

EFEITO DO RITMO DE PRODUÇÃO SOBRE
A EFICIÊNCIA DE PROCESSOS
MODIFICADOS DE POLPAÇÃO PARA
Eulcayptus grandis* E *Populus tremuloides

FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

Professor Doutor

Departamento de Ciências Florestais

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura
“Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Livre Docente junto ao Departamento de Ciências
Florestais.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Abril - 2005

A inteligência sem amor, te faz perverso.

A justiça sem amor, te faz implacável.

A diplomacia sem amor, te faz hipócrita.

O êxito sem amor, te faz arrogante.

A riqueza sem amor, te faz avaro.

A docilidade sem amor te faz servil.

A pobreza sem amor, te faz orgulhoso.

A beleza sem amor, te faz ridículo.

A autoridade sem amor, te faz tirano.

O trabalho sem amor, te faz escravo.

A simplicidade sem amor, te deprecia.

A oração sem amor, te faz introvertido.

A lei sem amor, te escraviza.

A política sem amor, te deixa egoísta.

A fé sem amor te deixa fanático.

A cruz sem amor se converte em tortura.

A vida sem amor... não tem sentido.....

(anônimo)

Aos meus pequenos filhos Lucas e Marina por todos os momentos de minha ausência física.

À minha esposa Isabel, que incondicionalmente tem estado ao meu lado em todos os momentos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, pela oportunidade profissional.

A Prof. Dr. Fernando Seixas, Chefe do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP, pelo apoio e estímulo constantes, pelos exemplos valiosos e pela confiança em nós depositada.

Ao Prof. Dr. José Otávio Brito, companheiro de LQCE (Laboratório de Química, Celulose e Energia) e amigo, pelas inúmeras horas de discussões científicas e filosóficas que em muito contribuem para meu amadurecimento profissional.

Ao Prof. Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo, pelos inúmeros ensinamentos e exemplos típicos de um verdadeiro MESTRE.

Ao Prof. Dr. Thomas Joseph McDonough pelo apoio e confiança durante o Período Sabático junto ao Institute of Paper Science and Technology – IPST em Atlanta – EUA.

Aos colegas do Departamento de Ciências Florestais, que direta ou indiretamente sempre procuraram colaborar no andamento de nosso trabalho.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro durante o Período Sabático junto ao IPST - EUA

À Votorantim Celulose e Papel e a Potlatch Corporation nas pessoas dos Eng. Ricardo Toru Nishihata e Eng. Robert Packwood pelo fornecimento dos cavacos para a realização desta pesquisa.

A todos os outros amigos e colaboradores que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho e que tenham tido seus nomes aqui omitidos.

Nosso melhor reconhecimento e gratidão.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
RESUMO	
SUMMARY	
1. INTRODUÇÃO	
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Caracterização dos materiais	
3.1.1. Densidade básica	
3.1.2. Caracterização morfologia de fibras	
3.1.3. Anatomia da madeira	
3.1.4. Caracterização química	
3.1.5. Teor de pentosanas na madeira	
3.1.6. Dimensões dos cavacos	
3.2. Polpação	
3.2.1. Processo convencional de polpação	
3.2.2. Processos modificados de polpação	
3.2.3. Processo Lo-Solids®	
3.2.4. Processo SuperBatch™	
3.2.5. Análise de licor negro	
3.2.6. Branqueamento	
3.2.6.1. Pré-deslignificação com oxigênio – O	
3.2.6.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio – Eop	
3.2.6.3. Estágio com dióxido de cloro – D	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Características básicas da madeira	
4.1.1. Estrutura anatômica	

4.2. Dimensões de cavacos	
4.3. Processo convencional de polpação	
4.4. Processos modificados de polpação	
5. CONCLUSÕES	
6. BIBLIOGRAFIA	

LISTA DE FIGURAS

1. Sistema para simulação laboratorial de cozimentos modificados disponível no IPST	
2. <i>E. grandis</i> – Corte transversal – (aumento 40x)	
3. <i>E. grandis</i> – Corte transversal – (aumento 100x)	
4. <i>E. grandis</i> – Corte radial – (aumento 100x)	
5. <i>E. grandis</i> – Corte tangencial – (aumento 100x)	
6. <i>P. tremuloides</i> – Corte transversal – (aumento 40x)	
7. <i>P. tremuloides</i> – Corte transversal – (aumento 100x)	
8. <i>P. tremuloides</i> – Corte tangencial – (aumento 100x)	
9. <i>P. tremuloides</i> – Corte radial – (aumento 100x)	
10. Distribuição por classes de comprimento	
11. Distribuição por classes de largura	
12. Distribuição por classes de espessura	
13. Efeito da carga alcalina sobre o número kappa	
14. Efeito da carga alcalina sobre o rendimento depurado	
15. Relação entre rendimento depurado e número kappa para cozimentos kraft e kraft-AQ para madeira de <i>E. grandis</i> e <i>P. tremuloides</i>	
16. Efeito da carga alcalina sobre o álcali efetivo residual	
17. Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida	
18. Representação do mecanismo de ação da antraquinona e da sua forma reduzida	

19. Perfil de álcali efetivo ao longo do cozimento kraft e kraft-AQ de <i>E. grandis</i> e <i>P. tremuloides</i> – álcali efetivo inicial de 12,25% (como Na ₂ O)	
20. Representação esquemática de digestor Lo-Solids [®] (referência para este trabalho)	
21. Representação esquemática de sistema de polpação <i>SuperBatch</i> TM (referência para este trabalho)	
22. Carga alcalina aplicada em cozimento Lo-Solids [®] visando à obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1	
23. Carga alcalina paliçada em cozimento <i>SuperBatch</i> TM visando à obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1	
24. Número kappa – Processo Lo-Solids [®]	
25. Número kappa – Processo <i>SuperBatch</i> TM	
26. Rendimento depurado – Processo Lo-Solids [®]	
27. Rendimento depurado – Processo <i>SuperBatch</i> TM	
28. Viscosidade – Processo Lo-Solids [®]	
29. Viscosidade – Processo <i>SuperBatch</i> TM	
30. Seletividade – Processo Lo-Solids [®]	
31. Seletividade – Processo <i>SuperBatch</i> TM	
32. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids [®] - Ritmo de produção acima da capacidade de projeto	
33. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids [®] - Ritmo de produção na capacidade de projeto	
34. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids [®] - Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto	
35. Perfil de álcali efetivo – Processo <i>SuperBatch</i> TM - Ritmo de produção acima da capacidade de projeto	

36. Perfil de álcali efetivo – Processo SuperBatch™ - Ritmo de produção na capacidade de projeto	
37. Perfil de álcali efetivo – Processo SuperBatch™ - Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto	
38. Perfis alcalinos de processo convencional, processo Lo-Solids® e processo SuperBatch™ para <i>E. grandis</i> considerando-se as condições para obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1	
39. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids® - Ritmo de produção acima da capacidade de projeto	
40. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids® - Ritmo de na capacidade de projeto	
41. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids® - Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto	
42. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ - Ritmo de produção acima da capacidade de projeto	
43. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ - Ritmo de na capacidade de projeto	
44. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ - Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto	
45. Teor de ácidos hexenurônicos em polpa celulósica – Processo Lo-Solids®	
46. Teor de ácidos hexenurônicos em polpa celulósica – Processo SuperBatch™	
47. Número kappa corrigido (sem efeito do teor de ácidos hexenurônicos) – Processo Lo-Solids®	
48. Número kappa corrigido (sem efeito do teor de ácidos hexenurônicos) – Processo SuperBatch™	
49. Número kappa após pré-deslignificação com oxigênio – Processo Lo-Solids®	

50. Número kappa após pré-deslignificação com oxigênio – Processo SuperBatch™	
51. Eficiência de deslignificação – Processo Lo-Solids®	
52. Eficiência de deslignificação – Processo SuperBatch™	
53. Relação entre número kappa e eficiência de deslignificação com oxigênio – Processo Lo-Solids®	
54. Alvura após estágio Eop – Processo Lo-Solids®	
55. Alvura após estágio Eop – Processo SuperBatch™	
56. Cloro ativo total – Processo Lo-Solids®	
57. Cloro ativo total – Processo SuperBatch™	
58. Alvura final – Processo Lo-Solids®	
59. Alvura final – Processo SuperBatch™	
60. Relação entre alvura e consumo de cloro ativo total – Processo Lo-Solids®	
61. Relação entre alvura e consumo de cloro ativo total – Processo SuperBatch™	
62. Drenabilidade – Processo Lo-Solids®	
63. Drenabilidade – Processo SuperBatch™	

LISTA DE TABELAS

1. Condições de cozimentos convencionais	
2. Condições de cozimento Lo-Solids®	
3. Condições de cozimento SuperBatch™	
4. Análises e metodologias para polpa e licor negro	
5. Condições de branqueamento	
6. Características básicas das madeiras	
7. Dimensões de fibras e fração parede	
8. Dimensões de cavacos de <i>E. grandis</i> – estatística básica	
9. Dimensões de cavacos de <i>P. tremuloides</i> - estatística básica	

EFEITO DO RITMO DE PRODUÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DE
PROCESSOS MODIFICADOS DE POLPAÇÃO PARA *Eucalyptus grandis* E
Populus tremuloides

Francides Gomes da Silva Júnior

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do ritmo de produção de polpa celulósica de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* sobre o desempenho de processos kraft e kraft-antraquinona modificados (Lo-Solids[®] e SuperBatch[™]); foram considerados três ritmos de produção distintos (50% abaixo da capacidade de projeto, capacidade de projeto, 50% acima da capacidade de projeto) tendo o digestor como limitante. Para aumento do ritmo de produção o fator H foi mantido fixo e reduzido o tempo de cozimento e aumentado o perfil de temperatura em função do aumento do ritmo de produção; a carga alcalina foi ajustada visando a obtenção de polpas com número kappa de 16 ± 1 . Após cada cozimento foi determinado o rendimento bruto e depurado, número kappa, viscosidade, teor de ácidos hexenurônicos; durante as diferentes fases dos cozimentos foram coletadas amostras de licor negro onde se determinou o teor de sólidos e álcali residual. As polpas obtidas foram submetidas ao processo de branqueamento utilizando-se a seqüência O-D-Eop-D visando avaliar diferenças de branqueabilidade. Os resultados obtidos mostram que o aumento do ritmo de produção de celulose provoca uma diminuição na seletividade dos processos de polpação sendo observado um aumento no número kappa devido à lignina, redução da viscosidade e aumento do consumo de cloro ativo total para se atingir elevados níveis de alvura. A adição de antraquinona mostrou resultados positivos em termos de redução do número kappa, em especial para o processo Lo-Solids[®]. O aumento do ritmo de produção no processo SuperBatch[™] mostrou ser mais complexo, não sendo possível a alteração proporcional das etapas de cozimento em função do tempo total. As matérias-primas consideradas neste trabalho apresentam características bastante distintas que implicam em diferentes eficiências nos processos e estratégias de polpação e branqueamento.

**EFFECT OF THE PRODUCTION RATE ON THE MODIFIED PULPING
PROCESSES EFFICIENCY FOR *Eucalyptus grandis* AND *Populus tremuloides***

Francides Gomes da Silva Júnior

SUMMARY

The main objective of this research was to evaluate the effect of the pulp production rate from *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* on the performance of kraft and kraft-anthraquinone modified pulping processes (Lo-Solids[®] e SuperBatch[™]); the production rates were considered (50% under the project production capacity ; project production capacity; 50% over the project production capacity) with the digester as bottleneck. The cooking H-factor was kept constant and the time were reduced and the temperature profile increased for higher production rates; the alkali charge was changed in order to reach the kappa number target – 16 ± 1 . After each cooking the total and screend yield, kappa number, viscosity, hexenuronic acids content were measured; during each cooking phase liquor samples were collected and for the measurement of solids and residual alkali. The pulps were submitted to a bleaching process with the O-D-Eop-D sequence aiming the evaluation of the bleachability. The results show that the increase in the production rate leads to a reduction on the pulping processes selectivity and pulp viscosity , an increase in the pulp residual lignin content active chlorine charge for high brightness levels pulps. The use of anthraquinone showed beneficial results in terms of kappa number reduction, specially for the Lo-Solids[®] process. The increase in the production rate for the SuperBatch[™] process showed to be more complex once it was not possible to change linearly the pulping phases as a function of the total pulping time. The raw-materials considered in the research showed clearly distinct characteristics that lead to differences in the pulping and bleaching processes efficiencies and strategies.

1. INTRODUÇÃO

O processo kraft de polpação foi desenvolvido em 1884 por Dhal e se tornou o principal processo de produção de celulose no mundo. A supremacia do processo kraft de polpação frente aos demais processos tem como um de seus pilares a eficiência da etapa de recuperação, com ênfase aos desenvolvimentos relacionados a caldeira de recuperação que permitiram uma elevada eficiência de recuperação de energia e reagentes químicos do licor negro. Por aproximadamente 100 anos o processo kraft permaneceu praticamente inalterado até o aparecimento do conceito de um processo kraft mais seletivo que foi então genericamente denominado de processo kraft modificado. Diversas modificações no processo kraft vêm sendo implementadas de forma a melhorar sua eficiência, tanto em termos de rendimento como de propriedades da polpa obtida.

Na última década as principais modificações do processo kraft têm sido direcionadas no sentido de aumentar o rendimento e a intensidade de deslignificação para viabilizar a implantação de seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) e totalmente livre de compostos clorados (TCF) como forma de reduzir o impacto ambiental.

O aumento da intensidade de deslignificação e de rendimento são geralmente antagônicos uma vez que os reagentes utilizados na polpação kraft não são específicos para a remoção da lignina, removendo também carboidratos, o que colabora para redução de rendimento.

As modificações do processo kraft têm como base uma melhor distribuição de energia e da carga alcalina bem como a utilização de aditivos que atuem sobre a cinética de deslignificação. Estas modificações de engenharia deram origem a patentes de processo que genericamente são chamados de cozimentos modificados, e entre eles estão o processo

Lo-Solids[®] e o SuperBatch[™]. Entre as modificações nas reações de polpação, o uso da antraquinona como aditivo tem mostrado ser bastante eficiente.

A associação de modificação de processos e uso de aditivos no processo de polpação kraft pode representar um avanço interessante para o setor de celulose.

Ainda com relação ao setor de produção de polpa celulósica, observa-se que as unidades de produção historicamente apresentam alterações em suas capacidades de produção; no início de sua operação geralmente a capacidade de produção é inferior a definida em projeto pois ainda se está em uma fase de ajustes e aprendizagem. Em uma etapa posterior se atinge a capacidade de produção definida em projeto e posteriormente busca-se uma produção acima da capacidade nominal da planta industrial o que traz como consequência o aparecimento de gargalos no fluxo produtivo. Outro fato de extrema importância é que esses três níveis de produção se caracterizam por diferentes níveis das variáveis de processo o que pode levar à modificações na eficiência dos processos de polpação e branqueamento e na qualidade da polpa obtida.

As matérias-primas utilizadas para produção de polpa celulósica pelos processos kraft convencional e modificados são classificadas em folhosas e coníferas sendo que as folhosas dão origem a polpas comercialmente classificadas como polpas de fibra curta e as coníferas a polpas de fibra longa.

As polpas de fibra curta são matérias-primas utilizadas fundamentalmente para produção de papéis de imprimir e escrever e papéis sanitários. Entre as principais espécies de folhosas utilizadas mundialmente para produção de polpas de fibra curta estão o *Eucalyptus grandis* e o *Populus tremuloides*.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do ritmo de produção de polpa celulósica sobre a eficiência de processos modificados de polpação (contínuos e descontínuos, respectivamente o processo Lo-Solids e o processo SuperBatch[™]) e sobre a qualidade da polpa obtida a partir das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides*, considerando-se três condições operacionais normalmente observadas nas unidades produtoras de celulose:

Condição 1: digestor operando abaixo da capacidade nominal (50% da capacidade de projeto);

Condição 2: digestor operando na capacidade nominal (100% da capacidade de projeto);

Condição 3: digestor operando acima da capacidade nominal (150% da capacidade de projeto).

Os resultados obtidos neste trabalho poderão ser utilizados como referência para parametrização e validação de sistemas computacionais de simulação de unidades industriais através de balanços de massa e energia com foco na otimização de operações industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Smook, citado por SILVA JÚNIOR (1997), o desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1884, quando o processo foi efetivamente patentado. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, Dahl introduziu o sulfato de sódio. O sulfato foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Subseqüentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpa mais resistente.

A individualização das fibras pela dissolução da lignina presente, principalmente, na lamela média, é o principal objetivo da polpação kraft em madeiras. Para tanto, segundo GIERER (1970) o processo kraft envolve tratamento de cavacos de madeira com solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio num período de uma a duas horas, a cerca de 170 °C.

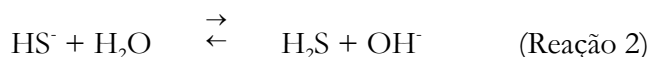
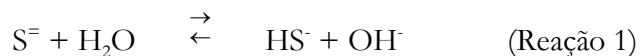
Segundo GRACE *et al* (1989) e SMOOK (1990) para degradar e solubilizar os constituintes não celulósicos da madeira (principalmente a lignina) e separar as fibras, os cavacos são tratados durante o processo kraft com um licor de cozimento, a pressão e temperatura elevadas, dentro de uma unidade denominada digestor, durante 1 a 3 horas.

A duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se pretende atingir, sendo este usualmente traduzido pelo número kappa da pasta. Num cozimento retira-se via de regra cerca de 90 % da lignina original o que corresponde a um número kappa da polpa celulósica entre 14 a 20 para as folhosas.

No licor de cozimento kraft, os principais reagentes químicos, NaOH e Na₂S, em solução aquosa, dissociam-se em íons Na⁺, HS⁻, OH⁻ S⁼. Várias interpretações e

cinéticas de deslignificação, propostas em literaturas, referem-se às concentrações de OH^- e HS^- (GONTHIER *et al.*, 1983).

O sulfeto presente no licor de cozimento pode ser hidrolisado, de acordo com as reações:



Assim sendo, a hidrólise afeta tanto a concentração de HS^- como de OH^- . Na polpação kraft, a reação 1 é completa, mas a reação 2 é insignificante. Por essa razão, a quantidade real de álcali disponível para as reações de polpação kraft deve ser expressa como álcali efetivo, ou seja, $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$, expressos como NaOH ou Na_2O .

IRVINE *et al* (1996) cita que na polpação kraft, a madeira que é composta, basicamente, por três classes de substâncias orgânicas (carboidratos, lignina e extrativos) reage com os íons ativos (OH^- e HS^-) presentes no licor de cozimento.

Durante a polpação kraft a remoção de hemiceluloses e de lignina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e conseqüentemente o acesso destes à lamela média, provocando, por outro, alterações estruturais que vão afetar a resistência intrínseca e conformabilidade das fibras. Além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) localizados principalmente na parede secundária das células têm um efeito acentuado no rendimento e nas características da polpa (como na viscosidade e nas propriedades físico-mecânicas), assim como no consumo de reagentes alcalinos. No início do ciclo de cozimento, ou seja, logo após o contato dos cavacos com o licor, verifica-se um consumo acentuado de reagentes, particularmente de OH^- . Da alcalinidade efetiva consumida, apenas 20 a 25 % é que é realmente utilizada na degradação e posterior dissolução dos fragmentos de lignina, enquanto a restante é utilizada na solubilização de alguns carboidratos mais facilmente removíveis (amidos, pectinas e parte de glucomananos), na neutralização dos ácidos orgânicos formados nas reações de degradação dos polissacarídeos, nas reações com os extrativos, na neutralização dos grupos acetilas presentes na madeira e uma ínfima parte é adsorvida nas fibras (GRACE *et al* (1989), Varma & Krishnagolapan e Pekalla citados por CARVALHO, 1999)

FANTUZZI NETO (1997), sumariza as vantagens do processo kraft:

- alta qualidade da polpa;
- eficiência na recuperação de reagentes químicos;
- grande flexibilidade com relação às espécies de madeira;
- auto-suficiência na produção de energia.

Entretanto, o processo kraft, apresenta algumas desvantagens, sendo as principais:

- alto custo de investimento na construção da fábrica;
- problema de odor dos gases produzidos;
- baixo rendimento de polpação;
- alto custo de branqueamento.

O processo kraft é atualmente o principal processo de polpação utilizado para produção de polpa celulósica a partir da madeira. A supremacia do processo kraft em relação aos demais processos está ligado a dois fatores fundamentais:

- eficiência de recuperação de energia e reagentes químicas;
- qualidade da polpa celulósica obtida.

O processo kraft apresenta várias vantagens sobre outros processos de polpação como: alta qualidade da polpa, eficiência de recuperação de reagentes químicos e de energia e a possibilidade de utilizar praticamente todos os tipos de madeira. Entretanto, apesar dessas características, seus baixos rendimentos, juntamente com fatores econômicos e ambientais têm constituído grandes desafios para o desenvolvimento de processos mais vantajosos ou para a modificação do atual. O simples aumento de 3 - 5% no rendimento constituiria substancial melhoria econômica do atual processo kraft (GOMIDE, 1980).

Na produção de polpa kraft branqueada, a descarga de efluentes da planta de branqueamento é um sério problema do ponto de vista ambiental. Os efluentes contêm matéria-orgânica que podem causar distúrbios nos corpos d'água receptores devido à elevada demanda de oxigênio, cor, toxicidade e mutagenicidade. Entre as soluções

propostas para este problema se inclui tanto os métodos para tratamento de efluentes e modificações internas de processo; as modificações internas de processo estão basicamente relacionadas ao aumento do grau de deslignificação na etapa do processo com circuito fechado, isto é, no cozimento ou no estágio de deslignificação com oxigênio se existente (SJÖBLOM *et al.*, 1983).

A redução do teor de lignina residual de polpas destinadas ao branqueamento é ambientalmente e economicamente vantajosa. Os licores provenientes da etapa de polpação dispõem atualmente de sistemas eficientes de recuperação e recirculação; já os efluentes provenientes do processo de branqueamento não podem ser recuperados de forma tão eficiente e podem provocar um impacto significativo no meio ambiente (LINDSTRÖM, 1997).

O aumento das restrições de ordem ambiental, em especial a emissão de poluentes, tem forçado a indústria papelreira a procurar processos de polpação alternativos ou modificações no processo kraft que proporcionem redução da demanda por agentes de branqueamento (SEN *et al.*, 2000).

Vários novos processos de polpação estão sendo desenvolvidos. Ao mesmo tempo o processo kraft, que ainda está em desenvolvimento, é mais competitivo quando comparado aos processos alternativos de polpação. Os principais motivos para se considerar a substituição do processo kraft de polpação são de cunho ambiental: diminuir a emissão de compostos de enxofre ou obter polpas mais deslignificadas que requerem menor carga química para branqueamento (TEDER & AXEGÅRD, 1995).

De acordo com VARMA & KRISHNAGOPALAN (1997) as melhores tecnologias disponíveis (BAT – Best Available Technologies) sugeridas para reduzir a carga de poluentes são cozimentos modificados, seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (ECF – elemental chlorine free) e totalmente livre de cloro (TCF – totally chlorine free).

Segundo SILVA JÚNIOR (1994) várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft. Estas modificações se enquadram basicamente em duas categorias:

- 1 - melhoria das propriedades da polpa produzida

2 - necessidades de aumento de rendimento, uma vez que para o processo kraft este pode ser considerado relativamente baixo: são grandes as implicações econômicas relativas ao rendimento do processo kraft, indo desde a intensidade das atividades silviculturais, passando por custos financeiros das unidades produtoras, atingindo consequentemente os custos de produção.

O comportamento do processo de polpação kraft é determinado pelas relações entre as velocidades e eficiências dos sistemas físicos e químicos envolvidos, pela composição química e temperatura da madeira e do licor de cozimento. Aspectos deste comportamento incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo a fração de carboidratos da madeira (SILVA JÚNIOR, 1997).

As modificações de processo buscam modificar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SEN *et al.*, 2000).

Na década de 70 pesquisadores suecos começaram a combinar o conhecimento existente sobre química e cinética de polpação kraft para desenvolver modificações no processo kraft que pudessem maximizar a deslignificação preservando a resistência das polpa e o rendimento do processo; o processo foi denominado de deslignificação estendida ou cozimento modificado (COURCHENE, 1998).

A deslignificação estendida em processos de polpação sem modificações inevitavelmente resultará na redução da viscosidade da polpa e do rendimento do processo. Consequentemente, um pré-requisito para deslignificação estendida é que a seletividade do processo, expresso pela relação entre viscosidade e número kappa, seja melhorada (SJÖBLOM *et al.*, 1983).

Segundo SILVA JÚNIOR (1997), a necessidade do aumento na deslignificação no processo de polpação levou ao desenvolvimento dos conceitos de polpação atualmente conhecidos como cozimentos modificados. Estes processos estão baseados em uma melhor distribuição de carga alcalina durante o processo de polpação. Os processos de cozimentos modificados apresentam como grande desvantagem um menor rendimento em celulose e, conseqüentemente, uma maior geração de sólidos por tonelada de celulose, impactando economicamente o processo de polpação, visto que se busca valores baixos de número kappa. Dentro deste panorama, devem ser concentrados esforços

no sentido de melhorar a eficiência do processo kraft de polpação, não só no aspecto de deslignificação como, também, de rendimento.

Várias modificações foram feitas visando aprimorar os digestores descontínuos, destacando-se as técnicas de deslocamento de licores, que permite uma maior eficiência de deslignificação com maior aproveitamento de energia (MERA & CHAMBERLIN, 1988).

MARCOCCIA *et al.* (1998) afirmam que a alta correlação entre rendimento e peso molecular da celulose é indicativa de que o mecanismo básico para aumento do rendimento em celulose está relacionado à quebra randômica da cadeia de celulose e às correspondentes hidrólises secundárias. Desta forma as condições de processo que proporcionam aumento de rendimento estão relacionadas a temperatura e ao perfil de distribuição de carga alcalina.

SEN *et al.* (2000) afirmam que a técnica de melhoria da seletividade durante o processo de cozimento envolve o perfil da concentração de álcali, da sulfidez e do teor de lignina ao longo do cozimento.

Nos cozimentos kraft, as concentrações de álcali efetivo, sulfeto e lignina dissolvida assim como a força iônica do licor de cozimento são fatores chave que influenciam a taxa de deslignificação (MAO *et al.*, 1996).

Uma avaliação de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de modificações do processo kraft permitem listar quatro princípios básicos que devem ser seguidos, na medida do possível (HERSCHMILLER, 1998):

- o perfil de carga alcalina ao longo do cozimento deve ser mantido estável.
Em particular, altas concentrações de álcali no início do cozimento devem ser evitadas;
- a sulfidez deve ser a maior possível na fase de deslignificação inicial e no começo da fase principal
- a concentração de lignina dissolvida e íons de sódio deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente na fase final do cozimento
- a temperatura de cozimento deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente no início e final de cozimento.

Esses princípios, para uma deslignificação seletiva, podem ser colocados em prática no processo contínuo, pela adição de licor de cozimento em duas ou mais posições, pela recirculação do licor no estágio de impregnação e pela realização do estágio final de cozimento em duas ou mais posições num cozimento em contra-corrente (NORDÉN e TEDER, 1979).

As técnicas utilizadas para alteração do perfil de álcali, sulfidez e teor de lignina dissolvida são consideradas modificações do processo de polpação. SEN *et al.* (2000) afirmam que dependendo da etapa onde são realizadas as modificações de processo, estas podem ser classificadas em iniciais ou finais. As modificações iniciais consistem em manter o nível de álcali abaixo do usado em cozimentos convencionais e mantê-lo uniforme durante todo o cozimento, enquanto que a sulfidez deve ser mantida em níveis elevados nos estágios iniciais. Sob estas condições a degradação de carboidratos será reduzida na fase inicial e haverá uma aceleração da taxa de deslignificação. As modificações finais consistem em reduzir a concentração de lignina e sódio durante a fase de deslignificação residual. A redução da concentração de lignina residual no licor contribui para a difusão da lignina do interior da matriz da madeira para o licor.

De acordo com SJÖBLOM (1996), a presença de lignina dissolvida no final do estágio de deslignificação principal e durante a fase de deslignificação residual reduz a taxa de deslignificação.

De acordo com os resultados obtidos por LINDSTRÖM (1997), a taxa de deslignificação na fase residual praticamente não é afetada pela concentração de íons hidrossulfeto. Ainda segundo este autor o efeito da concentração de íons hidrossulfeto no teor de lignina da fase residual é muito menor em birch (*Betula pubescens*) do que em spruce (*Picea abis*).

Deslignificação estendida em cozimentos kraft sem perda de viscosidade da polpa (cozimento modificado) é atingida através de modificações nos perfis de concentração de reagentes e de lignina dissolvida. A mudança fundamental nos cozimentos modificados quando comparado ao cozimento convencional é que a fase final do cozimento é conduzida com a menor concentração possível de lignina dissolvida no licor de cozimento e com um perfil uniforme de álcali efetivo (SJÖBLOM *et al.*, 1988).

VARMA & KRISHNAGOPALAN (1995), citam que a seletividade do cozimento (expressa pela viscosidade intrínseca da polpa a um determinado número kappa) é também melhorada pela divisão do licor branco em duas correntes: uma com teor elevado de sulfidez, a ser introduzida no início do cozimento para minimizar a degradação dos polissacarídeos, e outra, com elevado teor de íons hidroxilas, mais a abaixo. Adicionalmente, a extração freqüente do licor negro durante o cozimento em paralelo com a introdução de licor baixa o teor de sólidos no licor (que contem lignina e polissacarídeos dissolvidos) possibilitando uma maior deslignificação e, conseqüentemente, a utilização de temperaturas mais baixas de cozimento, o que proporciona maiores rendimento e viscosidades. Também o aproveitamento da zona de lavagem para prosseguir a deslignificação, por utilização de licor em contracorrente a temperaturas próximas da temperatura de cozimento, permite diminuir a temperatura global do digestor sem prejudicar a produtividade.

Modificações de processo já foram implementadas de diversas formas em várias unidades produtoras de celulose. Os processos mais comuns são o Modified Continuous Cooking (MCC), Extended Modified Continuous Cooking (EMCC), Rapid Displacement Heating (RDH) e SuperBatch™ (SEN, *et al.*, 2000).

GANQIANG *et al.* (1998) descreve a evolução dos processos de cozimento e comentam que no final dos anos 70 e início dos anos 80 a tecnologia de cozimento modificado contínuo MCC (“Modified Continuous Cooking”) foi aplicada no norte da Europa. O cozimento MCC possui como característica a aplicação da carga alcalina de forma fracionada ao longo das fases de cozimento, o que permitiu melhorar de forma significativa a seletividade quando comparado ao processo kraft convencional, resultando numa polpa com maior viscosidade e resistência física, além da redução teor de rejeitos. No final dos anos 80 pesquisadores da Kamyr desenvolveram, baseado no processo MCC, a tecnologia de cozimento modificado contínuo estendido XMCC (“Extended Modified Continuous Cooking”), a qual permitiu aumentar ainda mais o nível de deslignificação da polpa através do uso da zona de lavagem para cozimento e redução da temperatura na fase de cozimento. Em 1993 as tecnologias de cozimento isotérmico ITC (“Iso Thermal Cooking”) e cozimento com baixo teor de sólidos dissolvidos (Lo-Solids®) foram implantadas comercialmente. O cozimento ITC, desenvolvido por pesquisadores da Kvaerner, apresenta como característica a prática de temperatura homogênea ao longo das

fases de cozimento. O processo Lo-Solids[®], desenvolvido por pesquisadores da Ahlstrom, possui como princípio básico a redução da concentração de sólidos da madeira dissolvidos nas fases de deslignificação principal e residual por meio de extrações de licor negro. Cada extração é seguida de uma injeção de licor de forma que haja remoção de material dissolvido no licor e ao mesmo tempo o perfil de carga alcalina e a relação licor madeira seja mantida. Em 1997 pesquisadores da Kvaerner desenvolveram o conceito de cozimento Compact Cooking o que possibilitou a operação do digestor com relação licor/madeira de até 6:1, favorecido pelo fato dessa tecnologia empregar um vaso exclusivo para impregnação dos cavacos, o que possibilitou a operação do sistema com menor fator H, resultando em polpas com elevadas propriedades físico-mecânicas e branqueabilidade.

Os processos modificados MCC e EMCC incorporam modificações iniciais e finais; as modificações finais são representadas por um estágio de cozimento contra-corrente no final do processo de polpação, o qual reduz a concentração de lignina no licor (SEN *et al.*, 2000).

O cozimento contínuo modificado (MCC) implica em um processo co/contra-corrente onde a concentração de álcali é menor do que o normal no início do cozimento sendo elevada ao final do processo de polpação. Simultaneamente a concentração de lignina dissolvida é mantida em baixos níveis devido à etapa de cozimento em contracorrente (DILLNER, 1989).

Os digestores contínuos modernos apresentam zonas de impregnação, cozimento e lavagem. A aplicação de licor branco se dá em três ou quatro pontos. A deslignificação e o número kappa resultante bem como o rendimento, dependem de bom deslocamento e circulação de licor. A limitação dos digestores contínuos está relacionada à sensibilidade aos finos gerados no processo de produção de cavacos bem como variações radiais de temperatura e concentração de licor (DONKELLAR, 1998).

Diversas modificações de processo tem sido desenvolvidas e implementadas com o objetivo de se obter polpa com elevada qualidade e processo com bom rendimento. Nesta busca foi desenvolvido o processo Lo-Solids[®].

De acordo com MARCOCCIA *et al.* (1999) o processo Lo-Solids[®] é um processo modificado de polpação que foi utilizado industrialmente em outubro de 1993. O

objetivo básico do processo é minimizar a concentração de sólidos oriundos da madeira nas fases de deslignificação principal e residual mantendo as condições necessárias para um processo modificado:

- redução de picos de concentração de álcali
- redução de picos de temperatura
- mínima concentração de lignina ao final do cozimento
- máxima sulfidez no início do cozimento

Segundo Hobbs, citado por JERÔNIMO (1997), no processo Lo-Solids[®] a principal característica é a diminuição da concentração de álcali e diminuição da temperatura durante a deslignificação inicial mais intensa e diminuição da lignina dissolvida durante a deslignificação residual.

No processo Lo-Solids[®] as condições de reação desejáveis são obtidas pela extração do licor negro do sistema várias vezes durante o processo de polpação. Cada uma das extrações é seguida de uma injeção de licor para reconstituição das concentrações de reagentes desejáveis. O cozimento Lo-Solids[®] tem como vantagens o aumento da resistência e viscosidade da polpa, redução da temperatura de cozimento e do uso de álcali, melhoria na eficiência de lavagem no digestor, cozimento mais uniforme, melhor desempenho no deslocamento da coluna de cavacos dentro do digestor e redução na demanda de reagentes químicos no branqueamento. Devido à estas vantagens o processo Lo-Solids[®] tem apresentando uma rápida expansão na sua aplicação industrial no mundo (MARCOCCIA *et al.*, 1998).

Além das vantagens citadas anteriormente, várias fábricas observaram redução no consumo específico de madeira, o que é uma evidência do aumento de rendimento devido ao uso do processo Lo-Solids[®]. A redução do consumo de madeira é da ordem de 8% (MARCOCCIA *et al.*, 1998).

Os digestores utilizados no processo de produção são classificados em: contínuos e descontínuos (“batch” ou batelada). Historicamente, os digestores descontínuos são anteriores aos digestores contínuos e apresentam como vantagem maior flexibilidade e facilidade de operacional. Sendo que, até os anos 50, praticamente, apenas esse tipo de

digestor era usado para a produção de polpa kraft; o primeiro digestor contínuo a entrar em operação, comercialmente, ocorreu em 1948 na Suécia, mas só no começo dos anos 60 o sistema de polpação contínuo começou a concorrer seriamente com o processo batch. A principal vantagem do sistema contínuo era o melhor aproveitamento de energia (UUSITALO e SVEDMAN, 1999). Inclusive, essa foi a principal razão da rápida expansão dos processos contínuos, principalmente nos anos 70, no auge da primeira crise mundial de petróleo (MACIEL, 1996), mas como a base instalada de sistemas batch era muito grande, várias empresas se propuseram a melhorá-lo.

Os digestores contínuos representam um avanço tecnológico significativo em termos de processos industriais e tem como grande vantagem uma melhor utilização de energia; no entanto tem como desvantagens uma maior complexidade operacional e sensibilidade em relação às características da madeira.

Nos cozimentos descontínuos as modificações ocorreram inicialmente visando reduzir o consumo de energia, que era muito alto em relação aos processos contínuos. Inclusive, esta foi a principal razão da rápida expansão dos processos contínuos nos anos 60.

Durante os anos 80 foram realizados uma série de estudos para o desenvolvimento de novos processos kraft descontínuos, que inicialmente tinham como foco principal, a redução da demanda de energia. Em comparação ao processo contínuo, o processo batch consumia aproximadamente o dobro de energia (HAKAMAKI e KOVASIN, 1991).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, além da redução do consumo de energia outras melhorias também foram obtidas tais como a possibilidade de deslignificação intensiva, rendimento mais alto, polpa mais uniforme, melhores resistências mecânicas da polpa, entre outras.

Esses novos sistemas batch de polpação tinham como fundamento o deslocamento de licores provenientes de cozimentos anteriores, pois previam o reuso do licor negro ao fim do cozimento para reaproveitar o calor existente nos mesmos em cozimentos subsequentes (UUSITALO e SVEDMAN, 1999).

Ao mesmo tempo, a química do cozimento era estudada com o objetivo de se descobrir formas para reduzir o número kappa, de uma maneira que tanto o rendimento como a qualidade da polpa não fosse prejudicada (WECKROTH e HILJANEN, 1996).

Também no início dos anos 80, novas tecnologias para os sistemas batch surgiram e tinham como fundamento o deslocamento de licores provenientes de cozimentos anteriores (UUSITALO e SVEDMAN, 1999). Essa técnica propicia não só uma economia de energia no processo, mas também maior eficiência na deslignificação (MERA & CHAMBERLIN, 1988).

O processo de polpação descontínuo ou batch tradicionalmente representa uma técnica de polpação que utiliza digestores estacionários com aquecimento direto ou indireto. Os digestores são alimentados pelo topo e descarregados por “blowing” pelo fundo. Este método é atualmente denominado de cozimento ou processo convencional (TIKKA e al., 1990).

Os processos de cozimento SuperBatch™ e RDH (Rapid Displacement Heating) incorporam modificações de processos iniciais devido ao uso de dois estágio de impregnação com licor negro (SEN *et al.*, 2000). Estes dois estágios de impregnação com licor negro resultam em uma elevada concentração de íons hidrossulfeto (VARMA & KRISNAGOPALAN, 1997).

Daxkobler & Strobl, citados por FANTUZZI NETO (1997), comentam que o objetivo do desenvolvimento dos processos descontínuos modificados foi reduzir o consumo de energia, mas além de se ter alcançado esse objetivo, as seguintes melhorias básicas foram introduzidas aos processos: aquecimento rápido, possibilidade de deslignificação intensiva, rendimento mais alto, polpa mais uniforme, com melhores resistências à tração, ao rasgo e ao estouro, utilização de descarga a frio, concentração mais alto do licor negro para a evaporação, reduzindo o consumo de vapor e menor teor de rejeitos.

De acordo com os resultados obtidos por LINDSTRÖM (1997), a taxa de deslignificação na fase residual praticamente não é afetada pela concentração de íons hidrossulfeto. Ainda segundo este mesmo autor, o efeito da concentração de íons hidrossulfeto no teor de lignina da fase residual é muito menor em birch (*Betula pubescens*) do que em spruce (*Picea abies*).

Os princípios, ou a sequência de atividades nos processos batch por deslocamento podem ser resumidos da seguinte maneira, de uma forma geral (WECKROTH e HILJANEN, 1996; UUSITALO e SVEDMAN, 1999; OLM *et al.*, 2000; METSOPAPER, 2004):

- carregamento dos cavacos: o método de carregamento pode influenciar na uniformidade da coluna de cavacos dentro do digestor resultando em dificuldades na circulação do licor e não uniformidade da carga alcalina e transferência de calor dentro do digestor. O sistema de carregamento normalmente utilizado (“steam packer”) usa baixa pressão, favorecendo a boa acomodação dos cavacos e forçando a compactação dos mesmos, permitindo, com isso, uma maior carga de madeira por batelada, que varia de 10 a 25%. Simultaneamente, o ar é extraído através das peneiras de circulação do licor; sem a evacuação do ar, a entrada do digestor pode ficar obstruída.
- injeção do licor negro morno (impregnação): a impregnação dos cavacos é feita com o licor negro de cozimentos anteriores. A temperatura nessa fase é de 80 à 90°C e as reações de cozimento ainda não se iniciaram. Eventualmente, pode ser utilizado licor branco, com a função de ajustar a carga alcalina aplicada e, conseqüentemente, o pH do licor de impregnação.
- injeção do licor negro quente: nesse estágio, licor negro quente é injetado no digestor, com o propósito de aumentar a temperatura dos cavacos, para 150 a 160°C e fazer com que ocorram reações entre a madeira e os compostos de enxofre antes que licor branco seja inserido no sistema. As reações químicas entre madeira e licor negro, provavelmente não se iniciam antes do estágio de deslocamento com licor negro quente. A temperatura do digestor está agora cerca de 10-15°C abaixo da temperatura de cozimento.
- injeção do licor branco quente: o licor branco é submetido a um pré-aquecimento, antes de ser injetado.

- aquecimento e cozimento: nessa etapa o sistema é elevado até a temperatura máxima de cozimento e mantido nessa temperatura, até que a deslignificação desejada seja atingida. Visto que a temperatura da etapa anterior está próxima da temperatura de cozimento, o tempo de aquecimento é curto, por volta de 20 minutos. Devido à alta relação licor-madeira e a uniformidade de aplicação da carga alcalina dentro de todo o digestor, se tem um cozimento uniforme durante toda essa fase. Em algumas linhas de polpação mais novas, é possível se aplicar álcali durante a polpação.
- deslocamento final (lavagem): quando se alcança o fator H estabelecido, o cozimento é finalizado e o conteúdo do digestor é resfriado, para que as reações de cozimento sejam interrompidas. Isto é feito através do bombeamento de filtrado da lavagem para o fundo do digestor, enquanto que o licor de cozimento é retirado pelo topo do digestor, seguindo para acumuladores para ser utilizado em cozimentos posteriores.
- descarga do digestor: o conteúdo do digestor, agora abaixo de 100°C, é descarregado através da diluição e bombeamento do seu conteúdo, com uma consistência de 5-6%.

Em cozimentos kraft com deslocamento, o primeiro estágio, deslocamento com licor negro morno, é geralmente conduzido à baixas temperaturas (entre 90 e 120°C) e deve ser considerado como um estágio de impregnação, o qual apresenta um efeito benéfico na uniformidade do cozimento. No segundo estágio, deslocamento com licor negro quente, os cavacos são tratados com licor negro à altas temperaturas, 150 a 160°C. As reações químicas entre a madeira e o licor negro provavelmente não se iniciam antes do estágio de deslocamento com licor negro quente (OLM *et al.*, 2000).

Em cozimentos batch modificados (RDH ou SuperBatch™), a etapa com licor branco é precedida de uma ou mais fases com licor negro. Durante a polpação kraft, os carboidratos já são atacados mesmo nas fases com baixa temperatura. Como resultado da degradação de carboidratos, são formados ácidos orgânicos. Pela introdução de álcali

através da injeção de licor negro à baixa temperatura, boa parte dos ácidos são neutralizados. Desta forma, a carga alcalina aplicada após as etapas com licor negro não é utilizada para neutralização em tão elevada extensão quanto em cozimentos convencionais (LINDSTRÖM, 1997).

A utilização do licor negro na etapa de impregnação dos cozimentos modificados permite o aproveitamento da alcalinidade residual deste para a neutralização dos ácidos da madeira e a introdução de um elevado teor de sulfeto nos cavacos com claros benefícios para a velocidade de deslignificação – alguns autores sugerem também a adição de polissulfetos nesta etapa. Simultaneamente, o aproveitamento da entalpia desta corrente contribui para uma maior economia de energia (Lonnberg & Qing e Jiang *et al.*, citados por CARVALHO, 1999).

A carga alcalina em cozimentos com deslocamento de licor é redistribuída de tal forma que a maior parte do álcali efetivo é aplicada no estágio de cozimento. O consumo de álcali é menor devido a neutralização e remoção de produtos oriundos das reações de degradação da lignina e dos carboidratos nos estágios de pré-tratamento, isto é, antes do estágio de cozimento (OLM *et al.*, 2000).

Quando os cavacos são tratados com licor contendo sulfeto, este é adsorvido pelos cavacos. Foi demonstrado também que a seletividade do processo de polpação, viscosidade à um determinado nível de número kappa, após o cozimento aumenta com o aumento da adsorção de sulfeto no estágio de pré-tratamento. Os maiores níveis de seletividade são obtidos quando a relação $[HS^-]/[OH^-]$ é maior do que 6 e quando o pré-tratamento é conduzido a 130°C por 30 minutos. Os resultados sugerem que uma das possíveis explicações para o aumento da seletividade nos processos de polpação com deslocamento de licor pode ser a melhoria da deslignificação devido a elevada absorção dos íons sulfeto pelos cavacos devido a alta relação $[HS^-]/[OH^-]$ nos licores do pré-tratamento.

As modificações aplicadas no processo SuperBatch™ melhoram a remoção de lignina e economia de energia devido a redução das necessidades de aquecimento (VARMA & KRISHNAGOPALAN, 1997).

Lönnberg *et al.* (1993) citado por OLM *et al.* (2000) observaram que as modificações iniciais nos cozimento kraft com deslocamento de licor aceleram a deslignificação durante o estágio de cozimento e dissolvem seletivamente uma grande

quantidade de lignina da matriz dos cavacos. Pu *et al.* (1991) também citados por OLM *et al.* (2000) observaram que a capacidade do processo de polpação RDH em obter baixos números kappa é resultado do fato da fase de deslignificação residual ser postergada e não devido à aceleração da deslignificação durante as fases de deslignificação.

De acordo com Pu *et al.* (1991), citados por Lindström (1997), o processo RDH de polpação reduz o ponto de transição entre deslignificação principal e deslignificação residual de um valor equivalente a número kappa 50 (cozimento convencional) para número kappa 20.

SJÖBLOM *et al.* (1988) observaram que o uso de licor negro junto com licor branco em cozimentos batch apresentam um efeito negativo sobre a seletividade e este efeito torna-se mais pronunciado quando os cozimentos são conduzidos para obtenção polpas com baixos números kappa.

A sulfidez (na forma de íons hidrossulfeto) em cozimentos kraft apresenta como efeito positivo a quebra das ligações β -aril éter das unidades fenólicas com a conseqüente fragmentação da lignina. Em princípio, quanto maior a sulfidez no licor branco melhor a seletividade obtida. No entanto, considerando-se aspectos relacionados à etapa de recuperação de reagentes e aspectos ambientais, elevados níveis de sulfidez são inaceitáveis (SJÖBLOM *et al.*, 1983).

SJÖBLOM *et al.* (1983), em experimento com cozimento com fluxo contínuo, demonstraram que em cozimento com dois estágios, a elevada sulfidez no início do cozimento é preferível à final em termos de viscosidade de polpas com número kappa próximo de 30. No entanto, em deslignificações estendidas, a concentração de sulfeto durante a fase de deslignificação principal se torna mais importante em relação às características finais da polpa. Ao mesmo tempo a concentração de sulfeto durante as fases iniciais se torna menos importante. Estes autores também observaram que a elevada concentração de sulfeto é de extrema importância durante a fase de transição entre a deslignificação inicial e principal. Esta observação está de acordo com as considerações modernas relacionadas à química de processos de polpação onde a adição de íons hidrossulfeto são de extrema importância quando temperaturas suficientemente altas são atingidas para iniciar a deslignificação principal.

SJÖBLOM *et al.* (1988) observaram que a presença de lignina dissolvida durante a deslignificação principal e durante a fase final de cozimento reduzem a seletividade sendo que este efeito aumenta com o aumento da intensidade de deslignificação. Estes autores observaram também que a degradação da celulose depende da concentração de álcali e da temperatura e não é diretamente influenciada pela taxa de deslignificação.

As modificações de processos de polpação kraft propostas foram aplicadas tanto para digestores contínuos como descontínuos.

Os processos de cozimento modificados foram alterados pela aplicação de um outro princípio para melhorar a qualidade da polpa, cozimento à baixas temperaturas. Licor branco adicional foi aplicado na circulação de fundo de digestores contínuos de forma a permitir tempos maiores de cozimento, permitindo a redução da temperatura de cozimento. Esta é a base de cozimentos estendidos modificados ou cozimento isotérmicos. Devido a maior uniformidade do cozimento, este processo resultou em um aumento de rendimento de 0,5 a 1 pontos percentuais para madeira de coníferas, tendo resultados melhores para folhosas (COURCHENE, 1998).

Mesmo com pequenos ganhos de rendimento em mesmos níveis de número kappa, a real aplicação de cozimentos modificados tem estado relacionada à deslignificação estendida. Em cozimentos visando menores números kappa, a perda de rendimento em processos modificados é significativamente menor quando comparada à dos cozimentos convencionais (COURCHENE, 1998).

O processo SuperBatch™ é um dos processos de polpação descontínuos mais difundidos no mundo, com mais de 20 plantas em diferentes países. A primeira instalação do processo SuperBatch™ ocorreu no fim de 1992 e até o início de 1996, dez plantas estavam instaladas ao redor do mundo (WECKROTH e HILJANEN, 1996), com capacidade de produção de até 3.000 ton/dia (METSOPAPER, 2004). Outras plantas vêm sendo instaladas, como ocorreu recentemente no Chile e na Alemanha que tinham previsão de entrar em operação no ano de 2004; nessas últimas instalações pode-se verificar o aumento do volume dos digestores, para até 400 m³. permitindo uma maior capacidade de produção (LARSSON, 2004).

O processo de polpação kraft SuperBatch™ é realizado em digestores descontínuos coordenados. Este processo se caracteriza pela extração e injeção simultânea de licores de cozimento com concentrações e temperaturas diferentes. Parte dos licores extraídos são armazenados em acumuladores de licor para utilização em cozimentos subseqüentes.

O processo SuperBatch™ apresenta como vantagens uma deslignificação estendida, ou seja a obtenção de polpas com baixo número kappa, o que implica em um menor consumo de reagentes químicos no processo de branqueamento. Outra vantagem citada é a obtenção de polpa com altas propriedades físico-mecânicas e ainda redução do consumo de energia.

As novas tecnologias de polpação representam um significativo avanço do processo kraft tornando-o cada vez mais competitivo e levando a produção de polpas com qualidades mais elevadas. A crescente demanda mundial por polpas de fibra curta associada a necessidade de redução de custos de produção e impactos ambientais traz como desafio às unidades de produção um aumento de eficiência, seja esta técnica, econômica ou de capacidade de atendimento às necessidades do mercado em termos de qualidade de produto. A alteração do ritmo de produção é uma ferramenta importante para fazer face aos desafios mencionados e deve ser avaliada de forma criteriosa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* fornecidos pela Votorantim Celulose e Papel – Unidade Jacaré e de *Populus tremuloides* fornecidos pela Potlach Corporation – Unidade Duluth – Minnessota - EUA.

Os cavacos de *Eucalyptus grandis* foram obtidos a partir de árvores com 7 anos de idade. Os cavacos de *Populus tremuloides* foram obtidos de árvores com 60 anos de idade.

Os cavacos foram classificados em peneira rotativa visando a classificação por espessura . Foram selecionados os cavacos com espessura entre 2 e 8 mm.

Após a classificação os cavacos foram homogeneizados e determinou-se o teor de umidade; após determinação do teor de umidade, foram preparadas amostras de cavaco com peso equivalente 1,5 kg de cavacos absolutamente secos – as amostras foram colocadas em sacos de polietileno e armazenadas em câmara fria a 4°C com objetivo de preservar as características dos cavacos.

Para os cozimentos kraft antraquinona utilizou-se antraquinona comercial em pó.

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Densidade básica

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade (FOELKEL, BRASIL & BARRICHELO, 1975), tomando-se 5 amostras de

aproximadamente 20 g de cavacos cada. Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 5 amostras.

3.1.2. Caracterização morfológica de fibras

Dos cavacos foram retirados cerca de 50 fragmentos para maceração pelo processo nítrico-acético, o qual se constitui em submeter o material a ser dissociado a um tratamento com solução de ácido acético, ácido nítrico e água (5:2:1) aquecida em banho-maria a 100°C por um período de tempo suficiente para que as fibras sejam individualizadas. Após o término do tratamento, o material foi lavado em água destilada.

Com o material dissociado foram montadas 10 lâminas. De cada lâmina foram medidos o comprimento, a largura e o diâmetro do lume e a espessura de 10 fibras. Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 100 medições efetuadas para cada dimensão medida.

3.1.3. Anatomia da madeira

Com o objetivo de caracterizar anatomicamente os materiais de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* utilizados neste trabalho, realizou-se a avaliação anatômica das madeiras. Para este objetivo selecionou-se um árvore com as dimensões médias do povoamento e retirou-se um disco com aproximadamente 2,5 cm de espessura à 50 cm da base; neste discos foram demarcadas áreas de cerne e alburno onde foram retirados corpos de prova orientados para obtenção de cortes histológicos e análise sob microscopia eletrônica de varredura.

Os corpos de prova foram submetidos à tratamento com água quente visando o amolecimento para retirada de cortes histológicos; foram retirados cortes histológicos nos planos transversal, radial e tangencial. Os cortes histológicos foram então clarificados em solução de hipoclorito de sódio, corados com safranina diluída, desidratados

em bateria alcoólica e montados em lâminas permanentes utilizando-se resina acrílica como meio de montagem.

As lâminas histológicas foram analisadas em microscópio ótico acoplado à câmara digital para obtenção de fotomicrografias.

3.1.4. Caracterização química

Amostras de cavacos foram reduzidas a serragem em moinho Wiley e classificadas em peneiras de 40-60 mesh; este material foi devidamente acondicionado para realização das seguintes análises de acordo com a metodologia descrita pela Technical Association of Pulp and Paper Industry – TAPPI:

- teor de extrativos (água, álcool e álcool/tolueno)
- teor de lignina solúvel e insolúvel

O teor de holocelulose foi obtido por diferença.

3.1.5. Teor de pentosanas na madeira

O teor de pentosanas da madeira foi determinado pela norma TAPPI T223 cm 84.

3.1.6. Dimensões dos cavacos

Para determinação das dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura) foram preparadas 3 amostras de cavacos com 250 gramas. Os cavacos foram

medidos com paquímetro e separados em classes com amplitude de 1 mm para comprimento e largura e 0,5 mm para espessura.

Os cavacos, após serem medidos e classificados, foram colocados em estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até atingirem peso constante. Com base no peso seco total e no peso seco de cada classe, foi determinada a porcentagem em peso de cada classe de cavacos nas amostras analisadas.

Os resultados destas análises são apresentados em histograma de distribuição de frequência absoluta e relativa.

3.2. Polpação

Neste trabalho foram avaliadas estratégias de polpação visando obtenção de polpa destinada ao branqueamento (número kappa 16 ± 1). Os cozimentos foram realizados em duplicata e os resultados apresentados representam a média aritmética.

3.2.1. Processo convencional de polpação

Com o objetivo de obter resultados comparativos, foram realizados cozimentos kraft e kraft-AQ convencionais. Nesta etapa foi utilizado um digestor de circulação forçada modelo M/K. As condições de cozimento estão descritas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de cozimentos convencionais.

Parâmetro	
álcali efetivo, % como Na₂O	12,25 – 14,0 – 15,75
sulfidez, %	25
antraquinona, % base madeira seca	0 - 0,10
relação licor-madeira, l/kg	4
temperatura máxima, °C	170
tempo de aquecimento, min.	60
tempo de cozimento, min.	60

3.2.2. Processos modificados

Os cozimentos Lo-Solids[®] e SuperBatch[™] foram conduzidos visando a obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 e os níveis de produção foram simulados através da alteração do tempo e temperaturas de cozimentos de forma a manter o mesmo fator H. Para se atingir o número kappa estabelecido variou-se a carga alcalina. A sulfidez total dos cozimentos foi de 25%.

Os cozimentos foram realizados no sistema de polpação disponível no IPST – Institute of Paper Science and Technology – Atlanta - EUA (figura 1) , que consiste basicamente de um conjunto de acumuladores de licores, ligados por um conjunto de válvulas e bombas dosadoras, à um digestor com circulação forçada



Figura 1. Sistema para simulação laboratorial de cozimentos modificados disponível no IPST.

3.2.3. Processo Lo-Solids®

O processo de cozimento Lo-Solids® foi desenvolvido pela Ahlstron Machinery e está baseado no conceito de controle dos perfis de álcali e sólidos dissolvidos.

As instalações industriais que utilizam o processo Lo-Solids® que estão em operação comercial são baseadas em modificações de digestores pré-existentis e em alguns digestores novos projetados de acordo com os conceitos Lo-Solids®. Neste trabalho, para simulação do processo Lo-Solids® utilizou-se dados operacionais de um digestor contínuo concebido para produção de celulose de eucalipto.

Na simulação do processo Lo-Solids® a carga alcalina foi assim dividida:

50% - impregnação

35% - cozimento

15% - lavagem

As condições utilizadas para simulação do processo Lo-Solids® encontram-se apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Condições de cozimento Lo-Solids®.

Ritmo de Produção	Estágios									
	Pre-Vap		Impreg		1ª Subst		Cozimento		Lavagem	
	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C
abaixo	10	100	26	120	61	162,5	46	162,5	134	162,5
projeto	15	100	40	120	90	157,6	70	157,6	200	157,6
acima	30	100	79	120	182	149,6	138	149,6	401	149,6

3.2.4. Processo SuperBatch™

Para a simulação do processo SuperBatch™ utilizou-se dados de uma instalação industrial desenvolvida para produção de polpa de folhosas. As condições de cozimento utilizadas em escala laboratorial encontram-se apresentadas a seguir.

Tabela 3. Condições de cozimento SuperBatch™.

Ritmo De Produção	Estágios							
	LNM		LNQ		Cozimento		Lavagem	
	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C	tempo min	temp °C
Abaixo	30	90	15	155,3	47	166,9	30	90
Projeto	30	90	30	150,0	82	160,2	30	90
Acima	30	90	52	145,2	173	154,3	30	90

LMN – impregnação com licor negro morno

LQN – impregnação com licor negro quente

3.2.5. Lavagem e Depuração

Ao final de cada cozimento, os cavacos obtidos foram lavados exaustivamente com água corrente à temperatura ambiente em caixa com fundo de tela em aço inox de 150 mesh. Após a lavagem, as fibras foram individualizadas em desintegrador laboratorial.

Visando a remoção e quantificação de rejeitos as polpas obtidas em cada cozimento foram depuradas em depurador laboratorial com tela com fendas de 0,2 mm. Os rejeitos foram coletados e secos em estufa a 105 ± 3 °C até peso constante.

Após lavagem, desfibramento e depuração as polpas foram centrifugadas e armazenadas em sacos de polietileno para análises posteriores; estas análises encontram-se descritas na tabela 4.

3.2.5. Análise de licor negro

Ao final de cada cozimento foi coletada amostra de licor negro para análises posteriores. Estas análises encontram-se descritas na tabela 4.

Tabela 4. Análises e metodologias para polpa e licor negro.

Parâmetro		Norma
Polpa	Rendimento bruto	relação entre peso a.s. de celulose e peso a.s. de madeira
	Rendimento depurado	relação entre peso a. s. de celulose depurada e peso a.s. de madeira
	Teor de rejeitos	relação entre peso a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,2mm de depurador laboratorial) e peso a.s. de madeira
	Número kappa	Tappi Methods – T236cm-85
	Viscosidade	Tappi Methods – T230 om-94
	Alvura	Tappi Methods – T217 wd-77
	Seletividade	relação entre viscosidade e número kappa
Licor	álcali efetivo residual no licor negro	Tappi Methods – T625 cm-85
	Teor de sólidos	Tappi Methods – T650 om-89

3.2.6. Branqueamento

As polpas obtidas foram branqueadas pela sequência O-D-Eop-D, a média consistência (12%), com o objetivo de se verificar o efeito dos processos modificados de polpação sobre a branqueabilidade das polpas. Na tabela 5 estão apresentadas as condições de branqueamento.

Tabela 5. Condições de branqueamento.

Estágio	tempo min.	temperatura °C	carga %
O	60	90	6
D₀	60	50	fator kappa 0,2
Eop	60	85	1,5
D₁	180	70	0,2

3.2.6.1. Pré-deslignificação com oxigênio - O

A pré-deslignificação com oxigênio foi realizada em reator Quantum modelo MARK V. No preparo das amostras (200 g a.s.) adicionou-se às polpas NaOH em quantidades previamente calculadas e água destilada aquecida para atingir as consistências e temperaturas desejadas. As misturas foram massageadas vigorosamente por 2 minutos e medido o pH inicial. Após esta etapa as polpas foram transferidas para o reator Quantum Mark V, o qual foi purgado e mantido sob pressão de 1 kgf/cm² até a temperatura atingir o patamar desejado para o estágio (100°C). Após a liberação da pressão de N₂, foi injetada a carga desejada de O₂. Ao final da reação retirou amostras de filtrado para determinação de pH final; as polpas foram lavadas exaustivamente em água destilada, desaguadas em centrífuga e armazenadas em sacos de polietileno para análises posteriores.

3.2.6.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio – Eop

O estágio de extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio foi realizado com amostras de 200 g a.s. de polpa, em reator de branqueamento Quantum, modelo Mark V.

No preparo das amostras adicionou-se às polpas NaOH e peróxido de hidrogênio em quantidades determinadas bem como água destilada previamente aquecida para atingir a consistência e temperaturas desejadas. As misturas foram massageadas vigorosamente por 2 minutos e medido o pH inicial. Após esta etapa as polpas foram transferidas para o reator de branqueamento previamente aquecido, purgadas com N_2 e mantidas sob pressão de 1 kg N_2/cm^2 até a temperatura atingir o patamar do estágio. Após a liberação da pressão de N_2 , foi injetada a pressão necessária de O_2 e essa pressão foi mantida por 15 minutos. Após esse período a pressão de O_2 foi liberada e a reação mantida até completar o tempo estabelecido para o estágio Eop. Ao final de cada estágio foi medido o pH e retirada amostra de polpa e filtrado para análises posteriores.

3.2.6.3. Estágio com Dióxido de Cloro - D

Este estágio foi realizado com amostras de 200 g a.s. de polpa, em sacos de polietileno. Foram adicionadas as polpas água destilada aquecida em quantidade previamente determinada para atingir a consistência e temperaturas desejadas; em seguida adicionou-se carga de dióxido de cloro em quantidade previamente determinada. Os sacos plásticos foram lacrados e as misturas vigorosamente agitadas por 2 minutos, sendo os sacos plásticos colocados em banho-maria previamente aquecido e ajustado para a temperatura do estágio. Ao final do estágio foram retiradas amostras de polpa e filtrados para análises posteriores.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características básicas da madeira

A madeira de *Eucalyptus grandis* é uma das principais fontes de matéria-prima para produção de celulose de fibra curta no Brasil; o mesmo pode ser observado para madeira de *Populus tremuloides* na América do Norte. O *P. tremuloides* é uma espécie florestal bastante comum no norte dos Estados Unidos e no Canadá, sendo também chamada vulgarmente de aspen ou poplar. MacLEOD (1987) afirma que a utilização da madeira de *P. tremuloides* para produção de polpa celulósica está relacionada a sua composição química não usual quando comparada com as principais espécies de madeiras canadenses. Estas duas espécies são utilizadas para produção de polpas celulósicas classificadas como polpas de fibra curta.

A conversão de madeira em polpa está intimamente relacionada com a escolha da matéria-prima, visando uniformidade e qualidade da polpa, baseando-se principalmente, no fato de que algumas características anatômicas, físicas e químicas da madeira exercem efeito sobre as propriedades da celulose e do papel (SILVA, D. J. 1996).

Nos processos de polpação tanto as características da matéria-prima como as características do processo vão exercer influência sobre as propriedades do produto final. No que diz respeito à qualidade do material utilizado, este pode ser dividido quanto as suas propriedades intrínsecas e as suas características adquiridas devido ao processo.

As características intrínsecas são aquelas relacionadas à qualidade da madeira tais como densidade básica, composição química (teor de extrativos, lignina e holocelulose) e dimensões dos traqueídes (comprimento e largura dos traqueídes, espessura da parede celular e diâmetro do lume).

Já em relação às características do material devido ao processo, estas dizem respeito à preparação da madeira para o processo de polpação e dependem, além das

características intrínsecas do material, da tecnologia e das condições operacionais empregadas. Entre as características do material relacionadas ao processo, merecem destaque as dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura), pois estes influenciam de forma determinante o desempenho da madeira frente ao processo de polpação kraft.

O conhecimento das características básicas de matérias-primas destinadas à produção de polpa celulósica é uma ferramenta fundamental para a compreensão dos processos de polpação. Na tabela 6 são apresentadas as características básicas da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* utilizadas neste trabalho.

Tabela 6. Características básicas das madeiras.

Parâmetro	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Populus tremuloides</i>
Densidade básica, g/cm³	0,483	0,377
Teor de extrativos totais, %	4,42	5,78
Teor de lignina, %	23,51	19,92
Teor de holocelulose, %	72,07	74,30
Teor de pentosanas, %	14,67	18,97

A densidade básica é uma propriedade física da madeira e é definida como a relação entre o peso absolutamente seco de madeira e o volume verde de madeira, sendo a mesma de fundamental importância para o processo de polpação, tendo em vista o aspecto econômico relacionado ao consumo específico de madeira, influência sobre variáveis do processo de polpação e características da polpa celulósica.

A densidade básica é indicada como um dos mais importantes parâmetros para a determinação da qualidade da madeira visando a produção de celulose, por ser de fácil determinação e por estar diretamente relacionada às características do produto final (FOELKEL, MORA & MENOCELLI, 1992). Com isso, este parâmetro tem se constituído em um índice universal para avaliar a qualidade da madeira, que, no entanto, deve ser analisado com critério para não se cometer erros e exageros (FOELKEL, 1990 citado por SILVA JÚNIOR, 1997).

Os resultados apresentados na tabela 6, quando comparados com valores disponíveis na literatura, permitem concluir que os valores de densidade básica e composição químicas das madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides* utilizados neste trabalho podem ser considerados típicos para as respectivas espécies utilizados para produção de polpa celulósica no Brasil e nos Estados Unidos. Os resultados obtidos na análise de composição química podem ser considerados consoantes com resultados apresentados por BARRICHELO & FOELKEL (1975 a, 1975 b) e BARRICHELO & BRITO (1977) para madeiras de *Eucalyptus spp.*

A comparação entre os valores de densidade básica para os materiais estudados neste trabalho (*E. grandis* e *P. tremuloides*) mostram que os mesmos são bastante distintos com relação a este parâmetro. A madeira de *P. tremuloides* apresenta densidade básica relativamente baixa, comparável à madeira de coníferas, como o *P. taeda* utilizado para produção de polpa celulósica de fibra longa. Considerando-se isoladamente a densidade básica e considerando-se seu impacto sobre o processo de produção de polpa celulósica, valores baixos para este parâmetro implicam em menor produtividade industrial, uma vez que os digestores apresentam um volume útil determinado e madeiras com menor densidade representam menor massa de madeira por unidade de volume de digestor. Considerando-se unicamente a densidade básica, a madeira de *Populus tremuloides*, quando utilizada para produção de celulose pode resultar em um maior consumo volumétrico de madeira quando comparada com a madeira de *E. grandis*. Por outro lado, uma menor densidade pode implicar em um maior rendimento gravimétrico, sendo que este fator, por sua vez, é dependente não só da densidade básica da madeira, mas também da composição química da mesma.

A diferença na densidade básica observada entre os materiais considerados neste trabalho, *E. grandis* e *P. tremuloides* pode ter impacto frente ao desempenho do processo de polpação tanto em termos de produção como de qualidade da polpa obtida.

Segundo FOELKEL (1974), a dependência entre a densidade básica da madeira e o rendimento em cozimento kraft deve ser considerado com cautela. Embora sejam apresentadas relações bem definidas em alguns trabalhos, estas relações não deveriam ser generalizadas, quando se considera o rendimento baseado no peso da madeira. Já quando se considera como base o volume de madeira, pode-se afirmar que densidades

básicas mais elevadas conduzem a maiores rendimentos em celulose. FOELKEL (1978) comenta que madeiras muito leves levam à redução do rendimento volumétrico em celulose, enquanto madeiras pesadas apresentam dificuldades na picagem e impregnação, consomem quantidades elevadas de reagentes, levam a baixos rendimentos gravimétricos e elevados teores de rejeitos. Neste contexto infere-se que a madeira de *E. grandis* apresenta um desempenho melhor para o consumo específico base peso, devido ao maior rendimento gravimétrico.

A análise isolada de apenas um parâmetro relacionado a características de madeiras destinadas a produção de polpa celulósica é de pouco significado. Além da densidade básica, as características químicas e anatômicas da madeira devem ser consideradas.

O processo de polpação é fortemente influenciado pela composição química da madeira, a qual é de grande importância para os resultados de polpação, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento em celulose e na quantidade de sólidos gerados. Os extrativos e a lignina são constituintes considerados como indesejáveis no processo de produção de polpas celulósicas químicas, sendo suas corretas determinações indicativos que podem propiciar, indiretamente, estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação

SILVA JÚNIOR *et al.* (1995) em trabalho realizado com diferentes materiais de *Eucalyptus* spp demonstram a inter-relação entre densidade básica e teor de lignina da madeira sobre a eficiência de deslignificação do processo kraft de polpação expressado pelo número kappa. Na tabela 6 encontram-se também os resultados de composição química das madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides*.

Considerando-se as características químicas avaliadas para as madeiras em questão, observa-se que a madeira de *P. tremuloides* apresenta um teor de lignina consideravelmente mais baixo que a madeira de *E. grandis*. O teor de lignina é um parâmetro importante para avaliação de madeiras destinadas à produção de celulose por processos químicos. Como consequência do menor teor de lignina apresentado pela madeira de *P. tremuloides* em comparação com a madeira de *E. grandis*, observa-se um maior teor de holocelulose.

Segundo CARVALHO *et al* (1998), em geral maiores teores de lignina presentes na madeira podem exigir maiores cargas de reagentes químicos durante o processo de cozimento, assim como maiores teores de extrativos, que também colaboram para tal, além de possuírem maior potencial para formação de depósitos de “pitch” em equipamentos, principalmente, telas e feltros, e, ainda, afetarem o potencial de absorção de líquidos no papel.

ALENCAR (2002) comenta que a madeira com maior teor de lignina pode exigir uma maior quantidade de álcali para que se possa manter o nível de deslignificação da polpa, o que implica numa maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento, queda de viscosidade da polpa e resistência física, além de gerar também maior quantidade de sólidos para queima na caldeira.

SANTOS (2000) descreve que a composição química da madeira desempenha um papel econômico no processo de produção da polpa celulósica. Uma madeira com maior teor de lignina pode exigir um maior consumo de álcali durante a polpação, gerando, conseqüentemente, um maior teor de sólidos para queima na caldeira.

ALMEIDA *et al.* (2000) menciona que o teor de extrativos e de lignina presente na madeira influencia diretamente o consumo de álcali, o rendimento e a taxa de deslignificação, podendo os mesmos definir o potencial de uma matéria-prima para produção de polpa celulósica. CARNEIRO *et al* (1997), estudando madeira de *Eucalyptus grandis* comenta que o consumo de reagentes (carga alcalina) para produzir celulose não branqueada com o mesmo número kappa, variou ao longo do tronco de forma similar à composição química das madeiras, sendo maior nas regiões com maiores teores de lignina e de extrativos, confirmando o efeito significativo desses constituintes da madeira na demanda de reagentes.

Com relação ao teor de holocelulose ALMEIDA *et al.* (2000) descreve que o mesmo está relacionado com o rendimento do processo de polpação. Neste aspecto, a madeira de *P. tremuloides* apresenta um teor de holocelulose aproximadamente 3% maior que da madeira de *E. grandis* o que pode implicar em um maior rendimento. MACLEOD (1987) afirma que a madeira de *P. tremuloides* apresenta composição química não usual quando comparada às demais espécies de madeiras canadenses; ainda segundo estes autores, a

madeira de *P. tremuloides* se caracteriza por um baixo teor de lignina o que significa que a madeira pode ser deslignificada mais facilmente que outras espécies implicando em processos de polpação química mais rápidos e eficientes; ainda segundo o autor mencionado, o elevado teor de polissacarídeos pode proporcionar elevados rendimentos nos processos químicos de polpação.

A dissolução da lignina presente na lamela média é o foco principal dos processos químicos de produção de celulose e o seu teor nas matérias-primas destinadas à produção de polpa celulósica é fator que influencia significativamente a eficiência quantitativa e qualitativa dos processos químicos de polpação conforme mencionado anteriormente. Adicionalmente, os extrativos presentes na madeira são componentes indesejáveis nos processos alcalinos de polpação.

SMOOK (1997) descreve que os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e suas proporções na madeira também variam amplamente, podendo ser encontrados, principalmente, em regiões como a casca, folhas, frutos, sementes, acículas, exudações. Segundo o autor os extrativos são representados, principalmente, por ácidos graxos e ácidos resinosos, sendo que diferentes solventes podem ser utilizados na quantificação dos mesmos, porém o mais comum na indústria de celulose são o tolueno e o diclorometano. O autor menciona que os extrativos são compostos indesejáveis no processo de polpação, uma vez que os mesmos podem consumir reagentes químicos e provocar incrustações (pitch) em tubulações e também causar problemas de absorção de cargas durante o processo de fabricação do papel.

Segundo JORDÃO & MANGOLINI (1988), os extrativos exercem efeito marcante sobre as propriedades de absorção da polpa celulósica, pois esses compostos formam rearranjo estrutural na superfície da fibra à medida que o tempo de estocagem aumenta, podendo dessa forma influenciar a taxa de absorção de água dos papéis para fins sanitários.

A madeira de *P. tremuloides* apresenta teor de extrativos que varia entre 2 e 4%; no entanto o teor de extrativos na casca de *P. tremuloides* é 4 a 5 vezes maior que o teor de extrativos na madeira; a madeira de *P. tremuloides* é considerada como de difícil descascamento; a somatória destes fatos deve ser considerada em processos industriais de polpação pois pode proporcionar problemas de formação de pitch (MACLEOD, 1987); o

mencionado autor afirma ainda, que para minimizar este problema, as empresas que utilizam *P. tremuloides* como matéria-prima para produção de polpa celulósica fazem a exploração florestal e deixam as toras estocadas por aproximadamente 1 ano antes de processá-las.

Ainda com relação à composição química das madeiras consideradas neste trabalho, e tendo como base o teor de lignina da madeiras de *P. tremuloides*, tem-se que este é cerca de 18% menor que o da madeira de *E. grandis*. Além dos aspectos relacionados a cinética de polpação, que podem ser beneficiados por um menor teor de lignina, deve-se considerar também que a lignina removida durante o processo de polpação é um importante fonte de energia para o processo; desta forma, para um mesmo nível de deslignificação (número kappa) a quantidade de lignina removida para madeira de *P. tremuloides* é menor que para madeira de *E. grandis* o que pode impactar negativamente o balanço energético de uma unidade industrial podendo levar a necessidade de utilização de outras fontes de energia.

Além da densidade básica e da composição química, na avaliação de matérias-primas destinadas à produção de polpa celulósica é importante avaliar as dimensões das fibras, uma vez que estas são fundamentalmente, os elementos constitutivos da polpa celulósica e suas dimensões estão relacionadas com as características do papéis que poderão ser obtidos.

O comprimento de fibras é um importante parâmetro das polpas celulósicas fundamentalmente quando se comparam polpas de fibra longa (produzidas a partir de coníferas) e polpas de fibra curta (produzidas a partir de folhosas). As polpas de fibra longa são principalmente utilizadas para produção de papéis com elevadas resistências mecânicas como por exemplo, papéis de embalagem. Para as polpas de fibra curta, o comprimento apresenta caráter secundários, sendo as dimensões transversais mais importantes.

Na tabela 7 são apresentados as dimensões de fibras e relação para as madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides*.

Tabela 7. Dimensões de fibras e fração parede.

Parâmetro	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Populus tremuloides</i>
Comprimento de fibra, mm	1,09	1,34
Largura da fibra, μm	18,60	31,75
Diâmetro do lume, μm	9,80	20,90
Espessura da parede da fibra, μm	4,40	5,43
Fração parede, %	47	34

Os resultados apresentados na tabela 7 mostram que as fibras de *P. tremuloides* apresentam comprimento superior ao da madeira de *E. grandis*. A diferença observada para o comprimento é anatomicamente significativa, porém em termos de características de polpa, o impacto sobre as propriedades físico-mecânicas não é proporcional. O maior comprimento das fibras de *P. tremuloides* ainda faz que estas polpas sejam classificadas como polpa de fibra curta.

WATSOM *et al.* (1961), SMOOK (1997) descrevem que fibras de maior comprimento exercem influência significativa e positiva sobre a resistência ao rasgo da folha de papel. Segundo os autores, fibras com maior espessura de parede também contribuem para o incremento da resistência ao rasgo e se correlacionam de forma negativa com o número de fibras por grama de polpa e de forma positiva com o coarseness de fibras e volume específico do papel.

Os resultados apresentados na tabela 7 mostram que as fibras de *E. grandis* apresentam paredes mais espessas e conseqüentemente maior fração parede quando comparadas às fibras de *P. tremuloides*. Polpas com fibras com fração parede alta tendem a apresentar maior volume específico (bulk), maior resistência ao rasgo e menor resistência à passagem de ar; já fibras com fração parede baixa tendem a apresentar elevada resistência à tração. Estas características estão diretamente relacionadas à capacidade de colapso das fibras e sua capacidade de formação de ligação inter-fibras que por suas vezes estão relacionadas à fração parede.

Segundo CARPIM *et al.* (1987), fibras com maior espessura de parede proporcionam maior volume específico e maior resistência à passagem de luz através da

folha de papel (opacidade). Os autores descrevem também que a densidade básica da madeira exerce pouca influência sobre o comprimento

De acordo com DEMUNER *et al.* (1991) existem evidências de que madeiras com maior densidade básica têm fibras menos flexíveis, devido aos elevados valores de momento de inércia da secção transversal das fibras, em consequência da maior espessura de parede. A um mesmo nível de refino, fibras com tais características são mais resistentes à ação de forças de consolidação durante a formação da folha de papel, resultado em papel menos resistente, com estrutura mais aberta, com maior volume específico, porosidade, opacidade e aspereza da superfície.

A comparação entre as características da madeira não tem por objetivo estabelecer classificação, pois os aspectos silviculturais e edafo-climáticos ligados às espécies em questão são completamente distintos. O principal objetivo das análises das características da madeira está em compreender seus impactos sobre os processos de polpação considerados neste trabalho.

BARRICHELO & BRITO (1976) comentam que as dimensões de fibras isoladamente podem não mostrar correlações significativas com propriedades da madeira e da polpa, sendo comum agrupá-las na forma de índices e coeficientes, os quais combinam as propriedades morfológicas. Porém, os autores ressaltam que esses índices e outros coeficientes relacionados às dimensões das fibras não devem ser utilizados de forma isolada para indicação de uma determinada propriedade do papel.

4.1.1. Estrutura anatômica

A madeira é uma matéria-prima complexa em termos de características físicas, químicas e anatômicas. O conhecimento do arranjo estrutural dos elementos anatômicos que compõe a madeira é de fundamental importância para a compreensão e desenvolvimento de processos de transformação da madeira. Neste sentido, neste trabalho avaliou-se a estrutura anatômica das madeiras em questão, *E. grandis* e *P. tremuloides*.

Nas figura 2 a 5 são apresentadas fotomicrografias dos planos transversal, longitudinal e radial obtidas em microscópio ótico para madeira de *E. grandis*.

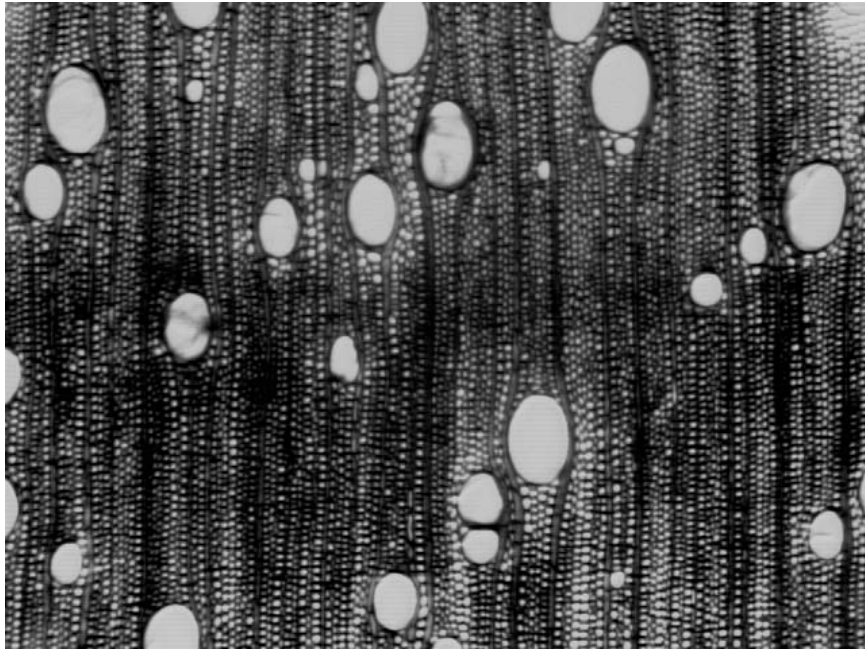


Figura 2. *E. grandis* – Corte transversal – (aumento 40x)

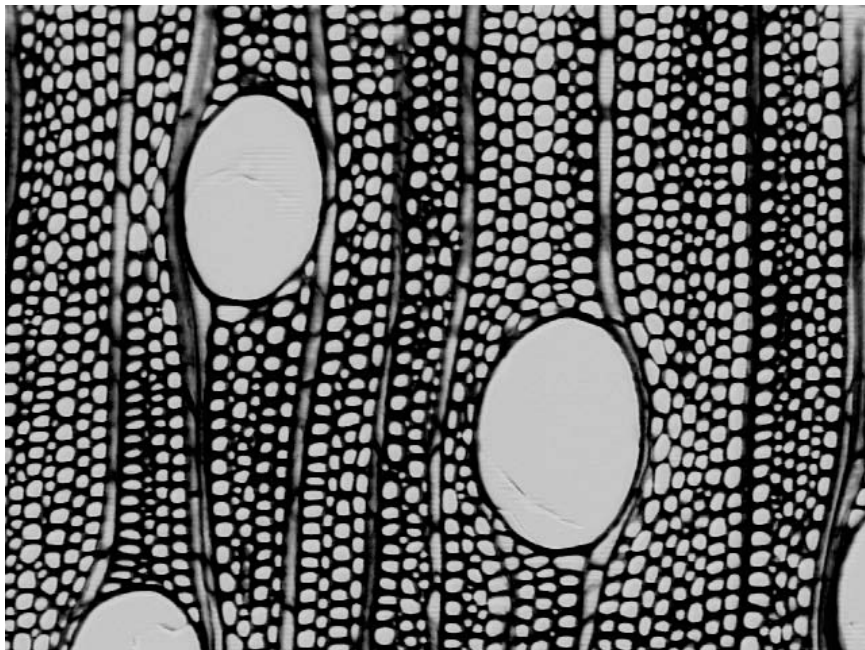


Figura 3. *E. grandis* – Corte transversal – (aumento 100x).

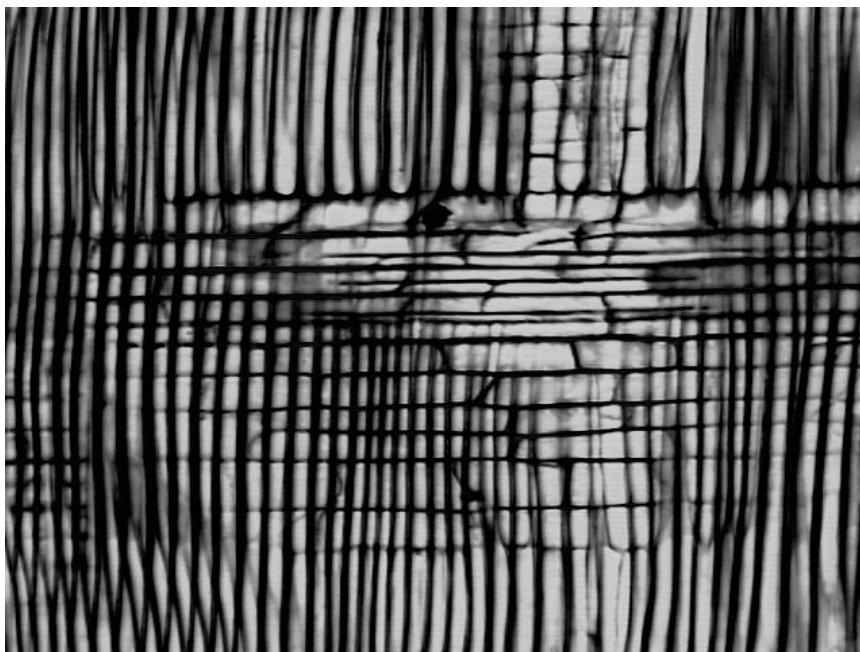


Figura 4. *E. grandis* – Corte radial – (aumento 100x).

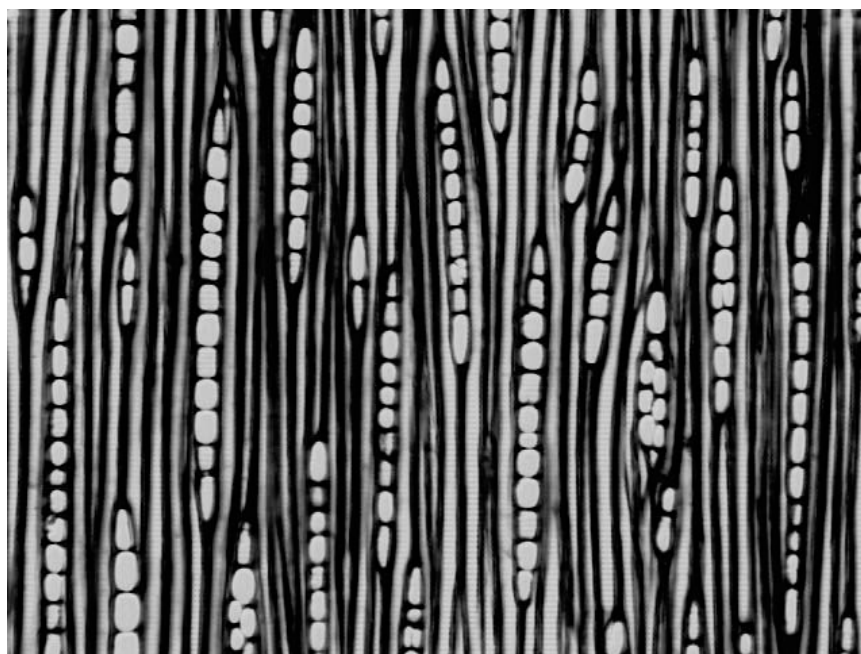


Figura 5 . *E. grandis* – Corte tangencial – (aumento 100x).

Anatomicamente a madeira de *E. grandis* pode ser descrita como se segue.

Eucalyptus grandis – **vasos** distribuição difusa, às vezes diagonal; solitários são os predominantes, ocorrendo também múltiplos radiais de 3 a 4 elementos. seção oval, circular e subcircular; tilos celulósicos em muitos vasos. **Parênquima axial**: praticamente ausente, quando presente é paratraqueal, apenas representado por algumas células contíguas a alguns vasos. **Raios**, predominantemente 1-seriados, raramente 2-seriados, com as extremidades homogêneas, constituídas de células procumbentes. **Pontuações** intervasculares areoladas alternas, com abertura inclusa circular. **Fibras libriformes**, abundantes em faixas ordenadas entre os raios, de parede moderadamente fina.

Nas figura 6 a 9 são apresentadas fotomicrografias dos planos transversal, longitudinal e radial obtidas em microscópio ótico para madeira de *P. tremuloides*.

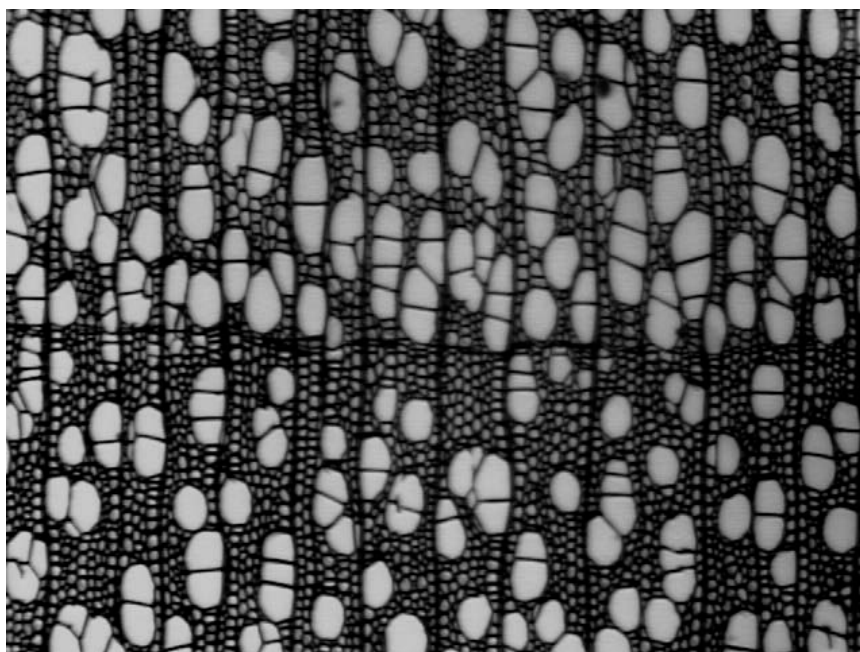


Figura 6. *P. tremuloides* – Corte transversal – (aumento 40x).

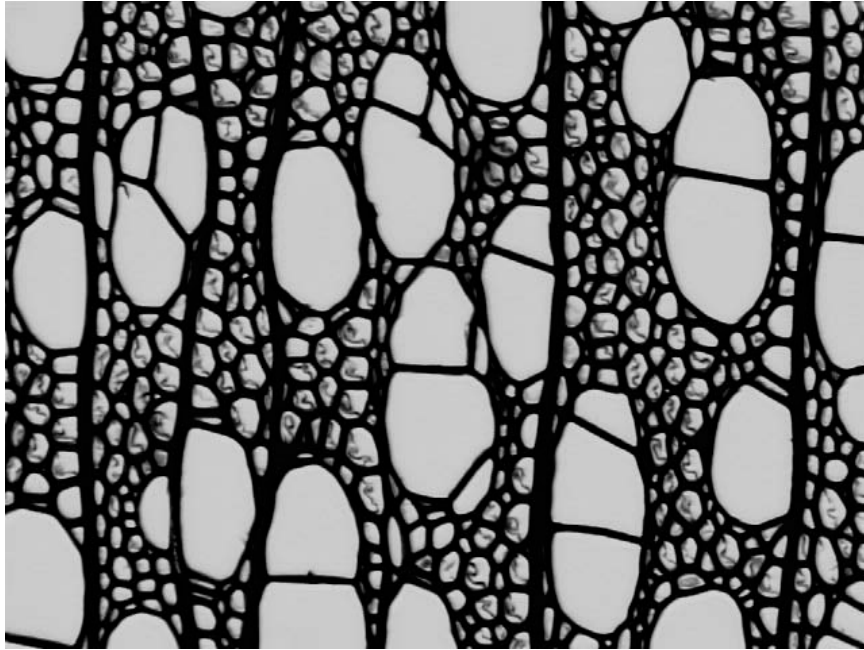


Figura 7. *P. tremuloides* – Corte transversal – (aumento 100x).



Figura 8. *P. tremuloides* – Corte tangencial – (aumento 100x).

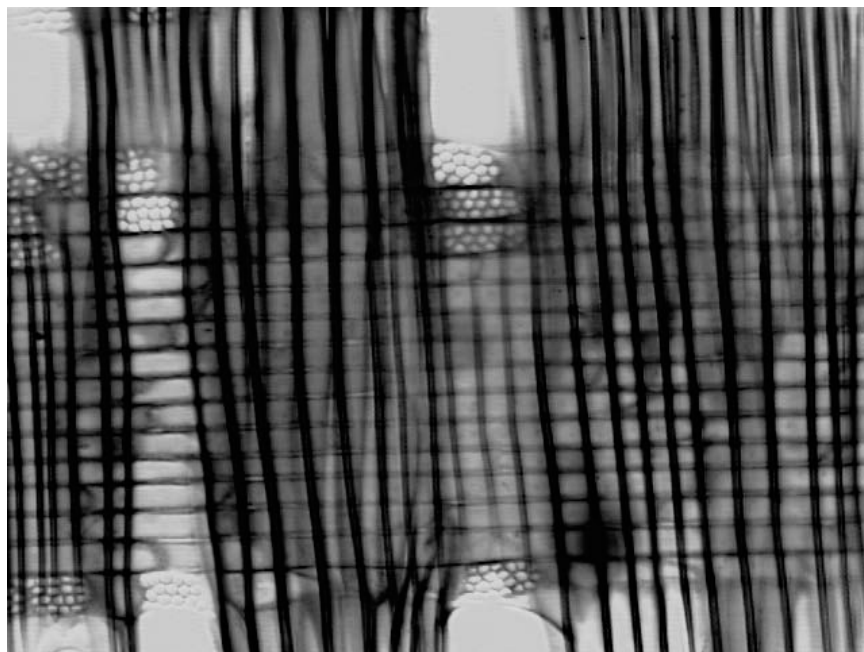


Figura 9. *P. tremuloides* – Corte radial – (aumento 100x).

Populus tremuloides - **vasos**, distribuição alterna, solitários, geminados, múltiplos radiais de 3 a 5 elementos e em cachos de 3 a 8 elementos; tilos celulósicos em alguns vasos. Seção oval, subcircular e poligonal. **Parênquima axial**, ausente. **Pontuações** intervasculares, areoladas, alternas e opostas com abertura lenticular inclusa, às vezes exclusiva, ocorrendo também circular. **Fibras** libriformes, as do lenho primaveril são gelatinosas. **Raios**, homogêneos, constituídos de células procumbentes, todos são 1-seriados e muito estreitos.

A análise das características das madeiras utilizadas neste trabalho mostra que se tratam de madeiras com características físicas, químicas e anatômicas bastante distintas o que deverá ter impacto sobre a eficiência dos processos de polpação e características da polpa celulósica obtida. No entanto, sob a ótica de produto ligada ao setor de celulose e papel as polpas obtidas a partir das madeiras consideradas neste trabalho são consideradas como polpas de fibra curta, sendo utilizadas para fabricação de mesmos tipos de papéis.

4.2. Dimensões de cavacos

Nos processos de polpação tanto as características da matéria-prima como as características do processo vão exercer influência sobre as propriedades do produto final. As características do material devido ao processo dizem respeito à preparação da madeira para o processo de polpação e dependem, além das características intrínsecas ao material (composição química, densidade básica e outros), da tecnologia e das condições operacionais empregadas. Entre as características dos materiais relacionadas ao processo, merecem destaque as dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura), pois estes influenciam de forma determinante o desempenho da madeira frente ao processo de polpação kraft.

A deslignificação da madeira para a produção de celulose está vinculada a necessidade de penetração do licor de cozimento em seu interior. Isso é facilitado pelo aumento da superfície de contato da madeira com o licor de cozimento através da sua redução a cavacos (MIRANDA e BARRICHELO, 1990). A impregnação dos cavacos se dá por difusão e penetração. Segundo SILVA (1997), a impregnação do cavaco com o licor de cozimento é de fundamental importância para o desempenho do processo de polpação. Na direção transversal a impregnação se dá por meio da difusão uma vez que as membranas das pontuações não são permeáveis e impedem a passagem de líquidos. Por esta razão a espessura dos cavacos é um parâmetro restritivo ao processo de impregnação.

Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa de deslignificação e minimiza a não uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento da carga de reagentes (PARTHASARATHY *et al.*, 1996).

Deficiências na impregnação dos cavacos promovem uma elevação da quantidade de rejeitos no final do processo de polpação e um maior teor de lignina para um mesmo rendimento. A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um período de tempo curto é de fundamental importância para qualidade das polpas químicas (HYDHOLM, 1965).

Neste aspecto, as dimensões dos cavacos são de fundamental importância para que ocorra uma distribuição homogênea e impregnação efetiva dos agentes químicos de cozimento para o interior da madeira (Foelkel, 1978 citado por WEHR e BARRICHELO, 1993).

Vários estudos têm procurado estabelecer as melhores dimensões de cavacos, para que se assegure uma distribuição rápida e efetiva do licor de cozimento na madeira, resultando em uma alta qualidade da celulose produzida.

Visto a importância das dimensões dos cavacos no desempenho global do processo de polpação, foram determinados o comprimento, largura e espessura dos cavacos utilizados neste trabalho e com os resultados obtidos foi calculado, para cada uma destas dimensões, a média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação e limites inferiores e superiores que estão apresentados nas tabelas 8 e 9; nas figuras 10, 11 e 12 são apresentados os resultados de distribuição por classe para cada dimensão (comprimento, largura e espessura).

Tabela 8. Dimensões de cavacos *E. grandis* – estatística básica.

Dimensão	média aritmética	desvio-padrão	coeficiente de variação, %	máximo	mínimo
Comprimento, mm	34,41	5,24	15,22	56,85	26,04
Largura, mm	12,43	4,94	39,76	28,48	5,53
Espessura, mm	4,39	2,27	51,75	30,60	2,01

Tabela 9. Dimensões de cavacos *P. tremuloides* – estatística básica.

Dimensão	média aritmética	desvio-padrão	coeficiente de variação, %	máximo	mínimo
Comprimento, mm	22,20	4,34	19,56	43,7	14,32
Largura, mm	13,87	5,28	38,05	38,83	4,82
Espessura, mm	3,22	0,90	27,87	6,46	1,49

O comprimento do cavaco foi considerado no passado a dimensão mais importante, porém estudos mais recentes constataam que a espessura do cavaco exerce também influência marcante sobre o processo de impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, sobre a homogeneidade do processo de polpação kraft e qualidade da polpa celulósica obtida. O processo de impregnação dos cavacos pelo álcali do cozimento

ocorre por difusão e por penetração. Quando por meio da difusão, o processo de impregnação ocorre na direção transversal e, por essa razão, a espessura dos cavacos é o parâmetro que pode restringir a penetração do licor de cozimento na superfície do cavaco, levando a maior geração de rejeitos e queda do rendimento do processo.

Os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 mostram que os cavacos de *P. tremuloides* são menores e mais finos que os cavacos de *E. grandis*. Esta diferença observada para os cavacos pode ser atribuída a diferenças no processo de picagem, uma vez que os cavacos das referidas espécies foram processados em unidades industriais distintas e não se tem informações sobre os equipamentos de picagem bem como os parâmetros de controle deste processo, tais como ângulos de afiação, ângulo de ataque, distância da contra-faca entre outros. Adicionalmente, as características intrínsecas da madeira tais como densidade básica e teor de umidade, também exercem influência sobre as características dos cavacos obtidos.

WEHR (1991), estudando 4 diferentes qualidades de madeira de *E. grandis*, cita que em picador de disco industrial os tipos de madeira de maior densidade básica geraram maiores quantidades de cavacos de maior espessura. As variações que ocorrem na densidade básica e no teor de umidade da madeira, sendo características que apresentam alta correlação com as resistências mecânicas da madeira, contribuem para as variações nas dimensões dos cavacos. Comentam CARVALHO *et al* (1998), que a maior densidade básica geralmente está relacionada com a maior dificuldade no processo de picagem da madeira, que leva a uma maior heterogeneidade nas dimensões dos cavacos, com influência nos processos de impregnação e penetração dos licores de cozimento e reflexos no rendimento depurado de polpa.

GULLICHSEN *et al.* (1992) em estudos sobre uniformidade do cozimento kraft afirmam que todos os cavacos devem ter a mesma forma e tamanho para facilitar uma deslignificação uniforme. BRODERICK (1996) estudando o efeito das dimensões dos cavacos sobre a qualidade da polpas celulósicas afirma que a medição individual de cavacos para cada uma de suas dimensões é essencial para se obter uma completa descrição dos cavacos. Todavia, somente a média das dimensões dos cavacos não é um bom indicativo da sua qualidade. FOELKEL (1978) cita que além do controle das dimensões dos cavacos é

importante que estes também sejam uniformes, como forma de se gerar celulose de boa qualidade.

BRODERICK (1996) diz que a uniformidade dos cavacos deve ser levada em consideração e é no mínimo tão importante quanto o valor da média das suas dimensões. Afirmar, ainda, que cavacos com dimensões uniformes tendem a compensar dimensões inadequadas.

Na figuras 10, 11 e 12 são apresentados os gráficos de distribuição de cavacos em classes para cada dimensão.

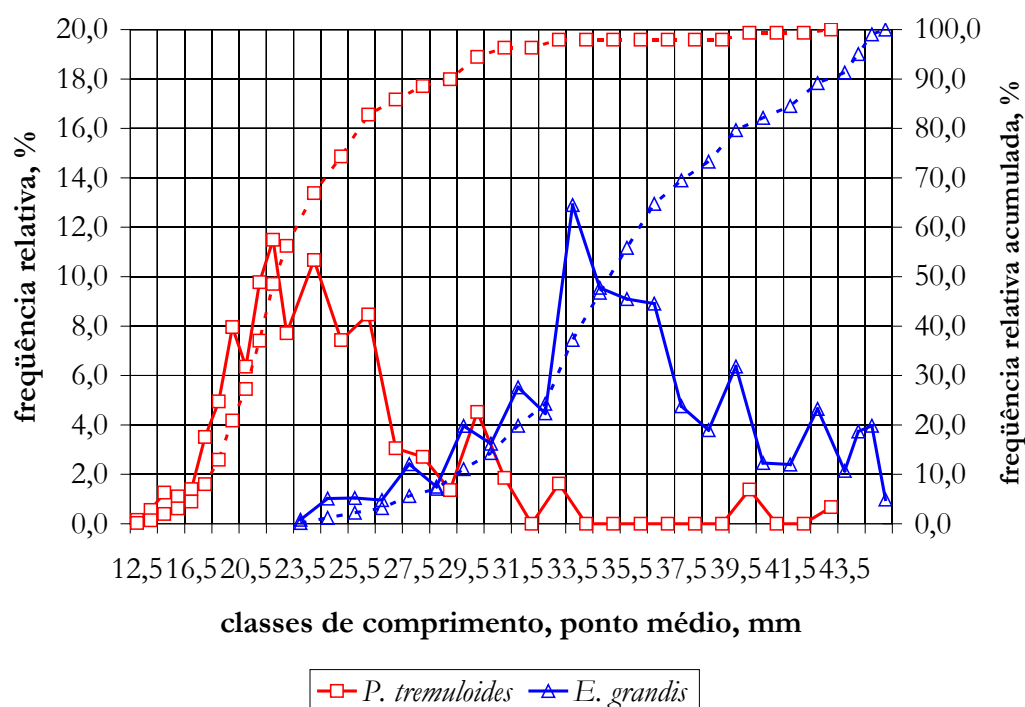


Figura 10. Distribuição por classes de comprimento.

Os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 e figura 10 mostram que os cavacos de *E. grandis* e *P. tremuloides* apresentam distribuições de comprimento distintas; os cavacos de *E. grandis* apresentam comprimentos maiores que os de *P. tremuloides*, 34,41mm e 22,20mm respectivamente.

Smook (1982) citado por BRODERICK (1996) descreve que cavacos de alta qualidade tem em média, comprimento entre 10 e 30 mm e espessura entre 2 e 5 mm.

Considerando-se os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 pode-se perceber que com base nos valores apresentados por BRODERICK (1996), os cavacos de *E. grandis* estão fora da faixa considerada ideal para comprimento e os de *P. tremuloides* estão dentro da faixa de cavacos considerados de alta qualidade. No entanto, a média aritmética das dimensões por si só, não é suficiente para garantir uma boa eficiência e uniformidade do processo de polpação; a avaliação da distribuição das dimensões dos cavacos também deve ser considerada. BRODERICK (1996) afirma que cavacos com uniformes tendem a compensar dimensões inadequadas.

A análise dos resultados apresentados na figura 10 mostram os cavacos de *E. grandis* apresentam uma maior amplitude de variação com relação ao comprimento, variando entre 26 mm e 56mm; já para o *P. tremuloides* observa-se uma variação menor, entre 14mm e 43mm com distribuição mais próxima de uma distribuição normal. A amplitude de variação pode ser considerada como um parâmetro de avaliação de homogeneidade dos cavacos no que diz respeito as suas dimensões. Com base neste aspecto e avaliando-se os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 os cavacos de *P. tremuloides* apresentam maior homogeneidade quando comparados aos cavacos de *E. grandis*.

Ainda com relação à comprimento de cavacos, cavacos compridos, sem considerar os aspectos de impregnação da madeira, significam que a incidência de corte nas fibras foi reduzida, podendo refletir em maior resistência da polpa. Adicionalmente, se tem que no processo industrial, maior comprimento dos cavacos também significa menor gasto de energia na picagem dos cavacos, menor desgaste de equipamentos e maior capacidade produtiva na linha de picagem.

Entre as dimensões dos cavacos, a largura é a que apresenta impacto sobre o processo de polpação como um todo; por este motivo a mesma não é foco de controle de processo; adicionalmente pode-se afirmar que a largura dos cavacos é função das outras dimensões, comprimento e espessura.

Na figura 11 são apresentadas as distribuições dos cavacos por classes de largura.

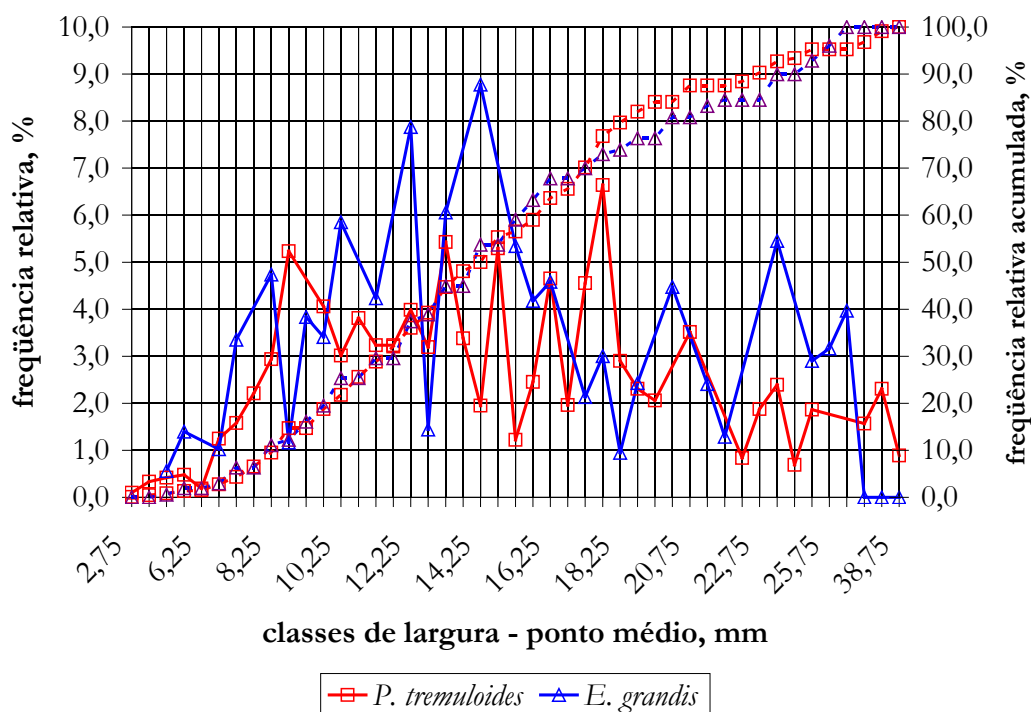


Figura 11. Distribuição por classes de largura.

Os resultados apresentados na figura 11 mostram que com relação a largura os cavacos de *E. grandis* e *P. tremuloides* tem uma distribuição bastante semelhante e sem um padrão definido, tendo 12,43 e 13,87 mm de largura média respectivamente. A distribuição em classes de largura não apresenta um modelo típico o que pode indicar que este parâmetro não está sob controle e que sofre influência de diversos outros fatores que também não estão sob controle tais como diâmetro e comprimento de toras, densidade básica da madeira, teor de umidade entre outros. Estes resultados, no entanto, tem pouca influência sobre o processo de polpação kraft.

Entre as dimensões dos cavacos, a espessura é a de maior importância uma vez que esta está diretamente relacionada com a taxa de penetração do licor de cozimento no cavaco e por consequência com a uniformidade das reações de polpação ao longo do perfil transversal dos cavacos.

No processo kraft de polpação, as reações químicas com a madeira são do tipo que necessitam um contato entre fases. Para garantir uma reação uniforme, é vital que

todas as fibras na madeira recebam a mesma quantidade de reagentes e energia. Deficiências neste aspecto promovem uma elevação da quantidade de rejeitos no final do processo de polpação e um maior teor de lignina para um mesmo rendimento. A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um período de tempo curto é de fundamental importância para qualidade das polpas químicas (HYDHOLM, 1965).

Segundo BUSNARDO & FOELKEL (1979), o licor de cozimento contendo os agentes de deslignificação deve estar presente no interior dos cavacos para que ela ocorra. E esta impregnação deve acontecer antes que a temperatura máxima de cozimento seja atingida para evitar problemas de auto-hidrólise ácida no centro dos cavacos, refletindo negativamente no rendimento e na resistência da polpa.

A polpação é um complexo de reações topoquímicas e a difusão dos reagentes dentro dos cavacos é de grande importância na uniformidade da polpa. Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa de deslignificação e minimiza a não uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento da carga de reagentes (PARTHASARATHY *et al.*, 1996).

As citações de HYDHOLM (1965), PARTHASARATHY *et al.* (1996) e BUSNARDO & FOELKEL (1979) mostram que a etapa de impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento é de fundamental importância para a eficiência do processo kraft de polpação. A impregnação dos cavacos se dá por dois processos distintos: penetração e difusão do licor de cozimento, sendo esta última a de maior importância.

Considerando-se que a difusão do licor de cozimento nos cavacos exerce um papel preponderante na etapa de impregnação, a espessura de cavacos é um parâmetro que deve ser considerado visando a maximização da eficiência desta etapa. Cavacos com elevada espessura tendem a apresentar maior dificuldade de impregnação pelo licor de cozimento.

GULLICHSEN (1992) diz que uma grande quantidade de trabalhos já demonstrou que na etapa de impregnação a dimensão mais importante é a espessura dos cavacos, conseqüentemente, influenciando sobre todas as implicações decorrentes da penetração do licor de cozimento na madeira, tais como o nível de deslignificação, teor de rejeitos e resistências da polpa.

Ekman e Fogelberg (1966) citados por TALTON & CORNELL (1987) dizem que, em soluções fortemente alcalinas, como é o caso do licor de cozimento, a velocidade de difusão é praticamente a mesma nas três direções da madeira – longitudinal, radial e tangencial – com isso, a espessura dos cavacos é quem vai exercer papel preponderante na etapa de impregnação dos reagentes de cozimento na madeira, visto que normalmente, esta é a menor dimensão dos cavacos, conseqüentemente, corresponde a menor distância para que o licor de cozimento atinja o interior dos cavacos.

Idealmente, quanto menor a espessura dos cavacos, maior a eficiência da etapa de impregnação. No entanto, a espessura dos cavacos é um parâmetro que depende dos ajustes dos ângulos de faca dos picadores assim como de outras variáveis, tanto da madeira como do processo. Em escala industrial, geralmente, a obtenção de cavacos de baixa espessura leva a uma redução da capacidade de produção de cavacos; adicionalmente, a obtenção de cavacos de baixa espessura está relacionada com a redução das demais dimensões dos cavacos (comprimento e largura), o que, especialmente para sistemas contemporâneos de polpação, que estão baseados em uma intensa troca de licor durante o processo de polpação, pode representar uma dificuldade operacional nas operações de extração de licor de cozimento. De acordo com GULLICHSEN (1992) os princípios dos cozimentos modificados requerem cavacos com características que conflitam com os requisitos básicos para garantir uma deslignificação uniforme.

Ainda com relação à espessura de cavacos Feiner & Gally (1962), citados por BRODERICK *et al.* (1996) afirmam que a produção de cavacos muito finos pode danificar as fibras e prejudicar as propriedades físico-mecânicas da polpa obtida.

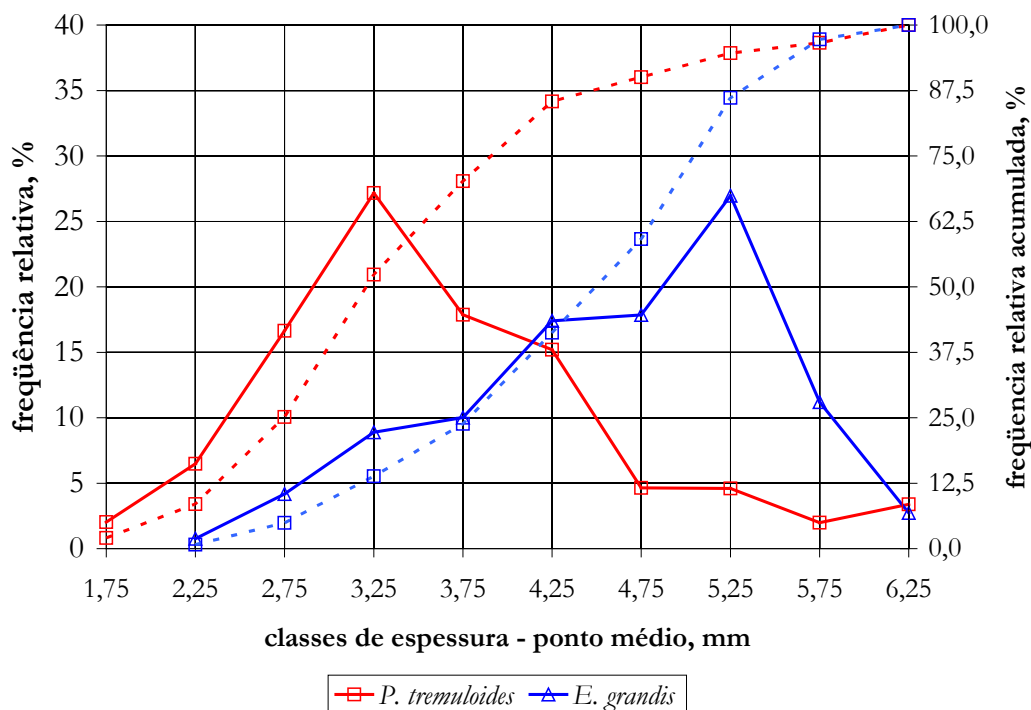


Figura 12. Distribuição por classes de espessura.

Os resultados apresentados na tabela 8 e 9 e figura 12 mostram que os cavacos utilizados neste trabalho apresentam espessura média de 4,39 e 3,22 mm para *E. grandis* e *P. tremuloides* respectivamente, o que pode ser considerado típico para o processamento destas espécies. No entanto, observa-se que a amplitude dos dados é bastante grande, com valores de espessura variando entre 1,75 mm e 6,25mm.

A amplitude e padrão de distribuição dos resultados obtidos para a espessura dos cavacos pode levar a uma heterogeneidade no processo de polpação; entre as possíveis alternativas para minimizar este efeito estão a utilização de um sistema de classificação de cavacos por espessura (tecnologia disponível para uso industrial) e aumento do tempo de cozimento.

ANDRADE *et al.* (1978), estudando apenas o efeito da espessura dos cavacos, encontrou que o valor de 4 a 6 mm é que proporcionou os melhores resultados. Contudo, estes mesmos autores reconhecem que esta faixa é bastante restrita e muito difícil

de se alcançar industrialmente, assim, completam que é perfeitamente possível se trabalhar com uma amplitude um pouco maior, de 2 a 8mm, também se obtendo bons resultados.

GULLICHSEN *et al.* (1992) afirmam que cavacos espessos são desuniformemente deslignificados devido a uma penetração deficiente e uma difusão lenta dos reagentes e dos produtos destas reações respectivamente para o interior dos cavacos e para a matriz do licor, assim, ocorre um gradiente de deslignificação, onde se tem uma deslignificação excessiva dos cavacos na superfície, enquanto que no interior destes pode ocorrer quantidades de lignina similares a da madeira antes do cozimento. Com isso, cavacos espessos, necessitam de uma maior carga alcalina em relação a cavacos finos, para resultar em quantidades equivalentes de lignina residual na polpa.

WEHR (1991) complementa que cavacos superdimensionados, muitas vezes estão associados à presença de nós e anomalias na estrutura da madeira, sendo que esses dois fatores associados, elevam os teores de rejeitos, implicando na utilização de maiores cargas alcalinas, que por sua vez conduzem a rendimentos mais baixos, prejudicando a qualidade da celulose.

Por outro lado, quanto menor a espessura dos cavacos, maior a eficiência da etapa de impregnação. GULLICHSEN *et al.* (1992), fazendo cozimentos de cavacos de diferentes classes de espessura separadamente, encontrou que somente cavacos menores que 2 mm de espessura é que são deslignificados homogeneamente, resultando em uma significativa redução do número kappa quando comparado a cozimentos de cavacos de maiores espessuras, entretanto, sem ocorrer perdas significativas no rendimento depurado.

Contudo, no caso deste projeto e também na situação observada industrialmente, tanto cavacos espessos como finos entram no processo de polpação conjuntamente e segundo WEHR e BARRICHELO (1993) o comportamento dos cavacos de diferentes dimensões dentro de um cozimento não é o mesmo quando os cavacos separados em classes de dimensões são cozidos isoladamente; na mistura de cavacos com diferentes dimensões o álcali é consumido em maior quantidade pelos cavacos pequenos e finos.

Considerando este aspecto, cavacos com a espessura muito reduzida, menor que 2 mm, não são indicados, pois conduzem a polpas celulósicas com menor viscosidade,

menores resistências e por consumirem álcali em reações de degradação, enquanto se dá o cozimento dos cavacos mais espessos.

O comprimento e a largura de cavacos destinados a processos de polpação são de importância secundária quando comparados à espessura dos mesmos quando se consideram os aspectos de impregnação. Em termos de processo, cavacos compridos ou largos tendem a apresentar dificuldades de manipulação e transporte além de dificultar o aproveitamento volumétrico dos digestores.

Os resultados para dimensões de cavacos mostram que o método utilizado neste trabalho gera resultados importantes devido ao seu maior nível de detalhamento em comparação com aqueles obtidos na classificação de cavacos por peneiras, revelando características dos cavacos não identificadas anteriormente e que são de extrema importância na análise dos resultados sobre as características do material, bem como da sua possível influência sobre o processo de polpação.

Os resultados mostram ainda, que os cavacos apresentam baixa uniformidade e que há espaço para desenvolvimentos industriais que permitam a produção de cavacos com dimensões mais uniformes, o que certamente trará benefícios para os processos de polpação, tanto em termos quantitativos como qualitativos.

4.3. Processo convencional de polpação

Neste trabalho os cozimentos convencionais foram utilizados como mais uma ferramenta para avaliar o desempenho do *E. grandis* e *P. tremuloides* como matéria-prima para produção de celulose kraft.

As polpas celulósicas obtidas a partir da madeira de folhosas são utilizadas principalmente para produção de papéis tissue e de imprimir e escrever; para a maioria destes usos a polpa precisa ser branqueada a altos níveis de alvura. A produção de polpa branqueada requer uma alta eficiência de deslignificação no processo de cozimento de forma a atingir altos níveis de alvura com um baixo consumo de reagentes químicos e ainda baixo custo de produção e baixo impacto ambiental.

Considerando-se os aspectos citados anteriormente, o processo de polpação de madeira de folhosas deve ser conduzido visando atingir o nível de deslignificação estabelecido mantendo o rendimento o mais alto possível uma vez que este parâmetro está relacionado ao consumo de madeira e consequentemente ao custo da celulose pois a madeira é o seu principal item de custo.

MACLEOD (1987) afirma que na polpação kraft de *P. tremuloides* o licor de cozimento reage rapidamente com a madeira e o rendimento do processo pode ser considerado alto para processos químicos. O autor afirma que estas observações são decorrentes do baixo teor de lignina e elevado teor de carboidratos presentes na madeira de *P. tremuloides*.

Na figura 13 são apresentados os resultados do número kappa em função da carga alcalina aplicada no processo de polpação convencional.

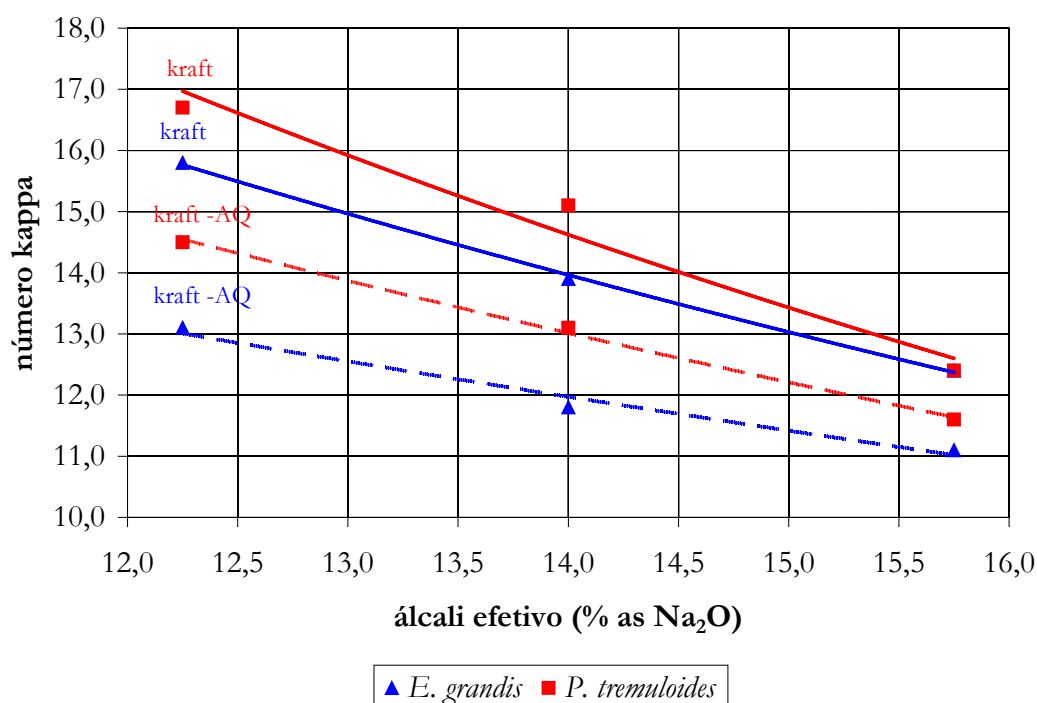


Figura 13. Efeito da carga alcalina sobre o número kappa.

Os resultados da figura 13 mostram o efeito da carga alcalina sobre a eficiência de deslignificação de *E. grandis* e *P. tremuloides* e ainda o efeito da adição de

antraquinona. O aumento da carga alcalina leva a uma intensificação das reações de deslignificação que se expressa através da redução do número kappa; a adição de antraquinona promove uma intensificação adicional das reações de deslignificação e conseqüente redução do número kappa. Ainda com relação a carga alcalina, observa-se que o aumento desta promove uma redução da amplitude dos valores de número kappa tanto entre as espécies consideradas quanto entre os processos kraft e kraft-AQ; esta observação é indicativa de que o aumento da carga alcalina leva a uma redução da seletividade do processo de polpação.

ALENCAR (2002) estudou um híbrido de *E. grandis* \times *E. urophylla* com idades de 1 até 7 anos aplicando-se carga alcalina de 13%, 14%, 15%, 16% e 17% de álcali ativo como Na₂O. A autora constatou que a medida que aumenta o nível de álcali dos cozimentos tem-se um incremento do nível de deslignificação e, conseqüentemente, redução do número kappa, do rendimento depurado, do teor de rejeitos e aumento da relação rendimento/kappa.

Os resultados da figura 13 mostram a madeira de *P. tremuloides* apresenta uma menor intensidade de deslignificação tanto nos processo kraft como kraft-AQ em relação à madeira de *E. grandis*. Este resultado, em um primeiro momento, pode parecer antagônico em face dos resultados obtidos para composição química; no entanto, na análise de resultados de número kappa deve-se considerar também resultados de rendimento, uma vez que estes parâmetros, rendimento e número kappa estão intimamente relacionados.

O número kappa é um parâmetro extremamente importante para o processo de produção da polpa celulósica branqueada, uma vez que o mesmo é um indicativo da quantidade de lignina presente na polpa, determinando dessa forma a estratégia envolvida na fase de branqueamento, quando do desenvolvimento de seqüências. O número kappa é uma variável pré-estabelecida no processo industrial, a qual exerce influência sobre rendimento do processo e propriedades da polpa celulósica. Entretanto, as características da matéria-prima madeira como teor de lignina, teor de extrativos, densidade básica e a espessura dos cavacos influenciam diretamente o número kappa da polpa. A carga alcalina aplicada e o fator H passam a ser os principais parâmetros do processo de polpação kraft utilizado para controle das oscilações devido a matéria-prima, visando manter relativamente constante o nível de deslignificação da polpa.

Neste trabalho, para avaliação do efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos de polpação estabeleceu-se com faixa de número kappa 16 ± 1 para cozimentos sem adição de antraquinona. Considerando-se esta faixa de número kappa, os resultados apresentados na figura 13 mostram que para obtenção de polpa de *E. grandis* com número kappa de 16 ± 1 através de processo kraft convencional sob as condições de cozimento descritos é necessário a aplicação de uma carga alcalina de 12,0%; já para *P. tremuloides* faz-se necessário a aplicação de carga alcalina de 13,0%.

A adição de antraquinona em cozimentos convencionais tanto para *E. grandis* como para *P. tremuloides* promove uma redução bastante significativa do número kappa; a estimativa da carga alcalina necessária para a obtenção de polpas com número kappa 16 não é pertinente tanto pelo aspecto experimental como operacional, pois em escala industrial as variáveis fator H e carga alcalina são alteradas simultaneamente para obtenção de polpas com números kappa estabelecidos.

Segundo UUSITALO e SVEDMAN (1999) o número kappa vai ser um balanço entre o rendimento, capacidade de produção, custos dos químicos de branqueamento, exigências ambientais e qualidade da polpa que se quer ao fim do processo.

A avaliação da intensidade de deslignificação deve considerar também o rendimento do processo uma vez que os reagentes utilizados para polpação não são específicos para remoção de lignina havendo também uma indesejável degradação de carboidratos que contribui para redução do rendimento.

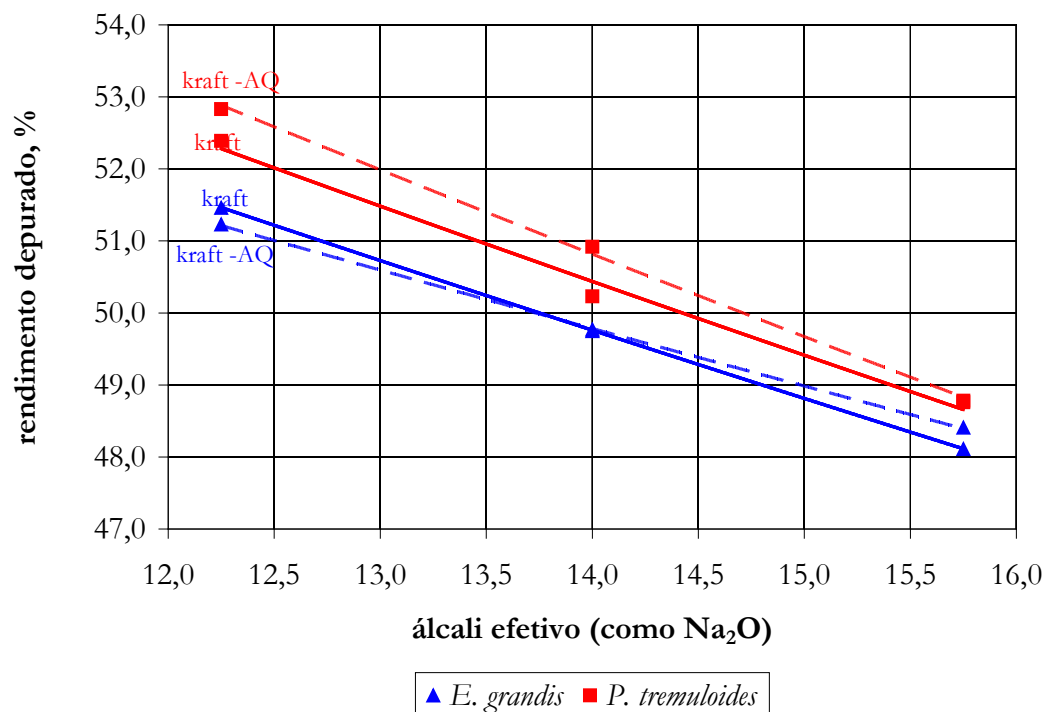


Figura 14. Efeito da carga alcalina sobre o rendimento depurado.

Os resultados apresentados na figura 14 mostram que a madeira de *P. tremuloides* apresenta rendimento depurado superior à madeira de *E. grandis*, tanto para o processo kraft como para o processo kraft-AQ. Os resultados mostram ainda que a adição de antraquinona promove um aumento de rendimento para os diferentes níveis de álcali efetivo para a madeira de *P. tremuloides*; já para a madeira de *E. grandis* observa-se que este aumento de rendimento é obtido quando a carga alcalina é superior à 14%.

O aumento da carga alcalina leva a uma redução no rendimento depurado; esta redução está associada a degradação dos carboidratos uma vez que os reagentes químicos utilizados no processo de polpação não são específicos para remoção de lignina. Os resultados da figura 14 associados aos resultados apresentados na figura 13 mostram que para a madeira de *E. grandis* a adição de antraquinona leva a uma redução do número kappa sem um aumento significativo no rendimento depurado.

O maior rendimento depurado observado para a madeira de *P. tremuloides* pode estar relacionado ao maior teor de holocelulose em relação à madeira de *E. grandis*.

Esta mesma observação somada ao fato da madeira de *P. tremuloides* apresentar elevado teor de hemiceluloses conforme descrito na literatura, pode também explicar a menor intensidade de deslignificação (maior número kappa) em função da carga alcalina. Elevados teores de hemiceluloses levam ao aumento do consumo de álcali nas fases iniciais de cozimento, uma vez que estes são consumidos nas reações de neutralização de ácidos orgânicos formados na degradação dos carboidratos, fundamentalmente as hemiceluloses.

Com relação ao rendimento do processo kraft de polpação de *P. tremuloides*, MACLEOD (1987) afirma que este parâmetro está entre 54 e 58% e número kappa entre 17 e 19;. O autor menciona ainda que os níveis de rendimento alcançados com a madeira de *P. tremuloides* é consideravelmente mais alto do que o obtido com outras madeiras disponíveis no Canadá; o maior rendimento implica em menor teor de sólidos gerados para produzir polpa celulósica que por sua vez implica em maior capacidade de produção – segundo MACLEOD (1987), o aumento de ritmo de produção pode chegar a 25% quando da utilização de cavacos de *P. tremuloides* em substituição a cavacos de outras espécies.

Os aspectos mencionados anteriormente indicam uma diferença significativa entre as madeiras que pode levar a alterações na cinética de polpação e que por sua vez devem ser consideradas no desenvolvimento e dimensionamento de processos modificados de polpação kraft.

Considerando-se os aspectos citados anteriormente, rendimento e número kappa, uma melhor avaliação do efeito da antraquinona em cozimentos convencionais pode ser realizada analisando a relação entre rendimento depurado e número kappa; tais resultados estão apresentados na figura 15.

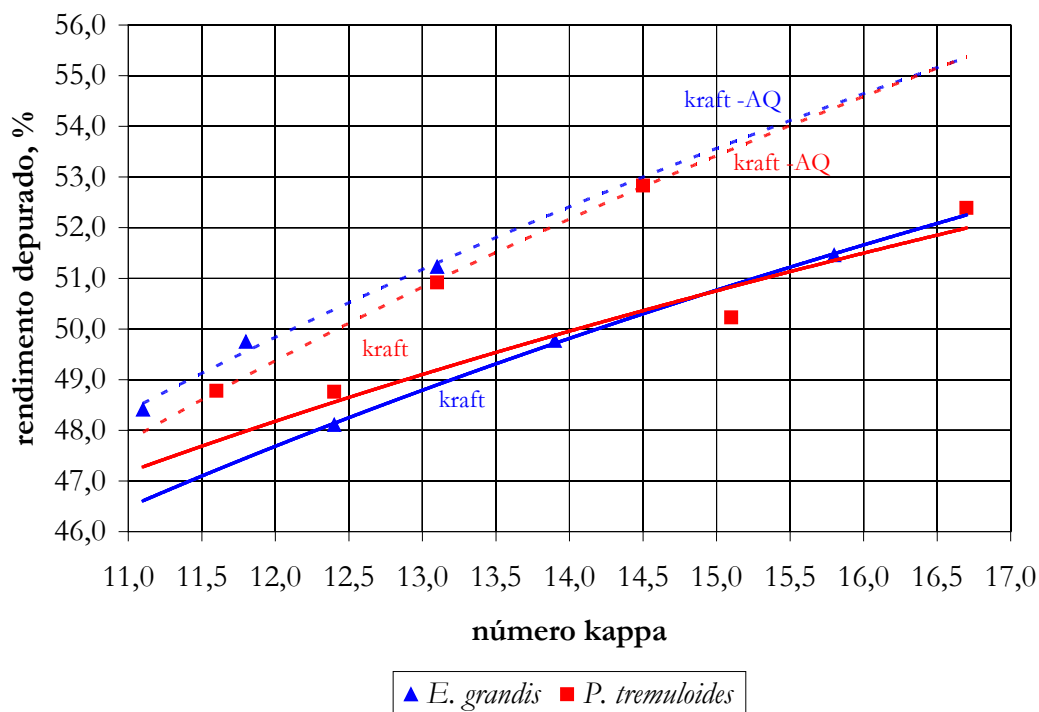


Figura 15. Relação entre rendimento depurado e número kappa para cozimentos kraft e kraft-AQ para madeira de *E.grandis* e *P. tremuloides*.

Conforme mencionado anteriormente, o número kappa e o rendimento depurado são variáveis interdependentes e apresentam uma relação direta, ou seja, um aumento do número kappa, até certos níveis, leva a um aumento do rendimento depurado; conforme já discutido, estas duas variáveis, número kappa e rendimento depurado, são funções da carga alcalina.

Em termos industriais os processos de polpação são controlados de forma a se obter polpa após cozimento dentro de uma determinada faixa de número kappa; para tanto, as variáveis do processo são alteradas (carga alcalina, fator H, entre outras); desta forma pode-se considerar que o rendimento depurado é uma variável dependente do número kappa.

Considerando-se que o rendimento depurado pode ser interpretado como efeito do processo sobre a preservação de carboidratos e que o número kappa pode ser considerado como o efeito do processo sobre a deslignificação, a interrelação entre estas

duas variáveis pode ser considerada como uma forma de se avaliar a seletividade do processo de polpação.

Os resultados apresentados na figura 15 confirmam que o aumento do número kappa leva a um aumento do rendimento depurado, especialmente para polpas branqueáveis de folhosas (kappa menor que 22 aproximadamente). Observa-se também que os materiais considerados apresentam praticamente o mesmo comportamento para rendimento em função do número kappa. Efetivamente, os resultados apresentados na figura 16 mostram claramente o efeito benéfico da antraquinona sobre o rendimento a um determinado número kappa. Em termos de produção industrial estes resultados são substancialmente importantes quando a unidade industrial não apresenta necessidade de redução do número kappa através do uso de antraquinona; isto significa que o emprego da antraquinona pode contribuir significativamente para o aumento do rendimento.

O aumento de rendimento do processo kraft observado com a adição de antraquinona tem como consequência direta a possibilidade do aumento da capacidade de produção de polpa celulósica; de forma indireta, a redução da carga alcalina necessária para produção de polpa com um determinado número kappa representa uma menor geração de sólidos por tonelada de polpa produzida; considerando-se que geralmente as caldeiras de recuperação são gargalos para o aumento da capacidade de produção de celulose, uma aumento adicional de capacidade de produção pode ser obtido através da redução da geração de sólidos.

A avaliação das características do licor negro obtido após o processo de polpação pode fornecer informações importante que colaboram na melhor compreensão do processo de polpação. Na figura 16 apresentam-se os resultados de álcali efetivo residual obtidos após os cozimentos convencionais.

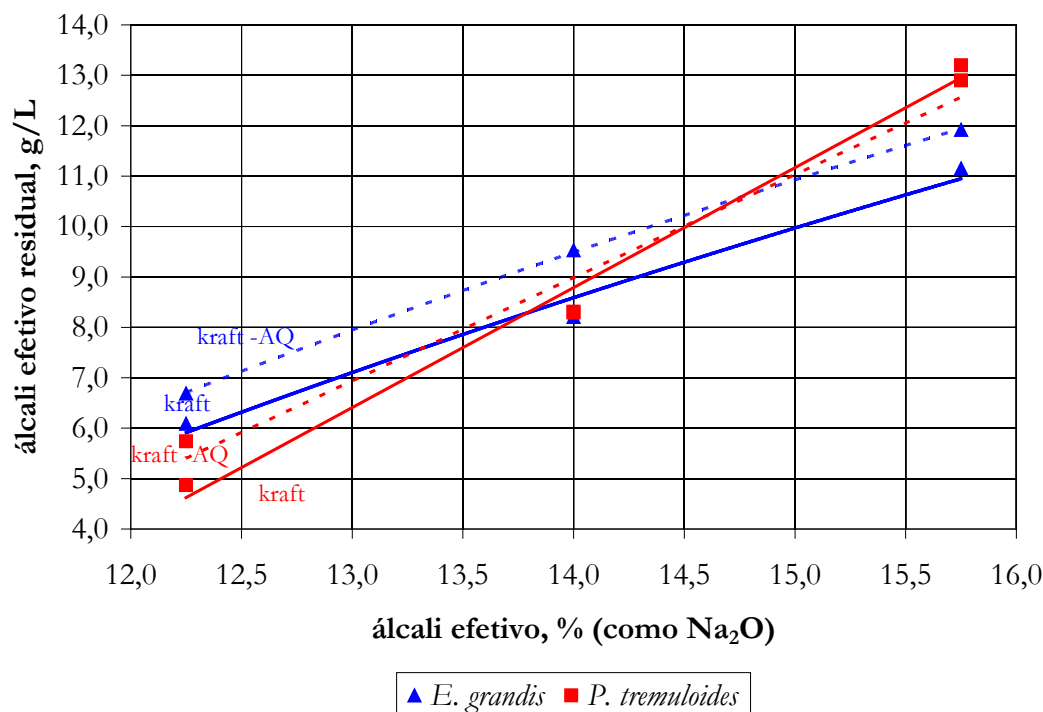


Figura 16. Efeito da carga alcalina sobre o álcali efetivo residual.

Os resultados apresentados na figura 16 mostram que o aumento da carga alcalina aplicada leva a um aumento, praticamente linear, do álcali efetivo residual nos licores negro para ambos os materiais considerados neste trabalho, *E. grandis* e *P. tremuloides*. Na comparação entre os processos kraft e kraft-AQ observa-se que os cavacos de *E. grandis* e *P. tremuloides* apresentam padrões diferentes.

A adição de antraquinona ao processo kraft convencional de *E. grandis* levou a um aumento do álcali residual; o mesmo não acontece para os cavacos de *P. tremuloides*. Este fato pode estar relacionado à composição química diferenciada das madeiras dos materiais em questão (mais precisamente o teor de carboidratos/hemiceluloses) e ao mecanismo de ação da antraquinona.

A antraquinona (AQ) é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, apresentando coloração amarela, cristalina em agulhas rombiformes, temperatura de fusão 286°C, temperatura de ebulição 379,8°C (760 mm Hg) e densidade de 1,438g/cm³. Sua

fórmula molecular é $C_{14}H_8O_2$ (GOMIDE, 1980). Na figura 18 é apresentada sua fórmula estrutural, além da sua forma reduzida, a antrahidroquinona (AHQ^{-2}).

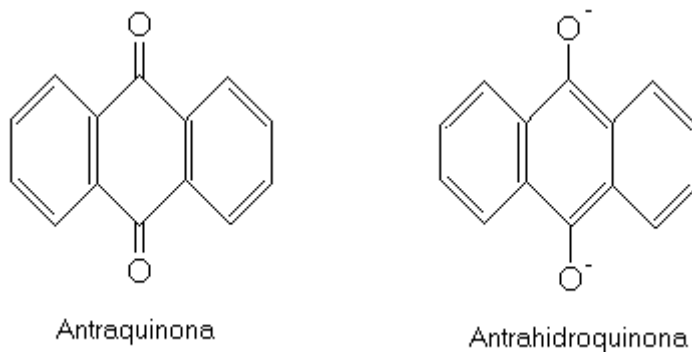


Figura 17. Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida.

O interesse pelo uso da antraquinona no processo de polpação ocorreu quando, em 1977, Holton reportou que a adição de pequenas quantidades de antraquinona no processo soda, resultava em um aumento de rendimento, incremento da taxa de deslignificação e elevação da resistência da polpa, tornando o processo soda-AQ equivalente ao processo kraft convencional (BROWN & KNOWLES, 1980; KUTNEY, 1984), posteriormente, outros benefícios foram observados.

Na polpação alcalina, os reagentes do licor de cozimento não são seletivos a lignina, levando tanto a sua dissolução, como também ao ataque aos carboidratos (SILVA JÚNIOR e McDONOUGH, 2002). Assim, é de se esperar que maiores cargas de álcali ativo vão levar a menores rendimento do processo conforme verificou MANFREDI (1985). O baixo rendimento dos processos alcalinos pode ser atribuído a duas principais reações (PINHO e CAHEN, 1981):

- hidrólise alcalina de ligações glicosídicas – promove o fracionamento dos polissacarídeos, expondo uma nova unidade terminal redutora, sensível às reações de despolimerização terminal.
- despolimerização terminal – ocorre em ciclos, onde a unidade terminal redutora é atacada pelos reagentes de polpação e removida do polissacarídeo, aparecendo um novo grupo terminal semelhante ao original no seu lugar, iniciando outro ciclo. Este ciclo só terá fim quando ocorrer uma reação de bloqueio, que proporciona aos

polissacarídeos uma nova unidade terminal estável em meio alcalino, impedindo, assim, o prosseguimento da despolimerização terminal;

O uso da antraquinona no processo soda e kraft atua nas reações de deslignificação, devido a sua alta atividade catalítica no cozimento, e também protege as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal (SILVA JÚNIOR., DURAN e MEI, 1998). Portanto, é de se esperar que o uso da antraquinona promova uma maior taxa de deslignificação e menor degradação dos carboidratos, agindo assim, contra alguns dos principais mecanismos responsáveis pelo baixo rendimento da polpação alcalina.

O princípio de atuação da antraquinona estabelecido por LANDUCCI (1980), e comumente aceito, é que este aditivo, atua no processo de polpação contribuindo na preservação dos carboidratos e, também, no fracionamento de ligninas. Estes benefícios ocorrem através da oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, de aldeído a ácido carboxílico, restringindo as reações de descascamento (peeling), favorecendo o rendimento do processo, e o produto, a antrahidroquinona (AHQ), promove redução de ligninas causando clivagem nas ligações b-aril éter, acelerando sua dissolução no meio. Essa aceleração de deslignificação também contribui para o incremento de rendimento do processo. Um esquema desta ação do aditivo pode ser visto na figura 18.

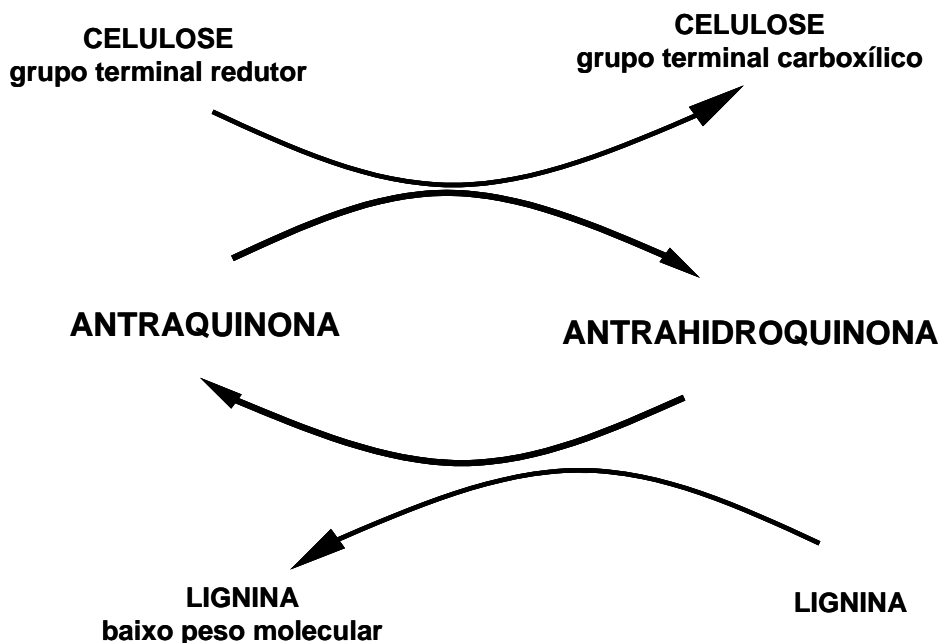


Figura 19. Ação da antraquinona e da sua forma reduzida (antrahidroquinona) na madeira.

A partir da figura 18 é possível presumir a ocorrência de ciclos de oxidação e redução (ciclos redox) dessa quinona, com isso a mesma molécula pode várias vezes agir sobre os carboidratos e a lignina alternadamente.

O mecanismo cíclico de atuação da antraquinona, estabilizando os carboidratos por um lado e fragmentando a lignina por outro é indicativo que a proporção entre carboidratos e lignina é um parâmetro que importante na avaliação da eficiência deste ativo nos processos de polpação.

Considerando-se os aspectos mencionados anteriormente, a madeira de *P. tremuloides* apresenta um teor de carboidratos (holocelulose) maior que a madeira de *E. grandis* e um menor teor de lignina. Esta diferença de composição química quando analisada sob a ótica do processo kraft-AQ pode indicar que em função de uma menor quantidade de lignina disponível para reação com a antraquinona no *P. tremuloides* em comparação com o *E. grandis* há uma maior disponibilidade de carboidratos para as reações de polpação; considerando-se que a atuação da antraquinona na estabilização dos carboidratos requer que esta esteja na forma oxidada e isto é obtido através da reação com a lignina, a intensidade de

reação com a lignina, que neste caso é fator limitante, restringe a atuação da antraquinona junto aos carboidratos; desta forma, uma maior proporção dos carboidratos presentes na madeira de *P. tremuloides* permanece disponível para reação com os componentes do licor de cozimento, quando comparado a madeira de *E. grandis*. Os maiores níveis de álcali residual obtidos nos cozimentos com adição de antraquinona estão relacionados com a estabilização dos carboidratos; esta estabilização leva a redução da taxa de formação de ácidos orgânicos os quais consomem álcali na sua neutralização. Esta observação pode ser uma possível explicação para pequena diferença observada no álcali efetivo residual em função do álcali efetivo aplicado nos cozimento kraft e kraft-AQ de *P. tremuloides*.

Conforme discutido anteriormente o número kappa é o principal parâmetro de processo utilizado para o estabelecimento de estratégias operacionais em unidades de produção de polpa celulósica; neste trabalho, na avaliação do efeito do ritmo de produção em processos modificados estabeleceu-se o número kappa de 16 ± 1 . Nos cozimentos convencionais, o emprego de carga alcalina de 12,25% em cozimentos kraft permitiu a obtenção de polpas com número kappa dentro da faixa estabelecida tanto para o *E. grandis* como para o *P. tremuloides*. Com objetivo de se avaliar o processo kraft e kraft-AQ com base no consumo de álcali durante o cozimento, foram repetidos os cozimentos para *E. grandis* e *P. tremuloides* com álcali efetivo de 12,25% mantendo-se as demais variáveis apresentadas na tabela 1; durante deste cozimentos a concentração de álcali efetivo no licor de cozimento foi monitorado através da medição da condutividade do licor de cozimento em um condutivímetro instalado na linha de circulação de licor do digestor laboratorial; ao longo de cozimento foram retiradas alíquotas de 10 ml de licor para titulação e posterior calibração da curva de álcali efetivo em função da condutividade.

Na figura 19 são apresentados os resultados de álcali efetivo durante os cozimentos kraft e kraft-AQ convencionais para madeira de *E. grandis* e *P. tremuloides*.

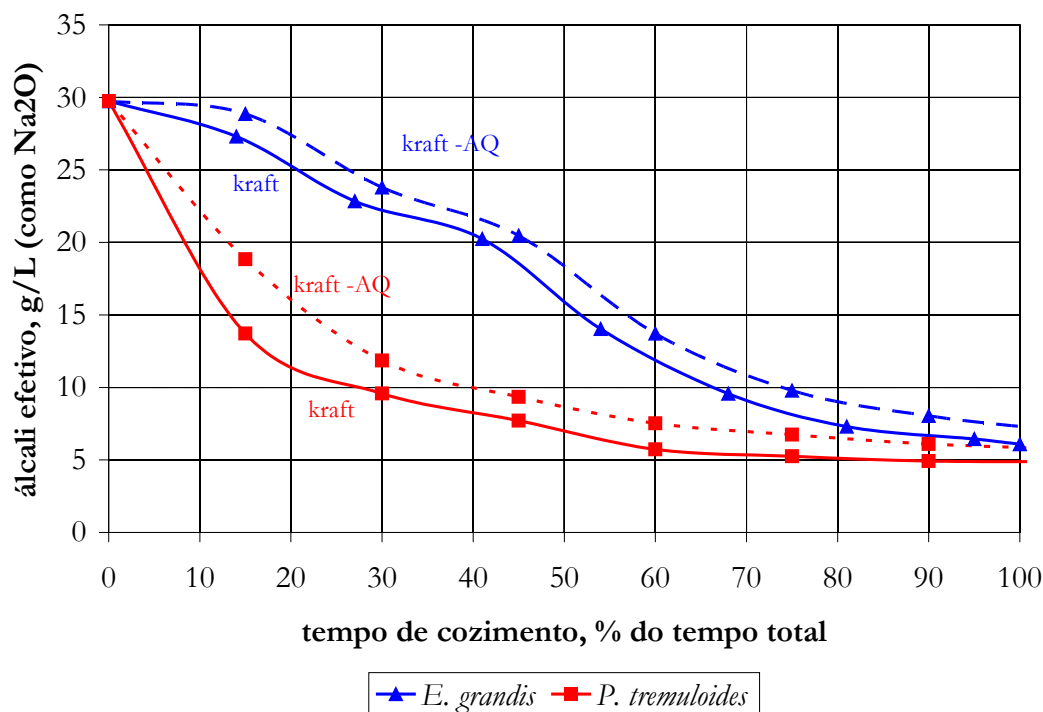


Figura 19. Álcali efetivo durante o tempo de cozimento kraft e kraft-AQ de *E. grandis* e *P. tremuloides* – álcali efetivo inicial de 12,25% (como Na₂O).

Com base nos resultados apresentados na figura 19 pode-se observar que as madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides* apresentam comportamentos bastante distintos frente ao processo de polpação. Para a madeira de *P. tremuloides* observa-se um elevado consumo de álcali na fase inicial do cozimento, fase esta que corresponde a degradação de carboidratos de baixo peso molecular (hemiceluloses) em reações que geram ácidos orgânicos e que por sua vez consomem álcali para neutralização. Conforme apresentado anteriormente a madeira de *P. tremuloides* apresenta maior teor de hemiceluloses quando comparado ao *E. grandis*.

CHING *et al.* (1987) afirmam que à temperaturas relativamente baixa as xilanas são rápida e completamente desacetiladas liberando ácido acético; isto justifica alguns resultados obtidos nas folhosas onde, mesmo antes de ocorrer qualquer

deslignificação, se verificaram consumos até 20% da alcalinidade efetiva, provavelmente gastos na neutralização deste ácido.

Para Sjöstrom, citado por SILVA JÚNIOR (1994), no processo kraft cerca de 20 % dos polissacarídeos da madeira são perdidos. A degradação dos carboidratos se inicia pela redução dos grupos terminais das cadeias (despolimerização terminal primária). Novos grupos redutores são gerados após a hidrólise alcalina das cadeias de polissacarídeos e inicia-se, então a despolimerização terminal secundária. Estas reações de degradação acontecem, principalmente, durante o período de aquecimento do digestor. A degradação dos polissacarídeos leva a formação de uma mistura complexa de ácidos não voláteis, bem como, ácido acético e ácido fórmico.

Estas observações corroboram os aspectos mencionados anteriormente relativos ao efeito de elevados teores de carboidratos da matéria-prima sobre o processo de polpação. Ainda com relação ao *P. tremuloides* observa-se que quanto o cozimento atinge 70% do tempo total estipulado há uma estabilização da concentração de álcali efetivo; sob a ótica de processo esta observação é indicativa de que o tempo de cozimento para a madeira de *P. tremuloides* pode ser menor do que para madeira de *E. grandis*.

Os resultados apresentados na figura 19 para *E. grandis* mostram que há um consumo de álcali mais uniforme ao longo do processo de polpação quando comparado à madeira de *P. tremuloides*.

Com relação ao efeito da antraquinona, os resultados apresentados na figura 19 mostram, que tanto para a madeira de *E. grandis* como *P. tremuloides*, a utilização de antraquinona leva a um menor consumo de carga alcalina, fundamentalmente pela maior estabilização dos carboidratos e o conseqüente menor consumo de álcali em reações de neutralização de ácidos orgânicos oriundos da degradação de carboidratos.

Os resultados apresentados na figura 19 associados às demais observações realizadas para as madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides* são de fundamental importância na definição de estratégias de polpação kraft, especialmente em cozimentos modificados, onde se tem a oportunidade de alterar os perfis de álcali e temperatura ao longo do processo de polpação. Estes resultados deixam claro que a madeira exerce um papel preponderante sobre a eficiência do processo de polpação e suas características tecnológicas devem ser consideradas quando do desenvolvimento, seleção e dimensionamento de processos e

estratégias de polpação; os resultados mostram ainda que a “importação” de tecnologias e estratégias sem uma análise crítica e questionadora pode levar a obtenção de resultados indesejáveis em termos de desempenho de processo de polpação, considerando-se aspectos quantitativos, qualitativos e consequentemente econômicos.

Neste trabalho o objetivo da adição de antraquinona foi avaliar o seu efeito sobre o processo de polpação não havendo preocupação com a otimização de nenhum dos parâmetros do processo de polpação.

4.2. Processos modificados de polpação

Conforme mencionado anteriormente, neste trabalho os cozimentos foram conduzidos visando a obtenção de polpas com número kappa de 16 ± 1 . Deve-se mencionar também que em termos de processos modificados foram considerados um sistema contínuo (Lo-Solids[®]) e um sistema em batelada ou descontínuo (SuperBatch[™]). Neste trabalho o principal objetivo foi avaliar o efeito do ritmo de produção sobre os processos modificados mencionados considerando-se duas matérias-primas de folhosas distintas, *E. grandis* e *P. tremuloides*. Considerando-se que os processos de polpação avaliados neste trabalho apresentam características bastante distintas não se teve como objetivos comparar os sistemas de polpação.

Com relação ao ritmo de produção, foram considerados neste trabalho 3 níveis:

- 50% abaixo da capacidade de projeto (abaixo)
- capacidade de projeto (projeto)
- 50% acima da capacidade de projeto (acima)

Deve-se considerar que o elemento limitante ao aumento de produção foi apenas o sistema de cozimento, ou seja digestor(es); na alteração do ritmo de produção o fator H foi mantido constante, ou seja, houve alteração do tempo de cozimento (tempo de

residência) com a conseqüente alteração nos perfis de temperatura ao longo dos processos de polpação.

A carga alcalina, a temperatura e o tempo são as variáveis mais importantes na polpação, determinando o conteúdo final de lignina na polpa. Essas variáveis são aplicadas tanto nos processos convencionais como nos modificados. Em ambos os casos, existem uma melhor combinação para obtenção de uma polpa com ótimas qualidades para um dado produto final (Abuhasan *et al.*, citado por FANTUZZI NETO, 1997).

Na simulação do processo Lo-Solids[®] utilizou-se como referência o digestor da VCP- Jacaré, o qual foi projeto para utilização de madeira de eucalipto; na figura 20 apresenta-se um desenho esquemático de um digestor Lo-Solids[®].

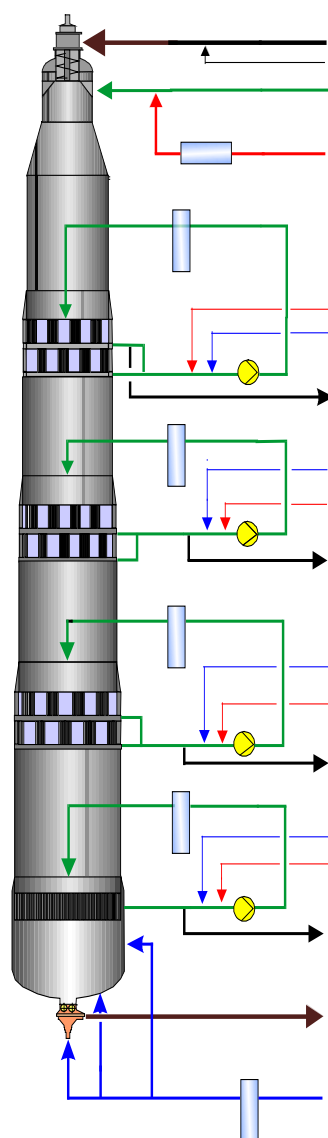


Figura 20. Representação esquemática de digestor Lo-Solids® (referência para este trabalho).

Para Simulação do processo SuperBatch™, utilizou-se como referência o sistema de Cozimento da Potlatch Corporation – Duluth – Minnessota – EUA, o qual foi projetado para utilização de madeira de aspen (*P. tremuloides*) – Figuras 21.

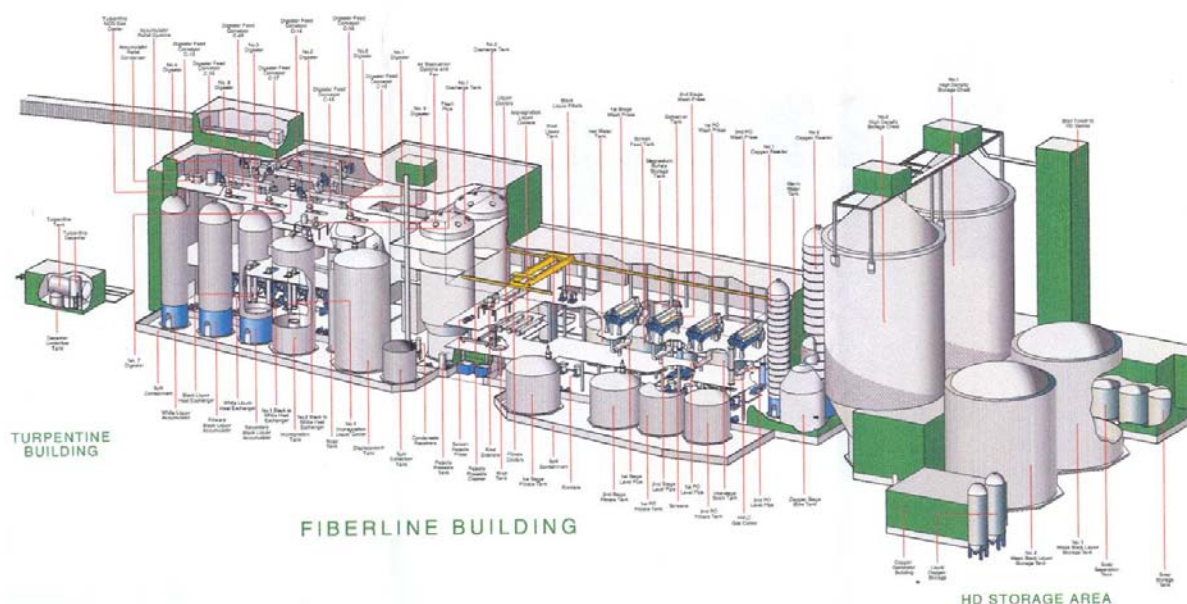


Figura 21. Representação esquemática de sistema de polpação SuperBatch™ (referência para este trabalho).

Conforme mencionado anteriormente, no desenvolvimento deste trabalho, a carga alcalina foi o principal parâmetro utilizado para obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 . A carga alcalina apresenta efeito direto sobre a intensidade das reações de deslignificação. A carga alcalina também é a principal fonte de componentes inorgânicos no licor de cozimento e apresenta efeito direto sobre a quantidade de sólidos gerados para produção de celulose; este parâmetro, tss/odt (teor de sólidos secos/ tonelada de polpa celulósica absolutamente seca) é determinante na capacidade de produção de fábricas de polpa celulósica uma vez que as caldeiras de recuperação são dimensionadas em função da capacidade de queima de sólidos e apresentam pouca flexibilidade para aumento desta capacidade.

Na figura 22 apresenta-se a carga alcalina aplicada ao processo Lo-Solids® para obtenção de polpas kraft com número kappa de 16 ± 1 de *E. grandis* e *P. tremuloides* nos três diferentes ritmos de produção adotados neste projeto.

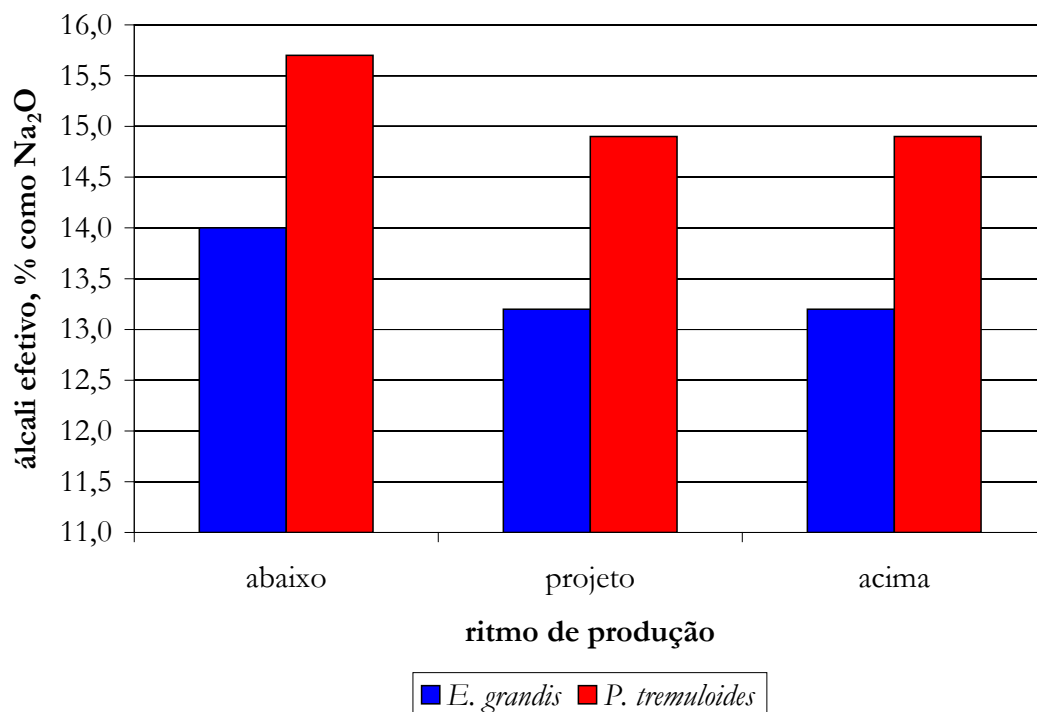


Figura 22. Carga alcalina aplicada em cozimento Lo-Solids® visando a obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 .

Os resultados apresentados na figura 22 mostram que no processo Lo-Solids®, tanto para *E. grandis* como para *P. tremuloides*, em ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto, a carga alcalina aplicada precisa ser aumentada para que o número kappa estipulado seja alcançado. Este fato tem como possível explicação o fato de que para baixos ritmos de produção o tempo de cozimento é bastante longo e para manter o fator H torna-se necessário reduzir a temperatura; como consequência a velocidade das reações de polpação são reduzidas e há a necessidade de se aumentar a concentração de reagentes (carga alcalina) para se obter os níveis de deslignificação desejados.

Quando o ritmo de produção é aumentado, a carga alcalina aplicada não muda significativamente, mas isto não significa necessariamente que a carga alcalina seja a mesma; o consumo de álcali deve ser considerado.

Quando se avalia os resultados apresentados na figura 22 considerando-se os materiais utilizados neste trabalho, observa-se que as cargas alcalinas necessária a obtenção de polpa kraft com número kappa de 16 ± 1 através do processo Lo-Solids®, nos diferentes

ritmos de produção para madeira de *P. tremuloides* foi significativamente mais alta que a utilizada para madeira de *E. grandis*. Esta maior carga alcalina aplicada aos cozimentos Lo-Solids® para madeira de *P. tremuloides* está relacionada as características químicas da madeira, fundamentalmente maior teor de hemiceluloses, conforme já discutido anteriormente para os cozimentos convencionais.

A carga alcalina aplicada nos processo de polpação representa a principal fonte de componentes inorgânicos nos licores negro de cozimento, contribuindo para o teor de sólidos nestes licores; conforme já mencionado anteriormente a relação tss/odt é um parâmetro determinante na capacidade de produção de unidades fabris limitadas pela caldeira de recuperação. Os resultados apresentados na figura 22 indicam que no caso de unidades de produção de polpa kraft com uma determinada capacidade de produção de polpa celulósica a partir da madeira de *P. tremuloides*, a caldeira de recuperação deverá apresentar maior capacidade de queima do que para unidades de produção que utilizem a madeira de *E. grandis*.

Na figura 23 apresenta-se os resultados de carga alcalina aplicada em cozimentos SuperBatch™ visando a obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 para *E. grandis* e *P. tremuloides*.

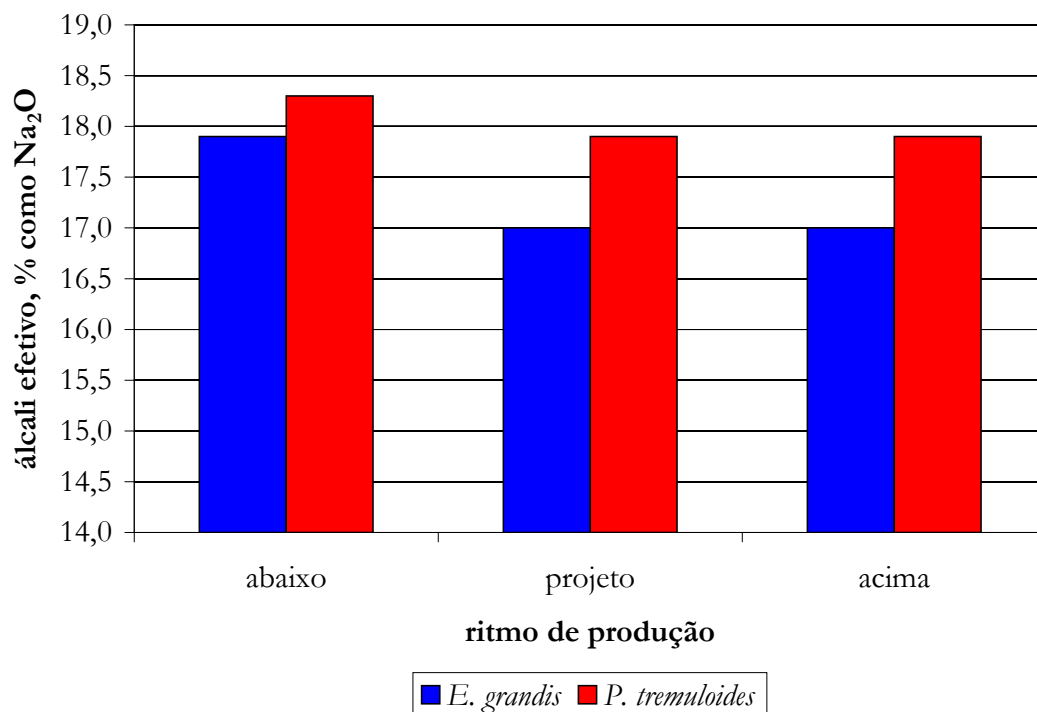


Figura 23. Carga alcalina aplicada em cozimento SuperBatch™ visando a obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 .

Os resultados apresentados na figura 23 mostram que em baixos ritmos de produção há necessidade de aumento da carga alcalina total do processo de polpação. Este resultado pode estar relacionado ao fato que em baixos ritmos de produção a temperatura de cozimento é significativamente baixa e com isso há uma redução na intensidade de deslignificação que, para obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 há uma necessidade de compensação que é feita através do aumento da carga alcalina.

Assim como observado na figura 22, o aumento do ritmo de produção leva a uma redução da carga alcalina aplicada pela mesma razão apresentada anteriormente para cozimentos Lo-Solids® – aumento da intensidade das reações de deslignificação em função das maiores temperaturas ao longo dos cozimentos em função do aumento do ritmo de produção. Observa-se também que a madeira de *P. tremuloides* requereu maior aplicação de carga alcalina do que a madeira de *E. grandis* nos diferentes ritmos de produção em processo SuperBatch™, assim como observado para o processo Lo-Solids®.

Comparando-se os resultados da figura 22 e 23, observa-se que a carga alcalina aplicada em cozimentos SuperBatch™ para madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides* em diferentes ritmos de produção é maior que a carga alcalina aplicada em cozimentos Lo-Solids®. Esta observação tem como explicação o fato de que o processo SuperBatch™ está baseado na recirculação de grande parte do licor negro o qual apresenta elevado teor de sólidos orgânicos e inorgânicos que contribuem para o consumo de álcali em reações indesejáveis e geração de sólidos quando comparado ao processo Lo-Solids®, que utiliza fundamentalmente licor branco e condensados. Desta observação pode se depreender que os sistemas de recuperação química incluindo as caldeiras de recuperação, para unidades de produção de polpa celulósica de *P. tremuloides* através do processo SuperBatch™ devem apresentar maior capacidade do para madeira de *E. grandis*, considerando-se obviamente, a mesma capacidade de produção de polpa celulósica.

Ainda com relação aos sistemas de recuperação em função dos processos de polpação, dada as diferenças de carga alcalina aplicada, estes sistemas devem, para uma mesma capacidade de produção de polpa celulósica, devem ser maiores para os processos SuperBatch™ em comparação ao processo Lo-Solids®.

Neste trabalho também se buscou avaliar o efeito da antraquinona em cozimentos modificados Lo-Solids® e SuperBatch™, em diferentes ritmos de produção para madeiras de *E. grandis* e *P. tremuloides*; com base neste objetivo aplicou-se antraquinona (0,1% base madeira absolutamente seca) sem preocupação com otimização do processo visando obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 . Na figura 24 são apresentados os resultados de número kappa das polpas obtidas a partir do processo Lo-Solids®.

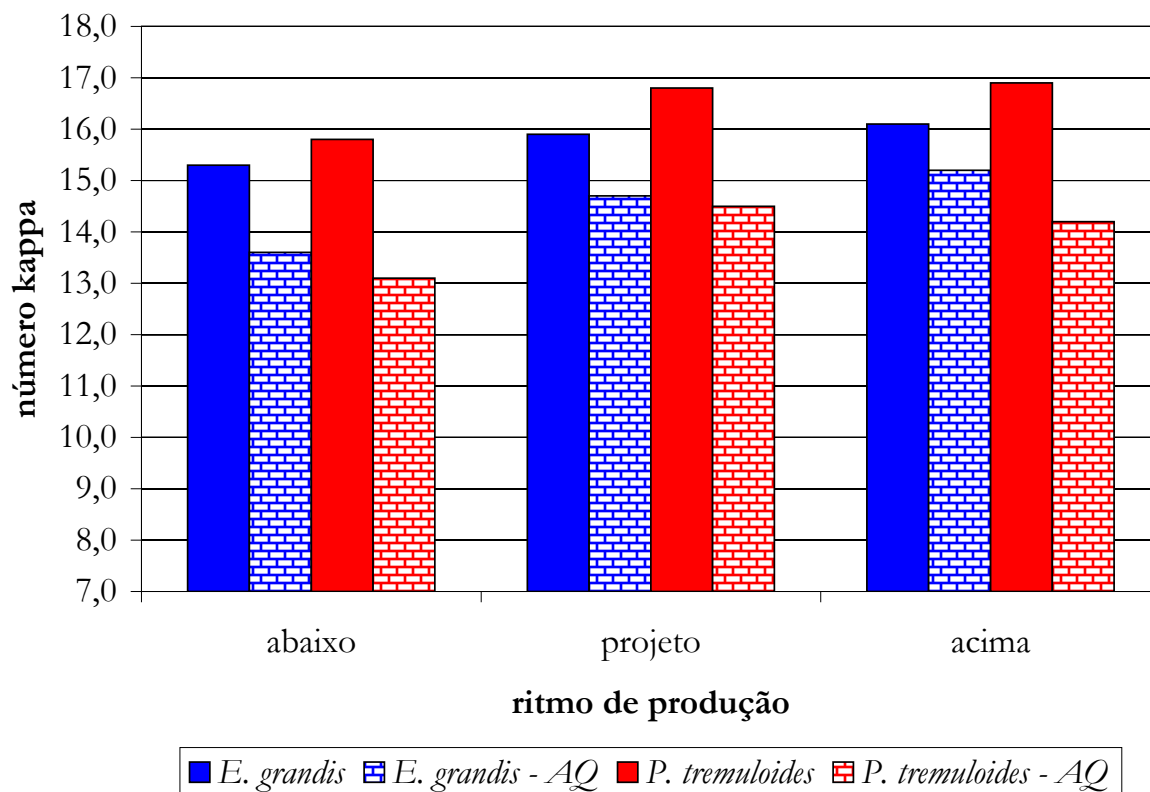


Figura 24. Número kappa – Processo Lo-Solids®.

Na figura 24 são apresentados os resultados de número kappa obtidos para diferentes ritmos de produção do processo Lo-Solids®; também são apresentados os resultados obtidos com a adição de antraquinona. O resultado mais expressivo apresentado na figura 24 é o efeito da antraquinona no processo Lo-Solids®. Em todos os ritmos de produção o efeito da antraquinona é observado como uma significativa redução do número kappa, tanto para a madeira de *E. grandis* como de *P. tremuloides*.

Em unidades industriais onde não é necessária a redução do número kappa, a adição de antraquinona pode trazer como benefício um aumento de rendimento através da redução da carga alcalina para obtenção do número kappa desejado.

Conforme mencionado anteriormente, a antraquinona atua estabilizando os carboidratos e acelerando a taxa de deslignificação. Esses efeitos são relativamente simples de se avaliar em cozimentos convencionais; considerando-se cozimentos modificados, baseados na substituição de licores, uma análise cuidadosa deve ser realizada. Na análise dos

resultados apresentados na figura 24 deve-se considerar que a carga de antraquinona aplicado nos cozimentos Lo-Solids® foi dividida, 75% na etapa inicial e 25% na primeira substituição, uma vez que a substituição de licores no processo Lo-Solids® de polpação é bastante intensa e poderia levar a uma redução da concentração de antraquinona disponível no sistema para reação.

Os resultados na figura 24 também mostram uma ligeira tendência de aumento do número kappa com o aumento do ritmo de produção. Esse fato pode ser um indicativo de perda de seletividade, provavelmente devido ao aumento na temperatura máxima de cozimento.

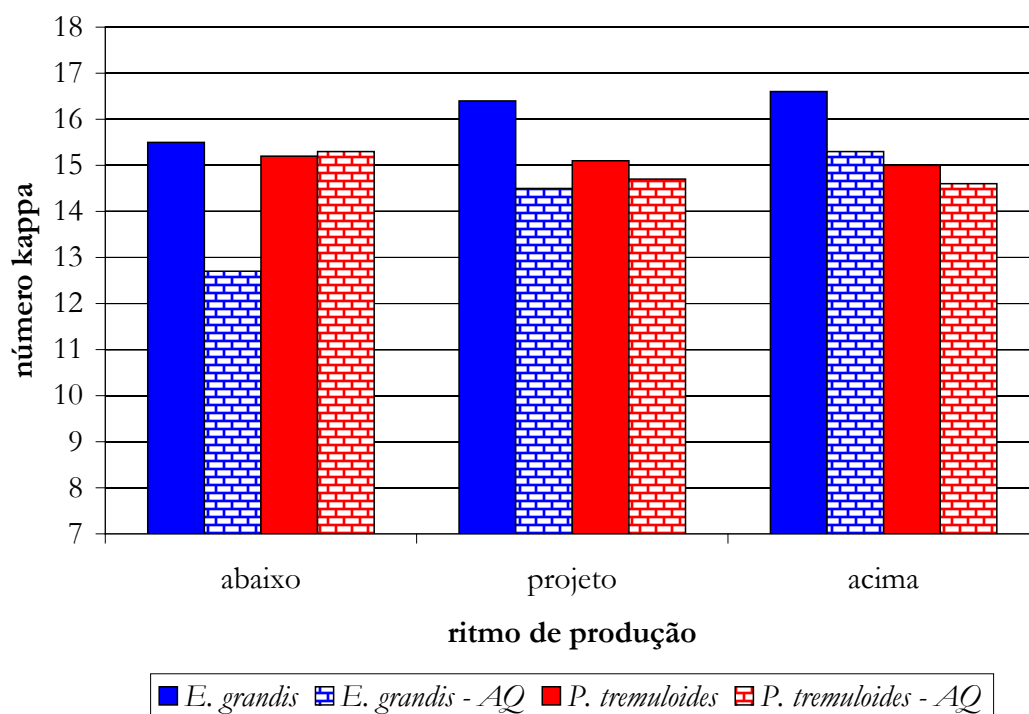


Figura 25. Número kappa – Processo SuperBatch™.

Os resultados de número kappa para o processo SuperBatch™ considerando-se o ritmo de produção e as espécies utilizadas neste trabalho apresentados na figura 25, mostram que com o aumento do ritmo de produção há uma tendência de aumento do número kappa. Neste processo, observa-se que a adição de antraquinona não

se mostrou muito efetiva na redução do número kappa para a madeira de *P. tremuloides*; já para os cavacos de *E. grandis* observa-se redução mais acentuada no número kappa.

Os resultados de número kappa obtidos para o processo SuperBatch™ mostram uma tendência de aumento do número kappa com o aumento do ritmo de produção de celulose; este resultado é mais evidente para os processos com adição de antraquinona onde não houve preocupação em se atingir um número kappa previamente estipulado. Este resultados mostram que o aumento do ritmo de produção torna o processo SuperBatch™ menos eficiente em termos de deslignificação.

As diferenças observadas no desempenho das espécies em função da adição de antraquinona em diferentes ritmos de produção em processo SuperBatch™ está relacionada às características químicas da madeira e ao processo propriamente dito. Neste experimento a carga de antraquinona foi aplicada na etapa de licor negro quente, etapa onde ocorre a maior parte das reações de deslignificação; a adição de antraquinona na etapa anterior implicaria em perda de boa parte deste aditivo quando da substituição de licor de cozimento. Esta estratégia mostrou-se eficiente para o *E. grandis* que apresenta um menor teor de hemiceluloses quando comparado ao *P. tremuloides*; esse fato mostra que na etapa de licor negro morno, no caso do *P. tremuloides*, pode ter havido uma maior remoção de carboidratos, o que alterou a relação carboidratos – lignina, alterando a eficiência das reações da antraquinona em seu ciclo de oxi-redução, conforme já discutido anteriormente.

Para *E. grandis*, o aumento do ritmo de produção levou a uma redução da diferença de número kappa entre os cozimentos com e sem antraquinona em função do ritmo de produção. Este fato pode estar associado a redução da seletividade do processo de polpação em função do aumento de temperatura.

O processo SuperBatch™ tem como uma suas principais características a utilização de licores negros em diferentes fases do processo, como forma de aproveitar a energia e parte da carga química disponível. Esta característica traz uma grande complexidade cinética ao processo, pois o licor negro é extremamente complexo em termos químicos, com reações dos componentes do sistema licor-madeira-polpa não completamente conhecidas. Este fato faz com que o processo SuperBatch™ seja mais complexo no que diz respeito a sua estratégia de operação quando comparados com sistemas de cozimento com menor utilização de licores negro.

O rendimento depurado é de fundamental importância da avaliação de processos de polpação e de diferentes estratégias de operação de digestores kraft devido a sua relação direta com o consumo de madeira, capacidade de produção de polpa e consequentemente com os aspectos econômicos envolvidos, uma vez que a madeira é o principal componente do custo de produção de polpas celulósicas.

O rendimento é uma das mais importantes variáveis econômicas que influenciam a produção de polpas químicas (MARCOCCIA *et al.*, 1998).

Na figura 26 são apresentados os resultados de rendimento nos diferentes ritmos de produção considerados neste trabalho para o processo Lo-Solids® de *E. grandis* e *P. tremuloides*.

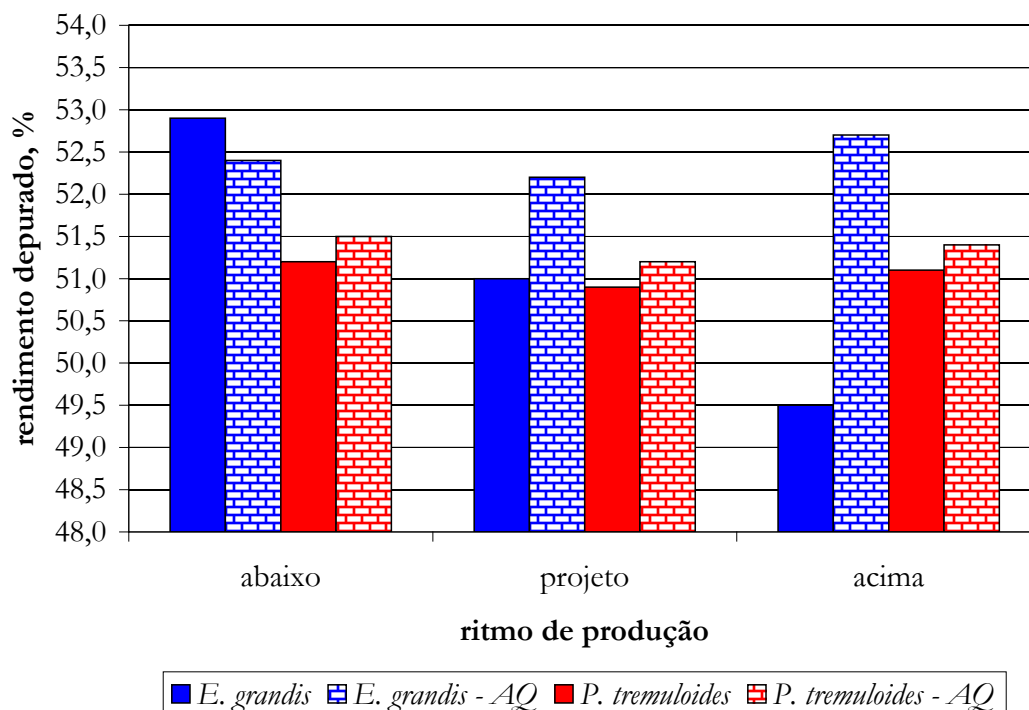


Figura 26. Rendimento depurado – Processo Lo-Solids®.

O aumento do ritmo de produção em uma unidade industrial geralmente é obtido através do aumento das temperaturas e a conseqüente redução do tempo do processo de cozimento, mantendo-se assim o fator H. O aumento da temperatura de

cozimento reduz a seletividade levando a uma maior degradação dos carboidratos o que pode apresentar como consequência uma redução de rendimento e viscosidade.

EK *et al.* (2001) descrevem que o aumento da carga alcalina do cozimento proporciona redução significativa do rendimento total do processo de polpação. Segundo os autores a queda no rendimento acontece, no caso de madeira de folhosas, devido à degradação das xilanas, as quais são sensíveis ao aumento da carga alcalina, causando impactos negativos na seletividade do cozimento, a qual pode ser expressa pela relação viscosidade/número kappa ou rendimento/número kappa.

Os resultados apresentados na figura 26 mostram que o aumento do ritmo de produção no processo de polpação Lo-Solids® leva a uma redução do rendimento depurado a madeira de *E. grandis*. O aumento do ritmo de produção no processo Lo-Solids® para madeira de *P. tremuloides* não levou à alterações significativas no rendimento depurado.

A adição de antraquinona ao processo Lo-Solids® resultou em um aumento significativo no rendimento depurado. O rendimento depurado obtido com a adição de antraquinona, independentemente do ritmo de produção de celulose foi praticamente o mesmo; este resultado indica que existe um teto para rendimento considerando-se a espécie utilizada e às condições de cozimentos adotadas. No entanto, se o aumento de rendimento obtido com a adição de antraquinona for avaliado em termos percentuais, observa-se que o uso da antraquinona torna-se mais interessante em ritmos de produção mais elevados. SILVA JÚNIOR *et al.* (1997) apresentaram que para polpação kraft de eucalipto o uso da antraquinona é facilmente justificada em altos ritmos de produção.

Os ganhos com aplicação de antraquinona ao processo Lo-Solids®, independentemente do ritmo de produção foram mais significativos para a madeira de *E. grandis* quando comparados a madeira de *P. tremuloides*. Esta diferença deve estar relacionada à diferença na composição química dos cavacos das espécies consideradas neste trabalho conforme já amplamente discutido anteriormente.

Na figura 27 são apresentados os resultados de rendimento depurado para as espécies em questão em função do ritmo de produção através do processo SuperBatch™.

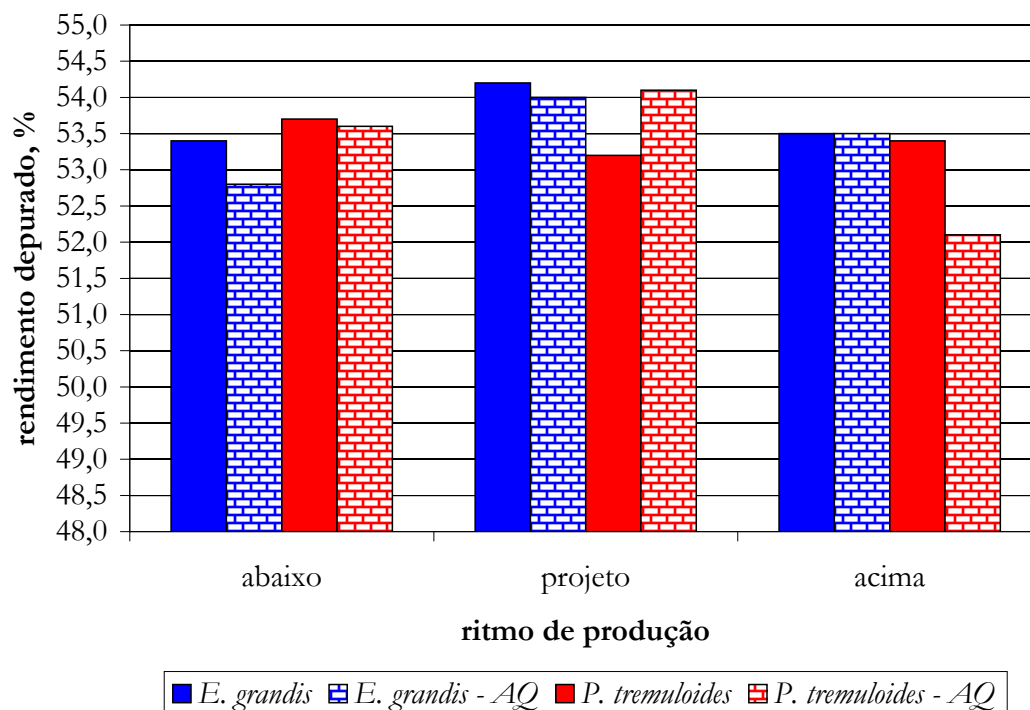


Figura 27. Rendimento depurado – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados na figura 27 mostram que os maiores rendimentos para o processo SuperBatch™ são obtidos quando se utiliza as condições de projeto tanto para o *E. grandis* como para o *P. tremuloides*. A modificação do ritmo de produção no processo SuperBatch™ é significativamente mais complexa do que em processos contínuos. No processo SuperBatch™, para a modificação do ritmo de produção, deve-se considerar algumas etapas do processo e não o processo como um todo, como acontece nos processos contínuos. Para o processo SuperBatch™, a alteração do ritmo de produção de celulose considera os tempos e temperaturas da etapa de impregnação como a fase de licor negro quente e a fase de cozimento.

Com base nos aspectos citados anteriormente, pode-se observar que para produção de polpa celulósica, considerando-se o rendimento, o processo SuperBatch™ mostra-se relativamente estável. A adição de antraquinona ao processo SuperBatch™ em diferentes ritmos de produção para madeira de *E. grandis* e *P. tremuloides* não mostrou uma tendência de ganho definida como no processo Lo-Solids®; com base nos resultados da

figura 27 e considerando-se apenas o rendimento depurado pode-se dizer que no processo SuperBatch™ para madeira de *E. grandis*, a utilização de antraquinona não se mostra vantajosa; para o *P. tremuloides* observa-se um ganho quando o processo está em ritmo de produção definido de projeto.

A análise da eficiência de antraquinona no processo SuperBatch™ deve também considerar o efeito deste aditivo na deslignificação (número kappa) conforme apresentado na figura 25; associando-se os resultados apresentados na figura 25 aos apresentados na figura 27, na obtenção de polpas de *E. grandis* com um determinado número kappa, após otimização do processo (carga alcalina e fator H) pode haver um ganho de rendimento. Já para o *P. tremuloides* os resultados apresentados nas figuras 25 e 27 não mostram a mesma indicação.

A menor eficiência da utilização da antraquinona em cozimentos SuperBatch™ está relacionada ao fato de que sua aplicação se deu apenas na fase de licor negro quente como forma de garantir sua disponibilidade na fase de deslignificação principal; o inconveniente da adoção desta estratégia é que a difusão da antraquinona para o interior dos cavacos fica prejudicada uma vez que os mesmos já estão impregnados e a temperatura de cozimento está sendo elevada para os níveis máximos. Esta observação pode explicar a baixa eficiência da antraquinona neste processo quando comparada ao processo Lo-Solids®.

Ainda com relação ao rendimento, observa-se que no processo SuperBatch™, independentemente do ritmo de produção e da espécie considerada, os níveis de rendimento foram superiores ao do processo Lo-Solids®.

O efeito da redução de rendimento em função do aumento do ritmo de produção de polpa celulósica tem como consequência um aumento do consumo específico de madeira e obviamente um aumento do custo de produção de celulose. Com a redução do rendimento, há também uma tendência de aumento da geração de sólidos.

As considerações anteriores indicam que na condução de um processo de expansão de capacidade produtiva utilizando-se um mesmo digestor Lo-Solids® ou um sistema SuperBatch™, a ampliação da capacidade da caldeira deve considerar a geração adicional de sólidos gerados devido ao menor rendimento do processo de produção de celulose.

Continuando a avaliação do efeito do ritmo de produção no processo Lo-Solids® e SuperBatch™ para *E. grandis* e *P. tremuloides* e o efeito da antraquinona, a viscosidade da polpa deve ser considerada. Os resultados obtidos para viscosidade são apresentados na figura 28 e 29.

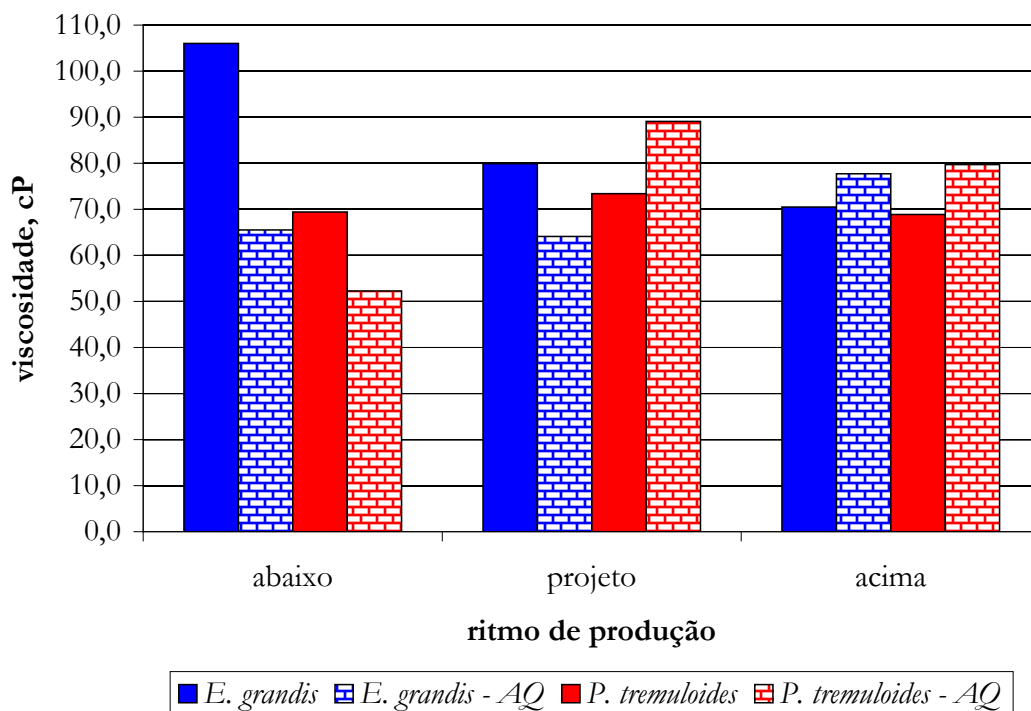


Figura 28. Viscosidade – Processo Lo-Solids®.

Conforme discutido anteriormente, o aumento no ritmo de produção através do aumento do perfil de temperaturas de cozimento e redução do tempo de polpação, tem como consequência uma menor seletividade do processo de polpação o que afeta negativamente o rendimento e a viscosidade.

Segundo PARK & PINTO (1990), além da deslignificação, durante a polpação ocorre a degradação de carboidratos, isto é, de celulose e de hemiceluloses, principalmente devido ao desfolhamento (“peeling”) que acarreta em queda do rendimento de polpação e devido à hidrólise alcalina das ligações glicosídicas que conduz a redução da viscosidade da polpa celulósica.

AXEGARD & WIKEN (1981) observam que a degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pela perda de viscosidade e perda de rendimento. Dados mais precisos sobre o comportamento dos polissacarídeos, durante a polpação, são escassos.

A análise dos resultados apresentados na figura 28 mostra que para o *E. grandis*, o aumento do ritmo de produção leva à redução da viscosidade. Para a madeira de *P. tremuloides* a viscosidade não foi significativamente alterada com o ritmo de produção. Estes resultados reforçam a diferença entre as duas matérias-primas folhosas utilizadas neste trabalho e o efeito de suas características no desempenho de processos de polpação kraft.

KUBES *et al.* (1980) estudaram o efeito do álcali efetivo aplicado no cozimento kraft convencional e Kraft-AQ para madeira de spruce sobre a viscosidade da polpa não branqueada. Os pesquisadores constataram que o aumento do álcali efetivo influencia de maneira expressiva a viscosidade da polpa, estando esse comportamento de acordo com estudos conduzidos anteriormente.

Na figura 28 observa-se também que a adição de antraquinona à cozimento Lo-Solids® para cavacos de *E. grandis* leva a uma redução da viscosidade; este efeito está provavelmente relacionado à preservação de carboidratos de baixo peso molecular (hemiceluloses) o que contribui para redução do comprimento médio das cadeias de carboidratos refletindo-se na redução da viscosidade. Para madeira de *P. tremuloides*, observa-se um efeito inverso, ou seja, há um aumento da viscosidade com a aplicação de antraquinona sendo que este resultado está relacionado a maior preservação da celulose em função da redução do consumo de álcali.

Na figura 29 são apresentados os resultados obtidos para viscosidade da polpa celulósica de *E. grandis* e *P. tremuloides* obtida em diferentes ritmos de produção através do processo SuperBatch™.

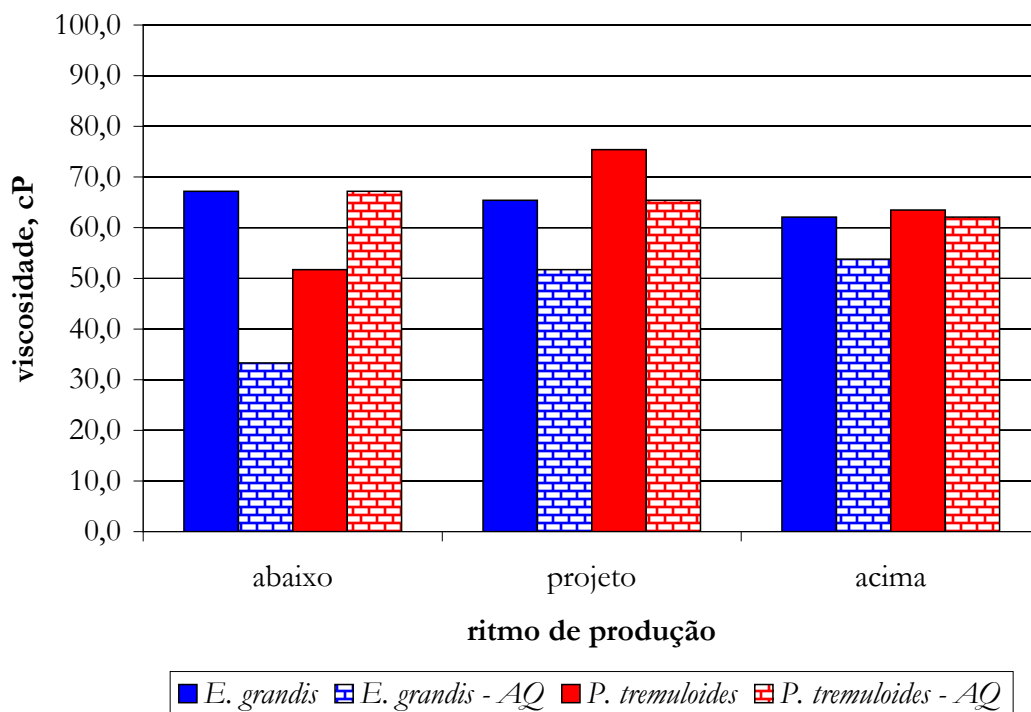


Figura 29. Viscosidade – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados na figura 29 mostram que o aumento do ritmo de produção de celulose de eucalipto utilizando-se o processo SuperBatch™ afeta negativamente a viscosidade da polpa, ou seja, quanto maior o ritmo de produção menor a viscosidade. Este fato provavelmente está relacionado às maiores temperaturas empregadas no processo de polpação à medida que se aumenta o ritmo de produção. Temperaturas elevadas favorecem as reações que clivagem da cadeia de celulose contribuindo para redução do grau de polimerização das mesmas e consequentemente a redução da viscosidade da polpa.

A hidrólise das ligações glucosídicas resulta no fracionamento das cadeias de polissacarídeos, exercendo desta forma, forte influência sobre o grau de polimerização dos carboidratos. Ressalta-se que as reações de hidrólise das ligações glucosídicas ocorrem, principalmente, nas temperaturas máximas de cozimento, ou seja, entre 160 e 180 °C (Gomide, citado por SILVA JÚNIOR, 1997).

Para madeira de *P. tremuloides*, os resultados de viscosidade mostram que, para o processo SuperBatch™, os melhores níveis são obtidos na condição de ritmo de produção de projeto, conforme observado para outros parâmetros; estes resultados, diferentemente dos obtidos para madeira de *E. grandis*, mostram que o processo SuperBatch™ é menos flexível em relação ao ritmo de produção e que a madeira de *P. tremuloides* apresenta características (composição química e densidade básica) que devem ser criteriosamente consideradas quando da avaliação de processos de polpação e ritmo de produção.

Os resultados da figura 29 mostram também que a adição de antraquinona leva à uma redução da viscosidade, provavelmente em função de maior preservação de carboidratos de cadeia curta (hemiceluloses) o que contribui para a redução do comprimento médio das moléculas de polissacarídeos. Deve-se destacar que este trabalho não teve como objetivo otimizar os parâmetros do processo de cozimento quando da adição de antraquinona. Esta observação, do ponto de vista industrial, pode ser assim interpretada: caso não haja interesse na redução do número kappa após a etapa de cozimento, a carga alcalina e o fator H dos processos kraft-antraquinona pode ser reduzidos visando a obtenção do número kappa estipulado e este procedimento deverá trazer como efeito um aumento do rendimento depurado do processo bem como aumento da viscosidade da polpa.

FANTUZZI NETO (1997) analisou o comportamento da madeira de *Eucalyptus grandis* nos processos de polpação kraft convencional e modificado e observou que a viscosidade da polpa do cozimento convencional foi de 39,2 cP e da polpa do cozimento modificado foi de 72,2 cP. Essa elevada viscosidade para o processo modificado é uma indicação de que o número kappa poderia ser reduzido a níveis mais baixos, sem comprometer a qualidade da polpa, em comparação com o processo convencional. Uma vantagem da elevada viscosidade do cozimento modificado é tornar a etapa de branqueamento mais flexível, obtendo-se, ao final, uma polpa com a qualidade desejável.

Os resultados apresentados na figura 29 mostram ainda que o processo SuperBatch™ produz polpas com níveis de viscosidade inferiores ao processo Lo-Solids® (figura 28). Tal fato deve-se basicamente a estratégia de divisão da carga alcalina adotada nos processos em questão e ao perfil de temperatura; no processo SuperBatch™, ao

contrário do processo Lo-Solids[®], a maior parte da carga alcalina é utilizada na fase final de cozimento onde se atinge a temperatura máxima; este fato é provavelmente a explicação para obtenção de níveis de viscosidade significativamente inferiores para o processo SuperBatch[™] quando comparado ao processo Lo-Solids[®].

Considerando-se o uso da antraquinona para aumento da capacidade de produção de celulose e que não há necessidade de redução do número kappa, a redução da carga alcalina e/ou do fator H permitirá que o número kappa atinja os patamares estabelecidos e como consequência poderá se observar um aumento de rendimento e de viscosidade.

A viscosidade das polpas celulósicas está relacionada à resistência das fibras. A relação entre viscosidade e resistência da fibra não é linear. LI *et al.* (2000) mostram que para polpas kraft a resistência à tração medida através do zero-span diminui ligeiramente se o grau de polimerização da celulose se mantém acima de 1000. Deve-se considerar que um grau de polimerização de 1000 corresponde a uma viscosidade de cerca de 12cP e 1600 à 30 cP.

Os valores de viscosidade apresentados nas figuras 28 e 29 são significativamente superiores aos valores apresentados por LI *et al.* (2000) como limite crítico para perda de resistência. Esses resultados indicam ser possível a obtenção de polpa branqueada com boas propriedades físico-mecânicas.

O processo kraft pode ser considerado como uma mosaico de fenômenos físico-químicos e sua complexidade está basicamente relacionada à complexidade da matéria-prima, a madeira, em termos de composição química, estrutura anatômica e aspectos de engenharia de processo. Considerando-se estes pontos, a análise do processo kraft de polpação não é uma questão simples sendo necessária uma abordagem holística. A análise do número kappa e da viscosidade isoladamente apresenta pequeno significado em termos de aplicação industrial. Para uma melhor compreensão do efeito do ritmo de produção sobre a eficiência do processo de polpação, parâmetros que envolvam a eficiência de deslignificação e preservação dos carboidratos devem ser considerados, como por exemplo, a seletividade que é relação entre número kappa e viscosidade. Os resultados de seletividade são apresentados na figura 30.

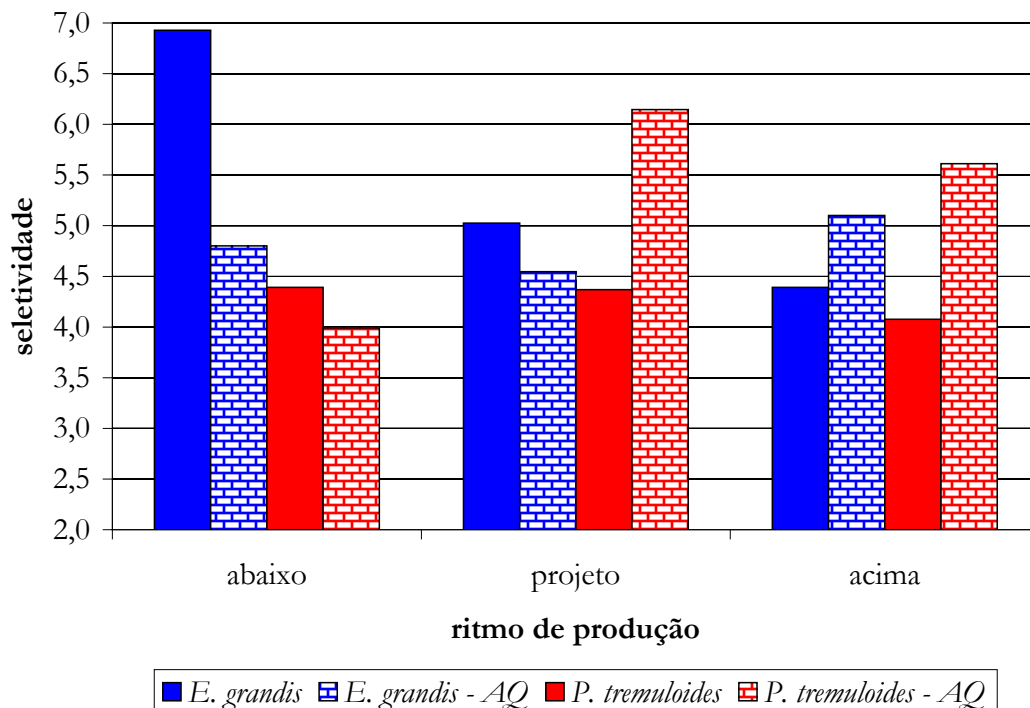


Figura 30. Seletividade – Processo Lo-Solids®.

Considerando-se o digestor como o fator limitante ao aumento da capacidade de produção de uma determinada unidade industrial, um aumento no ritmo de produção é alcançado pelo aumento de temperatura e redução do tempo de cozimento, mantendo-se desta forma o fator H; em alguns casos há a necessidade de aumento da carga alcalina aplicada. Estas modificações de processo favorecem as reações de degradação dos carboidratos contribuindo para a redução da seletividade do processo, ou seja, capacidade de remoção de lignina com mínimo efeito sobre o teor de carboidratos da polpa.

Os resultados apresentados na figura 30 mostram claramente que o aumento do ritmo de produção de celulose leva a uma redução na seletividade, tanto para o processo kraft como para o kraft-antraquinona. Conforme mencionado anteriormente, esses resultados são consequência do aumento da temperatura utilizado para o aumento do ritmo de produção.

Os resultados apresentados na figura 30 mostram que com o aumento do ritmo de produção há uma redução da seletividade do processo de polpação Lo-Solids® para *E. grandis*; já para madeira de *P. tremuloides* observa-se que os maiores níveis de seletividade são obtidos ao ritmo de produção correspondente à capacidade de projeto. Esta diferença de seletividade é, provavelmente, devida às diferenças químicas das matérias-primas consideradas, sendo válidas as discussões já realizadas para número kappa e viscosidade.

A adição de antraquinona promoveu o aumento de seletividade em elevados ritmos de produção do processo Lo-Solids® tanto para cavacos de *E. grandis* e *P. tremuloides* reforçando o fato de que a utilização de antraquinona é facilmente justificável quando as unidades de produção de polpa celulósica estão operando em ritmo de produção superior à capacidade nominal de produção.

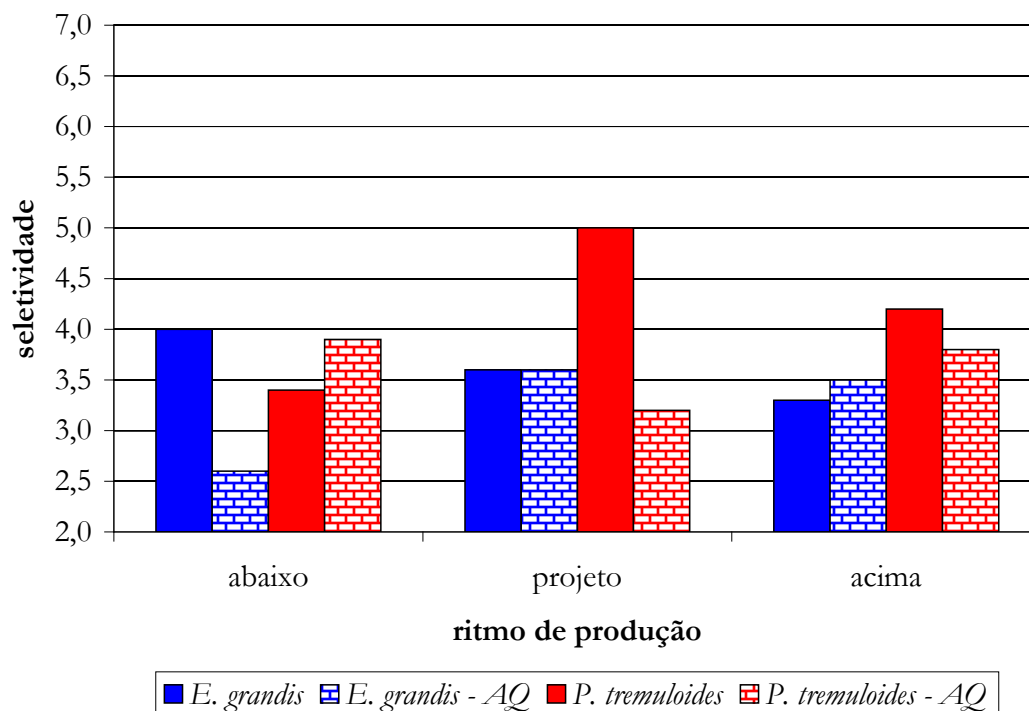


Figura 31. Seletividade - Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados na figura 31 mostram que para o processo SuperBatch™, o aumento do ritmo de produção não altera significativamente a seletividade do processo, sendo esta em geral significativamente mais baixa do que a observada para o processo Lo-Solids®.

Os cozimentos modificados estão baseados na alteração do perfil de álcali ao longo do processo de cozimento. A avaliação do perfil de álcali efetivo é uma ferramenta fundamental pois importantes informações podem ser obtidas de forma a contribuir para otimização das operações de polpação visando melhoria da qualidade da polpa e maior eficiência do processo.

A avaliação do álcali efetivo durante o processo de cozimento é uma atividade difícil de ser realizada mas algumas medições indiretas podem ser obtidas. Considerando-se que existe uma elevada correlação entre álcali efetivo e condutividade, neste trabalho usou-se a medição de condutividade para se estimar o álcali efetivo ao longo do processo de cozimento. Para tanto, diferentes amostras de licor foram retiradas durante o cozimento de forma a se obter uma equação que permitisse estimar o álcali efetivo em função da condutividade. Nas figuras 32, 33 e 34 são apresentados os perfis de álcali efetivo para os diferentes ritmos de produção considerados neste trabalho.

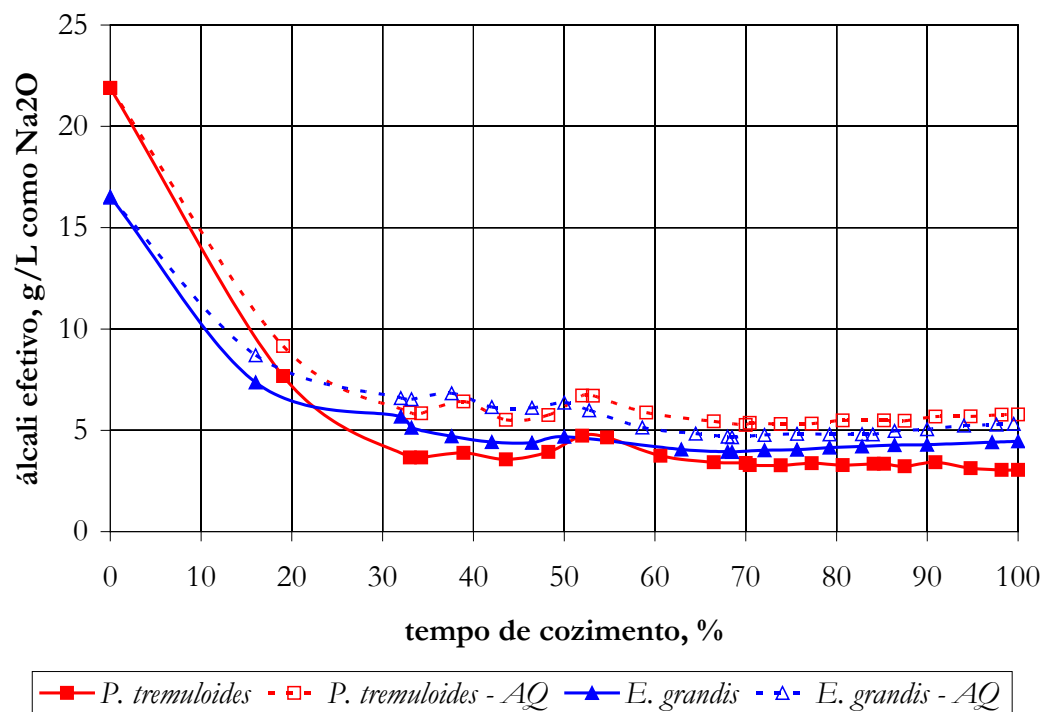


Figura 32. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids® - Ritmo de produção acima da capacidade de projeto.

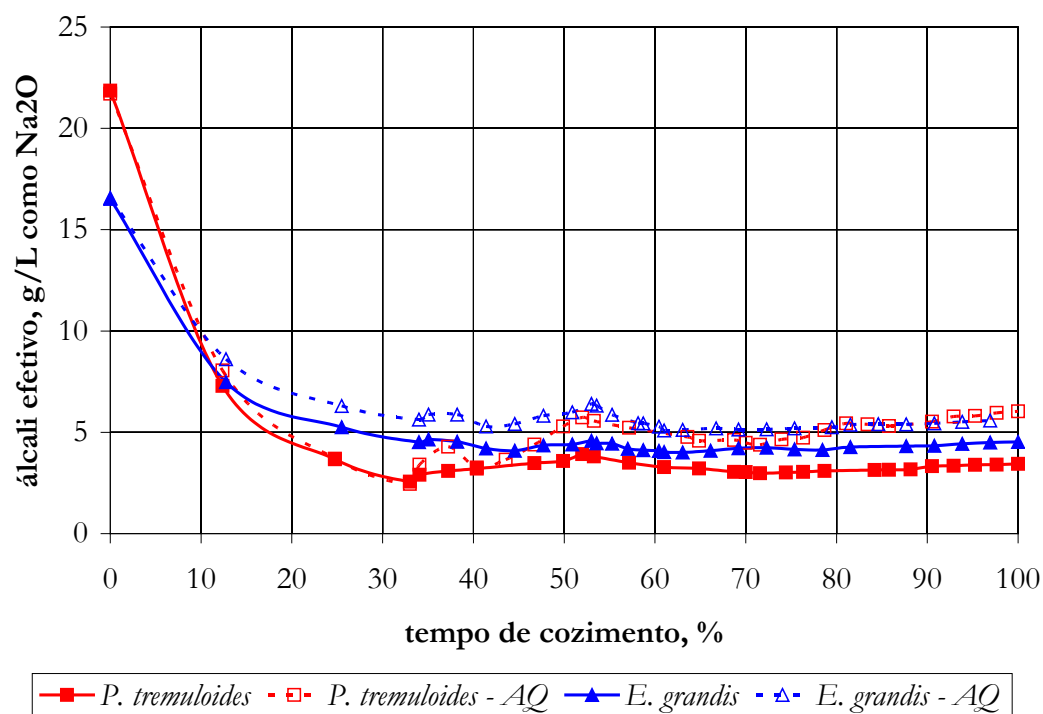


Figura 33. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids® – Ritmo de produção na capacidade de projeto.

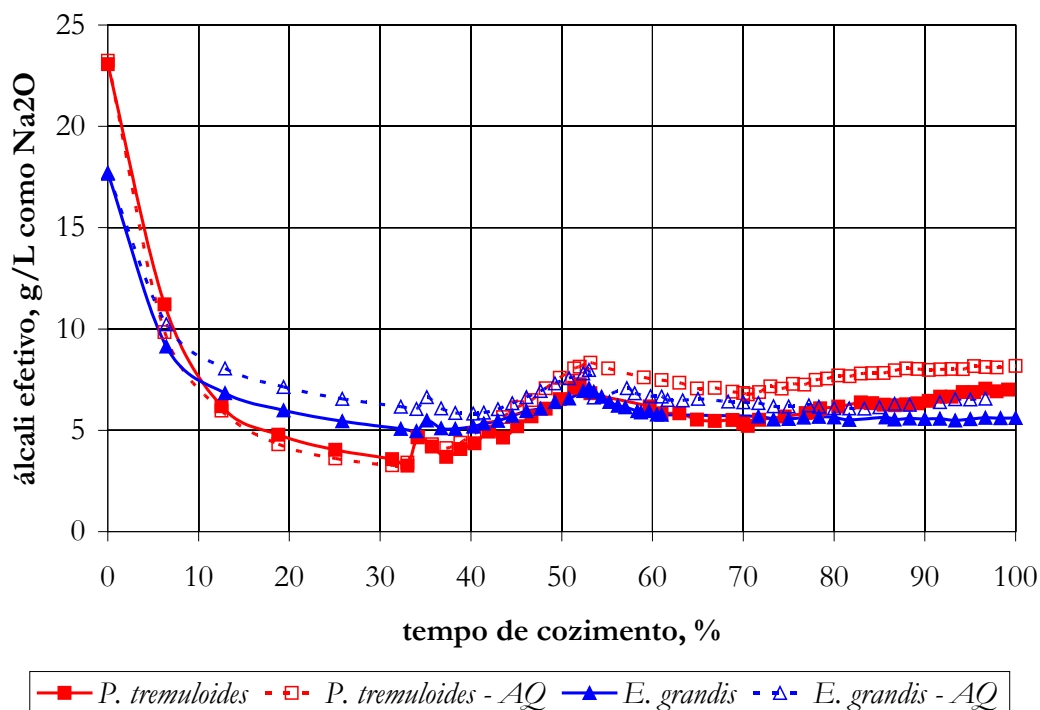


Figura 34. Perfil de álcali efetivo – Processo Lo-Solids® – Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto.

Considerando-se que o tempo de cozimento foi alterado nos diferentes ritmos de produção, para facilitar a avaliação dos perfis de álcali efetivo e sólidos, a variável tempo foi expressa como porcentagem do tempo total de cozimento.

Os resultados apresentados nas figuras 32, 33 e 34 mostram que os cozimentos apresentam praticamente o mesmo padrão de álcali efetivo. Durante a fase de impregnação ocorre uma acentuada redução da concentração de álcali efetivo e isto está provavelmente relacionado com a neutralização de ácidos orgânicos formados a partir da degradação das hemiceluloses. Considerando-se que em ritmos baixos de produção o tempo de impregnação é excessivamente longo, há um grande consumo de álcali devido a estas reações sendo esta, provavelmente, a explicação para maior carga alcalina necessária nos baixos níveis de produção. Observa-se também, pequenos picos aproximadamente no meio do cozimento que corresponde a fase de injeção de licor e aumento de temperatura.

Na deslignificação alcalina da madeira, a degradação dos carboidratos ocorre em baixas temperaturas. Em temperaturas até 150 °C essa degradação é causada, principalmente, pela reação de descascamento (PENALBER, 1983).

Com relação a antraquinona, observa-se que sua aplicação promove uma redução do consumo de álcali no processo de polpação. A diferença no consumo de álcali observado nos cozimentos com antraquinona é uma indicação de que a carga alcalina pode ser reduzida se não houver necessidade de redução do número kappa; adicionalmente a redução da carga alcalina pode também se considerar a distribuição desta ao longo do cozimento.

O processo Lo-Solids[®] apresenta várias características interessantes que contribuem para um melhor desempenho do processo de polpação sendo a mais importante o fato de que a concentração de álcali é mantida praticamente constante durante a maior parte do cozimento, com exceção da fase inicial do cozimento.

Ainda com relação ao perfil de álcali no processo Lo-Solids[®], observa-se pouca diferença entre as madeiras consideradas neste trabalho; esta fato é coerente com a carga alcalina aplicada nos cozimentos visando a obtenção de polpas com número kappa de 16 ± 1 , indicando que a carga alcalina está otimizada em face das demais variáveis de cozimento.

Nas figuras 35, 36 e 37, são apresentados os perfis de carga alcalina para o processo SuperBatch[™].

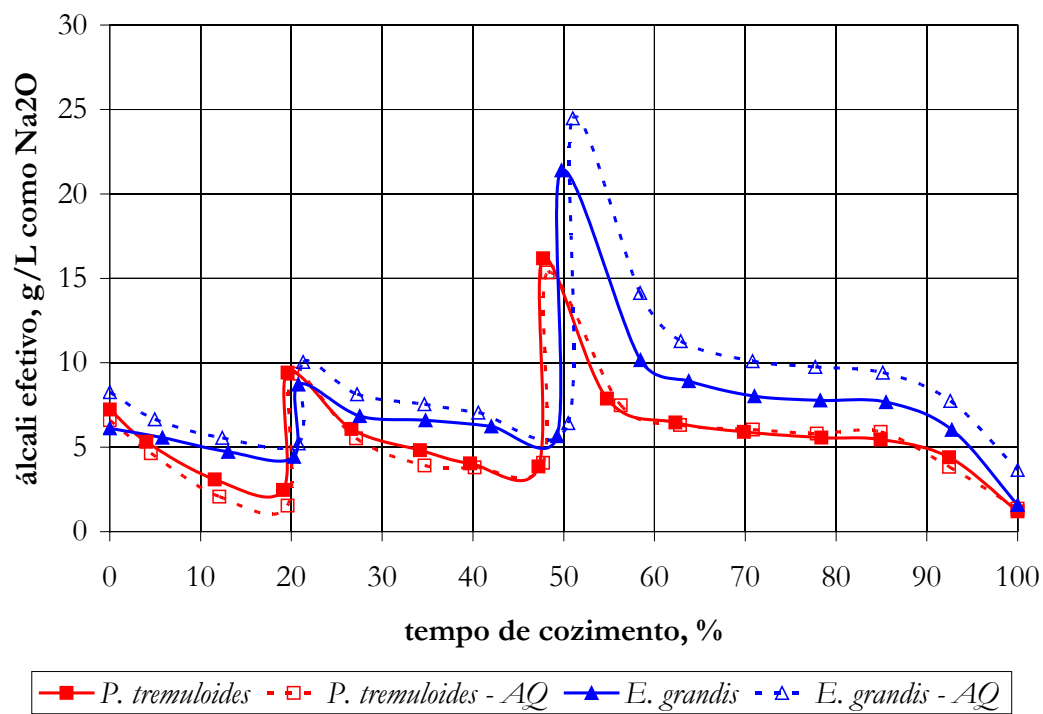


Figura 35. Perfil de álcali efetivo – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção acima da capacidade de projeto.

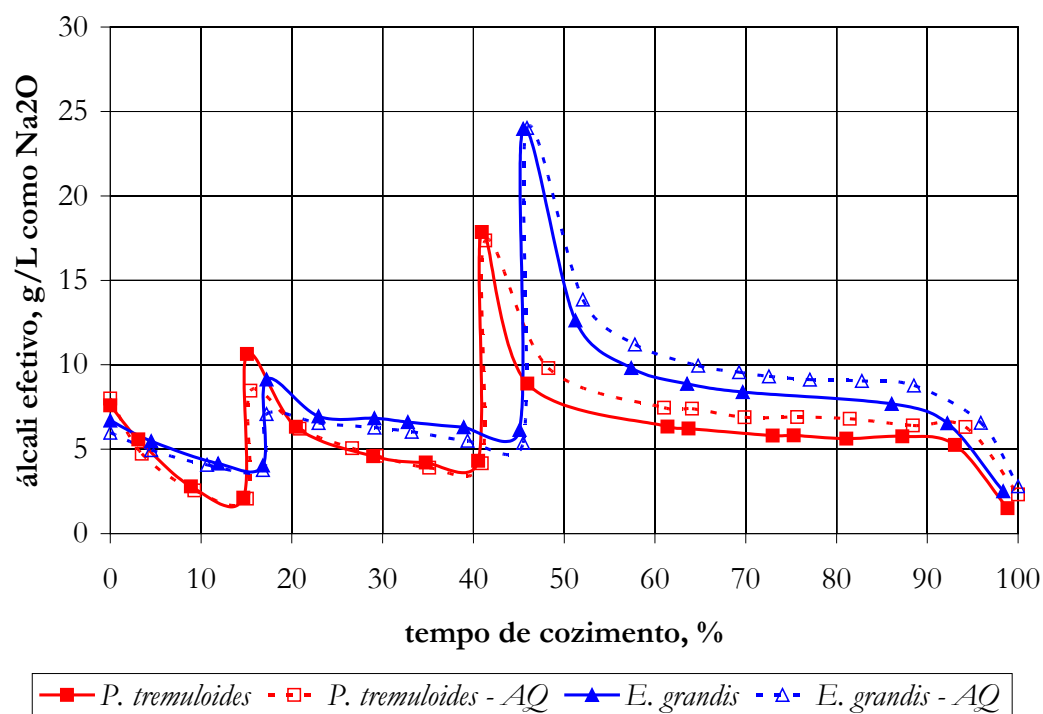


Figura 36. Perfil de álcali efetivo – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção na capacidade de projeto.

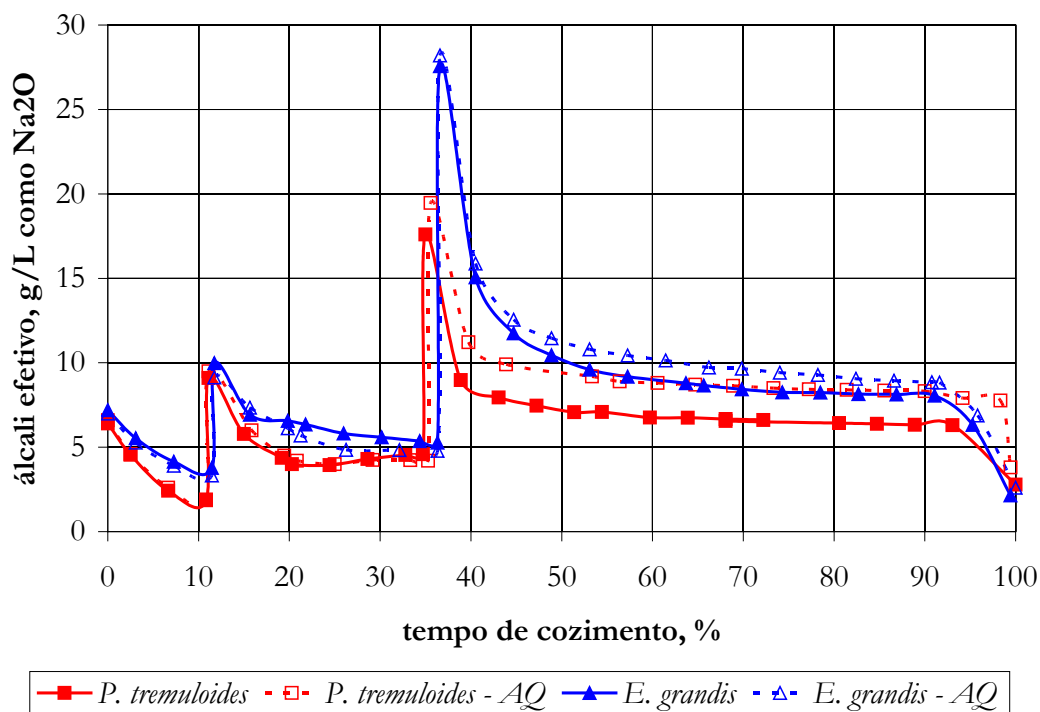


Figura 37. Perfil de álcali efetivo – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto.

Os processos de cozimento modificados estão baseados na alteração do perfil de álcali, temperatura e lignina dissolvida ao longo do processo de polpação. Visando-se compreender melhor os resultados obtidos no processo de polpação SuperBatch™ avaliou-se o perfil de álcali efetivo durante o cozimento; a estratégia utilizada para este controle foi a mesma descrita para o processo Lo-Solids®, ou seja, medição contínua da condutividade do licor e coleta de amostras para determinação de um fator de conversão.

Nas figuras 35, 36 e 37 apresenta-se o perfil de álcali efetivo para os cozimentos SuperBatch™ nos ritmos de produção considerados nesta pesquisa; o perfil de álcali efetivo do processo SuperBatch™ é caracterizado por 3 picos distintos: o primeiro corresponde ao início da fase de impregnação com licor negro morno; o segundo corresponde a fase com licor negro quente e o terceiro a fase de cozimento, onde se injeta licor branco visando complementar a carga alcalina total.

Comparando-se os perfis de álcali efetivo para os diferentes ritmos de produção para o processo SuperBatch™, observa-se que como a alteração do tempo de cozimento não é proporcional nas diferentes fases do processo de polpação devido às limitações do próprio processo conforme já discutido anteriormente, há uma alteração relativa da posição destes no tempo total de cozimento; este fato é indicativo de que a alteração do ritmo de produção em cozimentos SuperBatch™ é significativamente mais complexa quando comparada ao processo Lo-Solids®. Esta alteração da posição relativa dos picos de álcali ao longo do cozimento pode representar uma alteração significativa nos parâmetros cinéticos das fases de deslignificação.

Os resultados apresentados nas figuras 35, 36 e 37 mostram que a adição de antraquinona promove um menor consumo de álcali durante o cozimento; observa-se no perfil de álcali residual nos cozimentos com antraquinona o mesmo padrão dos cozimentos sem antraquinona porém em níveis ligeiramente mais elevados. Estes resultados comprovam a atuação da antraquinona, mostrando que a carga alcalina pode ser reduzida se não houver interesse na redução do número kappa.

Os perfis de álcali para o cozimento SuperBatch™ mostram que o pico de concentração de álcali correspondente ao início da fase de injeção de licor branco para madeira de *P. tremuloides* são inferiores ao da madeira de *E. grandis*. Este fato pode estar relacionado ao maior teor de carboidratos dissolvidos nas fases anteriores do processo de polpação em função da diferença de composição químicas das madeiras utilizadas neste trabalho, conforme já bastante discutido anteriormente. Esta observação é indicativa que existe espaço para a otimização das condições de cozimento SuperBatch™ para madeira de *E. grandis*.

Este trabalho não tem por objetivo comparar os processos Lo-Solids® e SuperBatch™ porém a diferença entre eles deve ser destacada visando contribuir para uma melhor compreensão de processos de polpação. Com o objetivo de destacar estas diferenças entre os processos convencional, Lo-Solids® e SuperBatch™ no que diz respeito ao perfil de carga alcalina, elaborou-se um gráfico com os perfis alcalinos de cozimento convencional, Lo-Solids® e SuperBatch™ para *E. grandis* considerando-se as condições para obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 .

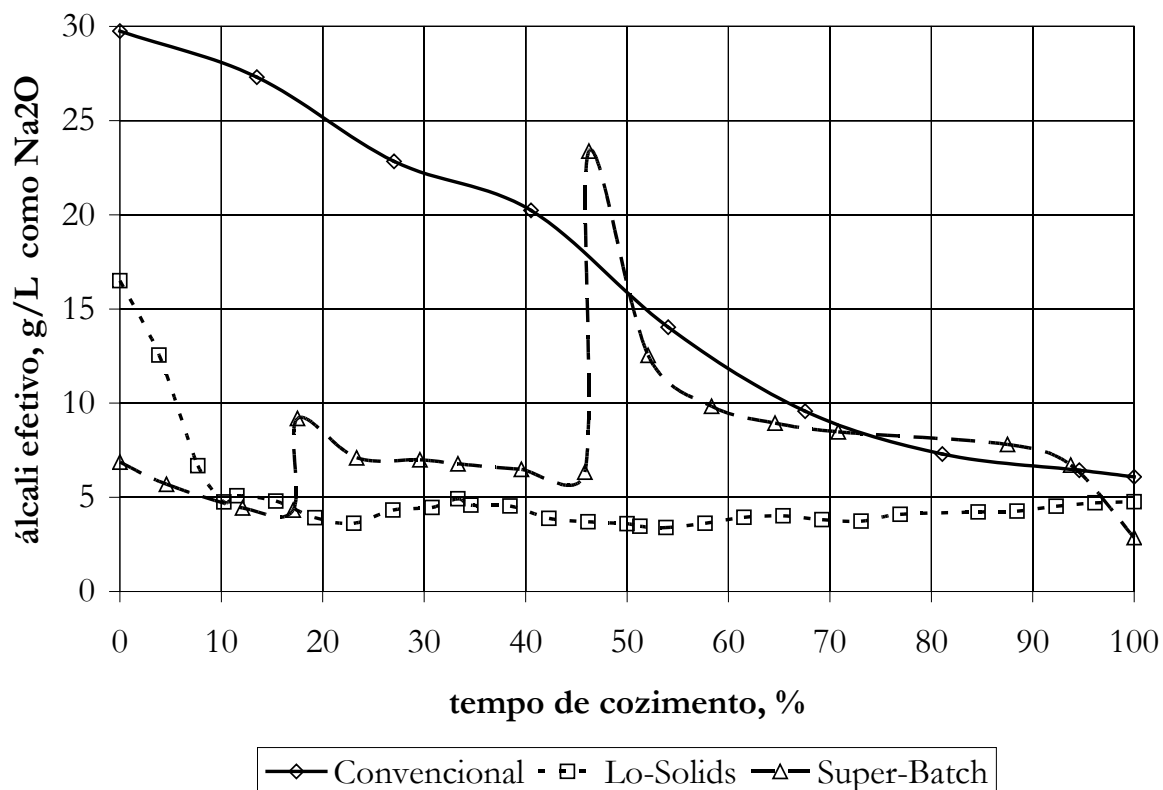


Figura 38. Perfis alcalinos de processo convencional, processo Lo-Solids® e processo SuperBatch™ para *E. grandis* considerando-se as condições para obtenção de polpa com número kappa de 16 ± 1 .

Os perfis de álcali efetivo para os processos convencional, Lo-Solids® e SuperBatch™ são completamente distintos e mostram que o processo Lo-Solids® é o que apresenta um perfil mais estável, o que está em consonância com o primeiro dos princípios básicos relacionados ao desenvolvimento de modificações do processo kraft mencionados por HERSCHMILLER (1998): o perfil de carga alcalina ao longo do cozimento deve ser mantido estável.

No processo Lo-Solids® observa-se um perfil mais homogêneo de álcali efetivo do que no processo SuperBatch™ que se caracteriza por apresentar picos; esta característica é provavelmente a justificativa para que as polpas produzidas pelo processo

Lo-Solids[®] apresentem maiores viscosidades do que as polpas obtidas pelo processo SuperBatch[™].

O perfil alcalino para o processo de polpação convencional mostra uma redução relativamente constante da concentração de álcali efetivo ao longo do cozimento; no entanto a concentração de álcali no início do cozimento é bastante alta, o que não é desejável, mas esta estratégia garante a disponibilidade de álcali ao longo do cozimento bem como uma concentração de álcali ao final do cozimento que evite a reprecipitação de lignina.

Além do perfil alcalino, o perfil de sólidos durante o cozimento tem sido considerado como um importante parâmetro para obtenção de polpas com boas características para produção de papéis sendo este um provavelmente a principal característica do processo Lo-Solids[®]. Nas figuras 39, 40 e 41 são apresentados os perfis de sólidos para o processo Lo-Solids[®] para os ritmos de produção considerados nesta pesquisa.

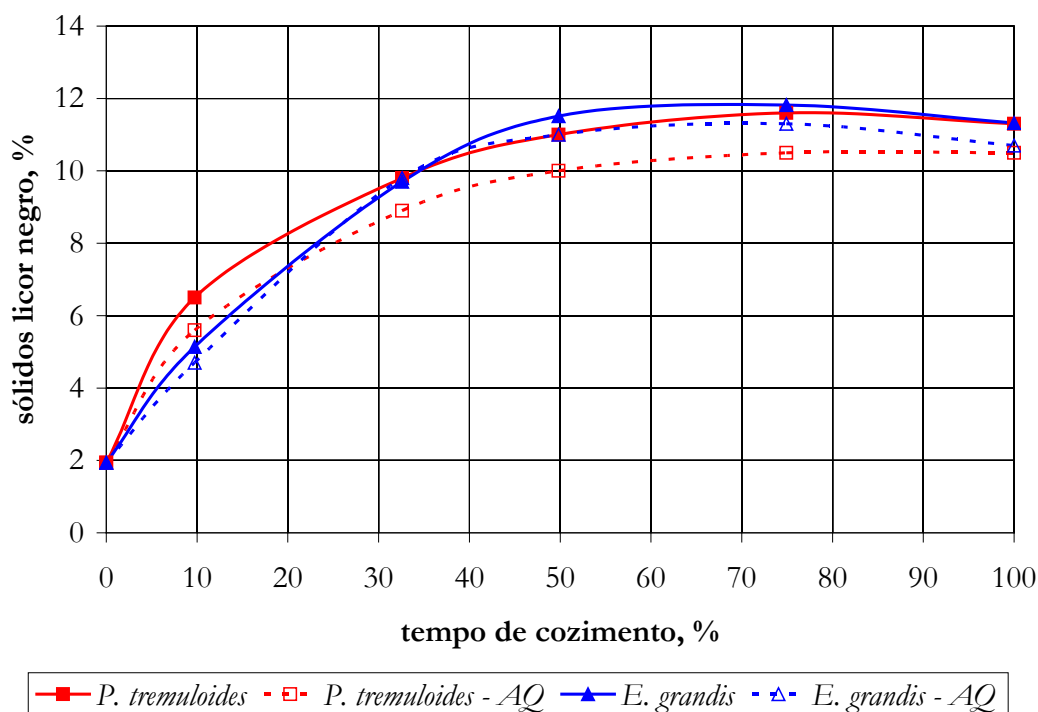


Figura 39. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids[®] – Ritmo de produção acima da capacidade de projeto.

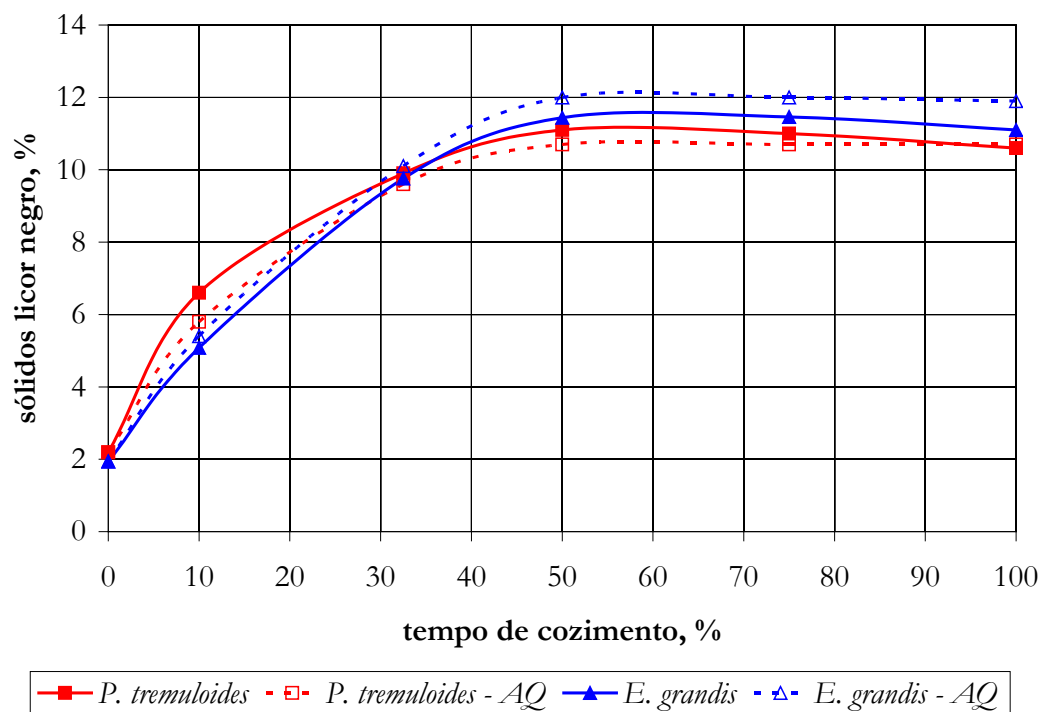


Figura 40. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids® – Ritmo de produção na da capacidade de projeto.

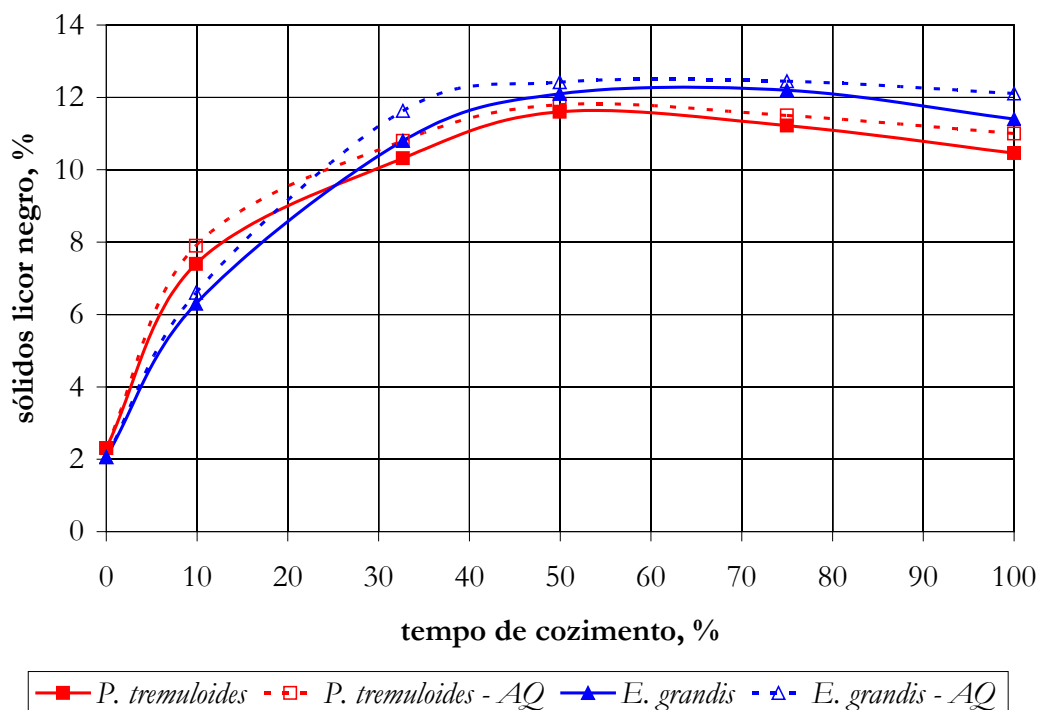


Figura 41. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo Lo-Solids® – Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto.

O perfil de sólidos dissolvidos ao longo do cozimento Lo-Solids® é caracterizado por uma fase inicial onde há um aumento da concentração de sólidos e uma fase onde o teor de sólidos dissolvidos se mantém constante, evidenciando os fundamentos da polpação Lo-Solids®, que é a manutenção estável do perfil de materiais sólidos dissolvidos no licor negro ao longo das fases de substituição e lavagem, por meio das injeções e remoções de licor negro, mantendo uniforme o perfil de álcali e preservando a relação licor madeira. A segunda fase mencionada, corresponde ao atingimento da temperatura máxima de cozimento na etapa correspondente a 1ª substituição.

Ainda com relação ao teor de sólidos dissolvidos deve ser considerado que o início do processo de polpação Lo-Solids®, os sólidos presentes no licor é composto fundamentalmente pela fração inorgânica (carga alcalina); ao longo do cozimento, com a evolução das reações de polpação (degradação de carboidratos e fragmentação de lignina) há o aumento da concentração de sólidos dissolvidos basicamente pela adição desta fração orgânica mencionada.

Os resultados apresentados nas figuras 39, 40 e 41 mostram que perfil de sólidos dissolvidos no licor no processo Lo-Solids® é o mesmo para os três ritmos de produção avaliados neste trabalho. A adição de antraquinona apresenta efeito pouco significativo sobre o teor de sólidos do licor negro, sendo observada uma tendência de menor geração de sólidos nos cozimentos com elevados ritmos de produção; esta observação pode ser consequência de uma maior preservação de carboidratos com comparado com cozimento sem antraquinona.

Nas figuras 42, 43 e 44 apresenta-se o teor sólidos dissolvidos ao longo dos cozimento SuperBatch™ nos três ritmos de produção considerados neste trabalho.

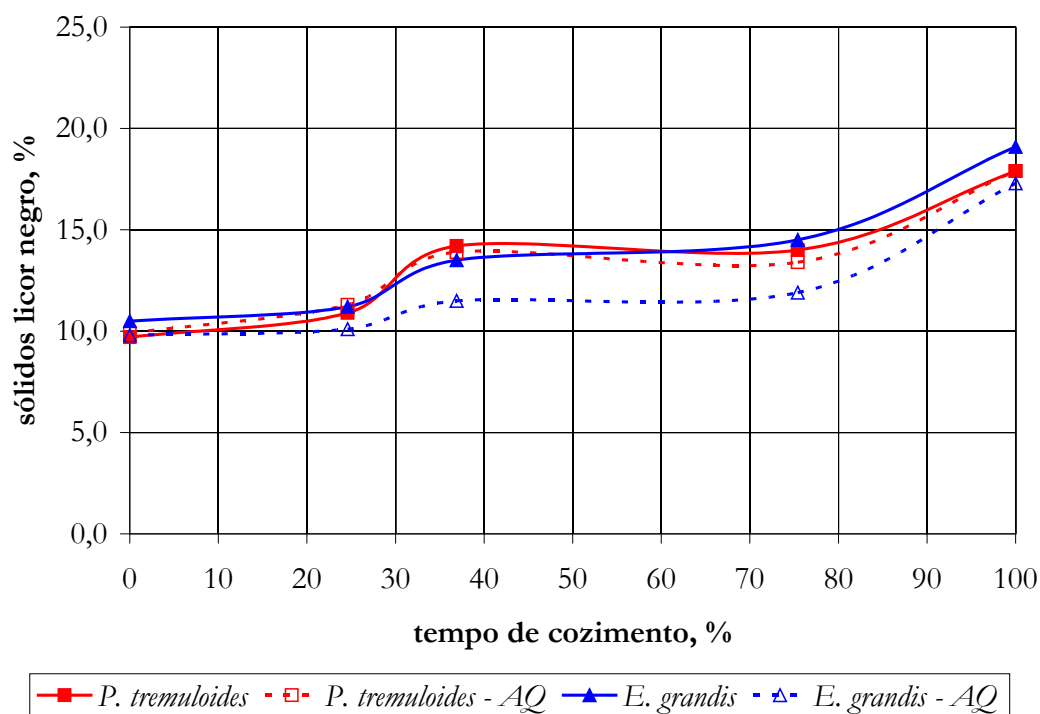


Figura 42. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção acima da capacidade de projeto.

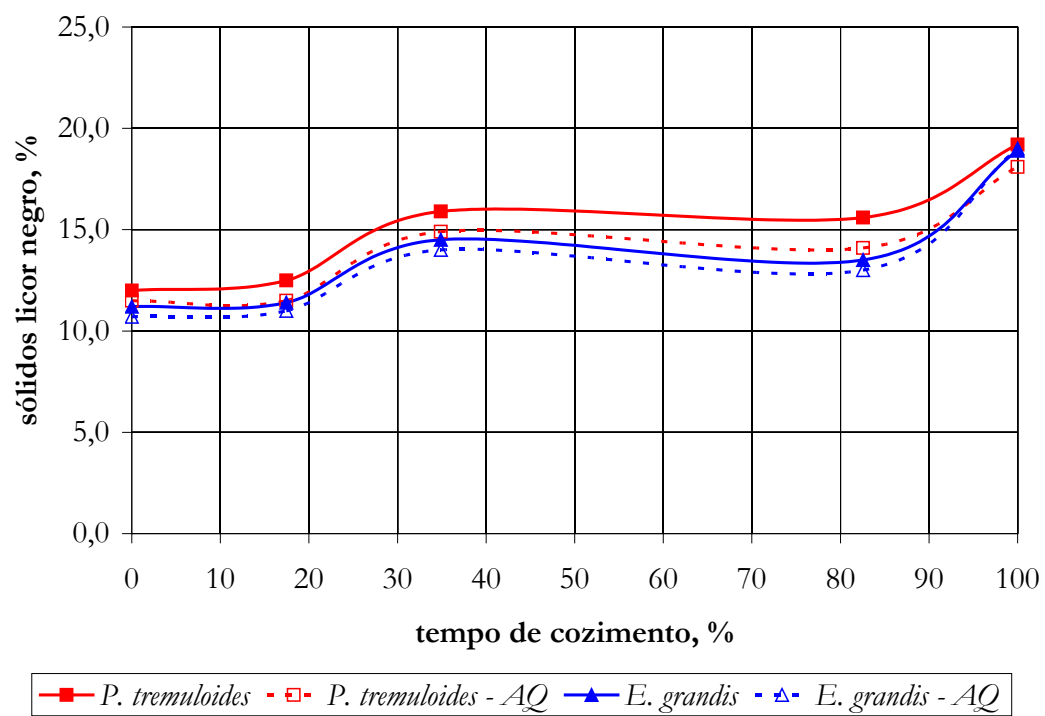


Figura 43. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção na capacidade de projeto.

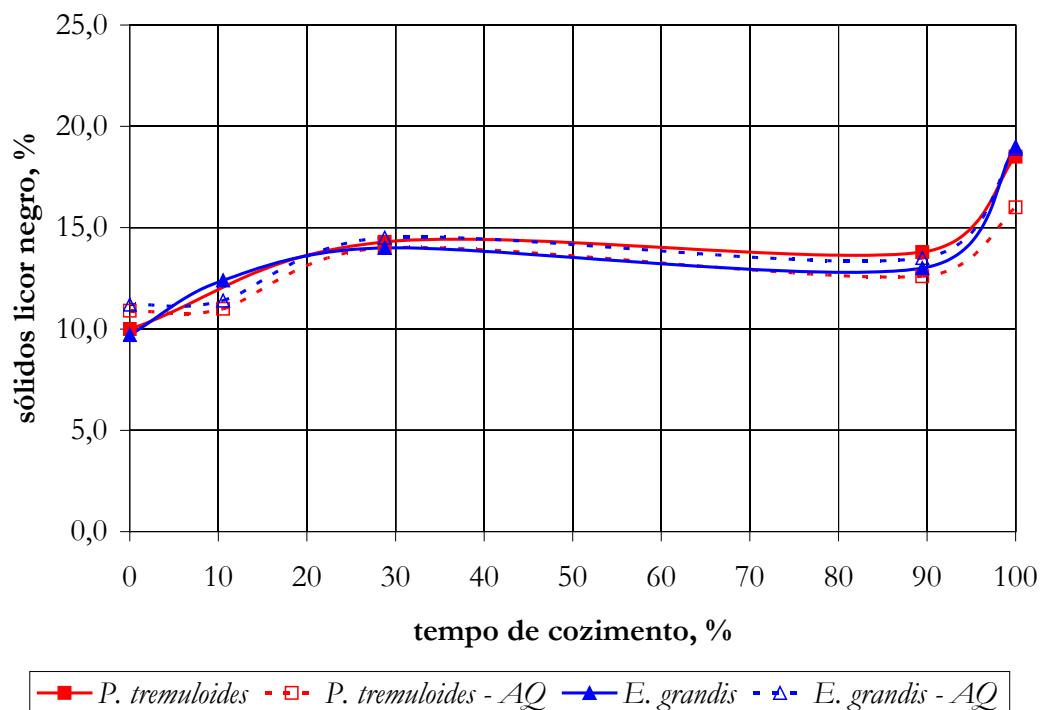


Figura 44. Perfil de sólidos dissolvidos – Processo SuperBatch™ – Ritmo de produção abaixo da capacidade de projeto.

Nas figuras 42, 43 e 44 observa-se que o perfil de sólidos dissolvidos no licor de cozimento do processo SuperBatch™ é cumulativo, mesmo havendo 2 etapas onde se extrai o licor de cozimento. Na avaliação do perfil de sólidos do processo SuperBatch™ deve-se considerar que nas fases iniciais (impregnação com licor negro morno e licor negro quente) utiliza-se licor negro gerados em cozimentos anteriores e que já traz em sua composição sólidos dissolvidos (orgânicos e inorgânicos). Na fase de impregnação com licor negro morno há uma pequena geração de sólidos devido principalmente a baixa temperatura; em alguns casos pode haver até redução do teor de sólidos pelo fato dos mesmos poderem ficar retidos na estrutura capilar dos cavacos.

Comparando-se o teor de sólidos dissolvidos no licor no início do cozimento Lo-Solids® com o do processo SuperBatch™, observa-se que este último é significativamente mais alto em função da presença de sólidos orgânicos dissolvidos em operações de cozimento anteriores – fundamento do processo SuperBatch™.

Na fase de impregnação com licor negro quente já se observa a geração de sólidos uma vez que a temperatura na qual o estágio é conduzido favorece as reações do processo de polpação. Na fase de cozimento, o volume de licor negro retirado do digestor é pequeno (equivalente ao volume de licor branco calculado que deve ser injetado para completar a carga alcalina) uma vez que o licor branco utilizado para complementar a carga alcalina apresenta elevada concentração. Desta forma uma pequena quantidade de sólidos é retirada. A injeção de licor branco à elevadas temperaturas acelera as reações do processo de polpação e nesta fase se observa a maior geração de sólidos, sendo que estes não são removidos durante o processo de polpação.

Os resultados apresentados nas figuras 42, 43 e 44 não mostram diferença significativa entre o teor de sólidos dissolvidos no licor em função do ritmo de produção para os cozimentos kraft. A adição de antraquinona tende a reduzir a geração de sólidos em especial quando o ritmo de produção é elevado. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que a antraquinona tende a reduzir a intensidade de degradação de carboidratos.

Deve-se destacar também que a avaliação do perfil de sólidos dissolvidos em cozimentos SuperBatch™ é um questão complexa uma vez que nas fases iniciais do processo se utiliza licor negro de cozimentos anteriores os quais apresentam sólidos dissolvidos em sua composição e o teor deste apresenta variação.

Ainda com relação ao teor de sólidos dissolvidos no licor de cozimentos SuperBatch™ observa-se uma tendência da madeira de *E. grandis* apresentar menor teor de sólidos que a madeira de *P. tremuloides* considerando ritmo de produção de projeto; para os demais ritmos de produção não se observa diferença significativa entre as madeiras; estas observações podem estar relacionadas à complexidade do processo SuperBatch™ no que diz respeito a re-utilização de licores de cozimento.

Na avaliação de processos modificados de polpação bem como ritmos de produção de polpa celulósica, além dos aspectos relacionados ao controle do processo, devem-se considerar também as características da polpa celulósica; associando-se as estas observações o fato de que a maior parte das polpas de folhosas é utilizada na forma de polpa branqueada, as características químicas da polpa após a etapa de polpação relacionados ao branqueamento devem ser avaliadas quando da alteração de processos.

Entre as características da polpa marrom relacionadas à etapa de branqueamento merecem destaque o número kappa e o teor de ácidos hexenurônicos.

A formação de ácidos hexenurônicos durante a polpação alcalina tem se tornado, recentemente, uma preocupação na indústria de celulose devido aos seus efeitos negativos nas operações de branqueamento, tais como aumento no consumo de reagentes químicos, ligação com metais de transição e redução no nível máximo de alvura a ser obtida em uma determinada polpa e seqüência de branqueamento. Vários estudos tem demonstrando que o teor de ácidos hexenurônicos na polpa é função do processo de polpação, porém poucos trabalhos tem relatado o efeito dos parâmetros de polpação sobre a formação de ácidos hexenurônicos (CHAI *et al.*, 2000).

Os ácidos hexenurônicos (Ahexs) são formados durante o processo de polpação kraft, a partir da conversão dos ácidos 4-O-metil-glicurônicos presentes nas xilanas, principais hemiceluloses presentes em madeiras de folhosas. Segundo COSTA *et al.* (2001), essa conversão ocorre pelo mecanismo de b-eliminação do grupo metoxila. Os ácidos hexenurônicos, além de influenciarem na determinação do número kappa, conforme já discutido, os mesmos exercem influência sobre o processo de branqueamento. Esses compostos formam ligações covalentes com a lignina, consomem reagentes químicos eletrofílicos (cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos), ligam-se a íons metálicos e causam reversão de alvura de polpas branqueadas.

GIDNERT *et al.* (1998) verificou que o número kappa é influenciado pelo teor de ácidos hexenurônicos da polpa, compostos químicos formados durante a fase polpação a partir da conversão dos ácidos 4-O-metil-glicurônicos presentes na madeira. Os ácidos hexenurônicos consomem o permanganato de potássio, reagente utilizado na determinação do número kappa da polpa, contribuindo dessa forma para um incremento no valor do número kappa.

Considerando-se a importância da avaliação do teor de ácidos hexenurônicos na polpa, na figura 45 apresentam-se os resultados para este parâmetro para o cozimento Lo-Solids® de *E. grandis* e *P. tremuloides* em diferentes ritmos de produção.

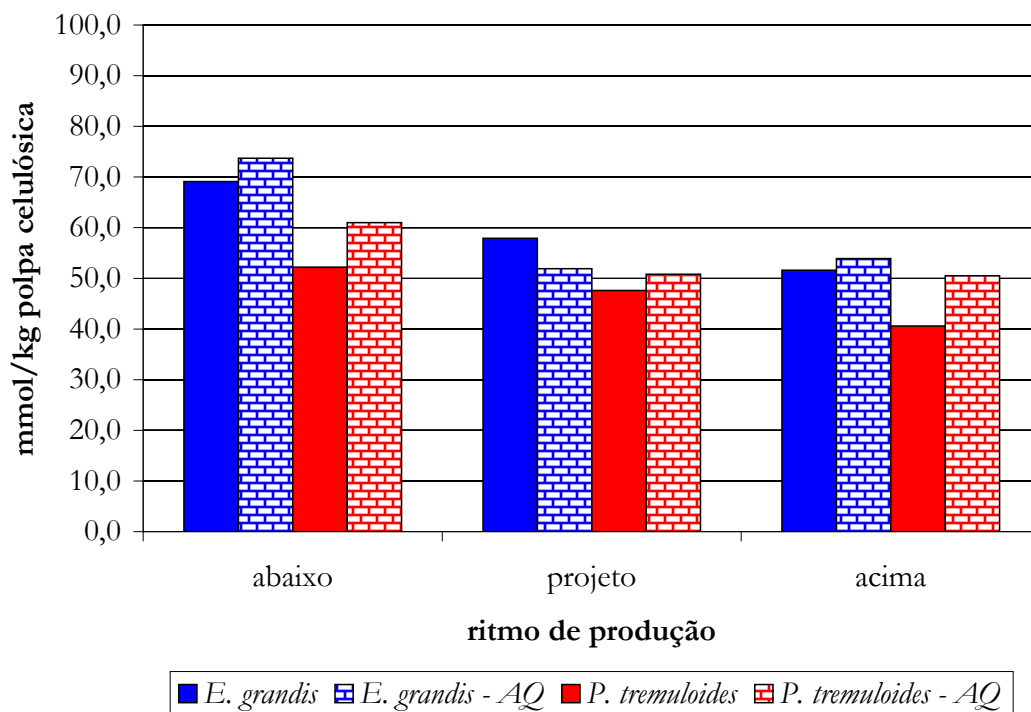


Figura 45. Teor de ácidos hexenurônicos em polpa celulósica – Processo Lo-Solids®.

Os resultados apresentados na figura 45 mostram que existe um efeito do aumento do ritmo de produção sobre a redução do teor de ácidos hexenurônicos da polpa e que a adição de antraquinona não afeta significativamente o teor deste componente. CHAI *et al.* (2001) em cozimentos convencionais kraft e kraft-antraquinona para madeira de coníferas observaram resultados semelhantes.

Os resultados da figura 45, são de certa forma, consistentes com os resultados apresentados por CHAI *et al.* (2001) para cozimentos convencionais. Estes autores observaram que o teor de ácidos hexenurônicos na polpa é uma função do tempo de cozimento em processo com sulfidez de 30%. Estes autores também observaram que o teor de ácidos hexenurônicos na polpação de folhosas, aumenta com a evolução do cozimento não sendo observada degradação significativa dos mesmos até o final do processo.

CHAI *et al.* (2001) afirmam que o aumento da carga alcalina promove a dissolução e degradação das xilanas e, conseqüentemente, reduz a quantidade de ácidos

hexenurônicos da polpa, uma vez que esses grupos de ácidos estão ligados às cadeias de xilanas. Os estudos conduzidos por esses autores mostram que a formação dos ácidos hexenurônicos aumenta para número kappa variando de 11 a 18 e acima desse valor de kappa tem-se uma redução desses compostos devido a degradação das hemiceluloses. Estas observações podem estar relacionadas ao menor teor de ácidos hexenurônicos obtidos no processo Lo-Solids® para madeira de *P. tremuloides*.

COLODETTE *et al.* (2000) descrevem que o teor de ácidos hexenurônicos de polpa kraft de eucalipto reduz em torno de 26% quando a carga alcalina é aumentada de 16% para 24% e a temperatura de 160°C para 170°C, evidenciando a maior degradação desses grupos de ácidos sob condições de cozimento mais severas.

Os resultados apresentados na figura 45 são importantes pois a polpa de *E. grandis* e *P. tremuloides* é quase que na sua totalidade destinada ao processo de branqueamento e o teor de ácidos hexenurônicos na polpa pode afetar negativamente a eficiência do processo de branqueamento.

Na figura 46 são apresentados os teores de ácidos hexenurônicos presentes nas polpas obtidas através do processo SuperBatch™.

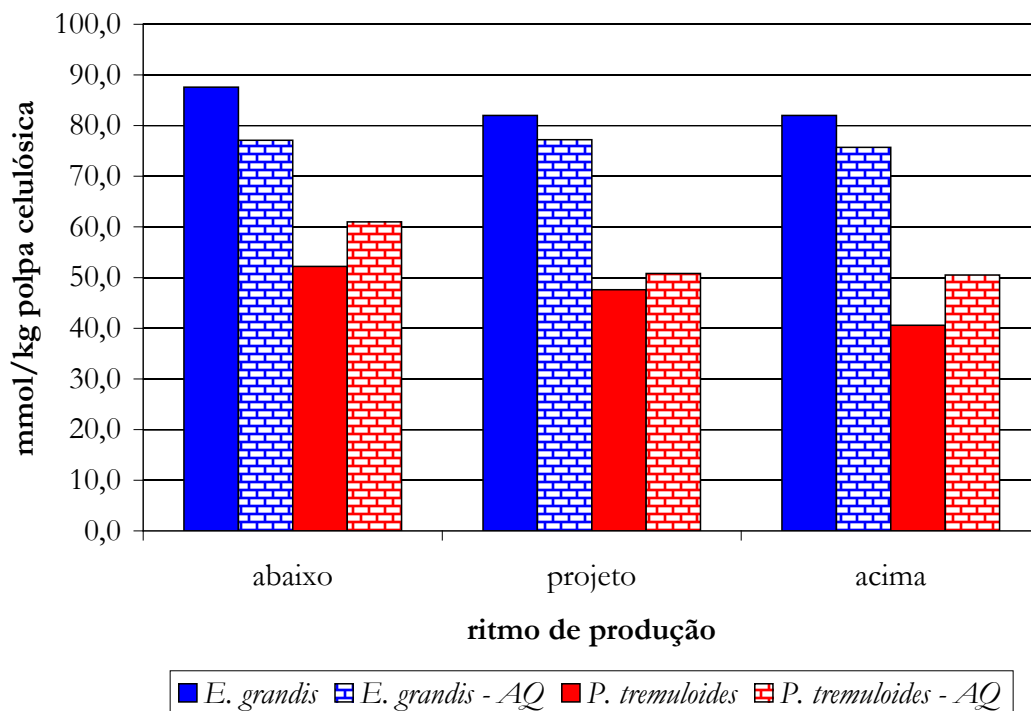


Figura 46. Teor de ácidos hexenurônicos em polpa celulósica – Processo SuperBatch™.

Os resultados da figura 46 mostram que para o processo SuperBatch™, o aumento do ritmo de produção tende a diminuir a geração de ácidos hexenurônicos conforme observado para o processo Lo-Solids®. Os resultados mostram também que a adição de antraquinona promove uma redução do teor de ácidos hexenurônicos na polpa.

Comparando-se os resultados observados para teor de hexenurônicos na polpas obtidas pelos processos modificados considerados neste trabalho observa-se que em linhas gerais os processo Lo-Solids® tende a gerar polpas com teor de ácidos hexenurônicos ligeiramente mais baixo com comparadas às obtidas pelo processo SuperBatch™.

Considerando-se que os ácidos hexenurônicos contribuem para o número kappa, neste trabalho utilizou-se o fator de correção proposto por LI *et al.* (1997) para obter o número kappa corrigido, ou seja, apenas devido a presença de lignina, no qual uma unidade de número kappa corresponde a 11,9 mmol de Ahexs/kg de polpa; estes resultados encontram-se apresentados nas figuras 47 e 48.

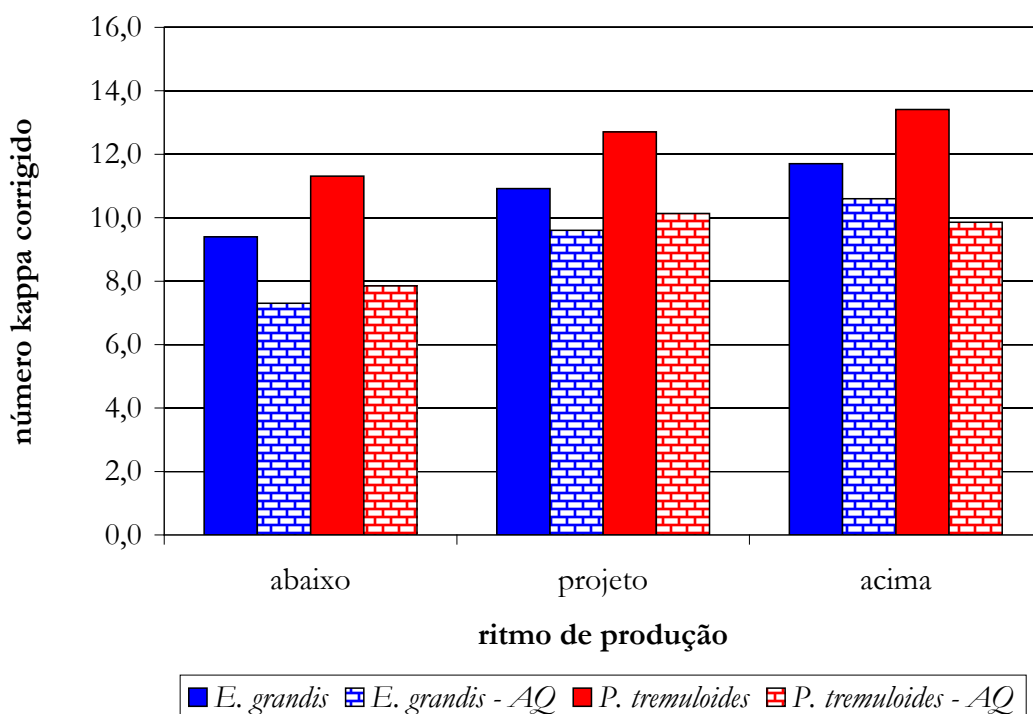


Figura 47. Número kappa corrigido (sem efeito do teor de ácidos hexenurônicos) – Processo SuperBatch™.

Os parâmetros de polpação são conduzidos para obtenção de polpa em uma determinada faixa de número kappa e existe uma relação inversa entre teor de ácidos hexenurônicos e ritmo de produção de celulose. Como consequência destes fatos, na figura 19, observa-se que existe uma relação direta entre número kappa corrigido e ritmo de produção, isto é, quanto maior o ritmo de produção maior o número kappa corrigido. Estes resultados estão de acordo com afirmações anteriores; quanto maior o ritmo de produção menor a seletividade do processo, seja pela maior degradação de carboidratos, seja pela menor capacidade de remoção de lignina.

Os resultados da figura 47 mostram ainda que a adição de antraquinona colabora para redução do teor de lignina residual da polpa e este fato está em consonância com o mecanismo de atuação da antraquinona.

Ainda com relação ao número kappa corrigido, ou seja devido à lignina residual, os resultados da figura 47 mostram que a deslignificação é mais intensa para madeira de *E. grandis* quando comparada à madeira de *P. tremuloides* mesmo considerando-se a mesma faixa de número kappa.

CHAI *et al.* (2000) afirmam que pelo fato das polpas de folhosas apresentarem menor número kappa (ou teor de lignina) do que a polpa de coníferas para um mesmo grupo de polpas, a contribuição do teor de ácidos hexenurônicos será maior para as folhosas do que para as coníferas. Os autores também observaram que o teor de ácidos hexenurônicos na polpa de folhosas aumenta quando se atinge a temperatura máxima de cozimento (170°C) e só diminui significativamente após o número kappa atingir valores próximos a 10. Considerando-se que é muito difícil, em escala industrial, conduzir o processo de polpação até obtenção de número kappa em torno de 10, as reações que levam a degradação dos ácidos hexenurônicos não foram observadas.

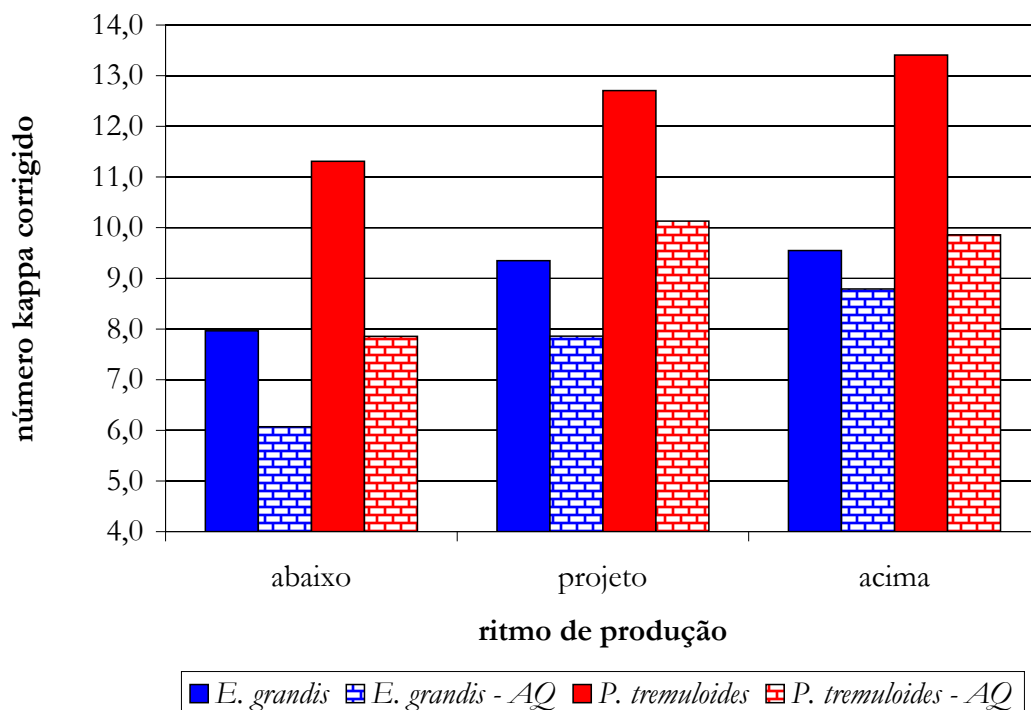


Figura 48. Número kappa corrigido (sem efeito do teor de ácidos hexenurônicos) – Processo SuperBatch™.

Assim como observado para o processo Lo-Solids®, para o processo SuperBatch™ observa-se uma redução da capacidade de remoção de lignina com o aumento do ritmo de produção de polpa celulósica. Observa-se também o aumento da eficiência de deslignificação em função da utilização de antraquinona para os ritmos de produção considerados neste trabalho.

A comparação entre os resultados de kappa corrigido para o processo Lo-Solids® e SuperBatch™ para madeira de *E. grandis* indicam que há uma maior eficiência de remoção de lignina no processo SuperBatch™; esta diferença não é tão evidenciada para a madeira de *P. tremuloides*. Esta observação pode estar relacionada ao fato de que, conforme discutido anteriormente, as condições de cozimento SuperBatch™ para cavacos de *E. grandis*, especialmente carga alcalina, podem ser otimizadas.

Considerando-se o efeito dos ácidos hexenurônicos no processo de branqueamento, GIDNERT *et al.* (1998) mencionaram que estudos recentes tem demonstrado que a hidrólise dos resíduos de ácidos hexenurônicos podem contribuir para

redução do número kappa em estágios ácidos conduzidos a altas temperaturas. Desta forma os resíduos dos ácidos hexenurônicos podem ser removidos não só pelo branqueamento (oxidação) mas também por tratamento ácido à altas temperaturas (hidrólise ácida) sem nenhum reagente de branqueamento.

Conforme mencionado anteriormente, os resultados apresentados na figura 48 indicam que, em escala industrial, quando se considerada a possibilidade de mudança no ritmo de produção de celulose (expansões por exemplo) atenção especial deve ser dada ao processo de branqueamento.

As polpas de folhosas são utilizadas principalmente branqueadas e vários autores tem mostrado que as condições de cozimento afetam significativamente a branqueabilidade das polpas. Visando avaliar o efeito do ritmo de produção na branqueabilidade das polpas, utilizou-se a seguinte seqüência de branqueamento O-D-Eop-D.

A pré-deslignificação com oxigênio é uma tecnologia bem definida e utilizada em várias fábricas em diversos países. A eficiência deste estágio está relacionada com as características do processo de polpação e também influencia a eficiência global da seqüência de branqueamento. Nas figuras 49 e 50 apresentam-se os números kappa das polpas obtidas com processo Lo-Solids[®] e SuperBatch[™] respectivamente, após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio.

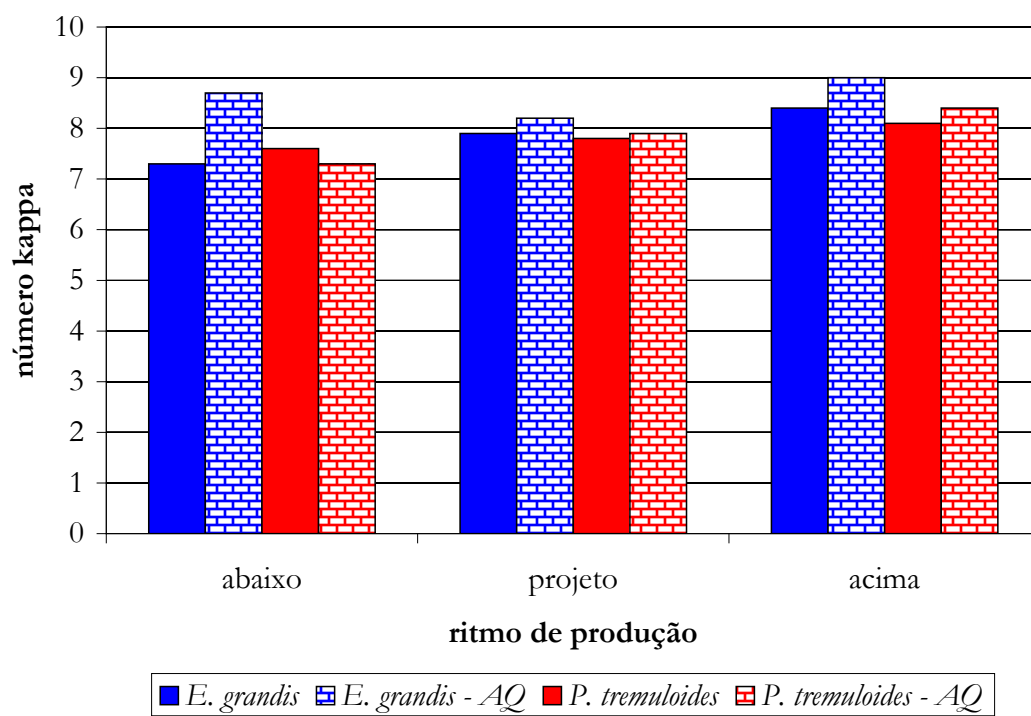


Figura 49. Número kappa após pré-deslignificação com oxigênio – Processo Lo-Solids®.

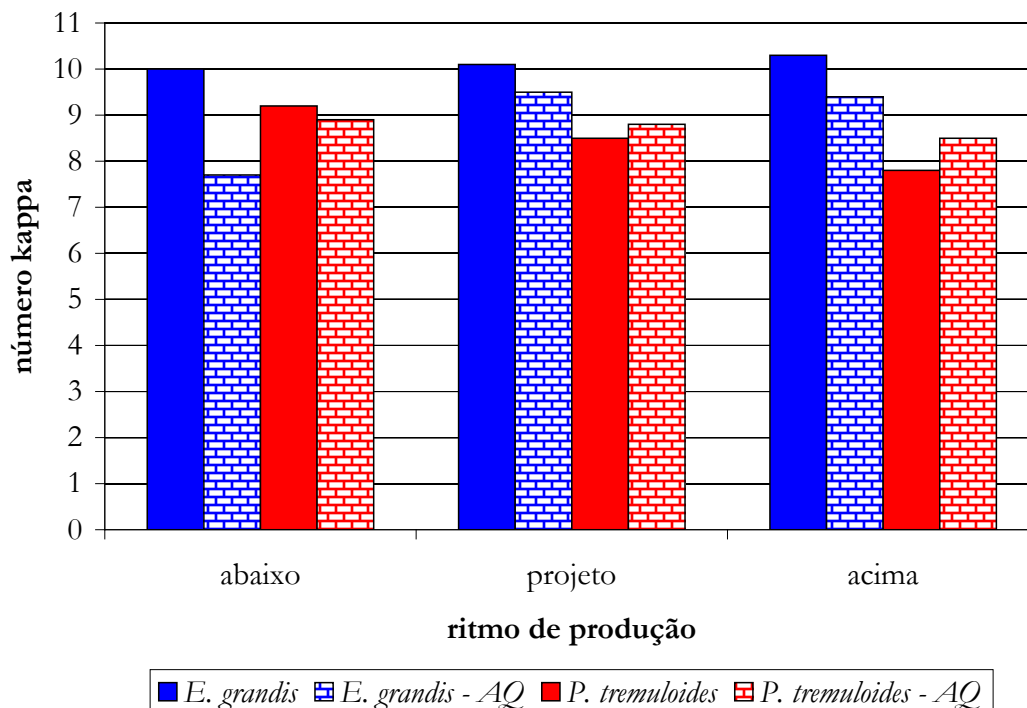


Figura 50. Número kappa após pré-deslignificação com oxigênio – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figuras 49 e 50 mostram uma ligeira tendência de aumento do número kappa após pré-deslignificação com oxigênio com o aumento do ritmo de produção de celulose conforme observado para o processo de polpação com pequena diferença entre a polpa de *E. grandis* e de *P. tremuloides* mas com uma diferença mais significativa com relação à aplicação de antraquinona. Esta observação para antraquinona está atrelada aos resultados já apresentados e discutidos para o número kappa corrigido, ou seja, àquele devido à lignina; esta relação é suportada também pelo fato do processo de deslignificação com oxigênio não apresentar efeito significativo sobre a redução do teor de ácidos hexenurônicos.

A simples análise do número kappa não é suficiente para se avaliar um estágio de pré-deslignificação com oxigênio; e eficiência de deslignificação é um parâmetro bem estabelecido para este tipo de avaliação. Nas figuras 51 e 52 apresentam-se os resultados para eficiência de deslignificação com oxigênio.

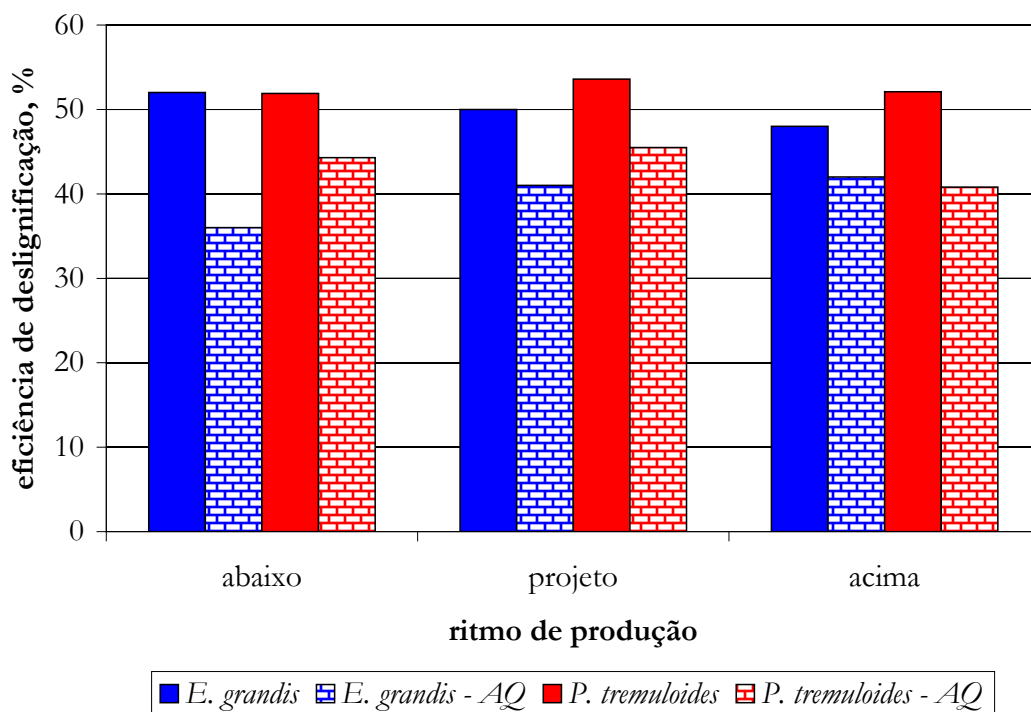


Figura 51. Eficiência de deslignificação – Processo Lo-Solids®.

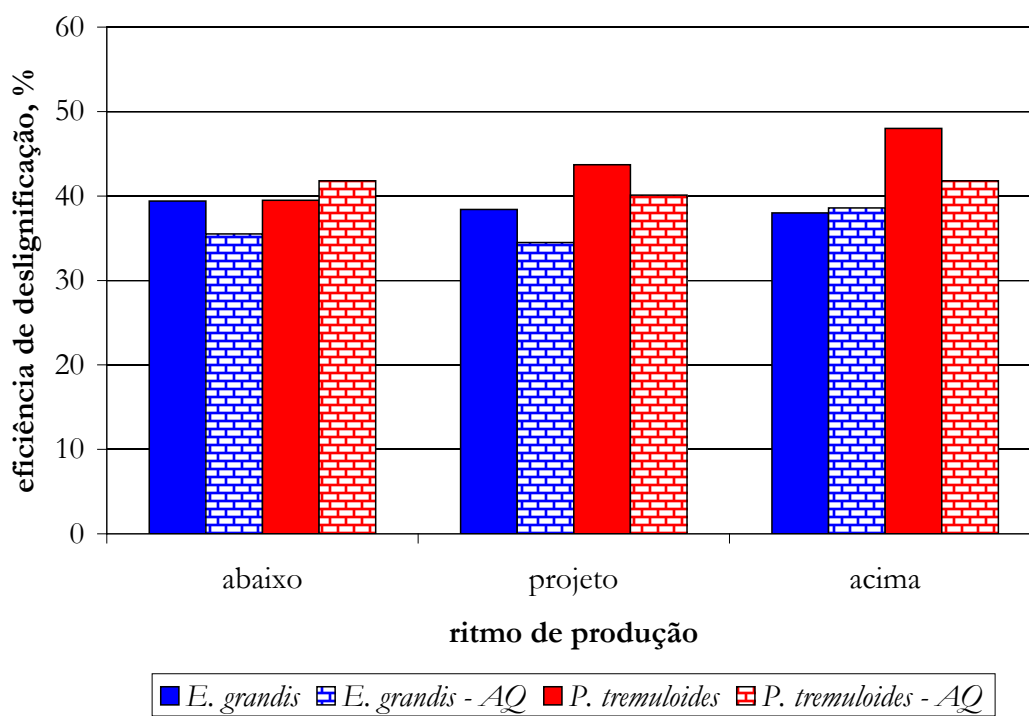


Figura 52. Eficiência de deslignificação – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figura 51 e 52 mostram que o ritmo de produção não afeta significativamente a eficiência de deslignificação nos cozimentos sem antraquinona; não se observa também diferença significativa em função da matéria-prima, ou seja, polpa de *E. grandis* e *P. tremuloides* a uma mesma faixa de número kappa.

A comparação entre os resultados obtidos para eficiência de deslignificação de polpas obtidas pelo processo Lo-Solids® mostra que esta é significativamente superior às obtidas pelo processo SuperBatch™.

Para os cozimentos com antraquinona, os resultados são diferentes – o aumento no ritmo de produção tende a aumentar a eficiência de deslignificação.

Os resultados apresentados na figura 51 podem inicialmente ser considerados contraditórios, mas deve-se considerar, conforme observados por outros pesquisadores, que a eficiência de deslignificação é uma função direta do número kappa, i. e., quanto mais baixo o número kappa, menor a eficiência de deslignificação. Este efeito também pode ser observado nesta pesquisa. Na figura 53 apresenta-se a relação entre número kappa após o processo de polpação Lo-Solids® e a eficiência de deslignificação após pré-deslignificação com oxigênio.

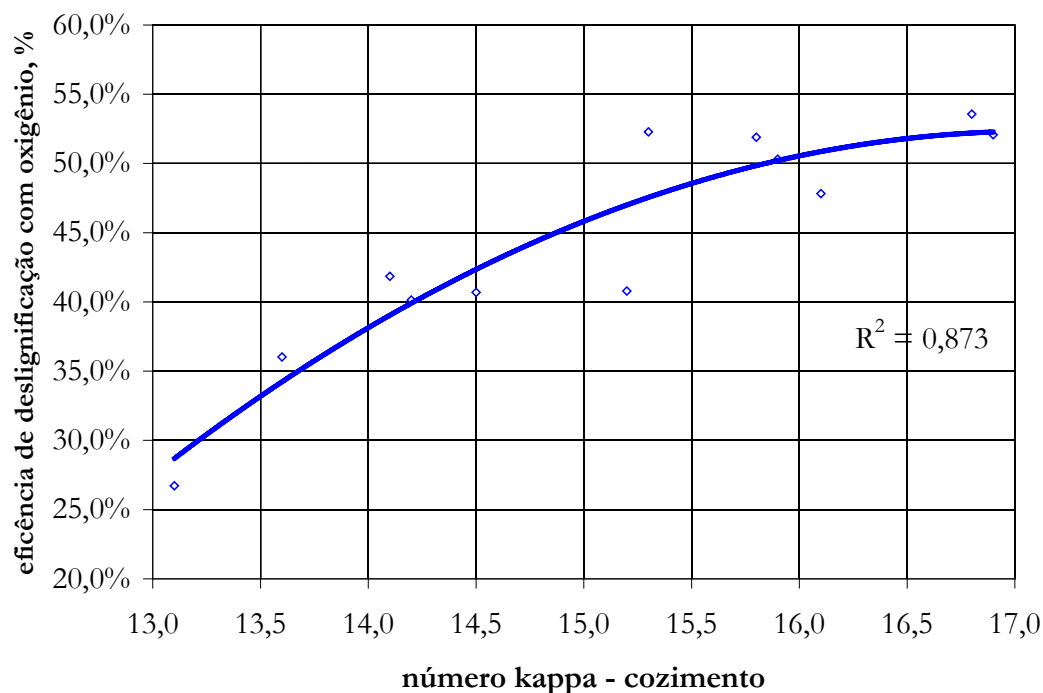


Figure 23. Relação entre número kappa e eficiência de deslignificação com oxigênio – processo Lo-Solids®.

A relação entre número kappa do processo de polpação e eficiência de deslignificação com oxigênio apresentado na figura 53 está de acordo com os resultados disponíveis na literatura técnica do setor. Considerando-se esta relação, os resultados apresentados nas figuras 51 e 52 podem ser considerados como função do número kappa obtidos após o processo de polpação.

Os cozimentos com adição de antraquinona resultaram em polpas com baixo número kappa devido a ação da antraquinona, mas estes números por sua vez, mostraram uma relação direta com o ritmo de produção, isto é, quanto maior o ritmo de produção, maior o número kappa. Estas considerações somadas à análise dos resultados apresentados na figura 53 explicam a relação direta observada entre eficiência de deslignificação e ritmo de produção.

Após o estágio de deslignificação com oxigênio as polpas foram submetidas aos estágios D_0 , Eop e D_1 de acordo com as condições descritas anteriormente. O objetivo do branqueamento foi avaliar se o ritmo de produção de celulose poderia afetar

significativamente a branqueabilidade das polpas; para esta avaliação considerou-se o consumo de cloro ativo total e a alvura após os estágios Eop e D₁.

A alvura da polpa após o estágio de extração alcalina é considerada por vários autores como um parâmetro significativo na avaliação de seqüências de branqueamento. Na figura 54 apresentam-se os valores de alvura após o estágio Eop das polpas de *E. grandis* e *P. tremuloides* obtidas através do processo Lo-Solids[®].

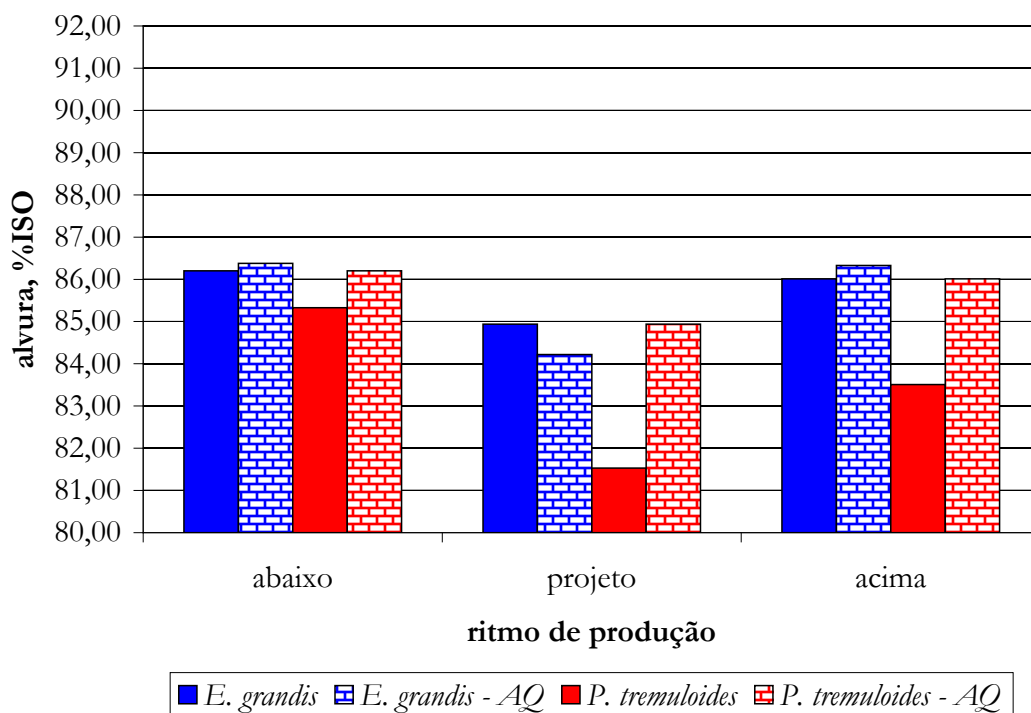


Figura 54. Alvura após estágio Eop – Processo Lo-Solids[®].

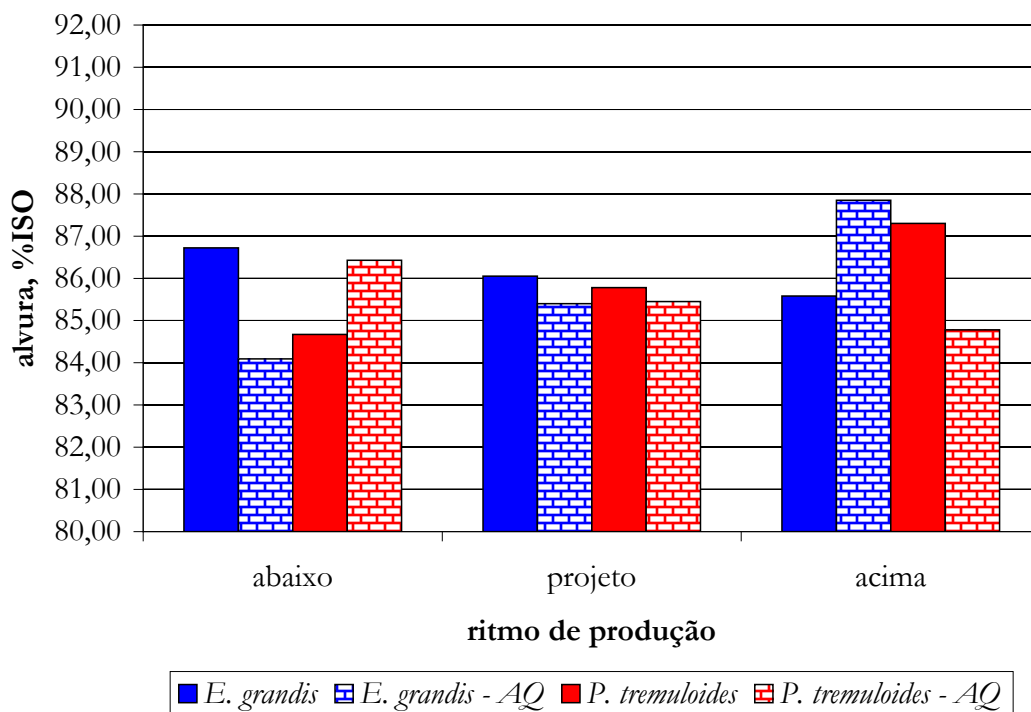


Figura 55. Alvura após estágio Eop – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figura 54 e 55 mostram que a diferença de alvura entre as polpas após o estágio Eop é pouco significativa tanto para os diferentes ritmos de produção como para os processos com adição de antraquinona e para as espécies consideradas neste trabalho

No processo de branqueamento em escala industrial, a determinação da carga de reagentes de branqueamento geralmente é definida com base no número kappa da polpa na entrada do branqueamento. Esta estratégia foi adotada neste trabalho conforme descrito no item metodologia.

A pequena diferença observada na alvura das polpas após o estágio Eop pode estar relacionada a estratégia de utilização de um mesmo fator kappa para todas as polpas. Considerando-se também que as polpas apresentaram diferentes números kappa após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio, e o mesmo fator kappa utilizada para todas as polpas tem-se como consequência que a diferença de carga de cloro ativo total para as polpas foi diferente. Para o branqueamento das polpas utilizou-se a sequência O-D₀-

Eop-D₁ sendo que para o estágio D₀ adotou-se um fator kappa de 0,2. Com base nas condições de branqueamento adotadas, calculou-se a carga de cloro ativo total utilizada e este parâmetro pode ser utilizado para avaliação da branqueabilidade das polpas. Nas figuras 56 e 57 apresentam-se as cargas de cloro ativo total utilizadas no branqueamento das polpas.

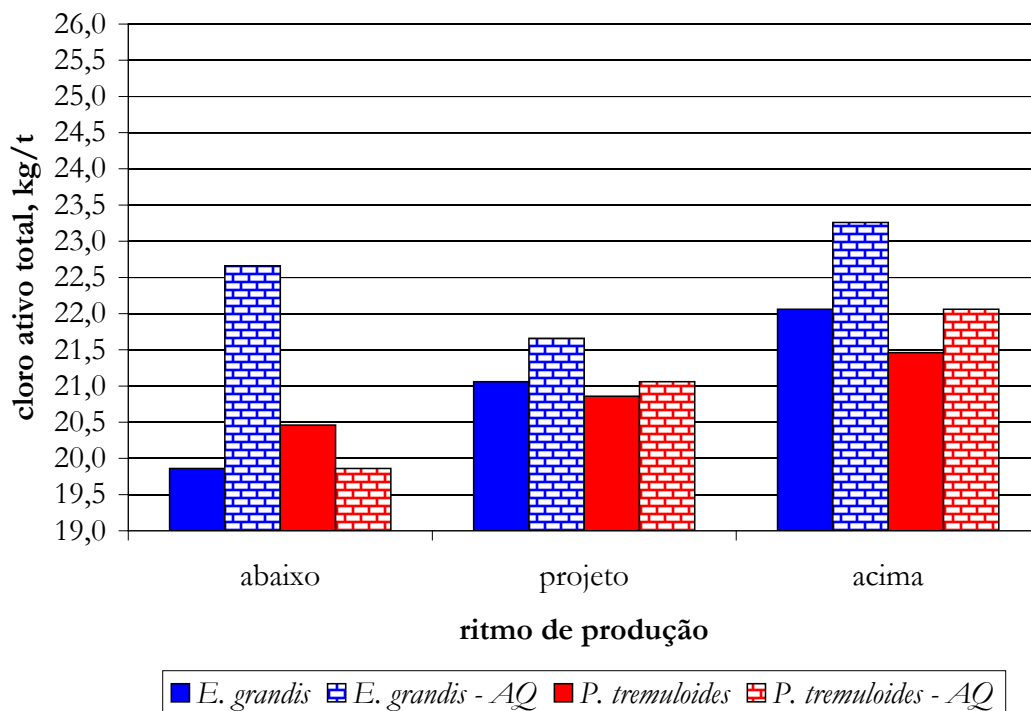


Figura 56. Cloro ativo total – Processo Lo-Solids®.

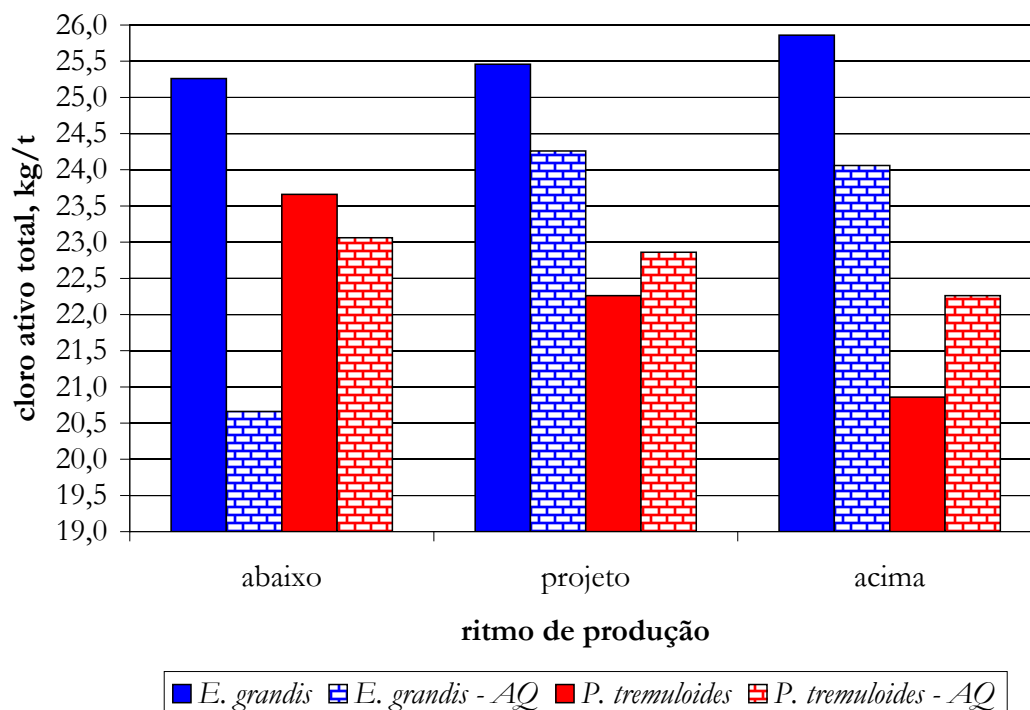


Figura 57. Cloro ativo total – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figuras 56 e 57 mostram que a carga de cloro ativo total utilizada no branqueamento das polpas apresentou uma significativa diferença entre os ritmos de produção. Observa-se que com o aumento do ritmo de produção há um aumento da carga de cloro ativo total, exceção observada para polpas de *P. tremuloides* obtidas através do processo SuperBatch™. Este fato, conforme mencionado anteriormente, está relacionado com o maior número kappa obtido após o processo de polpação, ou seja, a perda de eficiência de deslignificação em função do aumento do ritmo de produção.

A comparação entre os resultados apresentados nas figuras 56 e 57 mostra que as polpas obtidas através do processo Lo-Solids® requerem menor quantidade de reagentes químicos de branqueamento para atingimento de um determinado nível de alvura.

Com relação à matéria-prima, observa-se que a polpa obtida a partir de cavacos de *P. tremuloides* requer uma menor carga de reagentes de branqueamento para atingimento de um determinado patamar de alvura, quando comparada à polpa de *E. grandis*.

Os resultados apresentados nas figuras 56 e 57 são de grande importância em termos industriais; no desenvolvimento de projetos e estratégias de aumento da capacidade de produção tendo o digestor como fator limitante, deve-se considerar o aumento do consumo específico de reagentes no branqueamento, que neste trabalho é da ordem de 5% em relação à capacidade de projeto, considerando-se a eficiência de lavagem não será reduzida, pois caso contrário a carga de cloro ativo deverá ser ainda maior.

Diante dos aspectos citados, no desenvolvimento de projetos de aumento de capacidade de produção de celulose, uma atenção especial deve ser dada ao dimensionamento do sistema de tratamento de efluentes visando a manutenção dos padrões ideais relativos à emissões hídricas.

Visando a complementação da avaliação da branqueabilidade das polpas deve-se considerar também a alvura final obtida; estes resultados encontram-se apresentados nas figura 58 e 59.

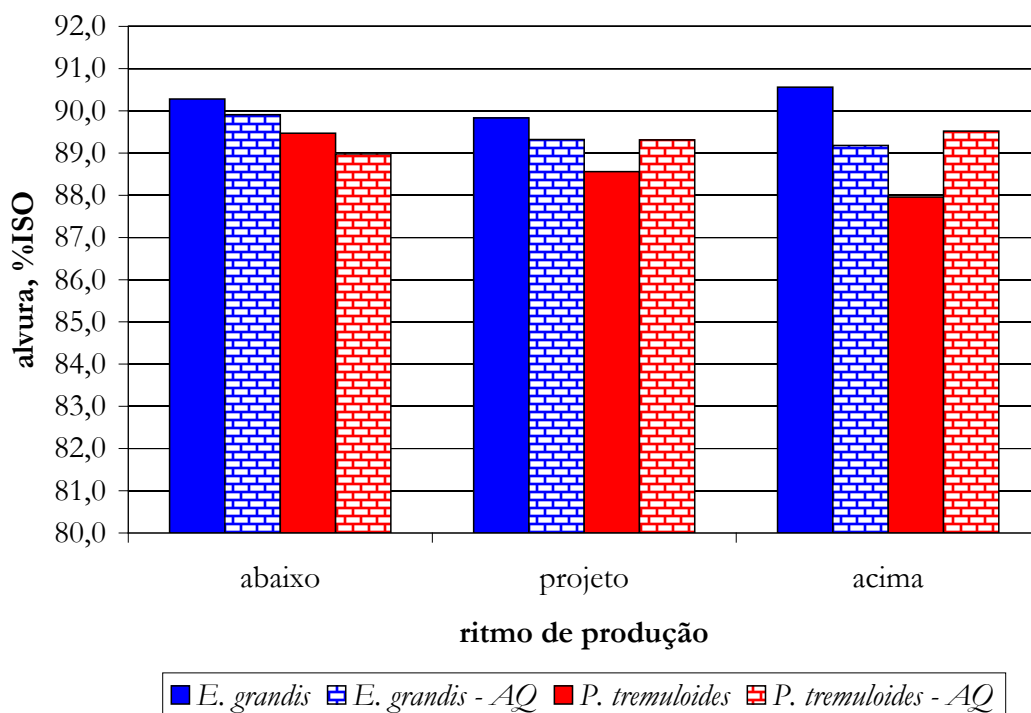


Figura 58. Alvura final – Processo Lo-Solids®.

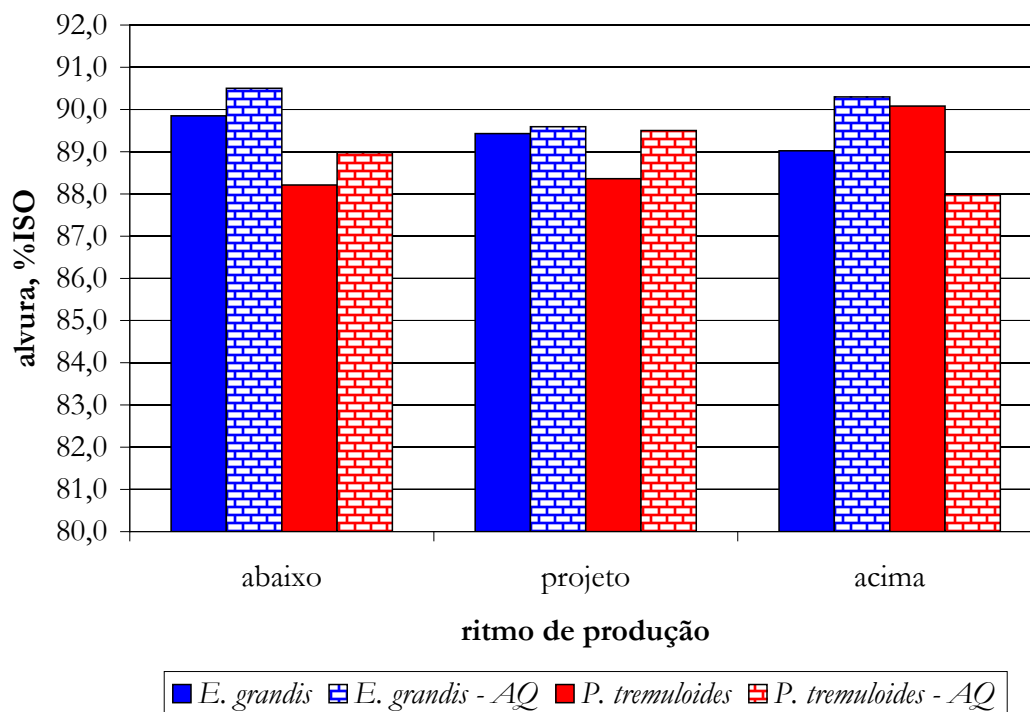


Figura 59. Alvura final – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figuras 58 e 59 mostram que as polpas obtidas nos processos Lo-Solids® e SuperBatch™, tanto para *E. grandis* como para *P. tremuloides* e em diferentes ritmos de produção e com adição de antraquinona apresentaram elevados níveis de alvura sem diferença significativa entre elas. Estas observações estão relacionadas às estratégias de operacionais adotadas no trabalho, que conforme mencionado, seguem estratégias industriais e ao fato de que o branqueamento, neste trabalho foi utilizado apenas como uma ferramenta de avaliação de eficiência de processo de polpação, havendo espaço para estudos mais aprofundados de otimização de variáveis de processo ligadas ao branqueamento.

Considerando-se que as polpas apresentaram diferentes consumos de cloro ativo total e mesmo nível de alvura final, um outro parâmetro importante para se avaliar a branqueabilidade das polpas é a relação entre alvura final e consumo de cloro ativo total; este parâmetro indica quantos pontos de alvura são obtidos por quilo de cloro ativo utilizado.

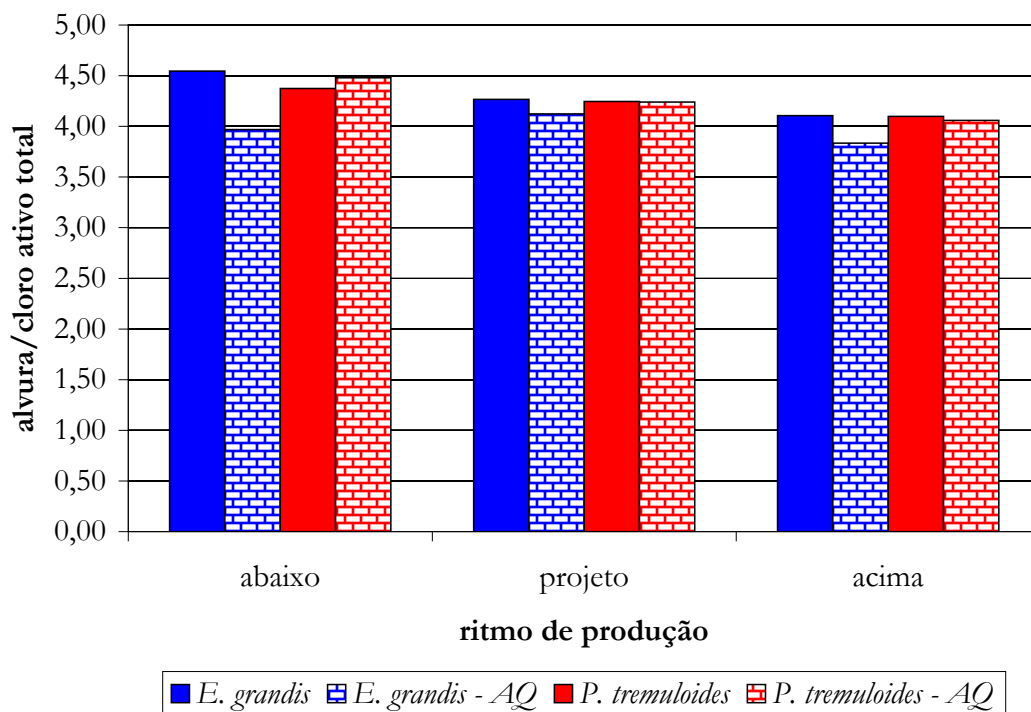


Figura 60. Relação de alvura e consumo de cloro ativo total – Processo Lo-Solids®.

Na figura 60 observa-se que o aumento do ritmo de produção reduz a branqueabilidade das polpas de *E. grandis* e *P. tremuloides* obtidas pelo processo Lo-Solids® quando se considera o índice de consumo de cloro ativo em função da alvura final da polpa. Em baixos ritmos de produção a carga de cloro ativo total promove maiores ganhos de alvura. Os resultados apresentados na figura 26 podem ser interpretados como uma redução da branqueabilidade com o aumento do ritmo de produção.

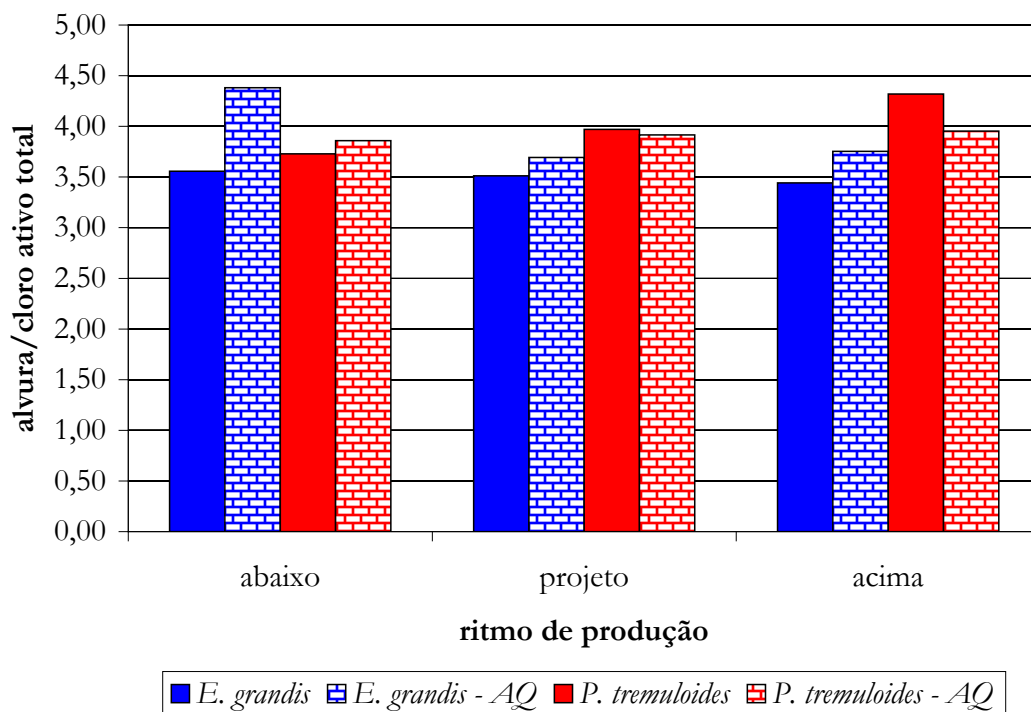


Figura 61. Relação entre alvura e consumo de cloro ativo total – SuperBatch™.

Para as polpas obtidas através do processo SuperBatch™, não se observa uma tendência definida para o parâmetro consumo de cloro ativo em função da alvura final da polpa em função do ritmo de produção para polpas de *E. grandis*. Para polpas de *P. tremuloides* observa-se uma ligeira tendência de aumento deste parâmetro em função do ritmo de produção.

Comparando-se os resultados apresentados nas figuras 60 e 61 observa-se que o processo Lo-Solids® leva a produção de polpas mais facilmente branqueáveis do que polpas obtidas pelo processo SuperBatch™.

Considerando-se os aspectos relacionados ao branqueamento e considerando-se não ser este tópico o foco principal deste trabalho depreende-se que a avaliação da branqueabilidade de polpas de folhosas obtidas a partir de diferentes processos de polpação, ritmos de produção e matérias-primas deve ser considerada em outros trabalhos.

Visando avaliar o impacto do ritmo de produção sobre as características da polpa que possam influenciar a eficiência de lavagem, avaliou-se a drenabilidade da polpa; este parâmetro, pode também, com algumas restrições ser considerado como um parâmetro de avaliação da qualidade da polpa obtida.

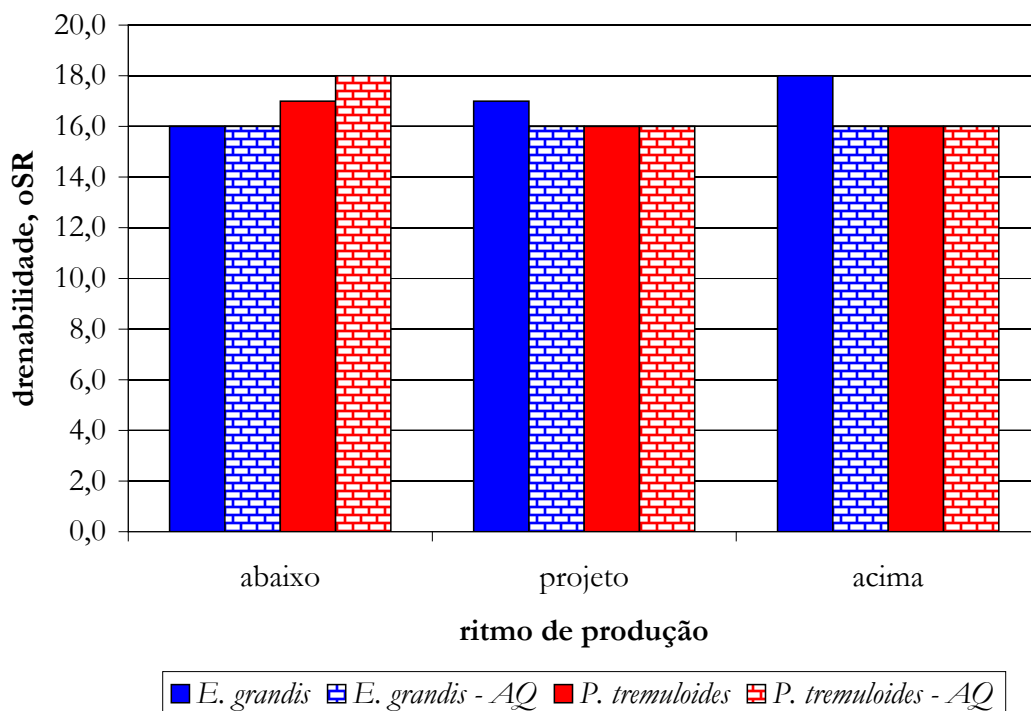


Figura 62. Drenabilidade – Processo Lo-Solids®.

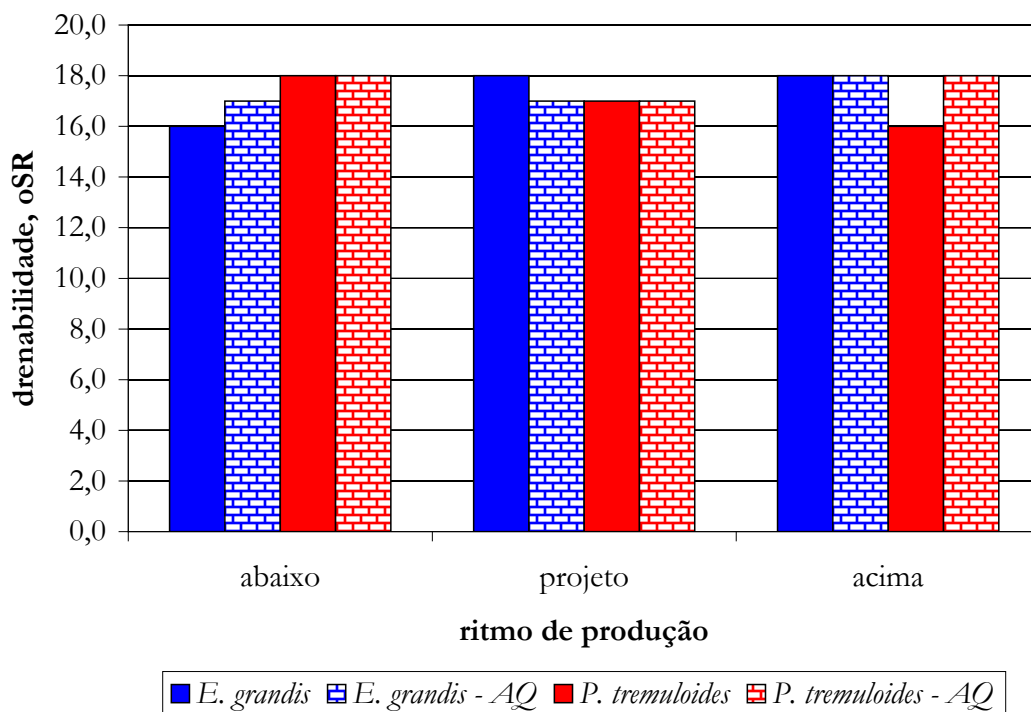


Figura 63. Drenabilidade – Processo SuperBatch™.

Os resultados apresentados nas figuras 62 e 63 não evidenciam diferenças significativas entre os processos de polpação, uso de antraquinona, ritmo de produção e espécies considerados neste trabalho para drenabilidade das polpas. Estas observações são indicativas de que não deverão haver alterações significativas na eficiência de lavagem das polpas em função de suas características.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o aumento do ritmo de produção de celulose de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* utilizando-se os processos Lo-Solids® e SuperBatch™:

- diminui a eficiência das reações de polpação, sendo estes resultados evidenciados por uma aumento do número kappa devido exclusivamente a lignina, redução da viscosidade e redução da seletividade;
- para o processo Lo-Solids® promove a redução do rendimento depurado;
- o rendimento depurado para o processo SuperBatch™ é pouco influenciado;
- promove uma redução do teor de ácidos hexenurônicos na polpa;
- a menor eficiência dos processos de polpação que por sua vez leva ao aumento no consumo de cloro ativo total no branqueamento das polpas;

Pode-se concluir também que:

- as polpas obtidas pelos processos modificados são branqueáveis à altos níveis de alvura;
- a adição de antraquinona no processo Lo-Solids® promove uma redução do número kappa e um aumento do rendimento depurado independentemente do ritmo de produção adotado
- o ganho de rendimento devido à aplicação de antraquinona no processo Lo-Solids® é maior em elevados ritmos de produção
- a adição de antraquinona no processo SuperBatch™ promove uma redução no número kappa da polpa produzida em especial em elevados ritmos de produção

- a adição de antraquinona não altera a branqueabilidade das polpas obtidas pelos processos de polpação em questão;

Os resultados mostram que as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides* apresentam características bastante distintas que determinam diferenças significativas na eficiência dos processos de polpação e nas estratégias de otimização de processos modificados de polpação.

6. BIBLIOGRAFIA

- ALENCAR, G.S.B. Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada à precocidade na seleção de híbrido *E. grandis* \times *E. urophylla*. Piracicaba, 2002. 145p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- ALMEIDA, J.M.; SILVA, D.J. Efeito da quantidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 34., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 2001. p.1-14.
- ANDRADE, J.O.M.; ZVINAKEVICIUS, C; FOELKEL, C.E.B. Estudos sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto sobre a qualidade da celulose kraft correspondente. *O Papel*, v.39, n.10, p.55-9, out.1978.
- AXEGARD, P., WIKEN, J. E. Kinetics of kraft pulping including the final phase. IN: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY*, 1981, Stockholm. Proceeding, Stockholm: v. 2, p. 22-25.
- BARBADILLO. P & POTTI. J. J. Estado actual de los procesos de coción alcalinos en presencia de antraquinona. an. INIA/Ser. Florestal/ n.6. Madrid. 1982.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO,J.O. A. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. *Série Divulgação Prodepef*, n.45, p.1-145, 1977

- BIERMANN, C. J. & DUTTA, T. Kraft pulping of Douglas-fir with 1.4-dihydro-9.10-dihydroxi antracene. *Tappi Journal*. Atlanta. 72(2):175-177. 1989.
- BLAIN, T. J. & HOLTON, H. H. Economics of AQ pulping: The net value of increased production. *Pulp & Paper Canada*. 84(6):58-63. 1983.
- BRODERICK, G.; HÉROUX, Y. E CACCHIONE, E. The importance of distribution statistics in the characterisation of the chip quality. In: *Pulping Conference Proceedings*. TAPPI Press, Atlanta, 1996, p.535-49.
- BROWN, G.W. & KNOWLES, S.E. Applications of anthraquinone to kraft and polysulfide polpa. In: *Pulping Conference Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, 1980, p.109.
- BUSNARDO, C. A., FOELKEL, C. E. B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I. Penetração. In: *CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP*, 26-30 nov. 1979, São Paulo. Anais. São Paulo: ABCP, 1979.
- CARVALHO, M. G. V. S. Efeitos das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Coimbra, 1999. 256 p. Tese (Doutorado) – Universidade de Coimbra.
- CARPIM, M.A.; BARRICHELLO, L.E.G.; SILVA JUNIOR, C.E. *et al.* A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: *CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP*, 20., São Paulo, 1987. Anais. São Paulo: ABTCP, 1997. p.183-205.
- CHAI, X.S.; ZHU, J.Y.; LI, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, v.27, n.5, p.165-169. Maio. 2001.
- COURCHENE, C. E. The tried. the true and the new – getting more pulp from chips – modifications to the kraft process for increased yield. In: *BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM*. Atlanta. TAPPI. p 11- 20. 1998.

- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; GIRARD, R. *et al.* Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. In: *INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE*, Halifax, 2000. Proceedings. Montreal: PAPTAC, 2000. p.41-48.
- COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. Ácidos Hexenurônicos: parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação kraft. *O Papel*, v.57, n.5, p.75-85, maio 2001.
- CUERVO. J. J. P. Influência de la antrahidroquinona como aditivo en cocciones alcalinas. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL. 3. São Paulo. 1983. Anais. São Paulo. ABCP. 1983. 1v.. p. 983-998. Congresso Latino-Americano de Celulose y Papel - São Paulo - 1983.
- DEMUNER, B. J.; DORIA, E. L. V.; CLAUDIO-DA-SILVA JR., E. & MANFREDI, V. As propriedades do papel e as características da fibra de eucalipto. In: Anais do XXIV Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. ABTCP. 1991. 621-641. São Paulo. 1991.
- DIAS, R. L. V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito - fatores para redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, São Paulo, 1979. Trabalhos Publicados. São Paulo, 1979. p.133-140.
- DUGGIRALA, P. Y. Surfactant based digester additive technology for kraft softwood and hardwood pulping. *APPITA Journal*, 53(1):41-48. Australia. 2000.
- EACHUS. S. W. Effect of soda-anthraquinone pulping on holocelulose fibers. *TAPPI Journal*. 66(2):85-88. Atlanta.1983.
- EK, M.; GUSTAVSSON, C.; KADIRIC, J.; TEDER, A. Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *eucalyptus globulus*. In: *BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS*. 7., Belo Horizonte, 2001. **Proceedings**. Belo Horizonte: UFV, 2001. p.99-106.

- FALK, L. E.; SARKO, P.; BERGER, M. I. & DENCE, C. W. The effect of anthraquinone and anthrahydroquinone penetration on delignification in the soda pulping of norway spruce. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 4(1):35-59. 1984.
- FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada. Viçosa, 1997. 54 p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos de determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. *IPEF*, n.213, p.65-74, 1971.
- FOELKEL, C.E.B. A penetração de licores de cozimento no interior da madeira. Viçosa: CENIBRA/UFV, 1974 7p.
- FOELKEL, C.E.B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice da na qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. *O Papel*, v.53, n.5, p.35-40, maio 1992.
- GANQIANG, H.; ZENG, G.; ZHANG, B. *et al.* Modified kraft pulping of eucalyptus wood. *South Chine University of Technology*, n.1, p.195-202, 1998.
- GHOSH, K. L.; VENKATESH, V.; CHIN, W. J. & GRATZL, J. S. Quinone additives in soda pulping of hardwoods. *TAPPI Journal*.. 60(11):127-131. Atlanta. 1977.
- GIDNERT, E. B.; TOMANI, P. E. & DAHLMAN, O. Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids. *Nordic Pulp and Paper*, 13(4):310-316. 1998.
- GIERER, J. Chemical aspects of Kraft pulping. **Wood Science and Technology**, v. 14. P 241-66. 1980.
- GOMIDE, J. L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. *O Papel*, 11:119-128, São Paulo, 1979.
- GOMIDE, J. L. Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. Boletim Técnico nº 6. Viçosa, 1980. 27p.

- GOMIDE. J. L. & OLIVEIRA. R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. *O Papel*. 41(1):67-72. São Paulo. 1980.
- GOMIDE. J. L.; VIVONE. R. R. & MARQUES. A. R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP. 20. São Paulo. 1987. Trabalhos Publicados. São Paulo. 1987. p. 35-42.
- GONTHIER, Y., MARCHAND, D., RENAUD, M. On the dissociation constant of HS ions. *Svensk Papperstidning*, V. 86,n. 2, p. 113-114, feb. 1983.
- GRACE. T. M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E. W. Chemical reactions of wood constituents. IN: GRACE, T. M. LEOPOLD, B., MALCOLM, E. W. (Ed). *Pulp and paper manufacture*. 3. Ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, 1989. v. 5, p. 23-44.
- GRIFFIN. C. W.; KUMAR. K. R.; GRATZL. J. & JAMEEL. H. Effects of adding anthraquinone and polysulfide to the modified continuous cooking (MCC) process. In: PROCEEDINGS OF 1995 PULPING CONFERENCE. p 19-30 Vol 1. Chicago. 1995.
- GULLICHSEN, J.; KOLEHMAINEN, H. E SUNDQVIST, H. On the nonuniformity of the kraft cook. *Paperi Ja Puu – Paper and Timber*. Vol.74, n.6. 1992. página 486-90.
- GULLICHSEN, J. Fiber line operations. In. *Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology*. 1999.
- HAKAMAKI, H e KOVASIN, K. Super batch cooking: a modern way to improve pulp quality and reduce environmental load. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, São Paulo, 1991. Trabalhos apresentados. São Paulo: ABTCP, 1991. p.179-92;
- HERSCHMILLER. D. W. Kraft cooking with split sulfidity – a way to break the yield barrier?. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Atlanta. TAPPI. 1998
- HOLTON. H. H. Better cooking with anthraquinone. *Pulp & Paper International*. 8:49-52. 1978.

- IRVINE, M. G. & CLARK, N. B. Extended delignification of mature and plantation eucalypt wood. In: INTERNATIONAL PAN PACIFIC CONFERENCE, San Diego, 1994. Proceedings. San Diego: TAPPI, 1994. V. 1, p. 61-71.
- JERONIMO, L. H. Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus saligna*. Santa Maria, 1997. p. 63. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria.
- JORDÃO, M.C.S.; MANGOLINI, N.J. Avaliação de pastas ligno-celulósicas para fins absorventes com ênfase em pasta fofa (fluff pulp). In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 21., São Paulo, 1988. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 1988. p.295-309
- KUBES. G. & FLEMING. B. I. Viscosities of unbleached alkaline pulps. III Wood species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 4(4):459-464. 1984.
- KUTNEY, G.W. Defining AQ polpa activity: part 1 - AQ vs. sulfidity. In: 1984 Pulping Conference. Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 1984, p.65;
- LANDUCCI. L. L. & RALPH. J. Anthraquinone losses during alkaline pulping. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 4(2):149-161. 1984.
- LARSSON, P. Instalação flexível da tecnologia SuperBatch™. *Fiber & Paper Express*. n.1, 2004. página 3.
- LAUBACH. G. D. 1997 TAPPI survey of pulping additives – AQ and chip penetrants. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Atlanta. TAPPI. p 103-112. 1998.
- LI, J.; MOESER, G. & ROEN, L. Nonuniformity of carbohydrate degradation during kraft pulping – measurement and modeling using a modified G-factor. *Ind. Eng. Chem. Res.* (39):916-921. 2000.
- LIEBERGOTT. N. & VAN LIEROP. B. Ozone delignification of black spruce and hardwood kraft. kraft-anthraquinone and soda-anthraquinone pulps. *Tappi Journal*. 64(6):95-99. Atlanta. 1981.

- LINDSTRÖM, M. E. Some factors affecting the amount of residual phase lignin during kraft pulping. Doctoral Dissertation. Royal Institute of Technology. Stockholm. 1997. 79p.
- MACLEOD, J. M. Chemical pulping of aspen: possibilities and realities. In *Proceedings of the workshop on aspen pulp, paper and chemicals*, 25 – 41. Alberta – Canada – 1987.
- MANFREDI, V. Variação do rendimento em celulose sulfato ao longo do tronco do *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus saligna* Smith. Tese Mestrado ESALQ/USP Piracicaba. São Paulo, 1985
- MAO, B.; CHAI, X.; DANIELSSON, L. & HARTLER, N. Continuous on-line determination of the concentrations of dissolved lignin and hydrogen sulfide ions in kraft cooking liquors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4:266-272. 1996.
- MARCOCCIA. B. S.; STROMBERG. B. & PROUGH. J. R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids®. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Atlanta. TAPPI. 1998.
- McDONOUGH. T. J. Kraft pulp yield basics. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. 1- 9. Atlanta. TAPPI. 1998.
- MERA. F. E. & CHAMBERLIN. J. L. Extended delignification. an alternative to conventional kraft pulping. *Tappi Journal* 71(1):132-136. 1988.
- MIRANDA, C.R.; BARRICHELO, L.E.G. Celulose de madeira de *Eucalyptus citriodora*: influência do tamanho dos cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 23, São Paulo, 1990. Trabalhos apresentados. São Paulo: ABTCP, 1990. p.1-34.
- MOHLIN, U. B.; DAHLBOM, J.; HORNATOWSKA, J. Fiber deformation an sheet strength. *TAPPI Journal*, 79(6):105-111. Atlanta. 1996.
- NEVES. F. L.; SANSÍGOLO. C. A. & NEVES. J. M. A química da polpação com antraquinona. *O Papel*. 59(7):54-57. São Paulo. 1998.
- NORDÉN, S.; TEDER, A. Modified Kraft process for softwood bleached-grade pulp. *Tappi Journal*, v. 62, n. 7, p. 49-51, Julho 1979.

- OSTERGREN, M. E.; COVEY, G. H. & SMITH, G. C. DARS – Fluidized Bed Recovery and Causticizing for soda liquor. In: *Proceedings of the 1984 Pulping Conference*, 227-233. (1984)
- PARK, S. W.; PINTO, J. M. Cinética da polpação: parte 2. Estimação de parâmetros cinéticos. In: *Congresso Anual da ABCP*, 24. São Paulo, 1991. Anais. São Paulo: ABCP, 1991. p. 153-77.
- PARTHASARATHY. V. R.. SINGH. B.. CHANDRA. S.. SAKSENA. U. L. & CHOWDRARY. L. N. Low sulphidity-AQ pulping of hardwood and softwood mixtures (*Eucalyptus tereticornis*: *Pinus roxburghii* [70:30]). *APPITA*. 37(1):70-72. 1983.
- PARTASARATHY, R.; SMITH, G. C.; RUDIE, G. F.; STEFFY, J. J. Application of anthraquinone en extending the delignification of kraft and polysulfide pulps. *Tappi Journal*, v. 78, n.2, p. 113-125, Fevereiro 1996
- PAULA, J. E. Anatomia e dendrometria de *Mimosa artemisiana* e *Eucalyptus grandis*. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, 30(6):745-757, 1995.
- PENALBER. A. M. C. Estudos tecnológicos de polpação de *Eucalyptus grandis*. pelo processo sulfito neutro. com e sem adição de antraquinona. Viçosa. 1983. 114p. (Tese - Mestrado - UFV).
- PHANEUF. D.; BROWNLEE. D.; SIMARD. L & SHARIFF. A. J. Interaction between AQ and sulfidity on yield and pulp strength in kraft cooking of mixed northern hardwoods. In: *BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM*. p 123 – 132. Atlanta. 1998.
- PINHO, M.R.R. e CAHEN, R. Polpação química. In. SENAI/IPT Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. SP, v.1, capítulo VI, 1981.
- RAGAUSKAS. A.J.; LIN. W.; MCDONOUGH. T. J. & JIANG. J. E. NMR studies. Part 5: Nature of residual lignin in kraft pulps. *TAPPI JOURNAL*. 82(9):113-116. Atlanta. 1999.

- REDKO, B. V. P. A qualidade da fibra e a formação do papel segundo os técnicos canadenses – 3. Relatório Jarí Celulose (18/94). 1994.
- SANTOS, C.R. Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ. Piracicaba, 2000. 117p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- SILVA, D. J. Impacto na Qualidade da Madeira na Deslignificação do Branqueamento e nas Propriedades Físico – Mecânica da Polpa de Eucalipto 1996. **66389 E**
- SILVA JÚNIOR. F. G. Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1.4-dihidro-9.10-dihidroxi antraceno) para madeira de eucalipto. Tese de Mestrado. ESALQ/USP. Piracicaba. 1994. 172p.
- SILVA JÚNIOR. F. G. & BARRICHELO. L. E. G. Conversion of the kraft process in soda-DDA (disodium salt of 1.4-dihydro-9.10-dihydroxy anthracene) for eucalyptus. In: PROCEEDINGS OF THE 1995 PULPING CONFERENCE. Vol. 2. 757-762. Chicago. 1995.
- SILVA JÚNIOR. F. G. & TONELLI. E. Teste industrial com antraquinona na Votorantim Celulose e Papel - Unidade Luiz Antônio. Relatório Técnico. Luiz Antônio. 1996.
- SILVA JÚNIOR, F. G. Polpação Kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante. Campinas, 1997. 117p. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas.
- SILVA JR.. F. G.. DURAN. N. & MEI. L. I. Avaliação do efeito da antraquinona e surfactante sobre a polpação kraft de Eucalyptus sp. *O Papel*. 59(5):60-65. São Paulo. 1998.
- SJÖBLÖM, K.; MJÖBERG, J. & HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity Part 1. The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. *Paperi ja Puu* 4:227-240. 1983 .

- SJÖBLOM, K.; MJÖBERG, J.; SÖDERQVIST-LINDBLAD, M. & HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2. The effects of dissolved lignin. *Paperi ja Puu* 5:452-460. 1983.
- SJÖBLOM, K. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 11(3):177. 1996.
- SJÖBLOM, K, Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity Part 3. The effect of dissolved xylan on pulp yield. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1:34:37. 1998.
- SMOOK. G. A. Handbook for pulp & paper technologists. Angus Wide Publications. Vancouver. 1994. 419p.
- TALTON JR., J.H. & CORNELL, R.H. Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping. *Tappi Journal*, Atlanta, 70 (3). Página 115-8. 1987.
- TAPPI TEST METHODS. Atlanta. TAPPI PRESS. 1998.
- TEDER. A. & AXEGÅRD. P. Recent development in pulping and bleaching chemistry and technology. In: PROCEEDINGS OF THE 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY. vol I:37-55. Helsinki. 1995.
- THOMPSON. B.; STURGEON. L.; GOYAL. G. & HANNA. R. Boosting pulp yield of western softwood with anthraquinone/polysulfide kraft pulping. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Atlanta. TAPPI. p 133-144. 1998.
- UUSITALO, P. e SVEDMAN, M. Batch cooking applications In: *Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology*. 1999;
- VAN ALLEN. N. J.; HATTON. J. V. & GEE. W. Y. Effect of sulfidity in alkaline pulping of white spruce with anthraquinone. *TAPPI Journal*. Atlanta. 64(6):51-53. 1981.
- VARMA, V. & KRISHNAGOPALAN, G. A. Kinetics of extended delignification using alkali profiling and on-line liquor analysis. *APPITA* 217-224. 1997.

- VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? *TAPPI Journal*. Atlanta. 64(6):51-53. 1981
- WECKROTH, R e HILJANEN, S. SuperBatch™ Cooking: from innovation to experience. In: *5th international conference on new available techniques*. World pulp and paper week. Stockholm, Sweden. 4-7 June, 1996. Part 1. pag. 449-474.
- WEHR, T. R. Variações nas características da Madeira de *Eucalyptus grandis* hill ex maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimento kraft. Piracicaba, 1991. 84 p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- WEHR, T.R.; BARRICHELO, L.E.G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. *O Papel*, v.54, n.5, p.33-41, mai.1993.
- YANG, K. C. & HAZENBERG, G. Relationship between tree age and sapwood/heartwood width in *Populus tremuloides* Michx. *Wood and Fiber Science*, 23(2):247-252. 1991.

Prof. Dr. Francides Gomes da Silva Júnior