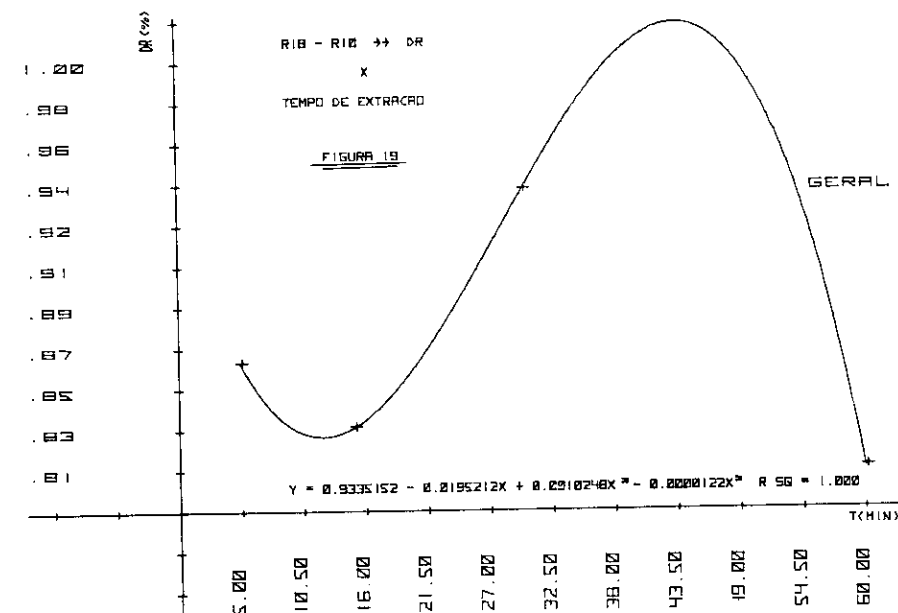
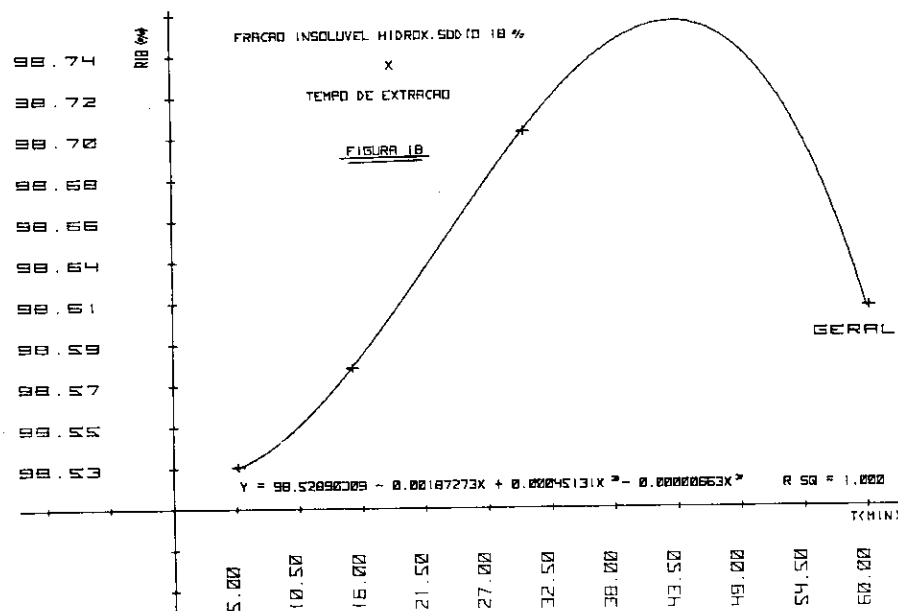
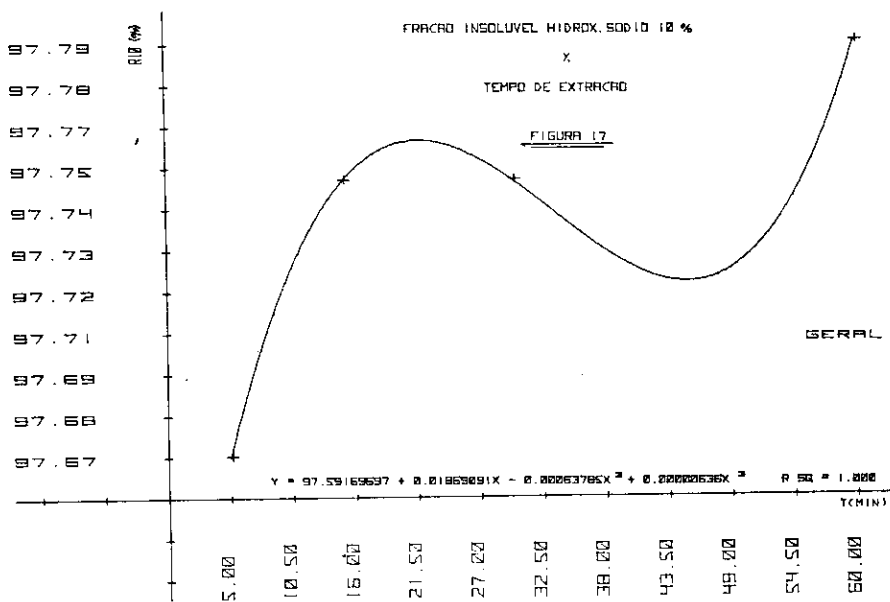
Conforme já mencionado, frente à dimensão do experimento, estão apresentadas, nesse trabalho, apenas as influências gerais da temperatura e do tempo na refinação alcalina da polpa solúvel. Em trabalhos que se seguirão, serão analisados os efeitos gerais da consistência e da concentração de NaOH, e depois passarão a ser particularizadas as interações entre as variáveis duas a duas e possivelmente três a três.

Usou-se de análise de regressão polinomial para explicar os efeitos das variáveis do fatorial. Resumidamente, o procedimento adotado foi o seguinte:

Influência da temperatura

Obtinham-se os valores médios das propriedades analisadas a cada nível de temperatura, independentemente das outras três variáveis envolvidas. Disponham-se assim de





três valores para cada propriedade: médias para 25° C, 50° C e 75° C. Cada média representava 40 valores individuais.

A seguir, para esses três valores, procurava-se adaptar uma equação, que melhor representasse a variação da propriedade em função da temperatura. Usava-se para isso o teste de equações polinomiais, aumentando-se progressivamente o grau do polinômio. Considerava-se como aceite o modelo mais simples, que mostrasse significância do seu coeficiente de correlação ao nível de 1% de probabilidade. O modelo aceito era a seguir transformado em gráfico. Toda a estatística e impressão dos gráficos foi realizada em computador de mesa HP 9830 acoplado com registrador gráfico. Apenas os gráficos que realmente mostrassem uma tendência definida de uma propriedade em função da temperatura foram apresentados nesse trabalho.

Influência do tempo

O procedimento era similar ao adotado para a temperatura. Obtinham-se os valores médios das propriedades analisadas a cada nível de tempo, independentemente das outras três variáveis envolvidas. Disponham-se assim de quatro valores para cada propriedade: 5, 15, 30 e 60 minutos. Cada um representava 30 valores individuais. Da mesma forma, adaptavam-se polinômios, que melhor representassem a variação de cada propriedade em função da variação do tempo de purificação alcalina. Esses eram a seguir representados graficamente e apenas os que mostrassem tendências definidas foram apresentados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da temperatura

Os resultados médios para as diversas propriedades analisadas, aos três níveis da variável temperatura, estão apresentados no Quadro 1.

Foram, também, apresentadas as Figuras de números 1 a 14, onde se mostrava a variação de cada uma das propriedades analisadas em relação à variação da temperatura da refinação alcalina.

Quadro 1: Influência geral da temperatura da refinação alcalina (resultados médios) sobre as características da polpa após o tratamento

Propriedades	Temperatura (°C)		
	25	50	75
Solubilidade em NaOH 10% (S ₁₀), %	2,12	2,25	2,39
Solubilidade em NaOH 18% (S ₁₈), %	1,30	1,38	1,48
Fração insolúvel em NaOH 10% (R ₁₀), %	97,88	97,74	97,60
Fração insolúvel em NaOH 18% (R ₁₈), %	98,69	98,61	98,51
R ₁₈ - R ₁₀ , %	0,81	0,87	0,90
Viscosidade intrínseca, cm ³ /g	953	939	944
Orgânicos extraídos (OR), %	1,62	1,25	1,19
Orgânicos + S ₁₀ , %	3,74	3,50	3,58
Viscosidade / Orgânicos	1094,44	1286,91	1196,70
Viscosidade / Orgânicos + S ₁₀	258,93	270,55	264,03
Variação na solubilidade da polpa em NaOH 10% (ES ₁₀), %	1,13	0,99	0,85
Variação na solubilidade da polpa em NaOH 18% (ES ₁₈), %	0,77	0,69	0,59
Sódio como NaOH na solução extratora residual (NAR), %	66,80	67,63	67,60
Sódio residual na polpa após lavagem, como NaOH (NAA), %	0,059	0,054	0,092

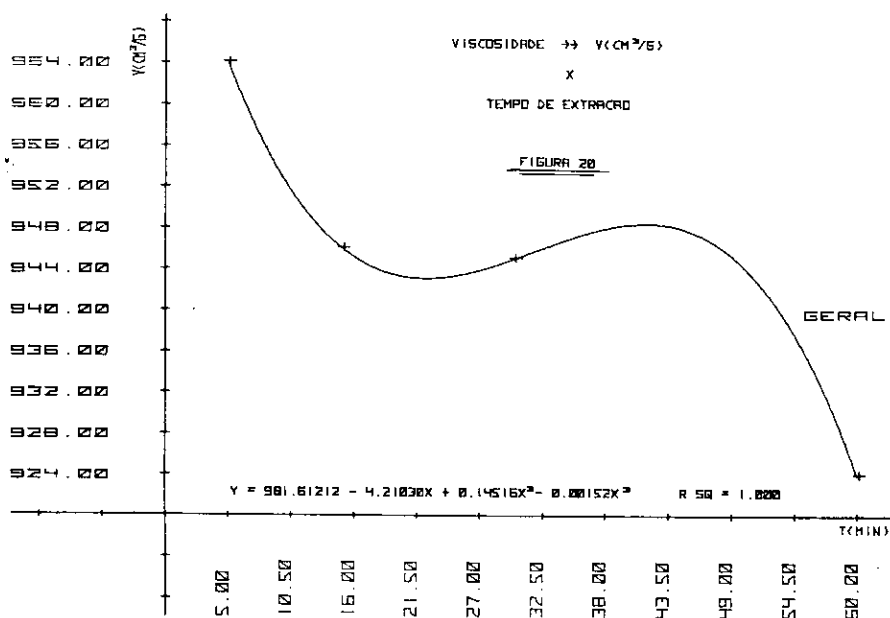
Pela análise das Figuras 1 a 14 e pelos dados do Quadro 1, é possível se verificar, que a temperatura do tratamento alcalino de purificação é realmente da maior importância.

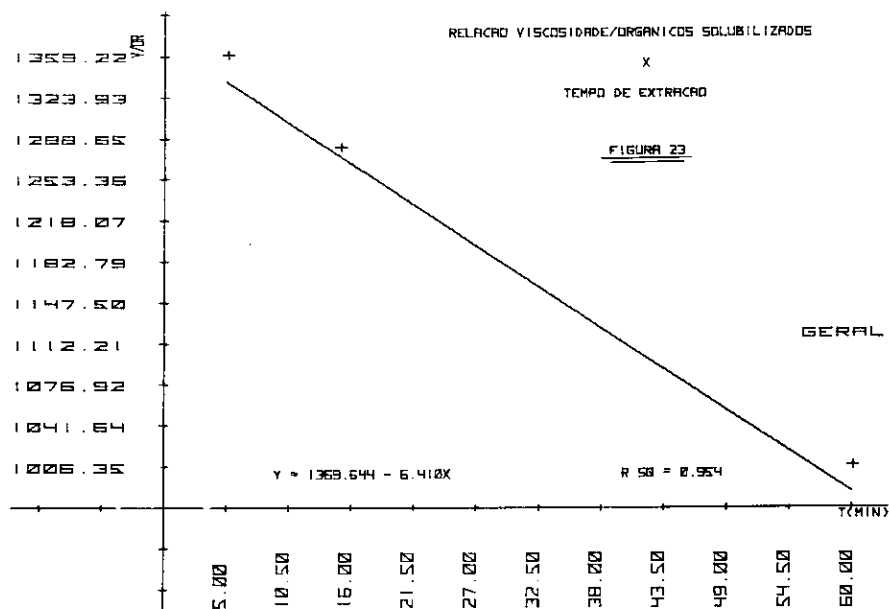
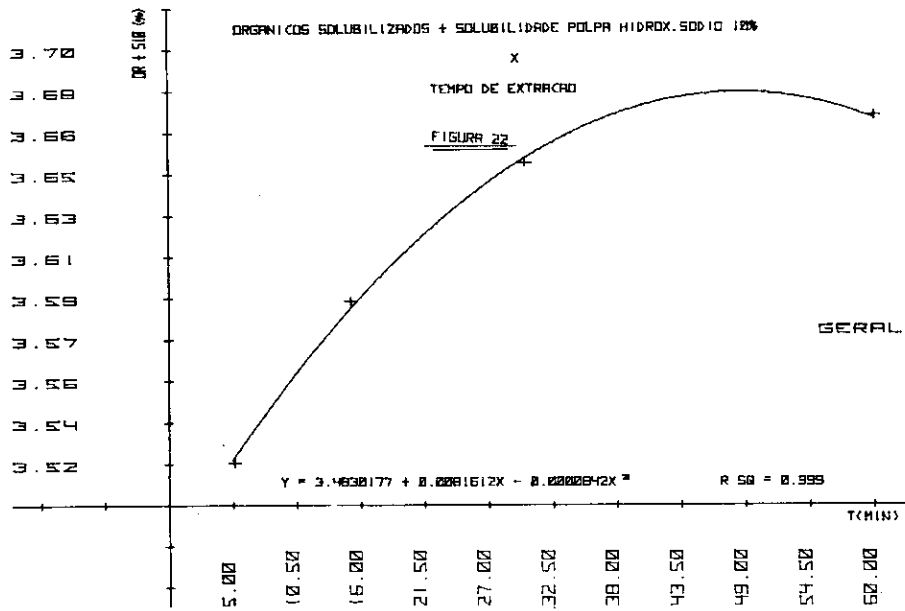
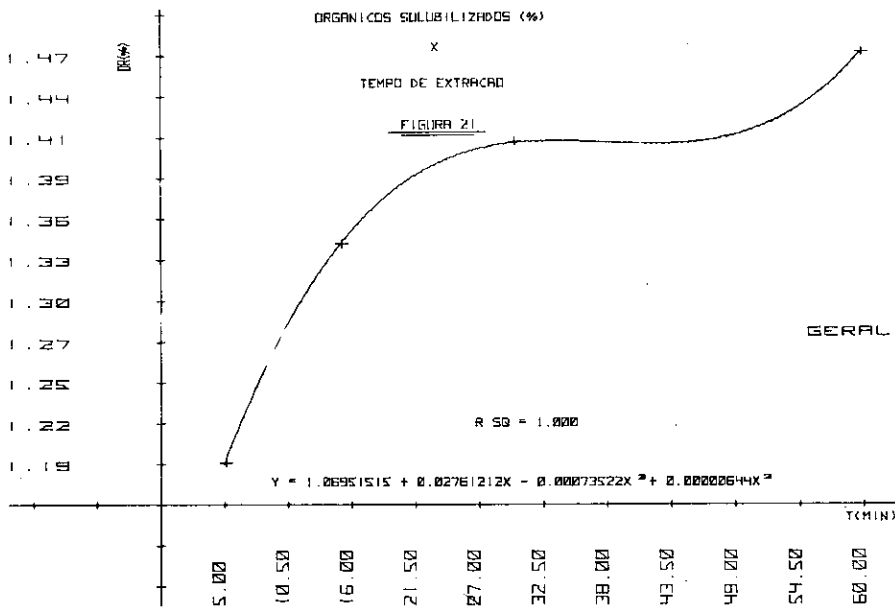
As seguintes observações podem ser feitas:

a) A extração de carboidratos de cadeia curta, principalmente hemiceluloses, se dá com maior intensidade em temperaturas mais baixas, no caso da presente pesquisa, próxima à temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, a extração de hemiceluloses é diminuída, conforme se pode inferir pela observação das Figuras 1, 2, 11 e 12. Conseqüentemente, como a extração é diminuída com o aumento da temperatura, maior é a quantidade de material hemicelulósico remanescente nos tratamentos com maior temperatura. Daí o aumento das solubilidades em NaOH 10% e NaOH 18% das polpas após a refinação alcalina, conforme se aumentava a temperatura do tratamento. Essa verificação pode ser da maior importância inclusive para branqueamentos de celuloses solúveis e mesmo de polpas para papel. No caso do branqueamento de polpas solúveis, o mais indicado seria se proceder aos estágios de extração alcalina na menor temperatura capaz de trazer concomitantemente maiores remoções de hemiceluloses e adequadas extrações de clorolignocompostos. Já para o branqueamento de polpas tipo papel, caso o fenômeno obedeça ao mesmo tipo de variação, o que é provável, o melhor seria trabalhar com temperaturas as mais altas possíveis no estágio, para preservar hemiceluloses. É claro, que isso dependeria de um balanço econômico entre ganhos com a preservação de hemiceluloses e redução de poluição orgânica e perdas com o aumento no consumo de energia.

b) As Figuras 3 e 4 reforçam as conclusões do item a. Como as extrações são mais pronunciadas a baixas temperaturas, as polpas resultantes nessas condições mostram maior resistência à solubilização em NaOH 10% e NaOH 18% que aquelas purificadas em temperaturas mais altas. O modelo de variação era linear em ambos os casos.

c) A diferença entre as frações insolúveis em NaOH 18% e NaOH 10%, conhecida como DR ou (R₁₈ - R₁₀), aumentava conforme o aumento da temperatura. O modelo de variação era do tipo quadrático. Como DR se relaciona à quantida-





de de hemiceluloses presentes na polpa, é normal que a mesma aumente com o aumento da temperatura, já que a melhor purificação de hemiceluloses ocorria a temperaturas mais baixas.

d) A viscosidade da polpa após a refinação alcalina foi observada caindo ligeiramente com o aumento da temperatura de 25°C até cerca de 55°C, onde passava por um ponto mínimo, para depois subir ligeiramente. O modelo que melhor se adequou aos dados foi o quadrático, que os explicava perfeitamente.

e) Na figura 7, mais uma vez pode-se confirmar, que a solubilização de material é mais acentuada a 25°C, em relação a 75°C. O teor de orgânicos extraídos, determinados na solução após a refinação alcalina, caía rapidamente de 25°C até cerca de 60°C, para depois permanecer próximo a esse mais baixo valor até 75°C.

f) A soma obtida entre o teor de orgânicos solubilizados e a solubilidade em NaOH 10% da polpa, após o tratamento purificador, visava dar uma indicação do potencial máximo possível de ser extraído dessas polpas. Os valores maiores eram obtidos nas baixas temperaturas. A cerca de 55°C passava-se por um mínimo e posteriormente a 75°C, o valor de (OR + S10) novamente aumentava, embora a um nível inferior em relação a 25°C. O modelo quadrático que explicou a variação dos dados foi muito semelhante àquele que explicou a variação da viscosidade das polpas após a refinação alcalina. Certamente os dois fenômenos se relacionam às mesmas causas. Possivelmente a explicação seja a seguinte: com o aumento da temperatura até cerca de 55°C significava uma diminuição do potencial máximo extraível, ou melhor, algumas hemiceluloses e mesmo cadeias celulósicas degradadas eram modificadas de tal forma, que não vinham para a solução extratora e nem eram depois solubilizadas pela soda cáustica a 10%. Com isso, a viscosidade da polpa diminuía nesse intervalo devido à presença das mesmas.

g) A relação viscosidade/orgânicos solubilizados mostrou uma variação em relação à temperatura, que seguia um modelo quadrático com um ponto de máximo a cerca de 55°C. A explicação do fenômeno torna-se dificultada pelo fato de que ao mesmo tempo que a viscosidade diminuía de 25°C até 55°C para depois aumentar ligeiramente até 75°C, o teor de orgânicos extraídos,

diminuía quase que continuamente de 25°C para 75°C. Ou seja, os resultados para a relação V/OR ficavam mascarados, já que ao mesmo tempo que a viscosidade da polpa caía, ficava mais difícil a extração de orgânicos da mesma. É por isso que ainda assim a relação V/OR aumentava. Pode-se concluir do exposto que a relação V/OR não trazia, nesse caso, nenhuma vantagem para explicar o fenômeno de refinação alcalina. O mesmo pode-se dizer da relação V/OR + S₁₀, cuja representação gráfica em função da temperatura está mostrada na Figura 10.

h) A Figura 13 indica que, a 25°C, o sódio que permanecia como residual na solução era o de menor valor e que esse teor de sódio aumen-

tava com o aumento da temperatura. O fenômeno se explica perfeitamente, já que a 25°C ocorria uma maior extração e conseqüentemente o teor de sódio reagido/adsorvido às fibras deveria ser maior.

i) Por outro lado, as polpas tratadas com maiores temperaturas retinham mais sódio após lavagem, o que mostra claramente a Figura 14.

Influência do tempo

Os resultados médios para as diversas propriedades analisadas aos quatro níveis da variável tempo, estão apresentados no Quadro 2.

A seguir, foram apresentadas as Figuras 15 a 27, onde se mostrava a variação de cada propriedade em relação à variação do tempo do tratamento de purificação alcalina.

Quadro 2: Influência geral do tempo da refinação alcalina (resultados médios) sobre as características da polpa após o tratamento

Propriedades	Tempo (minutos)			
	5	15	30	60
Solubilidade em NaOH 10% (S ₁₀), %	2,32	2,25	2,24	2,20
Solubilidade em NaOH 18% (S ₁₈), %	1,46	1,42	1,29	1,39
Fração insolúvel em NaOH 10% (R ₁₀), %	97,67	97,75	97,75	97,79
Fração insolúvel em NaOH 18% (R ₁₈), %	98,53	98,58	98,70	98,61
R ₁₈ - R ₁₀ , %	0,86	0,83	0,94	0,81
Viscosidade intrínseca, cm ³ /g	964	946	945	924
Orgânicos extraídos (OR), %	1,19	1,34	1,41	1,47
Orgânicos + S ₁₀ , %	3,52	3,59	3,65	3,67
Viscosidade / Orgânicos	1359,22	1280,11	1127,74	1006,35
Viscosidade / Orgânicos + S ₁₀	272,30	265,37	264,32	253,88
Variação na solubilidade da polpa em NaOH 10% (ES ₁₀), %	0,86	1,00	1,01	1,02
Variação na solubilidade da polpa em NaOH 18% (ES ₁₈), %	0,61	0,55	0,73	0,68
Sódio como NaOH na solução extratora residual (NAR), %	65,9	68,06	67,80	67,62
Sódio residual na polpa após lavagem, como NaOH (NAA), %	0,055	0,047	0,045	0,060

A análise do Quadro 2 e das Figuras 15 a 27 permite a conclusão de que a variável tempo, embora importante, exerce menor influência sobre as propriedades avaliadas nesse estudo que a variável temperatura, previamente discutida.

As seguintes observações podem ser retiradas da análise dos dados:

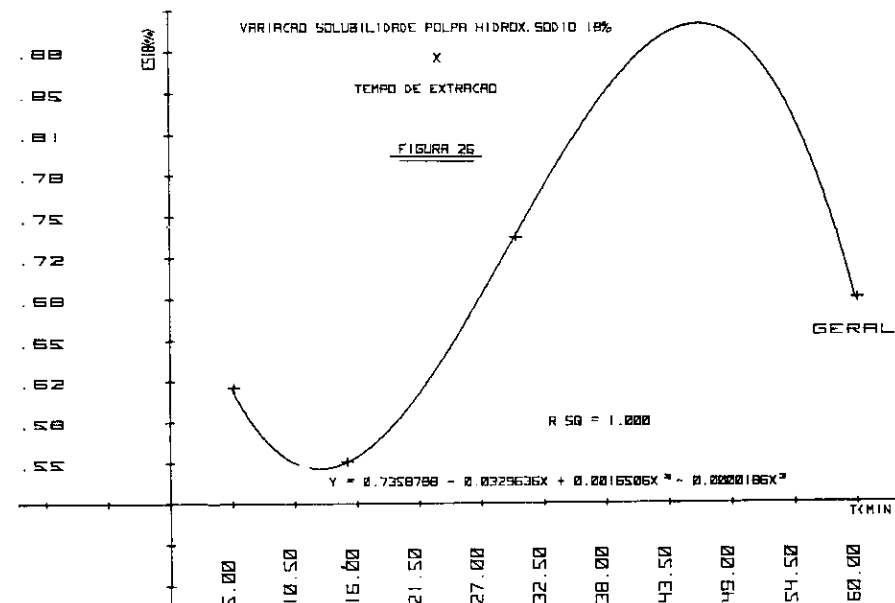
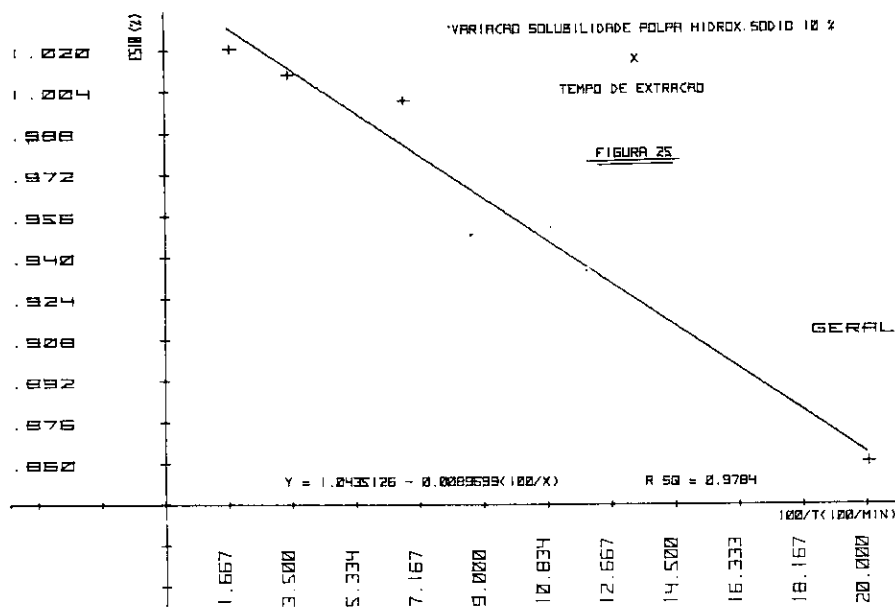
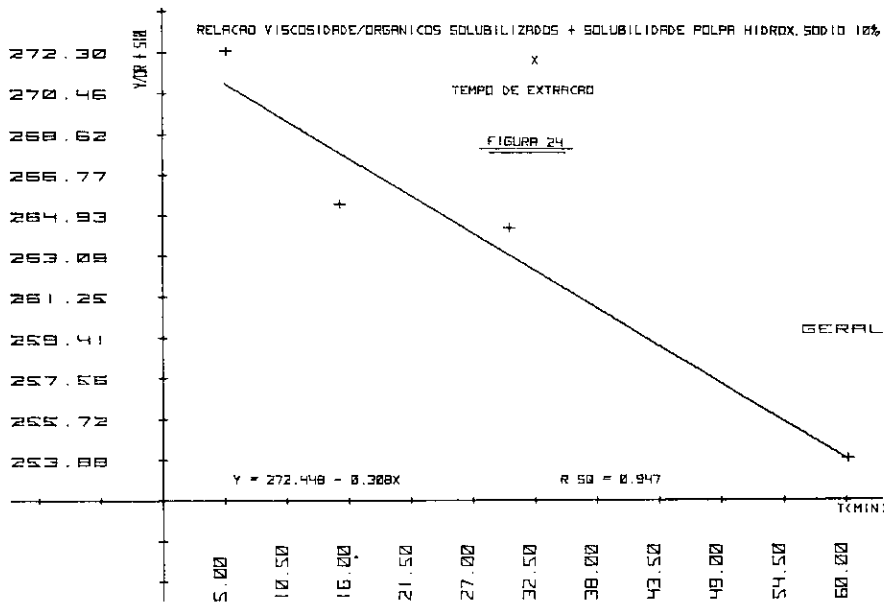
a) O aumento do tempo de tratamento conduz a um aumento não proporcional da extração de hemiceluloses (orgânicos solubilizados). Inicialmente, a extração é melhorada de forma mais notada, quando o tempo aumenta de 5 para 30 minutos. A partir daí, o aumento do tempo conduz a uma remoção adicional não muito significativa de hemiceluloses. Isso pode ser notado nas Figuras 15, 21 e 25. Observar que na Figura 25 a variação da solubilidade da polpa em NaOH 10% é apresentada em função da variável 100/tempo. A razão é que essa foi a melhor forma matemática encontrada para expressar a variação de uma em função da outra: Por uma anamorfose, transformou-se a variação dos dados em uma equação linear.

b) Na Figura 15, pode-se observar, também, que a solubilidade em soda cáustica a 10% da polpa extraída é diminuída com o prolongar do tempo de tratamento. Entretanto, a diminuição é mais acentuada com o aumento do tempo de 5 a 30 minutos.

c) Já para a solubilidade em NaOH 18% da polpa após refinação alcalina, fica difícil a interpretação gráfica do fenômeno. Parece que os valores melhores, onde se alcançam mínimas solubilidades, estão na faixa de 30 a 45 minutos de tempo de tratamento. Como na pesquisa não se dispunha do tempo 45 minutos, pode ser que o polinômio ajustado não seja o mais indicado e que o valor de mínimo da propriedade não ocorra realmente a aproximadamente 43,5 minutos como mostra a Figura 16. De qualquer forma, parece que também para o S₁₈, os melhores resultados se alcançam com tempo de cerca de 30 minutos. Explicações similares se aplicam às Figuras 18 e 19.

d) O aumento do tempo de tratamento refletiu-se em uma diminuição da viscosidade da celulose. Entretanto, a viscosidade mantinha-se razoavelmente estável em uma faixa de tempo de tratamento entre 15 a 45 minutos.

e) Conforme se aumentava o tempo de tratamento, aumentava-se a chance de se atingir uma extração



maior de material, conforme mostrava a Figura 22. Nela, verificava-se que a soma do teor de orgânicos solubilizados com a solubilidade da polpa em NaOH 10% aumentava. Isso significava, que o material potencialmente extraível aumentava com o tempo de tratamento, ou seja, havia uma melhoria na acessibilidade desse material extraível, o que se traduzia num aumento de OR + S10. Da mesma forma, a influência do tempo ocorria mais acentuadamente nos primeiros trinta minutos.

f) A relação entre a viscosidade com os orgânicos solubilizados (Figura 23) diminuía linearmente com o aumento do tempo. Ocorria, então, uma maior perda de viscosidade para remoção de uma unidade de material orgânico, conforme se aumentava o tempo de refinação alcalina.

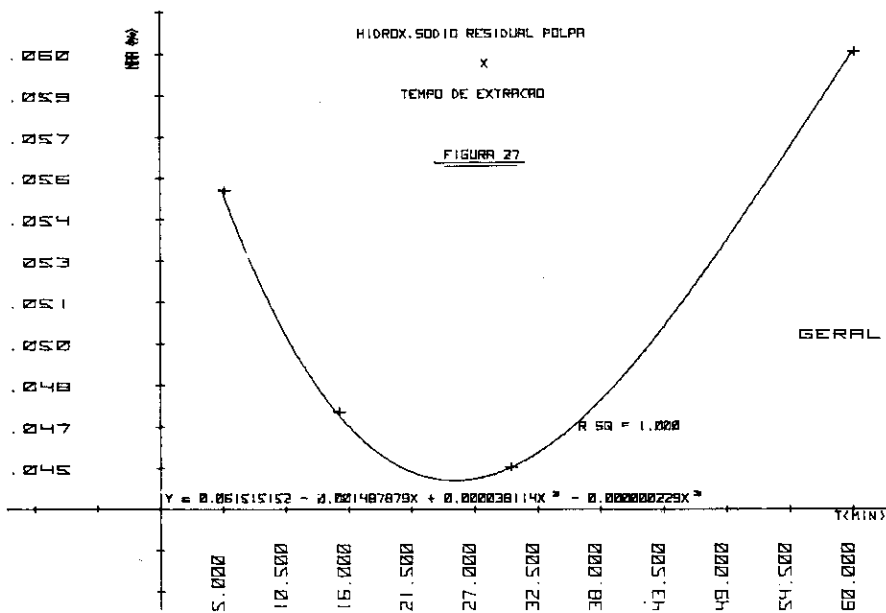
g) Mesmo tipo de tendência foi notado para a relação entre a viscosidade com a soma do teor de orgânicos solubilizados e a solubilidade da polpa em hidróxido de sódio a 10% (Figura 24).

h) Quanto ao consumo de hidróxido de sódio com o tempo, expresso indiretamente pelo NAR, nada se pôde concluir devido à heterogeneidade dos dados, conforme se pode notar no Quadro I. Por outro lado, o hidróxido de sódio residual na polpa após lavagem, mostrou-se mínimo a cerca de 27 minutos de tempo de refinação alcalina.

CONCLUSÕES

Tanto a temperatura, como o tempo de aplicação do tratamento de purificação alcalina em polpa solúvel não-branqueada de eucalipto/acácia negra foram importantes variáveis a influenciar as características das polpas resultantes. A temperatura foi mais uniforme em sua ação que o tempo, mostrando, aquela, modelos matemáticos mais simples para explicar a variação de uma dada propriedade em função da variação da mesma.

Concluiu-se que a extração de material orgânico das polpas celulósicas em estudo se dava com maior intensidade em temperaturas mais baixas, e que o aumento da temperatura de extração trazia associado uma redução na solubilização de hemiceluloses. Por outro lado, o aumento do tempo de tratamento até 30 minutos era suficiente para aumentar a remoção do material passível de ser extraído normalmente, até próximo de seu maior valor, devendo-se dar preferência a trabalhar



com tempos de tratamento próximos ao mesmo.

O aumento do tempo de tratamento, embora resultasse em melhor extração de hemiceluloses, conduzia a uma perda de viscosidade da celulose. O fenômeno era inverso no caso da temperatura, pois a máxima extração de hemiceluloses ocorria

nas temperaturas mais baixas e, nessas condições, a viscosidade da polpa, após o tratamento, era também máxima.

Como conclusão geral, deve-se procurar associar as variáveis tempo e temperatura, de forma a obter máxima extração de hemiceluloses

sem causar degradação à polpa. Regra geral, isso pode ser conseguido pela adoção de temperaturas de reação a 25°C e mantendo-se o tratamento por tempos não superiores a 30 minutos. É mesmo possível, que melhores resultados sejam alcançados, diminuindo-se a temperatura para valores abaixo de 25°C, o que não foi feito nesse estudo.

Literatura citada

AXELSSON, S.; CROON, I. & ENSTROM, B. - Dissolution of hemiceluloses during sulphate pulping. *Svensk Papperstidning* 65 (18): 693 - 697. 1962.

FOELKEL, C.E.B.; MARENCO, J. V.; MENDONÇA, C.A.A.; BRAGA, C.A. & DILÉLIO, F.R.B. - *Acerca da solubilidade em álcalis de materiais celulósicos. I. Madeiras do eucalipto e da acácia negra e polpas comerciais de fibras curtas.* Entregue para publicação. Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 1980.

JAYME, G. - On the retake of xylan by the pulp produced during alkaline pulping. *Holz als Roh und Werkstoff* 24: 449-452. 1966.