

UTILIZAÇÃO DO LICOR VERDE COMO ESTÁGIO INICIAL
NO COZIMENTO ALCALINO KRAFT

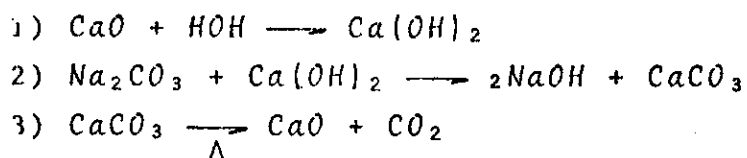


Marengo, J.V.
Foelkel, C.E.B.
Braga, C.A.

RIOCELL - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul - Guaíba - Brasil

1. Introdução

O processo de cozimento kraft convencional para produção de celulose utiliza como agentes ativos o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio no licor de cozimento. Estes reagentes, em contato com cavacos e em condições de concentração, temperatura, pressão, e tempo adequados, promovem a solubilização da lignina e conseqüentemente há a individualização das fibras de celulose. Durante o processo de recuperação dos produtos químicos empregados no cozimento e aproveitamento da "lignina" solubilizada como fonte de energia térmica, obtém-se carbonato de sódio e sulfeto de sódio, que dissolvidos em água constituem um licor denominado de licor verde devido a sua cor característica. Esse necessita ser transformado em licor de cozimento, o que ocorre em reatores de caustificação segundo as reações a seguir:



Na reação 3, o carbonato de cálcio é transformado em óxido de cálcio em um forno de cal, em temperaturas muito próximas a 1150°C, na zona de oxidação, as quais são obtidas pela queima de óleo combustível, biomassa, gás combustível ou outros. Assim, se for possível reduzir o consumo de óxido de cálcio, poderiam haver as seguintes vantagens: a) redução do consumo de combustível e energia no forno de cal e caustificação; b) menor reposição de carbonato de cálcio, na forma de conchas ou calcáreo, no sistema.

A redução do consumo de CaO representa, ao considerarmos as reações 1 e 2, uma redução do consumo de NaOH, que é parte principal e integrante do licor branco. Assim, desenvolveu-se este trabalho técnico que estuda a viabilidade de redu-

Trabalho apresentado no III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel - em São Paulo - Brasil - de 21 à 26 de Novembro de 1983.

zir o consumo de licor branco no cozimento kraft através de uma impregnação dos cavacos com licor verde em uma etapa que antecede o cozimento kraft. Foram determinados a temperatura, tempo e relação licor-madeira para cada etapa como objetivo de obter uma celulose com qualidade comparável àquela obtida em processos químicos de deslignificação convencionais.

2. Revisão da literatura

A madeira possui cerca de 40 a 75% de espaços vazios, inicialmente ocupados por seiva e após o corte, ocupados parcialmente com água (constituindo a umidade da madeira) e ar. As reações de deslignificação estão associadas diretamente à penetração do licor de cozimento que passa a ocupar os espaços vazios e à difusão deste licor entre a fase líquida e a madeira. A penetração do licor alcalino ocorre através da parede celular, células de parênquima e elementos de vasos e tem sido estudada por diversos pesquisadores. Ela depende basicamente dos seguintes fatores:

A. Fatores inerentes ao processo, como temperatura, concentrações e composição dos reagentes, tempo e pressão utilizados na digestão dos cavacos (3).

B. Fatores inerentes à matéria-prima, como por exemplo, dimensões, umidade e densidade dos cavacos.

Há ainda outras possibilidades: a literatura disponível cita a utilização de um campo elétrico ou ainda vibrações de baixa frequência que auxiliam a penetração do licor nos cavacos e que proporcionam maior rendimento e menor consumo de álcali (2).

Com relação ao consumo de reagentes, BUSNARDO & FO ELKEL (1979) observaram que no início do cozimento kraft cerca de 20% da soda cáustica adicionada era rapidamente consumida em reações de neutralização da acidez da madeira causada pelos agrupamentos ácidos das hemiceluloses, principalmente das acetato de 4-O-metil glucorono xilanas presentes na madeira de eucalipto e pelos extrativos ácidos. As reações de deslignificação iniciavam, constatadas pela redução do número kappa, quando o consumo de soda cáustica era de 50% (2). Portanto, se nesta primeira etapa de impregnação dos cavacos o principal efeito observado é basicamente uma neutralização, surge a possibilidade de realizá-la com licor verde, facilmente disponível no processo kraft e que apresenta uma propriedade de muito distinta, quando comparado a outros reagentes alcalinos, a de preservar os carboidratos da madeira (5).

A utilização do licor verde em polpeamentos semi-químico e químico de madeiras tem sido objeto de pesquisas no âmbito laboratorial e industrial (4, 6, 7, 8). A polpa obtida possui características similares à polpa obtida no processo NSSC. O fator de rasgo no processo com licor verde é cerca de 14% superior (4).

A carga de álcali para polpeamento semi-químico tem sido relatada como de aproximadamente 10% (NaOH) base madeira s.e. (4, 8). A temperatura e tempo de cozimento são 170°C e 20 minutos respectivamente (4, 6). Foi mencionado por CHARBON

NIER et alii (4) que a polpa obtida possuía, como principal vantagem, o rendimento, faixa de 78 a 80% e que as fibras eram mais escuras que as obtidas nos processos semi-químicos, prova velmente devido ao elevado número kappa da polpa e migração da lignina das camadas S_1 e S_2 para a superfície da fibra. O reciclo do licor verde não proporcionava efeito adverso na qualidade da polpa produzida (7).

3. Material e metodologia

3.1. Material

Foram utilizados cavacos de *Eucalyptus saligna* produzidos em picador industrial. Os cavacos para o estudo da penetração eram selecionados normalmente e possuíam as seguintes dimensões; comprimento $24 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$, largura $11 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ e espessura $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Todos cavacos utilizados nessa pesquisa tinham a mesma procedência e possuíam como valores médios: número kappa = 136,0, $S_8 = 14,7\%$, sódio = 0,06% (base madeira s.e.), densidade básica $\approx 0,495 \text{ g/cm}^3$.

3.2. Impregnação em licor verde

A penetração do licor verde foi realizada em um digester com capacidade para dois litros e era avaliada, após a temperatura pré-estabelecida ter sido atingida. Abaixo mostra-se a relação entre temperatura de impregnação e tempo necessário para atingi-la.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)
35	15
50	22
65	40
80	48
95	55
110	76
125	97
140	102
155	136
165	165*

* 156 minutos até 165°C e 10 minutos a 165°C.

Portanto, foram realizadas dez impregnações com licor verde nas seguintes condições de tratamento:

Relação licor:madeira = 4:1
 Alcali total = 18% (como NaOH base madeira s.e.)
 Peso dos cavacos s.e. = 405 a 490 g

Concentração do licor verde, nas condições de impregnação:

Alcali total titulável = 45 g NaOH/l
 Alcali ativo = 18 g NaOH/l (NaOH = 5,86 g NaOH/l e
 $\text{Na}_2\text{S} = 12,14 \text{ g NaOH/l}$)
 pH = 14,0

Após cada etapa de impregnação, os cavacos selecionados eram separados e destes, 20 foram utilizados para medir a penetração no comprimento e espessura, 20 utilizados para de

terminar a densidade básica, 30 para rendimento e 30 para solubilidade em álcali a 8%, número kappa e sódio total. Os cavacos para rendimento eram amarrados com um fio de aço inox de forma que isso os diferenciasse dos demais. A penetração era avaliada medindo-se com um paquímetro a região impregnada no comprimento e espessura conforme Figura 1. O cavaco era dividido ao meio e a região impregnada era destacada passando-se na superfície uma solução de fenolftaleína a 1%.

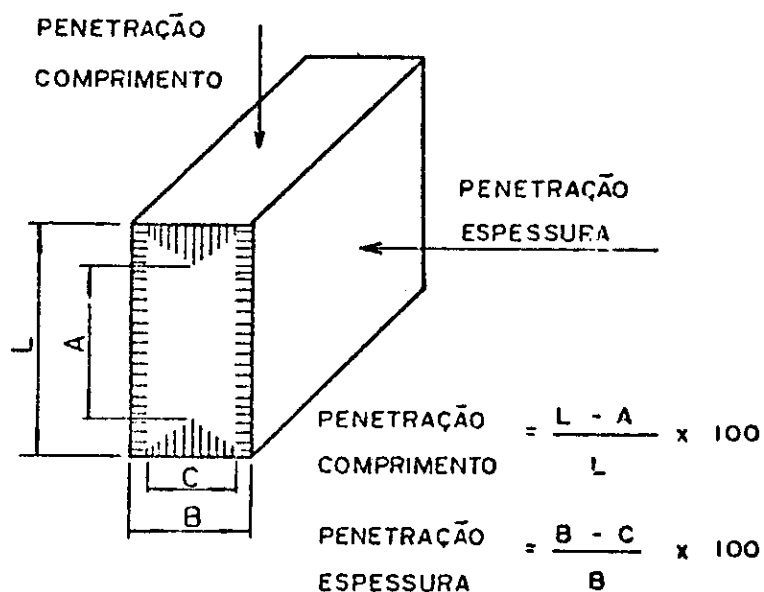


FIGURA 1

As penetrações eram expressas em porcentagem do comprimento (A) ou espessura (B) do cavaco. As velocidades de penetração foram calculadas como velocidade instantânea (V_i) que representa a velocidade de penetração do licor entre um tratamento e o precedente e velocidade média de penetração (\bar{V}) que considera o comprimento ou espessura totais atingidos no tempo total de cada etapa. Para todos os cálculos de velocidade e penetração foram utilizadas as médias gerais da espessura e comprimento dos cavacos.

Os cavacos destinados ao rendimento e densidade básica foram exaustivamente lavados para solubilização do licor verde penetrado e remoção da fração orgânica solubilizada e aqueles destinados à análise de número kappa, S_8 e sódio total eram lavados superficialmente, deixados secar ao ar e reduzidos a serragem. Na fração retida entre as malhas 40 e 60 era analisada S_8 e na fração mais fina 100 mesh era determinado o número kappa. Os cavacos restantes eram queimados e as cinzas tratadas com ácido clorídrico e era determinado sódio nesta solução por fotometria de chama.

No licor verde residual eram analisadas as concentrações de NaOH , Na_2S , Na_2CO_3 , e pH, após cada etapa de penetração.

3.3. Cozimentos

Os cozimentos eram realizados no mesmo digestor, em duas fases distintas e consecutivas. Na primeira, havia a im-

QUADRO II - Resultados obtidos

QUADRO I - Condições utilizadas na impregnação com licor verde e cozimento com licor branco (cozimento em duas etapas)

IMPREGNAÇÃO										COZIMENTO										POLPA OBtida		
Nº Tratamento	Tempo (mín.)		C.A. %	Inicial		Residual		Tempo (mín.)	C.A. %	Inicial		Residual		VTSC cm ³ /g	S _s %	REND %	K					
	Até 165°C	165°C		SULF	AA	ATT	SULF			AA	ATT	SULF	AA					ATT				
	LICOR VERDE										LICOR BRANCO											
1	60	60	16,0	49,3	9,5	24,2	0	0	28,8	90	8,0	16,1	19,0	100	7,2	41,2	1168	10,6	54,9	29,3		
2	60	105	16,0	51,2	10,7	25,9	0	0	29,5	90	8,0	19,4	19,2	100	9,2	42,0	1312	11,3	52,8	23,0		
3	60	90	16,0	48,8	10,0	24,0	0	0	29,0	105	8,0	19,0	19,0	100	11,2	45,6	1368	11,4	53,8	25,0		
4	60	60	16,0	50,7	8,9	23,5	0	0	30,0	120	8,0	15,4	19,0	95,2	8,4	30,4	1374	11,2	54,0	23,7		
5	60	60	18,0	51,6	10,1	23,7	0	0	30,5	90	8,0	20,8	19,2	100	10,0	45,6	1190	10,6	50,0	22,2		
6	Até 170°C	170°C	16,0	52,3	9,9	24,1	0	0	30,0	170°C	8,0	23,4	21,7	100	6,8	44,3	1320	11,4	54,4	29,3		
7	60	120	16,0	59,5	10,5	25,7	0	0	31,6	105	8,0	21,2	21,5	100	7,2	45,6	1338	10,8	53,2	25,9		
8	60	90	14,0	63,6	10,1	23,9	0	0	27,6	120	8,0	29,4	21,3	100	*	*	1268	*	51,5	24,7		
9	60	90	15,0	62,2	9,9	23,9	0	0	26,0	120	8,0	27,3	21,0	100	1,2	16,0	1330	10,0	53,9	20,8		
10	60	120	16,0	50,0	9,1	23,6	0	0	31,2	120	8,0	16,7	19,1	100	8,4	45,2	1340	10,5	54,0	20,1		
LICOR VERDE (10% V/V RECICLADO)										LICOR BRANCO												
11	60	90	15,0	72,2	9,8	23,4	0	0	26,2	120	8,0	25,6	21,3	100	2,2	16,8	1240	12,1	50,0	18,7		
LICOR VERDE (20% V/V RECICLADO)										LICOR BRANCO												
12	60	90	15,0	68,4	7,9	19,2	0	0	27,6	120	8,0	26,0	21,2	100	4,4	25,6	1247	11,8	50,1	19,1		
LICOR VERDE (30% V/V RECICLADO)										LICOR BRANCO												
13	60	90	15,0	70,7	7,3	18,7	0	0	27,8	120	8,0	26,2	24,1	100	5,0	32,8	1313	12,5	51,4	23,9		
14	COZIMENTO KRAFT CONVENCIONAL (Até 170°C: 60 mín.)										→											

C.A. = Carga alcalina % (NaOH/madeira s.e.); SULF (s) = sulfidaz; AA (g NaOH/L) = Alkali total titulável; V/V = Volume por volume; * = Valores não disponíveis.

VTSC = Viscosidade intrínseca;
REND = Rendimento bruto;
K = Número kappa.

pregnação dos cavacos com licor verde e que era parcialmente removido no final do tempo apropriadamente determinado no item 2.2. O licor branco era adicionado mantendo-se a relação licor/madeira de 4:1 proporcionalmente à carga alcalina adotada. Para o cálculo do volume total de líquido, era também considerada a fração do licor verde retido nos cavacos. O licor verde removido foi reutilizado em outras impregnações na proporção de 10%, 20% e 30%.

As condições de cozimento, tempo, temperatura e carga alcalina foram otimizadas passo a passo e visavam obter celulose com kappa aproximadamente 20,0, com a menor carga alcalina possível na impregnação e cozimento. As condições adotadas no cozimento kraft foram estabelecidas em função de dados disponíveis no arquivo de dados do Centro de Tecnologia Riocell. As condições empregadas são mostradas no quadro I; bem como, por conveniência, os resultados obtidos são apresentados, ao lado, no quadro II.

3.4. Determinações físico-químicas

Foram determinados sulfididade, álcali ativo g NaOH/l e álcali total titulável g NaOH/l e pH nos licores verde e branco, além de poder calorífico do licor de cozimento experimental final correspondente ao número kappa desejado. Viscosidade, S_5 e número kappa eram determinados para todas as polpas. Alvura e propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada foram determinadas somente para polpas obtidas com características desejadas e as obtidas com o reciclo de licor verde. As análises físico-químicas seguiram as metodologias SCAN. Para os testes físico-mecânicos seguiram-se as normas Tappi T205 e T220.

3.5. Branqueamento

Polpas foram produzidas de acordo com as condições eleitas e branqueadas em sequência $C_D E_1 D_1 E_2 D_2$ nas condições apresentadas no quadro III. A consistência da polpa era de 10% em todos os estágios.

POLPA	PROCESSO	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS		
		S_5 (%)	Viscosidade (cm ³ /g)	Kappa
01	kraft convencional	11,5	1196	15,4
02	kraft licor verde-branco	10,0	1293	17,0
03	kraft licor verde (10% reciclo)-branco	10,6	1203	17,2
04	kraft licor verde (20% reciclo)-branco	10,7	1216	17,6
05	kraft licor verde (30% reciclo)-branco	10,8	1223	22,0

QUADRO III - Condições de branqueamento e carga de reagentes

ESTÁGIO	CONDIÇÕES		POLPA									
	Tempo min	Temp. °C	01		02		03		04		05	
			% Cl ₂	% NaOH	% Cl ₂	% NaOH	% Cl ₂	% NaOH	% Cl ₂	% NaOH	% Cl ₂	% NaOH
C_D (*)	22	35	2,68		2,86		2,68		2,92		3,40	
E_1	17	60		1,8		1,9		1,9		1,9		2,0
D_1	140	70	2,00		2,00		2,00		2,00		2,20	
E_2	17	60		1,0		1,0		1,0		1,0		1,0
D_2	140	70	1,00		1,00		1,00		1,00		1,50	
SO_2 (lavagem)												
TOTAL			5,68	2,8	5,86	2,9	5,68	2,9	5,92	2,9	7,10	3,0

* 70% Cl₂/30% ClO₂, como cloro ativo

3.6. Ensaaios óticos e físico-mecânicos

Foram realizados ensaios físico-mecânicos para as polpas 01 a 05 branqueadas. Os testes consistiram na determinação de resistências à tração, estouro, rasgo e volume específico, opacidade, alvura e nº de cor posterior, aos níveis de refino 25 ºSR, 40 ºSR, 55 ºSR e na polpa não-refinada.

Métodos utilizados: - Refino da folha com água deionizada em moinho Jokro;
- Formação da folha (água deionizada) Tappi T205;
- Drenabilidade - Schopper - Riegler, Scan C19;
- Alvura, ISO, β d/0, %, SCAN C11;
- Testes físicos, Tappi T220.

Condicionamento das folhas: - Umidade relativa: 50%
- Temperatura : 23°C

4. Resultados e discussão

4.1. Impregnação com licor verde

Os resultados obtidos são apresentados nos quadros III, IV e V e figuras 2 a 8.

4.1.1. Licor verde residual

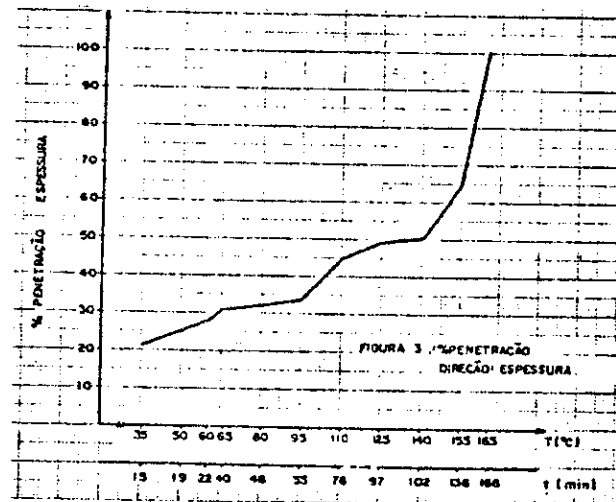
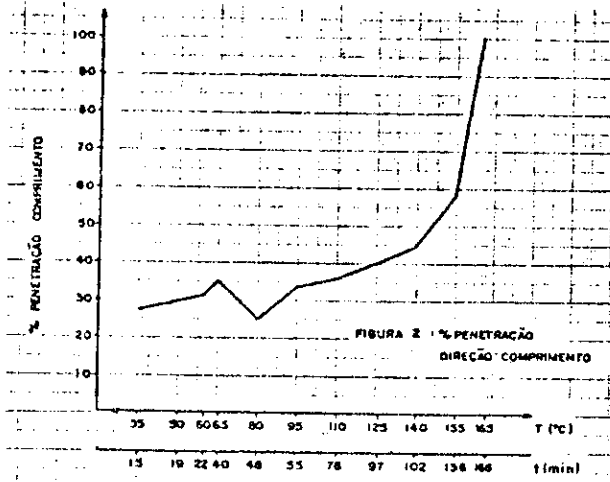
Foram controlados os teores de NaOH , Na_2S e Na_2CO_3 residuais no licor verde utilizado na penetração. O licor verde inicial possuía as seguintes concentrações médias: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 28,8 \text{ g NaOH/l}$, $\text{NaOH} = 10,3 \text{ g/l}$ e $\text{Na}_2\text{S} = 6,1 \text{ g NaOH/l}$. Em vista da ocorrência de reações secundárias que consomem reagente, e mais especificamente, na determinação de carbonatos quando o pH é reduzido até 4,3 torna-se difícil de opinar quanto a valores residuais. Contudo, quando os dados são comparados relativamente (Quadro IV), observa-se que a soda cáustica é consumida rapidamente, atingindo um residual zero já a uma temperatura de 95°C. Este mesmo fenômeno ocorre também com o sulfeto de sódio, porém a temperaturas mais elevadas. Quanto ao teor residual de Na_2CO_3 , é interessante notar que os valores disponíveis, de uma forma genérica, aumentam até a temperatura de 110°C, por reação de álcali com matéria orgânica degradada. Provavelmente, a fração orgânica removida da madeira que interfere na análise tem seu efeito gradativamente reduzido em temperaturas superiores, possivelmente através de alguma reação de oxidação por efeito da temperatura, uma vez que a remoção de orgânicos continuou progressivamente, evidenciado pela redução do rendimento, quadro IV.

QUADRO IV

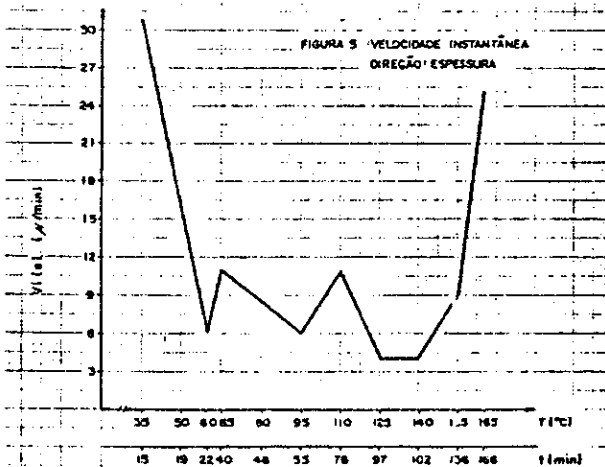
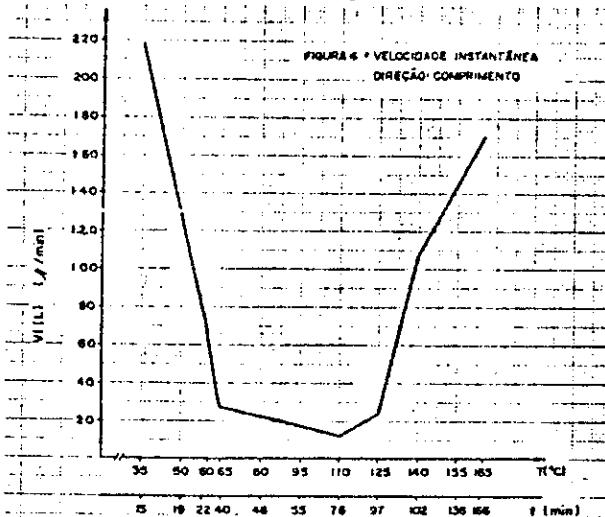
CONDIÇÕES		LICOR VERDE RESIDUAL			RENDIMENTO	
Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH	Na_2CO_3 (g NaOH/l)	NaOH (g NaOH/l)	Na_2S (g NaOH/l)	base madeira s.e. (%)
15	35	13,8	32,0	-	-	99,3
22	50	13,5	30,8	7,60	4,80	98,5
40	65	13,0	36,0	4,40	2,40	98,0
48	80	12,9	36,0	1,60	4,80	98,3
55	95	12,7	38,8	0,0	3,60	95,6
76	110	12,8	42,2	0,0	2,00	92,7
97	125	11,0	38,8	0,0	2,00	89,9
102	140	10,9	36,0	0,0	2,00	88,1
136	155	10,5	32,8	0,0	0,0	86,4
166*	165	10,5	39,2	0,0	0,0	81,1

4.1.2. Penetração do licor verde nos cavacos

A penetração no sentido do comprimento e da espessura foram integrais na temperatura de 165°C e crescentes a partir da temperatura inicial de 35°C (Figuras 2 e 3).



É importante destacar que o comportamento da velocidade de penetração do licor verde nos cavacos de eucalipto



é similar ao do licor branco, conforme foi reportado por BUSNARDO & FOELKEL (3). Na penetração com licor verde, as velocidades de penetração no comprimento e espessura são elevadas para a primeira etapa, 35°C e decrescem até a temperatura de 125°C e 155°C, respectivamente. Observa-se a tendência de aumentar à temperaturas mais elevadas. É possível visualizar o exposto nas Figuras 4 e 5.

Ao se comparar a relação entre as velocidades médias de penetração no comprimento dos cavacos e na espessura, através do fator F (relação entre a velocidade média de penetração no comprimento e velocidade média de penetração no sentido da espessura do cavaco), verifica-se que há uma indicação que o decréscimo de velocidade de penetração é menos acentuado na velocidade correspondente à espessura, até a temperatura de 125°C. Quadro V e Figuras 6 e 7

QUADRO V

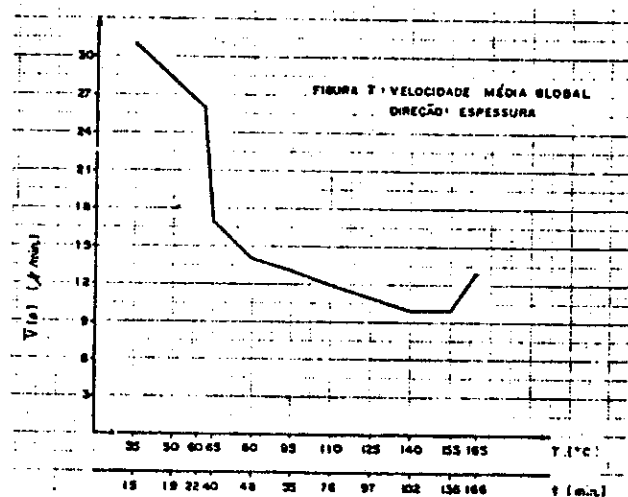
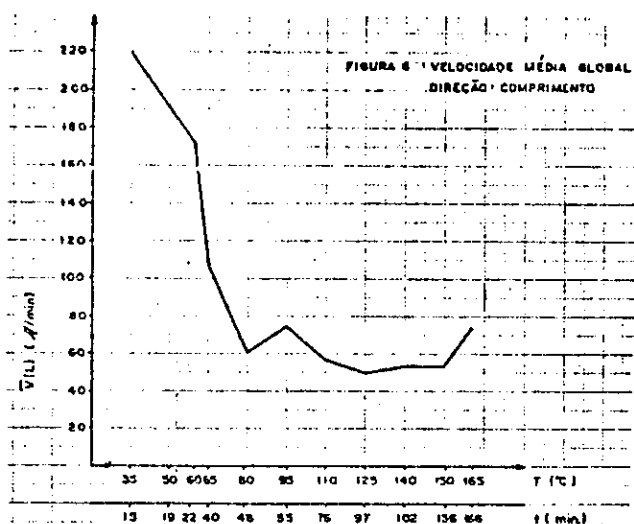
TEMPERATURA (°C)	PENETRAÇÃO COMPRIMENTO			PENETRAÇÃO ESPESSURA			FATOR F \bar{V}_L/\bar{V}_e
	(%)	$V_i (L)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$\bar{V} (L)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	(%)	$V_i (e)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$\bar{V} (e)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	
35	26,8	219	219	21,8	31	31	7,1
50	30,8	69	171	27,3	6	23	7,4
65	34,8	28	107	30,5	11	17	6,3
80	-	-	61	31,3	-	14	4,4
95	33,6	-	75	33,0	6	13	5,8
110	35,6	12	57	44,4	11	12	4,8
125	39,6	23	50	48,4	4	11	4,5
140	44,0	106	53	49,5	4	10	5,3
155	58,3	-	53	64,9	9	10	5,3
165	100,0	170	74	100,0	25	13	5,7

$V_i (L)$ = Velocidade instantânea de penetração, $\mu\text{m}/\text{min}$, sentido longitudinal.

$\bar{V} (L)$ = Velocidade média de penetração, $\mu\text{m}/\text{min}$, sentido longitudinal.

$V_i (e)$ = Velocidade instantânea de penetração, $\mu\text{m}/\text{min}$, sentido espessura.

$\bar{V} (e)$ = Velocidade média de penetração, $\mu\text{m}/\text{min}$, sentido espessura.



4.1.3. Comparação entre a penetração do licor verde e licor branco (comparativamente a dados extraídos da referência bibliográfica 3)

A penetração do licor branco é mais rápida que a do licor verde, o diferencial é mais acentuado, conforme Quadro VI, na penetração do comprimento e nesta dimensão, o aumento da velocidade instantânea inicia a 100°C para o licor branco e a 125°C para o licor verde. É interessante observar que o aumento de velocidade é mais intenso na penetração do licor branco e possivelmente é devido aos volumes moleculares do Na_2CO_3 e NaOH , $42,13 \text{ \AA}^3$ e $30,65 \text{ \AA}^3$, respectivamente. O menor volume molecular do hidróxido de sódio permite-o penetrar nos cavacos mais rapidamente, bem como adquire energia cinética mais rapidamente com o aumento da temperatura. É razoável pensar que o volume molecular influi acentuadamente na pene-

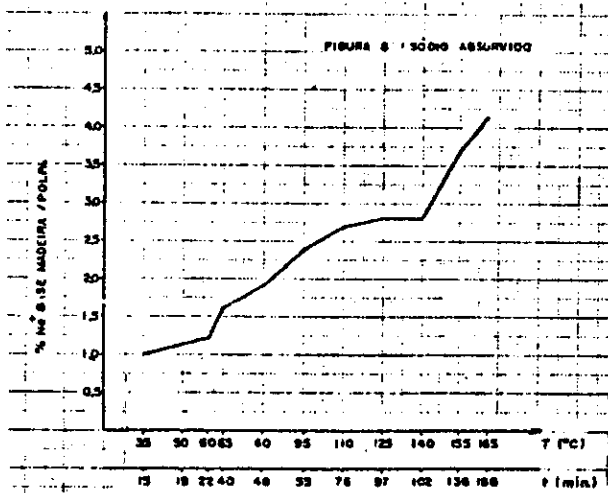
tração no sentido da espessura, a qual realiza-se através da parede celular e pontuações inter-fibras.

QUADRO VI

TEMPERATURA (°C)	VELOCIDADE PENETRAÇÃO ($\mu\text{m}/\text{min}$)			
	COMPRIMENTO		ESPESSURA	
	Licor branco ³	Licor verde*	Licor branco ³	Licor verde*
40	162,4	188	40,1	26,1
55	78,1	98	17,1	11,1
70	66,2	26	17,2	10,2
95	70,1	21	15,8	7,8
100	216,0	16	16,1	7,5
115	252,2	16	15,5	8,7
130	275,0	52	15,6	4,2
145	390,2	120	15,8	5,7
150				

* Dados obtidos Figuras 6 e 7

4.1.4. Sódio absorvido na etapa de impregnação



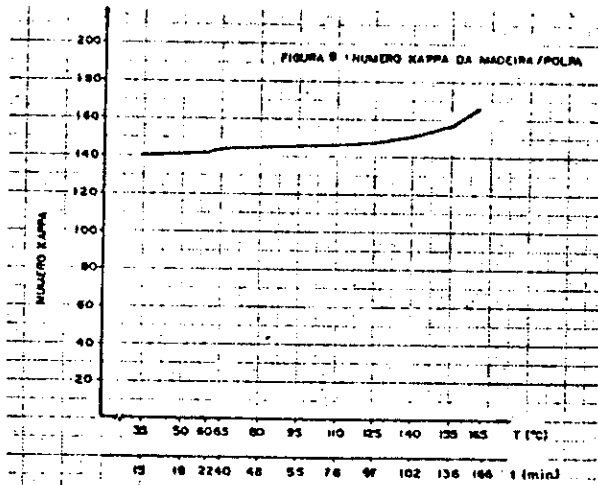
O sódio retido na madeira apresenta comportamento esperado (Quadro VII): à medida que ocorre a impregnação do cavaco aumenta o teor de sódio. A quantidade absorvida na impregnação total era de 7,1% NaOH base madeira, à temperatura de 165°C e a um tempo de 166 minutos, o que representa somente 39,6% da carga total de álcali a que foi submetida a madeira (Figura 8).

QUADRO VII

TEMPERATURA (°C)	SÓDIO (Na ⁺) % (base madeira)	NÚMERO KAPPA	S ₈ (%)	R ₈ (100-S ₈) (%)	RENDIMENTO (%)	DENSIDADE BÁSICA (g/cm ³)
35	1,0	140	14,7	85,3	99,3	0,480
50	1,2	141	10,9	89,1	98,5	0,491
65	1,6	143	12,8	87,2	98,0	0,466
80	1,9	-	15,1	84,9	98,3	0,464
95	2,4	-	15,0	85,0	95,6	0,464
110	2,7	146	19,1	80,9	92,7	0,468
125	2,8	147	21,5	78,5	89,9	0,452
140	2,8	150	21,8	78,2	88,1	0,438
155	3,7	156	20,6	79,4	86,4	0,444
165	4,1	165	30,5	69,5	81,1	0,433

4.1.5. Número kappa, S₈, rendimento e densidade básica

O teor de orgânicos não-celulósicos presentes na madeira/polpa foi determinado por análise química e expresso in-

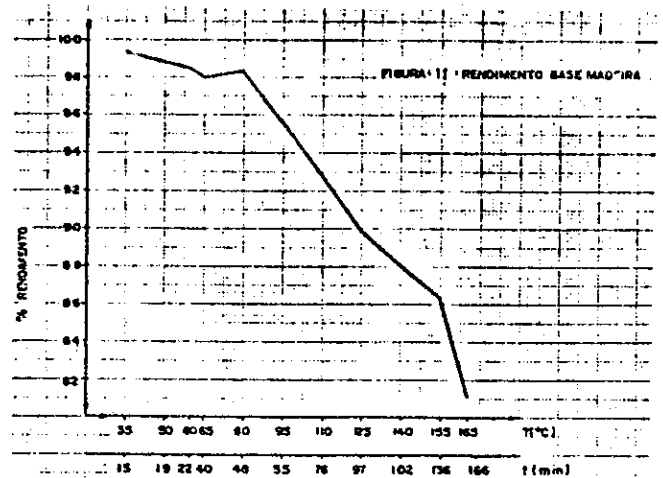
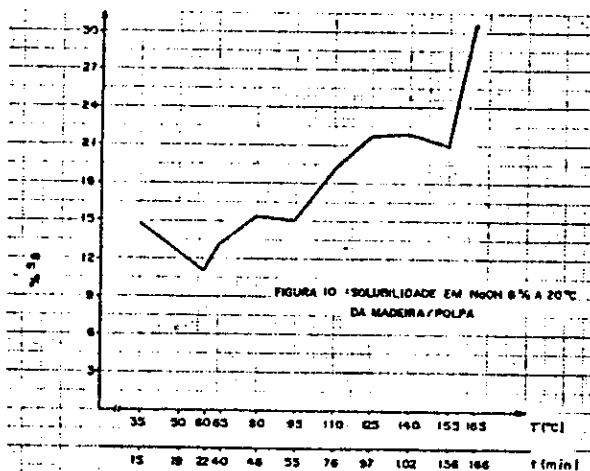


diretamente pelo número kappa. Ao observarmos o Quadro VII e Figura 9, verifica-se que há crescente aumento do número kappa de 136, correspondente aos cavacos sem tratamento, até nº kappa 165, dos cavacos impregnados com licor verde à temperatura de 165°C. O aumento é explicado pelo fato de que o licor verde possui um discreto efeito de deslignificação porque é baixa a concentração dos reagentes que poderiam remover lignina, por exemplo NaOH e Na_2S . Entretanto, é apreciável a sua influ-

ência nos componentes celulósicos, como pode ser visto na variação do S_8 e rendimento (Figuras 10 e 11). Assim, é explicada a ocorrência de aumento do número kappa ocorrido pela redução da concentração dos componentes celulósicos na composição da madeira.

Os resultados da solubilidade da madeira em NaOH a 8% mostram que até a temperatura de 95°C o comportamento do licor verde sobre os polissacarídeos era o esperado e de acordo com as conclusões contidas em trabalho técnico anteriormente realizado (5).

O valor máximo de S_8 , 30,5%, foi atingido na temperatura de 165°C e é um valor bem acima do teor médio de pentosanas, principal componente em peso das hemiceluloses presentes no eucalipto, que é 16 a 17% (1). Assim, é de se supor que a partir de 110°C a ação do licor verde sobre a cadeia de carboidratos é mais intensa, promovendo, inclusive, a degradação da cadeia, sem contudo remover integralmente as frações degradadas, o que é evidenciado pelos valores diferenciados de S_8 e rendimento. A redução do rendimento torna-se mais acentuada em temperaturas de 110°C a 125°C e a 165°C, coincidente com o aumento mais acentuado da solubilidade da madeira em NaOH a 8%. É também possível que o aumento do S_8 se deva a reprecipitação de xilanas pelo abaixamento do pH.



4.2. Cozimentos

Os cozimentos com licor branco foram realizados após determinadas as condições em que ocorria a completa impregnação dos cavacos com licor verde. As cargas alcalinas e condições empregadas foram associadas de tal forma que a polpa final produzida apresentasse número kappa decrescente até o valor objetivo de 20,0 (Quadro I).

4.2.1. Influência da carga alcalina, tempo de impregnação, cozimento e volume global de licor

Os resultados obtidos são avaliados considerando globalmente as variáveis carga alcalina, tempo de impregnação e cozimento em função do método empregado e número de dados.

De uma forma geral, nos experimentos a 165°C, o aumento do tempo de 60 minutos para 105 minutos na etapa de impregnação resultou em um aumento da concentração residual de álcali ativo de 7,2 g NaOH/l para 9,2 g NaOH/l na fase de cozimento que se seguia.

Os valores de kappa 23,7 e 22,2, não completamente satisfatórios, foram obtidos em condições em que havia álcali ativo residual. Portanto, optou-se em aumentar a temperatura para 170°C e tempo mencionados no Quadro I. Com as condições a seguir, facilmente obteve-se o valor desejado de número kappa:

CONDIÇÃO	LICOR VERDE* NaOH/madeira %	TEMPO IMPREGNAÇÃO a 170°C min	LICOR BRANCO** NaOH/madeira %	TEMPO COZIMENTO min	KAPPA
1	15	90	8,0	120	20,8
2	16	90	8,0	120	20,1

* ATT; ** AA

A condição 1 foi selecionada para o prosseguimento do trabalho porque a redução de 16% para 15% na carga alcalina na impregnação representa um decréscimo de aproximadamente 6,7% no volume de licor verde.

4.2.2. Reaproveitamento do licor verde utilizado

Considerando-se os processos licor verde-branco e kraft convencional é possível determinar os volumes totais de licor, já que são conhecidas as concentrações de álcalis dos licores e cargas alcalinas necessárias:

PROCESSO	LICOR VERDE ATT (g NaOH/l)	LICOR BRANCO AA (g NaOH/l)	CARGA ALCALINA % NaOH/madeira	VOLUME ESPECÍFICO m ³ /ton madeira
Licor verde-branco				
Impregnação	145		15	0,97
Cozimento		115	8	0,70
Total				1,67
Licor branco-kraft		115	16	1,07

O volume necessário para o cozimento nos dois processos é diretamente proporcional ao volume que será enviado para a evaporação e caldeira de recuperação. Assim, é razoável supor que o processo licor verde/branco consumirá mais energia

térmica nos evaporadores para atingir o teor de sólidos desejado. Com o objetivo de minimizar este efeito, iniciou-se o reciclo de licor verde, isto é, o licor verde utilizado na fase de impregnação, após a extração, retorna parcialmente para a próxima experiência. Os dados obtidos são mostrados no Quadro I.

O reciclo de licor verde contribui para o aumento do número kappa, 18,7 para 23,9 nas experiências com 10% e 30% de licor verde reciclado respectivamente. A redução de álcali ativo e álcali total titulável no licor verde reciclado são provavelmente a causa do aumento do número kappa e consequentemente redução da alvura da polpa não-branqueada. Esse efeito pode melhor ser visualizado no Quadro VIII em que se observa uma intensificação do efeito de escurecimento da polpa com a utilização do licor verde.

QUADRO VIII

PROCESSO KRAFT		PROCESSO LICOR VERDE/BRANCO			
Kappa	Alvura (ISO)	SEM RECICLO		COM RECICLO	
		Kappa	Alvura (ISO)	Kappa	Alvura (ISO)
24,0	27,0	24,7	22,5	23,9	23,0
20,0	30,0	20,8	23,7	19,1	25,7
19,0	33,0	19,1	25,0	18,7	26,5

5. Resultados obtidos no branqueamento

QUADRO IX

CELULOSE BRANQUEADA						
POLPA	PROCESSO	CLORO TOTAL %	CARACTERÍSTICAS			
			S _s %	V cm ³ /g	Alvura % (ISO)	NCP
01	Kraft convencional	5,68	10,9	1020	91,1	0,569
02	Kraft licor verde-branco	5,86	10,0	1076	89,9	0,718
03	Kraft licor verde (10% R)-branco	5,68	9,8	980	90,5	0,606
04	Kraft licor verde (20% R)-branco	5,92	9,2	976	89,9	0,626
05	Kraft licor verde (30% R)-branco	7,10	9,8	1010	89,8	0,632

V = Viscosidade; NCP = Número Cor Posterior.

A carga de reagentes empregada na seqüência de branqueamento $C_p E_1 D_1 E_2 D_2$ era suficiente e necessária para se obter valores de alvuras > 89,5 % (ISO). Verifica-se que facilmente o objetivo é alcançado com consumos de cloro total compatíveis com polpas obtidas em processos convencionais, a exceção da obtida com 30% de licor verde reciclado que consumiu cerca de 25% a mais que as demais polpas. Os valores obtidos para o nº de cor posterior NCP indicam que a reestruturação de grupos cromóforos que ocasionam a redução de alvura é pouco influenciado pela ação do licor verde.

6. Propriedades físico-mecânicas

As polpas obtidas nos processos mencionados foram avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas.

6.1. Energia de refino

QUADRO X

POLPA	Nº REVOLUÇÕES · 10 ³			
	15	25	40	55
Kraft	0	7,9	17,5	25,0
Kraft licor verde-branco	0	7,4	17,7	25,6
Kraft licor verde (10% R)-branco	0	6,0	17,0	23,4
Kraft licor verde (20% R)-branco	0	6,8	17,0	23,5
Kraft licor verde (30% R)-branco	0	6,6	16,5	25,4

A energia de refino necessária para as polpas atingirem um estado de fibrilação correspondente aos graus Schopper-Riegler examinados foi menor para as amostras obtidas com fase de impregnação com licor verde.

6.2. Índice de tração

QUADRO XI

POLPA	TRAÇÃO (m)			
	15	25	40	55
Kraft	1928	9020	10070	10654
Kraft licor verde-branco	1450	8380	10100	10400
Kraft licor verde (10% R)-branco	1436	8376	10384	11100
Kraft licor verde (20% R)-branco	1565	8370	10409	10700
Kraft licor verde (30% R)-branco	1735	8450	10270	10400

A resistência mecânica à tração das polpas obtidas com a utilização de licor verde foi menor que a obtida no processo convencional nos níveis de 15 9SR e 25 9SR. A 40 9SR e 55 9SR os valores dessa resistência são similares indicando que diferenças de estrutura fibrilar se anulam quando as fibras são submetidas a um trabalho de refinação mais intenso.

É interessante notar que o mínimo de resistência ocorre na amostra obtida com 10% de licor verde reciclado e é coincidente com a que necessitou menor energia de refino para atingir 25 9SR.

6.3. Fator de estouro

QUADRO XII

POLPA	FATOR DE ESTOURO			
	15	25	40	55
Kraft	9,8	55,0	65,5	71,4
Kraft licor verde-branco	12,9	64,0	74,7	79,5
Kraft licor verde (10% R)-branco	8,4	57,7	87,0	98,5
Kraft licor verde (20% R)-branco	8,6	59,8	84,5	95,0
Kraft licor verde (30% R)-branco	10,8	59,5	73,2	81,2

A resistência ao estouro das amostras obtidas com licor verde são maiores nos níveis de refino de 25 9SR, 40 9SR e 55 9SR, significando que o desfibrilamento ocorrido com estas fibras ocasionou uma maior disponibilidade de radicais H livres e portanto maior a força de ligação interfibrilar por pontes de hidrogênio.

6.4. Fator de rasgo

QUADRO XIII

POLPA	FATOR DE RASGO				
	QSR +	15	25	40	55
Kraft		55,9	124,0	134,5	130,8
Kraft licor verde-branco		56,0	132,5	141,5	139,2
Kraft licor verde (10% R)-branco		47,9	144,0	145,4	143,0
Kraft licor verde (20% R)-branco		46,0	133,8	143,9	140,0
Kraft licor verde (30% R)-branco		48,3	135,0	147,0	132,0

A resistência ao rasgo mostra alguma vantagem para as polpas especiais em 25, 40 e 55 QSchopper-Riegler. O valor máximo corresponde à amostra obtida com 10% de licor verde reciclado.

6.5. Volume específico aparente

QUADRO XIV

POLPA	VOLUME ESPECÍFICO (cm ³ /g)				
	QSR +	15	25	40	55
Kraft		2,37	1,63	1,51	1,43
Kraft licor verde-branco		2,50	1,68	1,59	1,52
Kraft licor verde (10% R)-branco		2,77	1,69	1,55	1,48
Kraft licor verde (20% R)-branco		2,77	1,71	1,56	1,50
Kraft licor verde (30% R)-branco		2,67	1,67	1,57	1,50

O volume específico é uma das propriedades apreciadas nas polpas utilizadas para fabricação de alguns tipos de papéis especiais. Observa-se, que de uma maneira geral, as fibras obtidas no processo com licor verde apresentam maior volume específico, sendo que os valores se diferenciam apreciavelmente nas polpas não refinadas. Provavelmente esta propriedade se relacione também com as condições de pH na etapa de impregnação.

6.6. Opacidade de impressão

QUADRO XV

POLPA	OPACIDADE (%)				
	QSR	15	25	40	55
Kraft		82,6	76,5	75,2	74,3
Kraft licor verde-branco		86,5	77,3	76,0	75,0
Kraft licor verde (10% R)-branco		84,2	77,7	75,6	74,7
Kraft licor verde (20% R)-branco		83,9	79,0	76,5	74,8
Kraft licor verde (30% R)-branco		87,0	83,0	77,0	76,0

Os valores indicam maior opacidade nas polpas obtidas no processo com licor verde. Valores mais elevados na opacidade indicam que estas polpas são também apropriadas para papéis de baixa gramatura.

7. Conclusão

As polpas de eucalipto obtidas pelo processo de impregnação com licor verde e cozimento com licor branco possuem características físico-mecânicas importantes na fabricação de papéis em geral e algumas delas, como, fácil refino, alto volume específico e alta opacidade tornam estas polpas especialmente apropriadas também para determinados tipos especiais de papéis. O processo de impregnação com licor verde ocorre sem dificuldades em temperatura de 170°C, 90 minutos e carga alcalina de 15%, álcali total titulável base madeira s.e. A possibilidade de reciclar o licor verde, com resultados satisfatórios, até um máximo de 20%, considerando o consumo de reagentes necessários para o branqueamento, reduziu o volume total de licor verde para aproximadamente 0,77 m³ por tonelada de madeira. A carga alcalina de 8% (AA/madeira s.e.) empregada na fase de cozimento com licor branco é inferior a 50% da carga alcalina necessária para se obter níveis de número kappa similares no processo kraft convencional, o que imediatamente se reflete em uma redução dos custos de energia e "make-up" no sistema de re-austificação e forno de cal.

O licor final de extração do processo licor verde-branco foi analisado quanto ao poder calorífico e o resultado de 12,6 MJ/kg s.e. para o poder calorífico superior é comparável a 12,5 MJ/kg s.e. obtidos para licor do processo kraft.

A fabricação de polpas de eucalipto envolvendo uma fase de impregnação com licor verde e posterior cozimento com licor branco mostrou-se tecnicamente viável e devido às características da polpa obtida e simplicidade de realização destaca-se como um processo alternativo de cozimento com excelentes possibilidades de emprego industrial.

8. Literatura

1. BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal. PRODEPEF/19 DF, 1976.
2. BUSNARDO, C.A. Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft para a produção de celulose. Universidade Federal de Viçosa. Tese de Mestrado. 1981.
3. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento. 1. Penetração. Trabalhos Técnicos XII Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1979.
4. CHARBONNIER, H.Y.; RUSHTON, J.D. & SCHWALBE, H.C. Semi chemical pulping of pine with green liquor. S.n.t. (cópia xerográfica).
5. FOELKEL, C.E.B.; LOBATO, R.M.; CABRERA, A.C.A. & MARENGO, J.V. Acerca da solubilidade em álcalis de materiais celulósicos. III. Efeito de soluções alcalinas diversas sobre a madeira do eucalipto. Trabalhos Técnicos XIV Congresso Anual ABCP, São Paulo, 1981.

6. MUNER, J.C.G.; BARRICHELO, L.E.G. & MUNER, T.S. Estudos da viabilidade técnica da utilização do licor verde no processo sulfato. Trabalhos técnicos XIV Congresso Anual, São Paulo, 1981.
7. VARDHEIM, S. The use of green liquor as cooking liquor in the production of semi-chemical hardwood pulps for fluting. Paper and Timber 1967.
8. WORSTER, H.E. & Mc LANDLESS, D.L. Investigations on semi-chemical pulping with kraft green liquor. Tappi, Oct. 1974.
9. Observação

Essa pesquisa foi realizada através de convênio firmado entre a Riocell - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul e a Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio.