

Caracterização tecnológica de celulose kraft de *Eucalyptus* por Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Ricardo Balleirini dos Santos – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, Brasil.

Leonardo Chagas de Sousa – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, Brasil.

José Lívio Gomide – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG, Brasil.

Resumo

Este estudo teve como objetivo analisar a viabilidade e precisão das análises NIR realizadas diretamente na polpa celulósica. Foram gerados modelos de calibração utilizando 116 amostras de polpa, com números kappa compreendidos no intervalo de interesse (13-18). Os espectros NIR foram obtidos na polpa em sua forma original (pós-cozimento) e na polpa transformada em folhas (semelhante as utilizadas na determinação do número kappa). De posse dos espectros, foram gerados os modelos de calibração. Os parâmetros analisados foram: número kappa, teor de ácido hexenurônico, viscosidade e rendimento depurado. Os modelos gerados a partir dos espectros obtidos nas folhas apresentaram as seguintes correlações: 94% para o número kappa, com erro médio de predição de 0,48; 93% para a viscosidade da polpa, com erro médio de predição de 2,8 cP; 90% para o rendimento depurado, com erro médio de predição de 0,92% e 86% para o teor de ácido hexenurônico, com erro médio de predição de 2,93 mm/mol. Os modelos gerados a partir dos espectros obtidos na polpa em sua forma original apresentaram as seguintes correlações: 90% para o número kappa, com erro médio de predição de 0,60; 91% para a viscosidade da polpa, com erro médio de predição de 3,2 cP; 88% para o rendimento depurado, com erro médio de predição de 0,98% e 85% para o teor de ácido hexenurônico, com erro médio de predição de 2,99 mmol/Kg. Esses resultados demonstram a qualidade e viabilidade das análises NIR, quando aplicadas diretamente na polpa celulósica de *Eucalyptus*.

Abstract

The objective of this study was to analyze eucalypts kraft pulp characteristics by NIRS technique and to establish the precision of these analysis. Calibration models were established using 116 eucalypts kraft pulp samples having kappa numbers ranging from 13 to 18. NIR spectra were obtained directly from the pulps and also from pulp hand sheets. Based on the spectra obtained several calibration models were generated for kappa number, hexenuronic acid content, viscosity and pulping yield. The following correlations were obtained for hand sheets: 94% for kappa number (RMSEP - root mean square error of prediction 0.48), 93% for pulp viscosity (RMSEP 2.8cP), 90% for pulping yield (RMSEP 0.92%), and 86% for hexenuronic acid content (RMSEP 2.93 mmol/Kg). The correlations obtained directly from pulps were: 90% for kappa number (RMSEP 0.60), 91% for pulp viscosity (RMSEP 3.2cP), 88% for pulping yield (RMSEP 0.98) and 85% for hexenuronic acid content (RMSEP 2.99 mmol/Kg). These results demonstrate the viability and precision to estimate pulp characteristics by using NIRS technique.

Palavras chave: Nir, predição, polpa kraft.

Key Words: Nir, prediction, kraft pulp.

Introdução

O pujante desenvolvimento do setor nacional de celulose e papel só tem sido possível pelo rápido crescimento de nossas florestas de *Eucalyptus* e pela alta tecnologia empregada na produção de nossa celulose, capaz de competir no mercado mundial com tradicionais produtores de celulose do Hemisfério Norte. É de fundamental importância, entretanto, que a celulose nacional, mais especificamente a celulose branqueada de eucalipto, mantenha sempre um desenvolvimento dinâmico de sua qualidade para poder acompanhar e, sempre que possível, suplantando os produtos concorrentes no mercado mundial.

Entretanto, nas fábricas de celulose, além de elevada produtividade das florestas, é indispensável também, uma alta qualidade e uniformidade da polpa celulósica produzida. Para tanto é necessário que as análises de rotina de determinação da qualidade dessa polpa, sejam rápidas, precisas e baratas. Os métodos disponíveis atualmente para análise laboratorial da qualidade da polpa celulósica são demorados, caros e tediosos, o que os torna inviáveis para análises de grande número de amostras impossibilitando assim um controle "on line do processo". Atualmente, no cenário internacional, uma técnica que vem apresentando um ótimo desempenho e viabilidade para a realização dessas análises, é a espectroscopia de infravermelho próximo.

Segundo BHARATI et al. 2004, a técnica de análise através da espectroscopia no infravermelho próximo tem sido muito empregada para a determinação de propriedades químicas da madeira e polpas celulósicas de maneira rápida e precisa. Foi verificada sua viabilidade para inferir qualidades da polpa celulósica, on-line em processos industriais, equipados com sensores de fibra ótica para a coleta dos espectros.

De acordo com SPARÉN et al. 2003, o número kappa de polpas pode ser predito, com sucesso, usando uma combinação de informações espectrais e modelos estatísticos multivariados. Esse sucesso está ligado à rapidez das leituras no aparelho NIR, à fácil manipulação do sistema que inclui a preparação de amostras, ao pequeno volume de amostras requerido na técnica e as altas correlações estatísticas alcançadas.

Segundo WILLIAMS e NORRIS 2001, a espectroscopia é uma técnica instrumental analítica que se baseia nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética das moléculas em regiões do espectro eletromagnético. No caso da espectroscopia NIR essa região se compreende entre 700nm a 2500nm, e a resposta obtida é um sinal (espectro) a ser interpretado através de técnicas de análise multivariada de dados. Se o aparelho NIR for calibrado com precisão, é possível, pela análise do espectro, predizer várias propriedades da polpa celulósica, como sua constituição química e suas características para produção de papel. A parte crítica e fundamental desta técnica é a calibração do aparelho NIR. Esta calibração consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar o espectro infravermelho próximo com as características da polpa. No Brasil, estudos dessa natureza ainda são raros, e o avanço da técnica para as nossas madeiras e polpas é de fundamental importância para o desenvolvimento do setor florestal. Essa técnica pode permitir a seleção precoce de indivíduos, através da análise de uma grande quantidade de árvores, e,

segundo ANTTI et al. (2000), o controle on-line dos processos de produção de celulose com o intuito da correção de eventuais erros ou mudanças na característica da matéria prima.

Este estudo tem como objetivo realizar a análise de alguns parâmetros de qualidade (número kappa, viscosidade e teor de ácidos hexenurônicos) das polpas celulósicas de *Eucalyptus*, pelas técnicas convencionais, e correlacionar os resultados destas análises com a moderna técnica de Espectroscopia do Infravermelho Próximo (NIRS). A calibração do NIRS possibilitará, no futuro, a realização de milhares de análises em amostras de polpas de *Eucalyptus*, de modo rápido, e a um custo muito vantajoso.

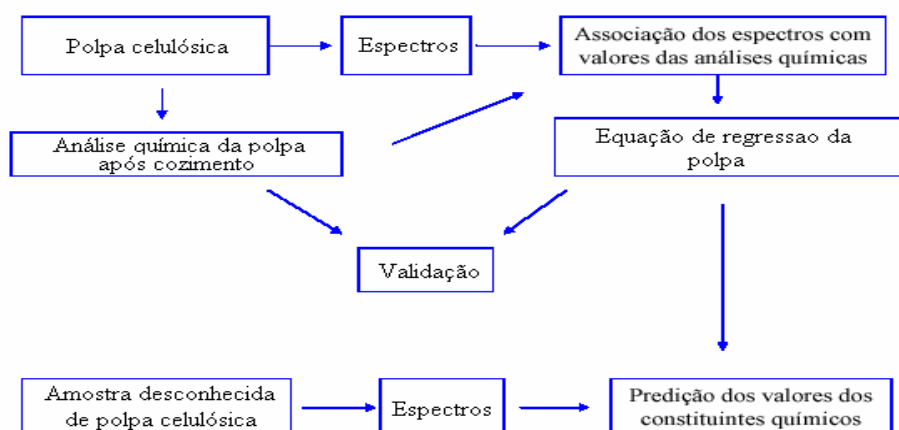
Metodologia

Para realização dos cozimentos kraft foram utilizadas amostras de *Eucalyptus*, existentes no laboratório de celulose e papel da UFV, sendo essas na forma de cavacos. O processo de polpação utilizado foi o Kraft convencional descontínuo (“batch”), empregando-se a técnica proposta por GOMIDE et al. (2003) para determinação das características de polpação ao nível de número kappa entre 13 e 18.

Nas polpas celulósicas obtidas após cozimento das madeiras de *Eucalyptus* foram realizadas análises químicas pelas técnicas laboratoriais convencionais, visando determinar o número kappa, o rendimento depurado, a viscosidade da polpa e o teor de ácidos hexenurônicos. Os espectros NIR foram obtidos na polpa em sua forma original (pós-cozimento) e na polpa transformada em folhas (semelhante a do kappa). De posse dos espectros, foram confeccionados os modelos de calibração. O grande desafio deste trabalho consiste em obter correlações suficientemente precisas que possibilitem prever as características de qualidade de outras polpas celulósicas de *Eucalyptus* obtendo-se apenas o espectro infravermelho próximo dessas polpas, após cozimento das madeiras.

Os espectros foram estudados e tratados, por meio de programas estatísticos de calibração multivariada, com posterior geração de alguns modelos de calibração. Esses modelos foram validados externamente com 29 amostras de polpa kraft de *Eucalyptus*, retiradas do mesmo lote que as anteriores, sendo que essas continham as mesmas análises da qualidade da polpa que as utilizadas no modelo, possibilitando a comparação dos valores de laboratório com os de predição via NIR.

Processo de Análise no NIRS:



Resultados e Discussões

As polpas utilizadas nesse estudo apresentavam uma distribuição mais uniforme do que quando são selecionados sem a definição de uma faixa de variação dos valores do parâmetro estudado. Segundo MICHELL e SCHIMLECK (1996), esse tipo de distribuição em que toda a faixa dos constituintes estudados apresenta um número de observações parecido, faz com que o modelo gerado, tenha uma melhor capacidade de predição não ficando restrito apenas a região central dos valores do constituinte.

O primeiro passo no estudo foi comparar os modelos gerados com os espectros obtidos na polpa celulósica em sua forma original, com modelos gerados com espectros obtidos numa folha (semelhante a utilizada para determinação do número Kappa), sendo que para todos os parâmetros estudados, os modelos gerados a partir dos espectros obtidos na folha se apresentaram mais satisfatórios, e apenas estes serão apresentados a seguir. Um dos fatores que pode ter contribuído para esses resultados foi a desuniformidade da polpa celulósica o que cria mais uma variável para ser acrescida no conjunto de dados e isso geralmente acarreta em modelo com menor capacidade de predição.

Então foram gerados modelos individuais para cada constituinte utilizando-se o todo espectro. O modelo de predição gerado para número kappa apresentou uma correlação de 94%, correlação essa obtida com os dados de validação cruzada. O erro médio de predição foi de 0,48. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 7 amostras que claramente se comportavam como outliers. Esse erro pode ser considerado um erro satisfatório já que essa variação de 0,5 no número kappa é comumente aceita em cozimentos laboratoriais.

A figura 1 mostra as estatísticas para o modelo de predição do número kappa obtidas através de dados de validação cruzada.

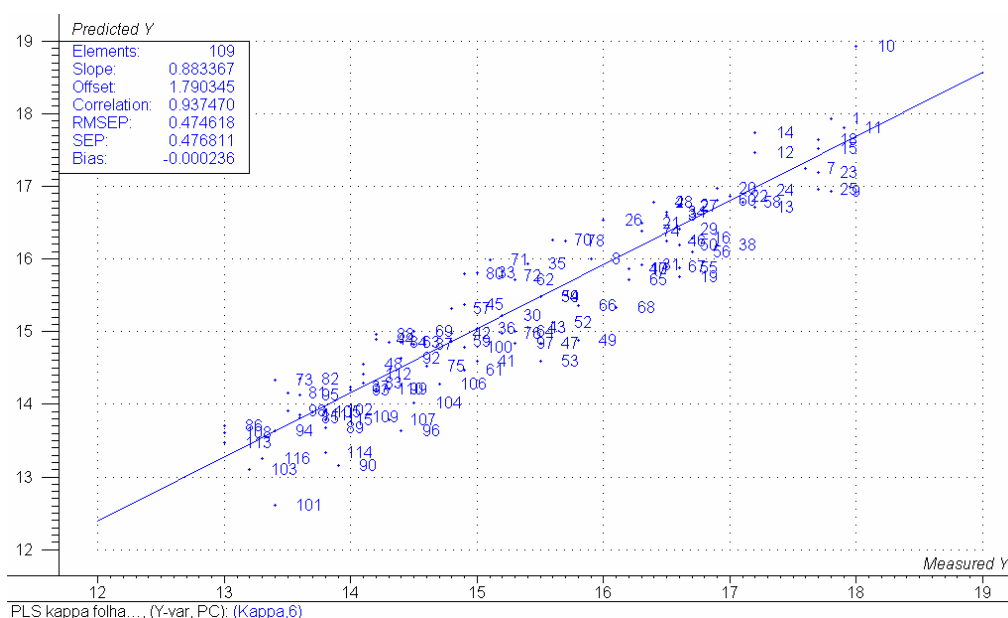


Figura 1: Modelo de predição para número kappa.

A determinação do número kappa é uma análise de rotina nos laboratórios de celulose e papel, essa determinação é um pouco demorada devido à necessidade de uniformidade no teor de

umidade da polpa e o restante do método em si. O modelo de predição gerado apresenta correlações muito satisfatórias indicando então a possibilidade de utilização da técnica NIR para a predição desse parâmetro.

Mesmo com as boas correlações do modelo obtidas através da técnica de validação cruzada sempre é necessária uma validação externa para comprovar a eficácia dos mesmos já que se deseja utilizá-los em um conjunto de amostras de valores desconhecidos. A figura 2 mostra os resultados de validação externa para o número kappa.

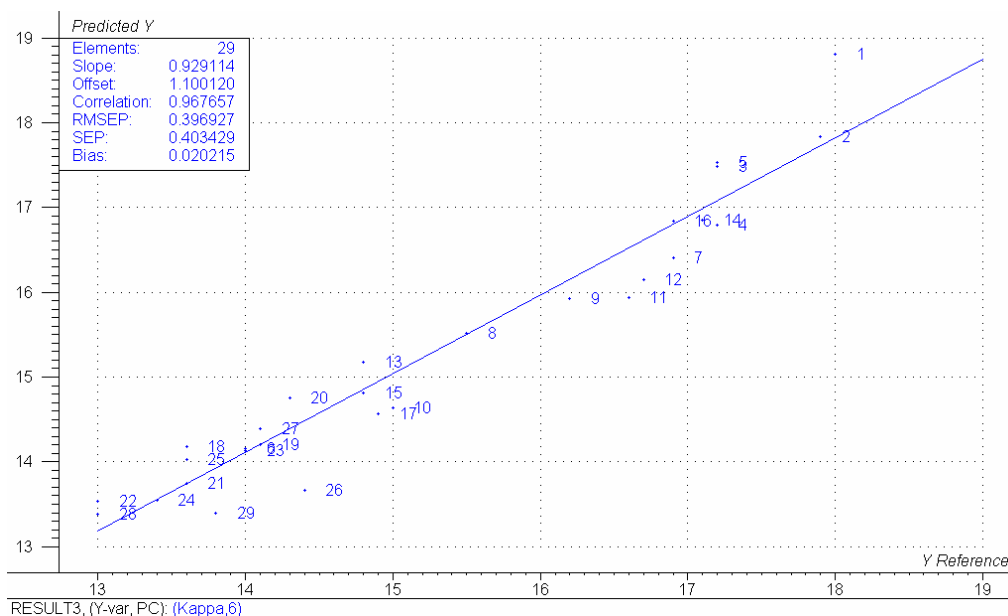


Figura 2: Resultados de validação externa para a determinação do número kappa.

Como observado na figura 2, a correlação na validação externa foi de 96%, com RMSEP de 0,4, esses resultados encontrados foram melhores até que as predições obtidas pelo método de validação cruzada. Esse fato é raro, mas pode ser explicado pela uniformidade das amostras estudadas e pela qualidade dos cozimentos e do método de determinação do número kappa pelo Laboratório de Celulose e Papel da UFV.

Outro parâmetro muito importante a ser determinado em polpas é o rendimento depurado, pois esse parâmetro é de difícil mensuração na indústria de celulose. No modelo gerado para esse a correlação obtida foi de 90% e o erro médio de predição de 0,92% quando utilizada a técnica de validação cruzada. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 4 amostras que claramente se comportavam como outliers. A figura 3 mostra as estatísticas para o modelo de predição do rendimento depurado obtidas através de dados de validação cruzada.

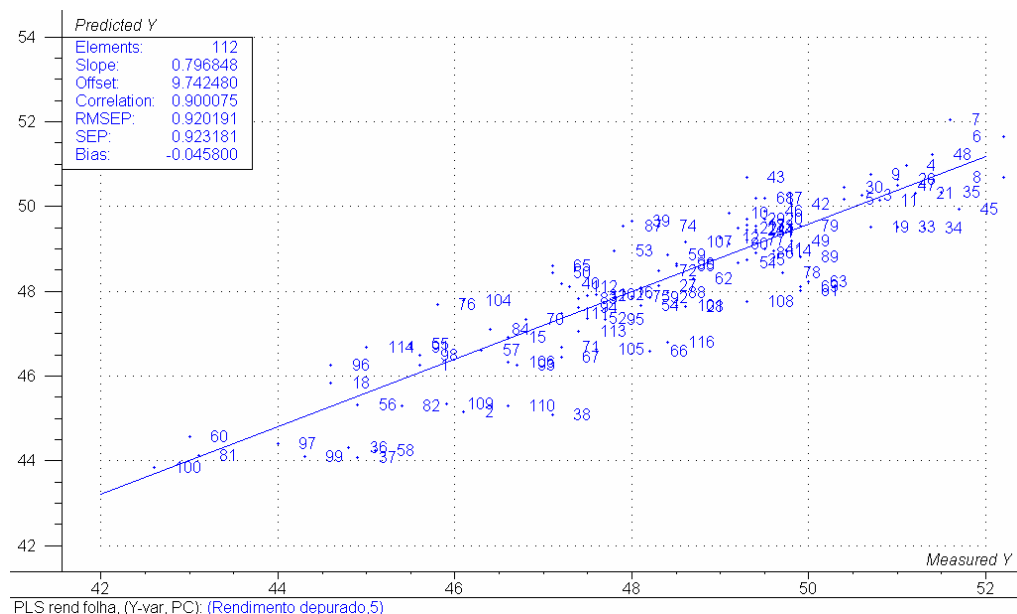


Figura 3: Modelo de predição para rendimento depurado.

Como se pode observar a correlação obtida para esse modelo de predição (90%) foi satisfatória, porém, o RMSEP de 0,92% foi um pouco alto já que em cozimentos laboratoriais essa determinação e a repetibilidade do método são bastante eficientes. Uma solução apresentada para a melhora desse modelo, é a adição de novas amostras ao mesmo, o que pode aumentar sua robustez e fazer com que o RMSEP se reduza, atingindo valores mais adequados. Os dados de validação externa para o rendimento depurado estão apresentados na figura 4.

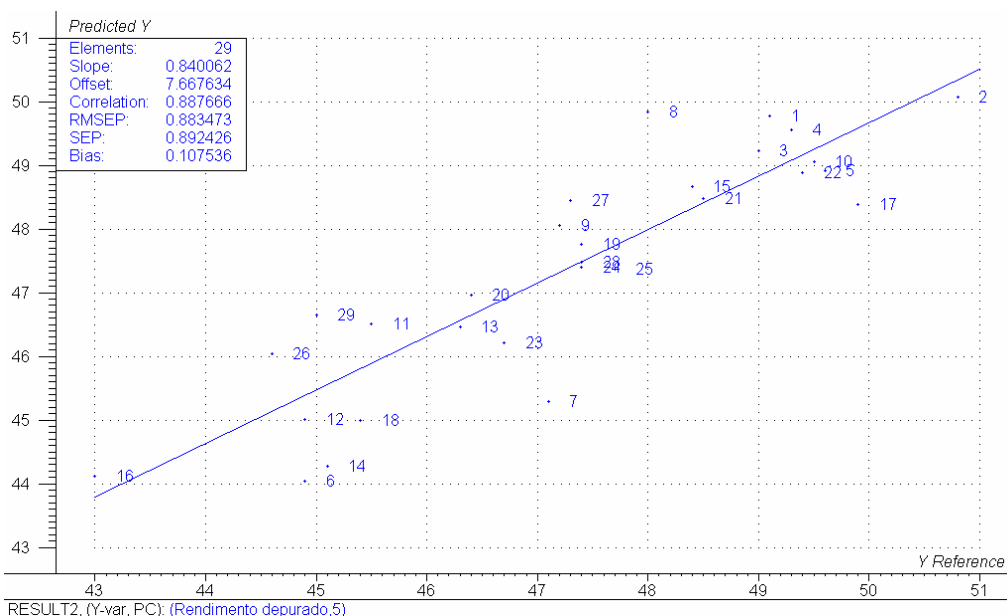


Figura 4: Resultados de validação externa para a determinação do rendimento depurado.

Como observado na figura 4, a correlação na validação externa foi de 88% com RMSEP de 0,88%. Esses resultados de validação externa comprovam a robustez de modelo e indicam a sua possibilidade de utilização, após a melhora do RMSEP obtido (adição de novas amostras no modelo).

A viscosidade da polpa também é um importante parâmetro de qualidade já que através dela pode-se ter uma boa idéia do grau de degradação dos carboidratos num cozimento. No modelo

gerado para esse parâmetro a correlação foi de 93% e o erro médio de predição de 2,8cP. Para a geração desse modelo de predição foi necessária a retirada de 4 amostras que claramente se comportavam como outliers. A figura 5 mostra as estatísticas para o modelo de predição da viscosidade obtidas através de dados de validação cruzada.

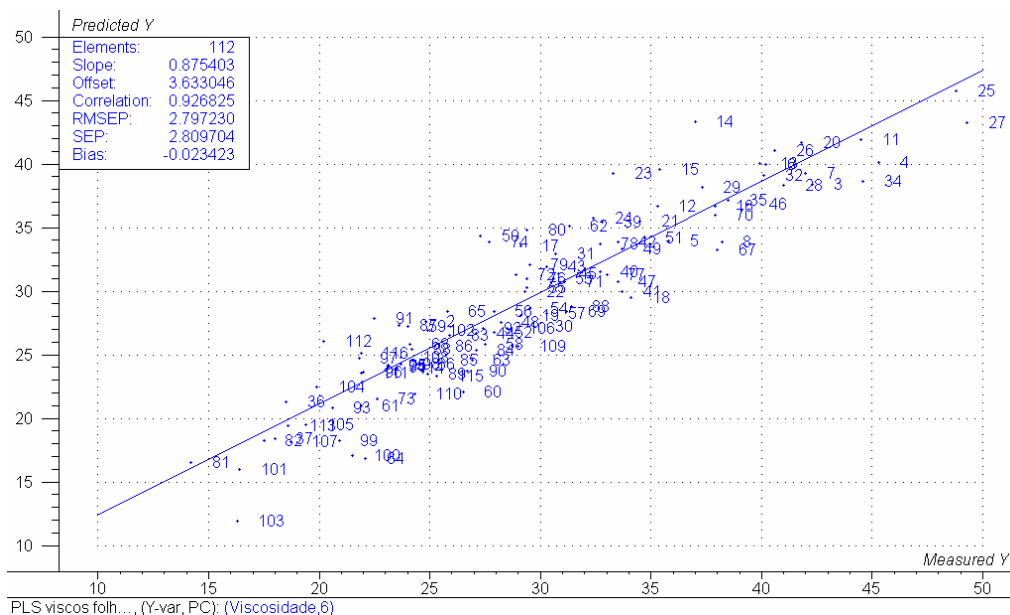


Figura 5: Modelo de predição para viscosidade.

Os resultados obtidos são bastante satisfatórios e demonstram a possibilidade de utilização do modelo de predição no lugar da análise convencional que é bastante demorada e demanda grande mão de obra. As mesmas amostras utilizadas para a validação externa dos modelos de número kappa e rendimento depurado, também foram utilizadas para a validação dos modelos para predição da viscosidade. Os valores de validação externa para a viscosidade são apresentados na figura 6.

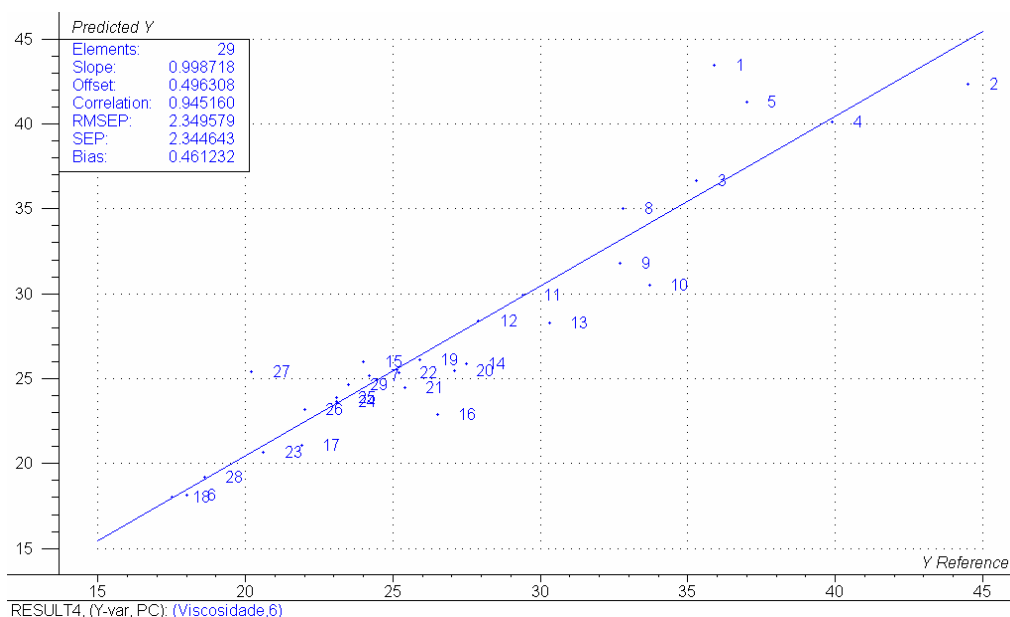


Figura 6: Resultados de validação externa para a determinação da viscosidade.

Na validação externa a correlação encontrada foi de 95% com RMSEP de 2,35 cP, demonstrando a robustez do modelo e indicando a possibilidade de sua utilização em substituição ao método convencional.

O modelo de predição gerado para ácidos hexenurônicos apresentou uma correlação de 86%, correlação essa obtida com os dados de validação cruzada. O erro médio de predição (RMSEP) foi de 2,93 mmol/KG. A figura 7 mostra as estatísticas para o modelo de predição do teor de ácidos hexenurônicos, obtidas através de dados de validação cruzada.

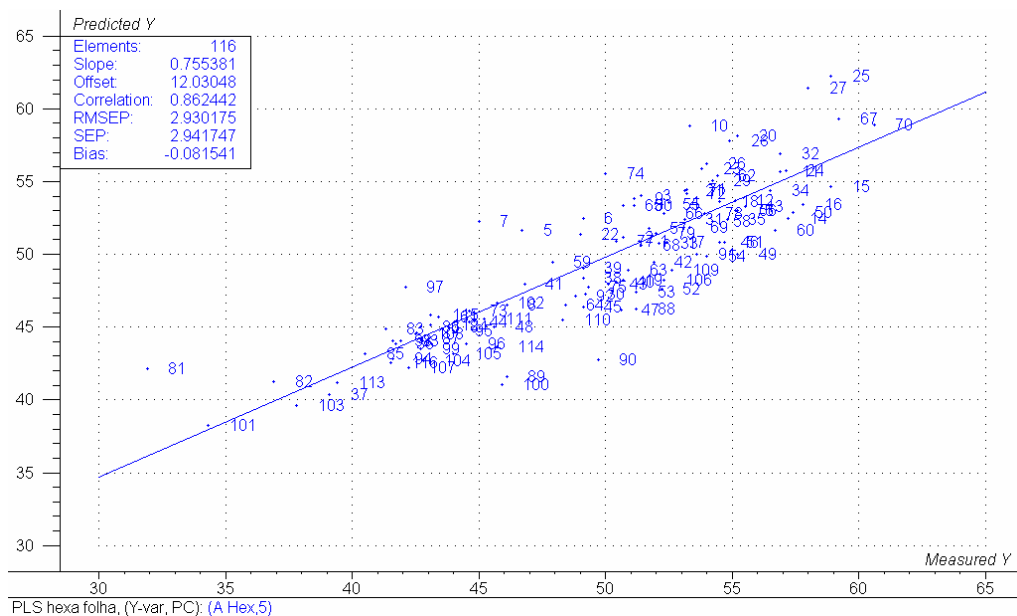


Figura 7: Modelo de predição para teor de ácidos hexenurônicos.

Os resultados encontrados são bastante satisfatórios e apesar dessa técnica laboratorial ser bastante precisa, ela é cara e demorada, e então a utilização da técnica NIR em substituição as análises convencionais, pode trazer um grande benefício ao setor de celulose e papel.

Os dados de validação externa para o teor de ácidos hexenurônicos estão apresentados na figura 8.

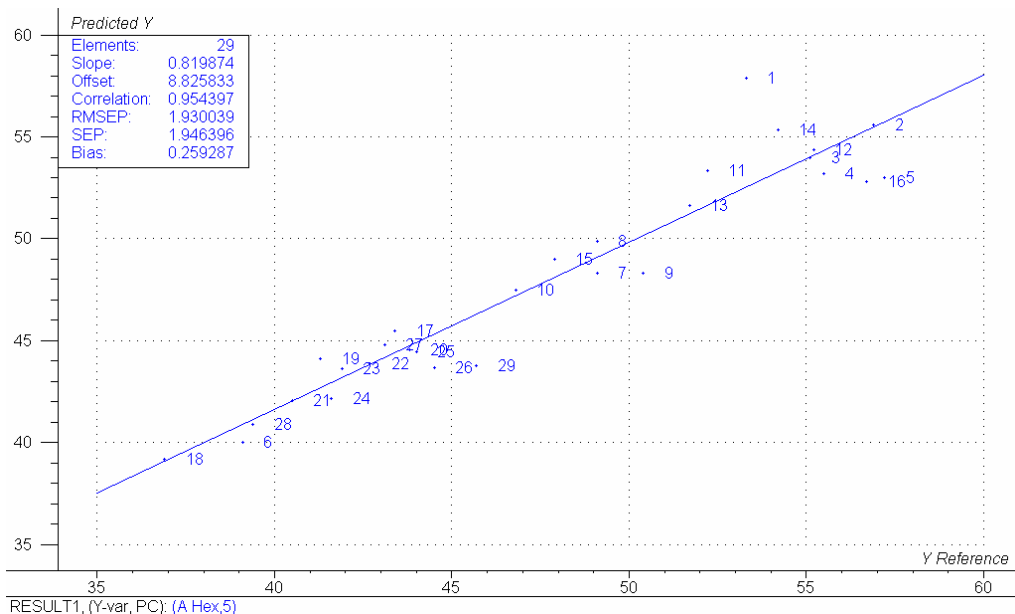


Figura 8: Resultados de validação externa para a determinação da viscosidade.

A correlação obtida na validação externa foi de 95% e o erro médio de predição foi de 1,93 mmol/KG, o que demonstra a qualidade do modelo gerado e a possibilidade de seu uso para a predição desse parâmetro sem grandes perdas de qualidade nos resultados em relação ao método convencional de análise.

Por fim deve-se destacar que esse estudo foi desenvolvido com o intuito de comprovar a eficiência da metodologia de coleta dos espectros diretamente nas polpas, e também para a geração de modelos de predição visando o auxílio na determinação de parâmetros de cozimento no laboratório de celulose e papel da UFV, sendo que o êxito obtido foi total.

Conclusões

- A utilização do aparelho NIRSystems 5000 da FOSS, é perfeitamente viável para a aquisição dos espectros diretamente nas polpas.
- Os modelos gerados com espectros coletados na folha (semelhante a utilizada para determinação do número kappa) apresentaram melhores resultados do que os modelos gerados a partir de espectros obtidos diretamente na polpa.
- Os modelos gerados apresentaram correlações e erros médios de predição bastante satisfatórios, e podem ser utilizados para auxílio nas análises de laboratório, visando análises mais rápidas e baratas.
- Para o modelo de predição de rendimento depurado novas amostras devem ser acrescentadas com vista a diminuição do erro médio de predição, já que o valor obtido esta um pouco acima da média encontrada em laboratório.

Referências Bibliográficas

ANTTI, H., ALEXANDERSSON, D., SJOSTROM, M., WALLBACKS, L. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. In: **Tappi Journal**. Vol. 83. nº3, p-102-108, 2000.

BARATHI, M.H., MacGREGOR, J.F., CHAMPAGNE, M., Using near-infrared multivariate image regression to predict pulp properties, . In: **Tappi Journal**. Vol 3 N°5, 2004.

GOMIDE, J.L., FANTUZZI NETO, H., LEITE, H.G. Técnica para estabelecimento da qualidade tecnológica de madeira de Eucalipto visando a produção de celulose Kraft. COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 4-5 Setembro 2003. **Anais...** Universidade Federal de Viçosa.

MICHELL, A.J.; SCHIMLECK, L.R. NIR Spectroscopy of woods from *Eucalyptus globulus*. **Appita** Vol.49 No. 1, 1996.

SPARÉN, A., RENBERG, L., FURUSJÖ, E., HILLFORTH, C.A., DANIELSSON, L., Determination of kappa number reduction in pulp and COD in bleach plant effluents using multiwavelength spectrometry and multivariate calibration, In: **Tappi Journal**. Vol 2 N°1, 2003.

WILLIAMS, P., NORRIS, K., **Near-Infrared Technology**, 2nd ed., American Association of Cereal Chemistry, Inc.: St. Paul, MN, USA, 2001.