Polpação kraft x polpação kraft-AQ: deslignificação e espectroscopia de fotoelétrons

MFN -3046
N CHAMADA:
TITULO: Polpação kraft x polpação kraft-AQ: deslignificação e espectroscopia de fotoelétrons
AUTOR(ES): Silva J., F.G.Caballero, N.E.D.Mei, L.H.I.
EDICAO:
IDIOMA: português
ASSUNTO: 02.2. Cozimento da Celulose
TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 31
PROMOTOR: ABTCP
CIDADE: São Paulo
DATA: 19-23.10.1998
IMPRENTA: 1998, ABTCP
PAG/VOLUME: p.601-613,
FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 31, 1998, São Paulo, p.601-613
AUTOR ENTIDADE:Votorantim Celulose e PapelUnicamp
DESCRITOR: antraquinona, processo kraft

RESUMO:

POLPAÇÃO KRAFT X POLPAÇÃO KRAFT-AQ: DESLIGNIFICAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

Francides Gomes da Silva Júnior*
Nelson Eduardo Duran Caballero**
Lucia Helena Innocentini Mei***

* Votorantim Celulose e Papel - VCP - Piracicaba - Brasil
** Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - Brasil
*** Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP - Campinas - Brasil

RESUMO - Neste trabalho avaliou-se a deslignificação kraft e kraft-AQ de cavacos do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla*; ambos os processos apresentaram duas fases típicas para o processo, ou seja, deslignificação principal e deslignificação residual. Os modelos matemáticos desenvolvidos para a deslignificação kraft e kraft-AQ apresentaram ajuste com elevado grau de confiabilidade. A raiz derivada segunda destes modelos mostra que a mudança de fases de deslignificação do processo kraft-AQ ocorre aos 55,55 minutos de cozimento enquanto que para o processo kraft a mudança ocorre aos 58,35 minutos. A intensidade de deslignificação do processo kraft-AQ, medida através do número kappa é superior ao do processo kraft, com números kappa de 16,7 e 18,0 respectivamente. As análises dos espectros de fotoelétrons mostram que as polpas kraft e kraft-AQ não apresentam diferenças químicas entre si significativas que possam justificar dificuldades no processo de branqueamento da polpa.
Palavras-chave: antraquinona, polpação, kraft, XPS, deslignificação

Atualmente, tecnologias para produção de celulose ECF (elemental chlorine free) e TCF (total chlorine free) já estão disponíveis comercialmente. A implementação de novas seqüências de branqueamento trouxeram o conceito de deslignificação intensiva como fator determinante da eficiência das referidas seqüências de branqueamento.

A necessidade do aumento na eficiência de deslignificação no processo de polpação levou ao desenvolvimento dos conceitos de polpação atualmente conhecidos como cozimentos modificados e a utilização de aditivos que aumentem a eficiência das reações de polpação.

Entre os aditivos que apresentam potencial técnico para utilização em escala industrial no processo de polpação está a antraquinona.

A antraquinona é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, com coloração amarela, cristalina com agulhas rombiformes, temperatura de fusão de 286°C, temperatura de ebulição de 379,8°C (760 mm Hg) e densidade de 1,438 g/cm^3. Sua fórmula molecular é $C_{14}H_8O_2$ (PENALBER, 1983).

Como resultado de um número sempre crescente de estudos, a antraquinona é hoje considerada como o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático tanto no aspecto

Trabalho apresentado no 31º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 19 a 23 de outubro de 1998.

industrial como comercial, para polpação alcalina (GOMIDE, 1980).

Em linhas gerais, é aceito o princípio básico de que a antraquinona funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias de degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e menor número kappa.

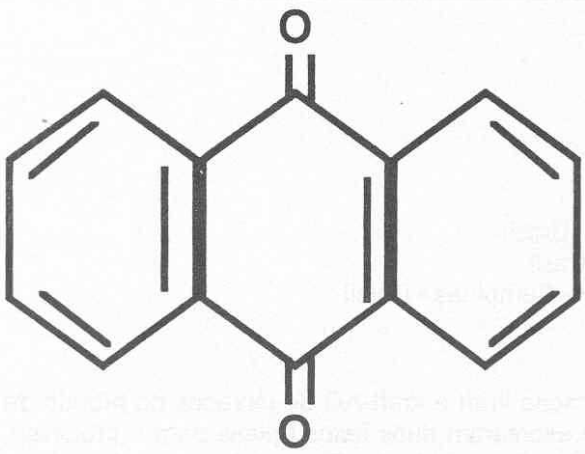

Figura 1. Fórmula molecular da antraquinona

Em seus estudos, BIERMANN & DUTTA (1989) concluem que a antraquinona apresenta efeitos positivos sobre o rendimento do processo de produção de celulose.

Segundo HOLTON (1978) a quantidade de antraquinona a ser utilizada em um determinado processo depende do objetivo da aplicação, da madeira empregada no processo e dos efeitos desejados. No entanto, com o uso de pequenas doses de antraquinona o benefício econômico é maior em folhosas do que em coníferas.

Segundo Basta & Samuelson (1978), citados por BARBADILLO & POTTI (1982), a influência da antraquinona sobre o grau de despolimerização terminal da celulose é pequena quando comparada com sua influência na deslignificação.

VIRKOLA (1981) em suas pesquisas mostra que o uso da antraquinona permite um aumento de produtividade sem contudo aumentar a produção de licor negro; este fato reveste de grande importância quando se considera que o sistema de recuperação de licor negro representa um ponto de estrangulamento à diversas indústrias de celulose.

No processo de polpação alcalina com o uso de antraquinona como catalisador, observa-se um importante problema, o qual corresponde a perda deste catalisador durante a polpação. Segundo LANDUCCI & RALPH (1984) esta perda é especialmente séria no processo kraft-AQ onde o controle das variáveis de processo, como a carga de antraquinona, é essencial para o balanço técnico e econômico do processo. Estes autores observaram que após o cozimento, 50-60% da antraquinona está ligada quimicamente a resíduos de lignina; 15% foi convertida em derivados solúveis de antraquinona tais como o antraceno e dihidroantraceno, isolados do licor negro de cozimentos soda-AQ; 5-10% da carga de antraquinona é perdida na polpa e não é extraível por solventes orgânicos; no máximo cerca de 20% da carga de antraquinona é recuperada intacta.

A possibilidade de se utilizar antraquinona na redução do nível de estrangulamento em alguns pontos na unidade de produção de celulose tem despertado interesse (BLAIN & HOLTON, 1983). Segundo estes autores, os principais gargalos das indústrias de celulose são:

- caldeira de recuperação
- digestor - alimentação e ciclo de cozimento

- recuperação - forno de cal

SILVA JÚNIOR & TONELLI (1996) relatam que a polpa kraft-antraquinona branqueada obtida a partir de *Eucalyptus* spp quando processada para produção de papel para imprimir e escrever resultou em redução do consumo de energia no processo de refino da ordem de 7% e o papel produzido não apresentou alterações em suas especificações técnicas quando comparado com os obtidos a partir de polpa kraft branqueada convencional.

DIAS (1979) em suas pesquisas, concluiu que a adição de antraquinona em cozimentos kraft produz celulose com maior facilidade de refino. Este autor observou que enquanto as propriedades da polpa são afetadas consideravelmente pela adição de antraquinona, há uma economia de energia no refino de cerca de 40% com relação a polpa kraft convencional.

Zanella et al. (1979) citados por GOMIDE (1980) realizaram estudos sobre a toxidez e tratabilidade dos efluentes soda, soda-AQ, kraft e kraft-AQ. Os efluentes soda e kraft, com e sem antraquinona, foram tratados em escala laboratorial, com lodo ativado, não tendo sido detectadas diferenças causadas pela antraquinona na tratabilidade ou nas características dos efluentes. Teste de toxidez dos efluentes, realizados com a utilização de pequenos peixes (*Pimephales promelas*) e de crustáceos (*Daphinia magna*) indicaram que a presença de antraquinona não causa diferença na toxidez dos efluentes soda e kraft.

As novas tecnologias de cozimento, lavagem e branqueamento empregados na produção de polpa celulósica tem demonstrado a necessidade de uma melhor compreensão de como as características químicas da superfície da fibra afetam as propriedades finais do papel (LAINE et al., 1994).

Através da técnica ESCA - Espectroscopia de Fotoelétrons para Análise Química - mede-se a distribuição de energia dos elétrons emitidos por uma amostra quando excitada por raios-X. A técnica teve origem com o Prof. Kay Siegbahn na Universidade de Uppsala, Suécia, nos anos 70.

Em celulose pura, os únicos átomos analisáveis por XPS são o carbono e o oxigênio (LAINE et al., 1994).

Os átomos de carbono presentes nos componentes da madeira podem ser divididos em quatro grandes classes: átomos de carbono ligados unicamente a átomos de carbono ou oxigênio (C_1), átomos de carbono ligados através de simples ligação à átomos de oxigênio (C_2), átomos de carbono ligados tanto à dois átomos de oxigênio ou a oxigênio carbonílico (C_3) e átomos de carbono ligados à oxigênio carbonílico ou não-carbonílico (C_4) (Torr et al., 1996).

A área de um pico em espectrograma em XPS é função da concentração elementar na superfície da amostra e da profundidade de escape dos foto-elétrons ejetados. Concentrações relativas dos elementos em diferentes ambientes eletrônicos podem ser calculadas a partir das áreas dos diferentes picos (Doris and Gray, 1978 citados por TORR et al., 1996).

Teoricamente as relações O/C e teores relativos de carbono com diferentes graus de oxidação podem ser calculados para carboidratos, lignina e extrativos a partir de suas fórmulas

empíricas. A quantidade de carbono alquil (C-C) nestes componentes da polpa diminuem na seguinte ordem: extrativos>lignina>carboidrato; logo, é possível monitorar a quantidade de lignina na superfície da fibra através da determinação da relação O/C e do teor de carbono alquil (C-C) (LAINE et al., 1994).

TORR et al. (1996) citam que a relação O/C para celulose pura é teoricamente 0,83. Em suas pesquisas estes autores encontraram uma relação de 0,74 para celulose em papel de filtro, indicando uma possível contaminação.

Dey et. al. (1992) citados por TORR et al. (1992) utilizou XPS para caracterizar a biodeslignificação de palha de arroz e observou que a perda de lignina e polissacarídeos poderia estar correlacionada com o espectro de carbono C (1s) e O(1s). Deslignificação corresponde a redução em CH_2 e/ou C=C, um aumento marginal em C-OH e/ou C-O e aumento substancial em C=O e/ou O-C-O e carboxilato.

Materiais e Métodos

Na realização deste trabalho foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de árvores híbridas *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade cedidos pela Votorantim Celulose e Papel (Luiz Antônio - SP).

Nos cozimentos com antraquinona utilizou-se o produto comercial em pó.

Para realização dos cozimentos foi utilizado um digestor de circulação forçada modelo M&K com dois reatores individuais de 10 litros cada. Para cada cozimento foi utilizada massa equivalente a 500 g de cavacos absolutamente secos.

Os cozimentos experimentais foram realizados sob as seguintes condições:

carga alcalina (% como Na_2O):	14
sulfidez (%):	25
carga de antraquinona (% base madeira seca):	0,05
temperatura máxima (^oC):	166
tempo de aquecimento (min.):	60
tempo de cozimento (min):	120
relação licor/madeira:	4/1

Para realização do trabalho, o processo de polpação foi interrompido a cada 20 minutos. Em cada etapa determinou-se o rendimento bruto e o teor de lignina residual.

Para cada repetição determinou-se o rendimento bruto e depurado pela relação percentual ente massa absolutamente de polpa bruta ou depurada e o peso absolutamente seco de cavacos, o número kappa (norma TAPPI T236cm-85) e o teor de lignina residual na polpa por hidrólise em ácido sulfúrico

Com base nos resultados obtidos realizou-se análise estatística para determinar o melhor modelo matemático que descrevesse o processo de polpação.

Para efeito de comparação realizou-se os mesmos tratamentos para cozimento kraft convencional.

A análise das amostras de polpa de celulose foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS/ESCA), empregando espectromicroscópio de superfícies modelo KRATOS XSAM HS, instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

Foi empregada como fonte excitadora a radiação Kα do magnésio, com energia de 1253,6 eV e potência de 225W, dada pela voltagem de 15 kV e emissão de 15 mA. Foram obtidos os espectros exploratórios (faixa de energia de ligação de 0 a 1100 eV) e os espectros de alta resolução de C 1s e O 1s. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a contribuição à linha fotoelétrica C 1s de carbono associado a C_xH_y. O ajuste dos picos foi feito utilizando-se programa de computador fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas, subtração de *backgrounds* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. Foram analisadas as seguintes amostras:

- polpa kraft e kraft-AQ extraídas em diclorometano obtidas em diferentes tempos de cozimento (20, 60, 100, 140 e 180 minutos).

Resultados e Discussão

Os resultados da avaliação da deslignificação kraft de cavacos de *E. grandis x E. urophylla* estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela I. Parâmetros do processo de polpação kraft

Tempo de Cozimento	Rend. Bruto (%)	Número Kappa	Lignina Residual (%)
20	94,4	nd	25,46
40	86,4	nd	24,56
60	75,3	nd	16,43
80	56,9	43,8	8,81
100	53,9	31,6	3,56
120	52,9	24,4	2,50
140	51,9	21,6	1,78
160	51,4	19,4	1,22
180	51,3	18,0	0,93

Os resultados apresentados na tabela I foram utilizados para calcular a massa de lignina residual em cada polpa bem como a relação entre a massa de lignina na polpa e o teor de lignina na madeira; estes resultados encontram-se apresentados na tabela II.

Tabela II. Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft

Tempo de Cozimento	Massa de Lignina na Polpa (g)	% de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira
0	124,5	100,0
20	120,2	96,5
40	106,1	85,2
60	61,9	49,7
80	25,1	20,1
100	9,6	7,7
120	6,6	5,3
140	4,6	3,7
160	3,1	2,5
180	2,4	1,9

Os resultados da avaliação da evolução da deslignificação kraft-AQ de cavacos de *E. grandis x E. urophylla* estão apresentados na tabela III.

Tabela III. Parâmetros do processo de polpação kraft-AQ.

Tempo de Cozimento	Rend. Bruto (%)	Número Kappa	Lignina Residual (%)
20	94,7	nd	24,82
40	86,0	nd	24,67
60	66,9	nd	15,19
80	54,8	38,7	5,67
100	51,6	27,5	2,84
120	52,7	20,7	2,59
140	52,3	20,8	1,39
160	50,9	17,4	1,29
180	50,4	16,7	0,87

Os resultados apresentados na tabela III foram utilizados para calcular a massa de lignina residual em cada polpa bem como a relação entre a massa de lignina na polpa e a massa de lignina na madeira; estes resultados encontram-se apresentados na tabela IV.

Tabela IV. Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft

Tempo de Cozimento	Massa de Lignina na Polpa (g)	% de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira
0	124,5	100,0
20	117,5	94,4
40	106,1	85,2
60	50,8	40,8
80	15,5	12,5
100	7,3	5,9
120	6,8	5,5
140	3,6	2,9
160	3,3	2,6
180	2,2	1,8

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho foram tratados estatisticamente de forma a se definir um modelo matemático que representasse a evolução da deslignificação nos processos kraft e kraft-AQ de produção de celulose a partir de cavacos de *E. grandis x E. urophylla*

A análise estatística dos resultados de deslignificação (tabela II e IV) mostra que uma curva logística invertida explica bem o processo de deslignificação. Esta curva pode ser assim representada:

$$\lambda = \gamma \frac{\alpha e^{-\beta t}}{1 + \alpha e^{-\beta t}}$$

Considerando-se o ajuste através da curva logística, a deslignificação obtida no processo kraft convencional (Dkraft) pode ser representado pela equação:

$$D_{kraft} = 100{,}00 \frac{0{,}8932107 e^{-0{,}0645658(t-60)}}{1 + 0{,}8932107 e^{-0{,}0645658(t-60)}}$$

A deslignificação kraft-antraquinona (Dkraft-AQ) pode ser representada pela seguinte equação:

$$D_{kraft\ -\ AQ} = 100{,}00\frac{0{,}6937317e^{-0{,}0808847(t-60)}}{1+0{,}6937317e^{-0{,}0808847(t-60)}}$$

Os desvios padrões estimados dos erros dos processos kraft e kraft-AQ foram respectivamente 0,944 e 0,691, demonstrando um bom ajuste dos modelos aos valores observados experimentalmente.

Comparando as duas equações anteriores observamos que o parâmetro β da curva kraft-AQ é superior (considerando-se sua característica exponencial) ao da curva kraft indicando que a velocidade de deslignificação no processo kraft-AQ é superior à do processo kraft.

Este resultado estatístico demonstra a ação catalítica da antraquinona conforme já demostrado experimentalmente por vários autores.

A cinética de deslignificação kraft e kraft-AQ são melhores visualizáveis quando se analisa a figura a seguir:

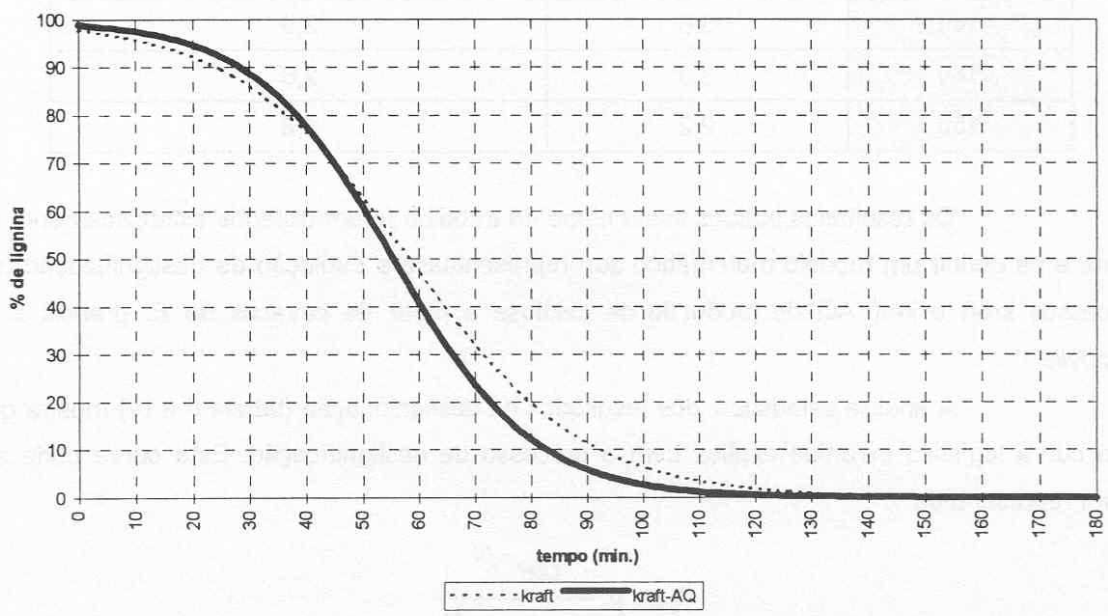

Figura 2. Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento

Em seus trabalhos com madeira de abeto, Hagglung (1949) citado por GOMIDE (1979) mostra um padrão de deslignificação semelhante aos observados na figura 2, consistindo de um patamar inicial, uma fase de deslignificação intensiva e uma fase de deslignificação residual.

Em termos industriais estas três fases correspondem efetivamente a duas etapas do processo: o patamar inicial corresponde ao processo de impregnação e aquecimento dos cavacos; neste etapa as reações de deslignificação são praticamente desprezíveis. As duas fases seguintes correspondem efetivamente ao processo de cozimento.

Segundo GOMIDE (1979) durante a polpação kraft, nos estágios iniciais do cozimento a lignina é preferencialmente removida da parede celular. Quando cerca de 50% da

deslignificação é atingida, a lamela média e as áreas dos cantos das células, que são altamente lignificadas, são fortemente atacadas, permanecendo, no final do cozimento, uma lignina residual na parede secundaria e na lamela média.

O processo de deslignificação, durante a polpação kraft, consiste numa fase rápida, denominada **Deslignificação Principal**, quando a maior parte da lignina é removida, e numa fase lenta, denominada, **Deslignificação Residual**. Essas fases, demonstradas por Hagglund (1949) citados por GOMIDE (1979) também são observadas para os processos kraft e kraft-AQ de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* apresentados na figura 2.

Considerando-se as equações apresentadas para exprimir o teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento, temos que a raiz da derivada segunda destas equações representam o limite entre as duas fases de deslignificação citadas por HAGGLUNG (1949), a principal e a secundária.

A derivada segunda do modelo matemático empregado para expressar o teor de lignina residual na polpa em função do tempo é expressa pela seguinte equação:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{2\alpha^3\beta^2\gamma}{e^{3\beta(-60+t)}\left(1+\frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)^3} - \frac{3\alpha^2\beta^2\gamma}{e^{2\beta(-60+t)}\left(1+\frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)} + \frac{\alpha\beta^2\gamma}{e^{\beta(-60+t)}\left(1+\frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)}$$

As raízes da derivada segunda para as equações do teor de lignina residual na polpa oriunda dos processos kraft e kraft-AQ são respectivamente 58,35min e 55,55min. O fato do processo kraft-AQ completar a deslignificação principal antes do processo kraft demonstra mais uma vez o efeito catalítico da antraquinona.

A fase de deslignificação residual de polpas kraft é especialmente importante para polpas destinadas ao processo de branqueamento, como é o caso da maior parte das polpas de *Eucalyptus* spp.

A análise da figura 2 não mostra a diferença entre o teor de lignina residual entre as polpas kraft e kraft-AQ após o final do processo de polpação. Esta diferença é melhor visualizada avaliando o teor de lignina residual e número kappa das polpas em questão nas tabelas 1 e 3.

A polpa kraft atinge, ao final do processo de polpação, número kappa de 18, enquanto de a polpa kraft-AQ atinge número kappa de 16,7. Em termos industriais esta diferença é bastante significativa, podendo levar a uma redução no consumo de reagentes químicos no processo de branqueamento da polpa kraft-AQ ou ainda suavização das condições de cozimento visando obtenção de número kappa compatível com as especificações do processo de branqueamento visando assim maior preservação de carboidratos o que pode trazer como conseqüência aumento de rendimento e de capacidade produtiva da unidade de produção de celulose.

A polpa de *Eucalyptus* spp é, na sua quase totalidade, branqueada para permitir sua utilização na produção de papéis. A modificação do processo de polpação de cavacos de *Eucalyptus* spp não deve afetar as características da polpa de forma a dificultar o branqueamento.

Sob esta ótica a avaliação das características químicas da superfícies de polpas do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* produzidas pelo processo kraft-AQ devem ser avaliadas tendo-se como parâmetro de comparação a polpa produzida pelo processo kraft convencional.

A utilização da espectroscopia de fotoelétrons é uma ferramenta analítica bastante útil para avaliação das características químicas da superfície de fibras de polpa celulósica.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor.

A título de exemplificação, nas figuras 3 e 4 são apresentados espectros XPS típicos para avaliação de polpa celulósicas.

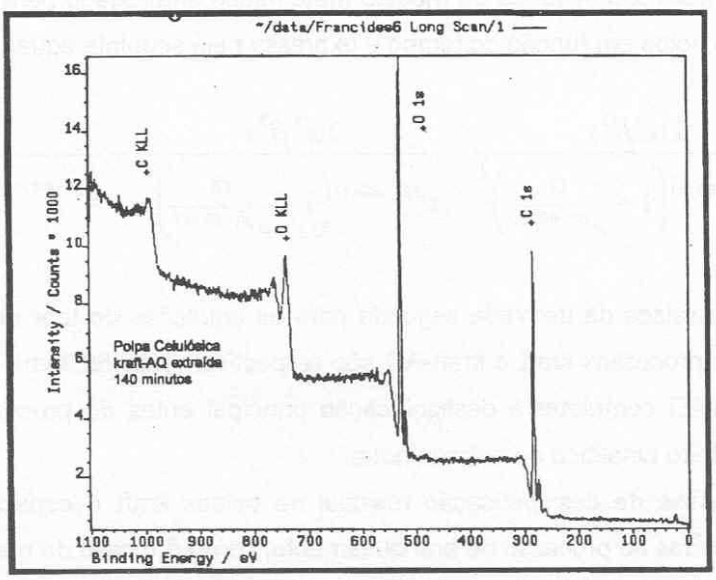

Figura 3. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 140 minutos de cozimento

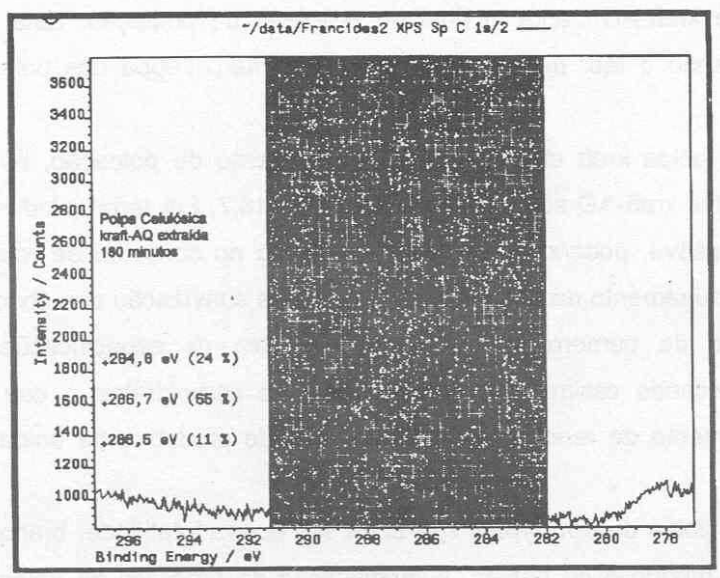

Figura 4. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 180 minutos de cozimento

A avaliação dos espectros obtidos para as amostras avaliadas podem ser sumarizados na seguinte tabela V contendo as quantidades relativas (% atômica) das três contribuições ao pico de carbono identificadas: uma em 284,8 eV, correspondendo a C-C ou C-H (C_1 na tabela), outra na faixa de 286,4 a 286,7 eV, associada a C-O (C_2 na tabela) e uma terceira na faixa de 297,9 a 288,5 eV referente a O-C-O ou C=O (C_3 na tabela). O pico O 1s tem apenas um componente, em aproximadamente 533,0 eV (na faixa de 532,8 a 533,2 eV).

Tabela V. Quantidades relativas (em percentagem atômica) das contribuições ao pico de carbono 1s

	C_1(%)		C_2(%)		C_3(%)	
tempo de cozimento	kraft	kraft-AQ	kraft	kraft-AQ	kraft	kraft-AQ
20	32	32	56	57	12	11
60	34	28	56	59	16	16
100	28	25	65	55	10	11
140	32	25	53	53	15	12
180	31	24	54	65	15	11

A espectroscopia de fotoelétrons em polpas celulósicas não branqueadas é especialmente importante para comparação de possíveis modificações químicas que possam ocorrer na superfície da fibra; tais alterações podem ser responsáveis por alterações na eficiência dos processos de branqueamento a que as polpas podem ser submetidos.

BUCHERT et. al.(1996) demonstram que o carbono C_1 presentes em polpas kraft submetidas à extração em diclorometano correspondem aos carbonos da lignina.

A análise dos resultados apresentados na tabela reforça a maior eficiência da antraquinona na deslignificação em relação ao processo convencional.

O teor dos carbonos C_2 e C_3 nas polpas kraft e kraft-AQ praticamente não apresentam diferenças significativas.

Com base nos tópicos discutidos anteriormente observa-se que a utilização de antraquinona no processo kraft de polpação não deve trazer dificuldades nas etapas posteriores de branqueamento.

Conclusões

A cinética de remoção de lignina dos processos kraft e kraft-AQ apresentam duas fases; deslignificação principal e deslignificação residual. O teor de lignina residual na polpa em função do teor de lignina da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, para os processos kraft e kraft-AQ podem ser representado pelas seguintes equações, respectivamente:

$$D_{kraft} = 100{,}00 \frac{0{,}8932107 e^{-0{,}0645658(t-60)}}{1 + 0{,}8932107 e^{-0{,}0645658(t-60)}}$$

$$D_{kraft\text{ - }AQ} = 100{,}00\frac{0{,}6937317e^{-0{,}0808847(t-60)}}{1+0{,}6937317e^{-0{,}0808847(t-60)}}$$

O processo kraft-AQ apresenta maior intensidade deslignificação quando comparado ao processo kraft de *E. grandis* x *E. urophylla*, apresentando kappa de 16,7 e 18,0 respectivamente.

As análises espectroscópicas de fotoelétrons confirmam o menor teor de lignina residual na polpa kraft-AQ de *E. grandis* x *E. urophylla* em comparação ao processo kraft convencional. Estas mesmas análises mostram que a composição química da superfície das fibras das polpas kraft e kraft-AQ não apresentam diferenças significativas que possam justificar qualquer mudança na branqueabilidade da polpa.

Bibliografia

BARBADILLO, P & POTTI, J. J. Estado actual de los processos de coción alcalinos en presencia de antraquinona. an. INIA/Ser. Florestal/ n.6. Madrid. 1982.

BLAIN, T. J. & HOLTON, H. H. Economics of AQ pulping: The net value of increased production. *Pulp & Paper Canada*, 84(6):58-63, 1983.

BURAZIN, M. A. & MCDONOUGH, T. J. Building a mechanistic model of kraft-pulping kinetics, *TAPPI Journal*, Atlanta, 3:165-169, 1988.

CARLSON, T. A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Stroudsburg. 1978. 341p.

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.

GOMIDE, J. L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. *O Papel*, São Paulo, 11:119-128, 1979.

GOMIDE, J. L. & OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. *O Papel*, São Paulo, 41(1):67-72, 1980.

HOLTON, H. H. Better cooking with anthraquinone. *Pulp & Paper International*, 8:49-52, 1978.

LIMA, A. F.; TURQUETTI, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J. W. & SILVEIRA, P. R. P. Antraquinona para redução de emissões de TRS: a experiência da Riocell. In: Anais do XXVI Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. 777-783. São Paulo, 1993.

MACLEOD, J. M. & FLEMING, B. I. Delignification rates of alkaline-AQ process. *TAPPI Journal*, Atlanta, 66(12):81-82, 1983.

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, 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.

TAPPI TEST METHODS, Atlanta, TAPPI PRESS, 1977.

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, Helsink, 1995.

VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? *TAPPI Journal*, Atlanta, 64(6):51-53. 1981