

**EFEITO DO TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA DE *Eucalyptus globulus*
Labill. NO DESEMPENHO DA POLPAÇÃO KRAFT**

**EFFECT OF LIGNIN CONTENT OF *Eucalyptus globulus* Labill.
WOOD IN KRAFT PULPING PERFORMANCE**

Gabriel Valim Cardoso¹ Celso Edmundo Bochetti Foelkel² Sonia Maria Bitencourt Frizzo³
Claudia Adriana Broglio da Rosa⁴ Teotônio Francisco de Assis⁵ Patrícia de Oliveira⁶

RESUMO

Neste trabalho, foi analisado o efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. na otimização das condições do cozimento kraft. Foram realizados 72 cozimentos com cavacos de seis árvores de *Eucalyptus globulus* subespécie globulus com oito anos de idade. As árvores foram selecionadas com base em uma amostragem de 50 indivíduos da espécie. Os cavacos das três árvores de menor teor de lignina, com média de 20,53%, foram misturados entre si proporcionalmente ao peso das árvores, formando o nível com teor de lignina baixo; os cavacos das três árvores de maior teor de lignina, com média de 23,02%, também misturados proporcionalmente entre si, formaram o nível de teor de lignina alto. Os dois níveis diferiram estatisticamente entre si, diferentemente das densidades básicas das madeiras que não diferiram. Avaliaram-se três condições de temperatura máxima de cozimento (160, 165 e 170°C) e três condições de álcali ativo (17, 18,5 e 20%) para os dois tipos de cavacos. Através de análise de regressão, estabeleceram-se relações entre as características das celuloses e as condições de cozimento que melhor representassem os pontos ótimos. A otimização realizada através dos modelos de regressão selecionados indicou temperatura máxima de 168°C e álcali ativo de 17,9%, para se obter o máximo rendimento depurado com número kappa 18 para as madeiras de baixo teor de lignina. Para as madeiras de alto teor de lignina, as condições otimizadas foram temperatura máxima de cozimento de 169°C e álcali ativo de 19%, para obter número kappa 18. Uma redução média de 2,49% no teor de lignina na madeira, promoveu um ganho médio de 2,2% no rendimento depurado, base madeira, e uma redução média de 1,2% de álcali ativo aplicado, base madeira, obtendo-se valores de número kappa de 16 a 19 e mantendo-se as demais propriedades da celulose. Se, adicionalmente, optar-se por trabalhar com números kappa 19 em vez de 16, o ganho em rendimento depurado é de cerca de 2%. Isso significa que com madeira de baixo teor de lignina e número kappa 19 consegue-se cerca de 4,2% a mais de rendimento depurado e 2 a 2,5% a menos de carga aplicada de álcali ativo, em relação a madeira com alto teor de lignina deslignificada a número kappa 16.

Palavras-chave: otimização; cozimento kraft; *Eucalyptus globulus*; teor de lignina.

ABSTRACT

In this research, it was analyzed the lignin content effect of *Eucalyptus globulus* Labill. wood in kraft pulping optimization. Seventy-two laboratory cooking were made with wood chips obtained from six *Eucalyptus globulus* trees selected from a group of 50 trees. The wood chips from three trees with the lowest lignin

1. Engenheiro Florestal, MSc., Professor Assistente da Universidade Federal de Mato Grosso-UFMT, Campus de Sinop, Av. Alexandre Ferronato, 1200, Reserva 35, CEP 78557-267, Sinop (MT). gv-cardoso@hotmail.com
2. Engenheiro Agrônomo Silvicultor, Dr. "Honoris causa", Rua Professor Ulisses Cabral, 203, Bairro Chácara das Pedras, CEP 91330-520, Porto Alegre (RS). foelkel@via-rs.net
3. Engenheira Florestal, MSc., Professora aposentada do Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria (RS). sofrizzo@terra.com.br
4. Engenheira Florestal, MSc. Celulose Riograndense, Rua São Geraldo, 1680, CEP 92500-000, Guaíba(RS). carosa@cmpcrs.com.br
5. Engenheiro Florestal, MSc., Técnico da Assistech Ltda, Av. Reis Magos, 587, Condomínio Vila Castela, CEP 34000-000, Nova Lima (MG). assisteio@terra.com.br
6. Química, Técnica da Celulose Riograndense, Rua São Geraldo, 1680, CEP 92500-000, Guaíba (RS). poliveira@cmpcrs.com.br

Recebido para publicação em 16/03/2004 e aceito em 7/10/2010.

content, with average 20.53%, were mixed proportionally based on the tree weights, obtaining the sample of low lignin content wood. The same was made to obtain the sample for wood chips with the highest lignin content, with average 23.02%. The two lignin levels were statistically different. The two wood samples had basic densities statistically not different. Using three maximum temperatures levels (160, 165 and 170°C), and three active alkali charged (17, 18.5 and 20%), the wood chips were converted to kraft pulps. The pulps were then characterized to analyze the influence of the distinct treatments employed in the cooking on their properties. The effect of the cooking conditions was expressed by mathematical models in order to determine the optimum points for each of the evaluated properties. The optimization process indicated maximum temperature of 168°C, and active alkali of 19%, for maximum kraft pulping yield to achieve kappa number 18; this result was for woods with low lignin content. For woods containing the high lignin content, the optimization showed maximum cooking temperature of 169°C and active alkali of 19% for kappa number of 18. The average reduction of 2.49% in wood lignin content resulted a correspondent gain of 2.2% in the kraft yield (o.d. basis) and a reduction on the active alkali charge of 1.2% (o.d. basis) to achieve kappa numbers from 16 to 19, preserving pulp properties. If the option is to work with kappa number 19 instead of 16, the gain in kraft yield is approximately 2%. Therefore, when working with low lignin content wood and kappa number 19 instead of 16, a substantial gain of approximately 4.2% is obtained for kraft pulp yield, and additionally 2 to 2.5% reduction in the active alkali charge based on o.d. wood.

Keywords: kraft pulping; optimization; *Eucalyptus globulus*; lignin content.

INTRODUÇÃO

O gênero *Eucalyptus* tem-se constituído na principal fonte de celulose no Brasil (corresponde a 66,5% do total de florestas plantadas no país, sendo que 70% dessas áreas são destinadas à produção de celulose e papel), de acordo com a ABRAF (2010), sendo bastante pesquisado e aperfeiçoado mediante programas de melhoramento florestal.

Pelo fato de apresentar menores teores de lignina na madeira, o *Eucalyptus globulus* tem sido encarado como uma atrativa oportunidade para o setor produtor de celulose do Brasil. Essa espécie, de introdução recente em plantios comerciais no país, pode se transformar em uma excelente alternativa para o setor brasileiro produtor de celulose e papel, tanto na forma de espécie pura, como de híbrida com outras espécies para propagação vegetativa (clonagem).

Nos processos químicos de produção de celulose, nos quais ocorre uma inter-relação entre as variáveis de deslignificação, as variáveis temperatura máxima de cozimento e álcali ativo são de grande importância industrial, pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final, além de serem facilmente controláveis nas operações industriais. Apesar de se reconhecer a importância da variável tempo de cozimento, ela não foi incluída na presente avaliação por apresentar baixa flexibilidade nas operações industriais.

É importante conhecer o que as interações entre essas variáveis causam frente a diferentes teores de lignina dentro de uma mesma espécie de

eucalipto. Assim, é possível otimizar-se a capacidade de produção dessa matéria-prima específica, já que entre as principais preocupações dos fabricantes de celulose estão os aumentos de qualidade e de produção, consequência das exigências naturais do mercado mundial, e a diminuição do consumo energético e da carga poluente, resultado dos problemas ambientais mundiais.

O *Eucalyptus globulus* possui uma distribuição natural bastante restrita, pois se encontra limitado a pequenas manchas da zona litorânea do Sudeste e Sul da Tasmânia, nas Ilhas Flinders e King, entre a Tasmânia e a Austrália, e no Estado de Victória, junto ao Cabo Otway e Promotório Wilsons, em altitudes compreendidas entre o nível do mar e 400 metros. A latitude varia para essa espécie de 38 a 43° Sul. O clima é temperado frio, uniforme de úmido a subúmido. As temperaturas médias anuais máximas estão em torno de 21°C, e as mínimas por volta de 4°C. A precipitação média anual varia entre 500 e 1.500 milímetros (POYNTON, 1979).

O *Eucalyptus globulus* foi a primeira espécie de eucalipto que se espalhou pelo mundo devido ao seu rápido crescimento e fácil adaptação. Tem sido implantado principalmente em Portugal, Espanha, Uruguai, Chile, Peru, Equador, Bolívia, Brasil (principalmente no estado do Rio Grande do Sul), Argentina, Estados Unidos e Etiópia, sendo que nos anos 90 a área total plantada no mundo era da ordem de 1.100.000 ha (GOES, 1991).

Assis et al. (1996) relataram que o *Eucalyptus globulus* apresenta vantagens industriais em relação a outras espécies, tais como o baixo

consumo específico (3 m³ de madeira por tonelada de celulose), o baixo teor de lignina (22%) e o alto rendimento em celulose (aproximadamente 53%). Como desvantagem, apresenta maior acúmulo de íons na madeira do que as espécies tradicionais.

Barrichelo et al. (1977), estudando madeiras de *Eucalyptus grandis* com seis anos de idade, encontraram correlação positiva entre o teor de lignina e a densidade básica e correlação negativa da densidade com o teor de holocelulose. Segundo os autores, tal fato significa que madeiras mais densas, dentro de uma mesma espécie, possuem um maior teor de lignina e menor teor de holocelulose. Já Valente et al. (1992) citaram que a massa volumétrica tem tendência a se correlacionar negativamente com a percentagem de lignina.

Segundo Ferreira et al. (1978), a densidade básica é uma das variáveis que mostra maior correlação com o rendimento de celulose obtido no processo industrial.

Almeida et al. (1997) concluíram que a densidade básica, apesar de ser um importante parâmetro de qualidade, é insuficiente para indicar o possível comportamento da madeira ante o processo de polpação, mesmo estando associada à composição química.

Segundo Mezzomo et al. (1997), a quantidade de lignina pode afetar negativamente a deslignificação no cozimento kraft, ocorrendo variações no número kappa, no rendimento e alvura da celulose marrom. Madeiras com quantidades maiores de lignina podem produzir maior número kappa e menor alvura ou exigirem maiores quantidades de álcali no cozimento.

Segundo Santos (2000), todos os trabalhos, por ela revisados, que tratam da relação entre componentes químicos e rendimento estão de acordo com um estudo realizado pela *TAPPI Forest Biology Subcommittee* n. 2, no que diz respeito à influência da lignina sobre o rendimento: quanto maior o teor de lignina, maior a carga de álcali necessária para efetuar a deslignificação. Um aumento na carga de álcali provocaria maior degradação e dissolução dos polissacarídeos da madeira, provocando redução no rendimento.

Santos (2000) encontrou correlação positiva do teor de lignina na madeira em relação ao número kappa na celulose e correlação negativa do teor de lignina com o rendimento da deslignificação. Ele discute também que a dependência negativa entre número kappa e holocelulose poderia ser entendida como resultado direto da correlação negativa entre

holocelulose e lignina e que, dessa forma, quanto maior o teor de holocelulose, menor o teor de lignina na madeira e, conseqüentemente, menor a quantidade de lignina existente para ser removida no processo de deslignificação, favorecendo a obtenção de um menor número kappa.

Dias et al. (1980) citaram que a temperatura recomendada no processo kraft varia de 165 a 170°C e, como é bem conhecido, a degradação é acelerada acima de 170°C. Os autores encontraram que, em média, o rendimento depurado para madeira de *Eucalyptus grandis* diminui 2,6% quando se aumenta a carga de álcali ativo de 17 para 21%, sem serem consideradas outras mudanças associadas com as outras variáveis, e que o número kappa é significativamente reduzido com o aumento da temperatura máxima e com o aumento da sulfidez.

O cozimento kraft de produção de celulose apresenta seletividade relativamente baixa nas reações de remoção da lignina. Durante o cozimento, removem-se extrativos, parte dos carboidratos e lignina. No final do cozimento, a remoção dos carboidratos continua importante e a remoção de lignina diminui (FOELKEL, 1977).

Segundo Almeida e Silva (1997), a produção de celulose kraft sofre forte interferência da matéria-prima através da carga alcalina utilizada, apresentando expressivo efeito no rendimento gravimétrico depurado. Carvalho (1999) também citou que a carga alcalina a ser aplicada no cozimento é determinada pela concentração dos reagentes utilizados, e o valor dessa carga é dependente do tipo de madeira e das condições que irão ser combinadas (temperatura, tempo e sulfidez) para atingir o grau de deslignificação desejado.

A utilização de cargas alcalinas mais elevadas faz aumentar a velocidade de deslignificação (para uma dada temperatura de reação), obtendo-se, assim, menores valores de número kappa para um mesmo tempo de reação. Entretanto, o aumento da velocidade de deslignificação é, em geral, acompanhado de um decréscimo no rendimento e nas propriedades de resistência, devido à degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses (CARVALHO, 1999). Por razões econômicas e de qualidade, deve-se empregar uma carga mínima de álcali para a obtenção de um certo número kappa. Entretanto, cargas muito baixas podem resultar em uma queda do pH do licor durante o cozimento, situação em que ocorre a reprecipitação de lignina nas fibras, o que pode provocar um aumento do número kappa (BUGAJER et al., 1980).

Busnardo (1981) concluiu que a composição química da madeira e do licor residual é drasticamente afetada com o desenvolvimento do cozimento kraft e que a composição do licor residual é mais afetada pela temperatura máxima de cozimento, principalmente quanto ao maior consumo de NaOH e álcali ativo, para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, em relação aos de 165°C, o que acarretou maior decréscimo de suas concentrações.

As reações de deslignificação têm início a temperaturas na ordem de 140°C, mas praticamente as temperaturas utilizadas estão entre 160 e 170°C. Temperaturas superiores a 175°C tornam a celulose mais susceptível à degradação. Em geral, o emprego de uma maior carga de álcali resulta em uma diminuição do rendimento. Esse fato é mais pronunciado com folhosas, onde ocorre uma maior dissolução de xilanas (BUGAJER et al., 1980).

Temperaturas mais elevadas conduzem a uma deslignificação maior e, como consequência direta, menores valores de número kappa são obtidos (BUSNARDO, 1981).

No presente estudo, elegeu-se como objetivo principal avaliar o efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* na otimização das condições do cozimento kraft.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas para a realização deste trabalho constituíram-se de cavacos picados manualmente, obtidos a partir de discos de madeira de árvores da espécie *Eucalyptus globulus* subespécie *globulus*, com oito anos de idade, provenientes de povoamentos florestais da indústria Klabin Celulose S.A., localizados no município de Barra do Ribeiro, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Para a seleção das amostras as condições pré-estabelecidas foram árvores com densidade básica similares e com teores diferentes de lignina.

Foram selecionadas seis árvores, cuja escolha foi baseada na dispersão do teor de lignina de 50 árvores de *Eucalyptus globulus*, previamente analisadas quimicamente na empresa Klabin Celulose S.A.. A dispersão ampla e com diferenças significativas do teor de lignina nessas 50 árvores possibilitou a seleção das seis árvores que foram classificadas em dois

níveis:

– Nível 1 – Baixo teor de lignina na madeira, composto por três árvores selecionadas por apresentarem menores resultados desses teores na população de árvores analisadas, mantendo-se a similaridade da densidade básica entre as seis árvores;

– Nível 2 – Alto teor de lignina na madeira, composto por três árvores selecionadas por apresentarem maiores resultados desses teores na população de árvores analisadas, mantendo-se a similaridade da densidade básica entre as seis árvores.

A seleção das árvores levou em conta a semelhança de densidades entre todas as árvores, procurando-se minimizar a influência desta sobre os resultados de otimização.

As árvores foram abatidas em uma única área de aproximadamente 1,9 hectare. Foram retirados quatro discos a cada 10% da altura comercial (40 centímetros (cm) acima da base, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%, sendo o diâmetro limite para este último de 6 cm com casca). Cada árvore era composta de 44 discos, ou seja, quatro discos com cerca de 2,5 cm de espessura por posição; cada disco tinha, aproximadamente, a mesma espessura, para evitar privilegiar uma altura em detrimento de outras (FOELKEL, 1997). Foi retirado um disco no (DAP) diâmetro à altura do peito, para cada árvore abatida, para fins de avaliação dos volumes cilíndricos e do fator de forma. A amostra do DAP não foi utilizada para a obtenção de cavacos.

Cada árvore teve três discos por posição, picados manualmente na forma de cavacos, com espessura de aproximadamente 3 milímetros, descartando-se a casca. Ainda separados por posições, os cavacos foram pesados e fez-se, para cada nível de teor de lignina, misturando-se os cavacos das três árvores de cada nível, a composição de 10 quilos de cavacos secos ao ar, que representavam as 11 posições amostradas, das três árvores, de forma proporcional aos seus pesos.

Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo aquecido eletricamente e constituído de tampa com quatro células cilíndricas, com capacidade de aproximadamente 1,3 litro cada uma, viabilizando a realização de quatro cozimentos simultâneos, nos quais foram testados os seguintes teores de lignina da madeira, álcalis ativos e temperaturas máximas:

Teores de lignina	Álcalis ativos	Temperaturas máximas
Nível 1 = baixo	Nível 1 = 17%	Nível 1 = 160°C
Nível 2 = alto	Nível 2 = 18,5%	Nível 2 = 165°C
	Nível 3 = 20%	Nível 3 = 170°C

O álcali ativo utilizado foi expresso como % NaOH, base madeira seca em estufa.

As condições homogêneas para todos os cozimentos foram as seguintes:

- Sulfidez = 20%
- Relação licor madeira = 4:1 litro/quilo
- Tempo até a temperatura máxima = 90 minutos
- Tempo à temperatura máxima = 60 minutos
- Peso seco de cavacos = 190 gramas

O experimento teve 18 tratamentos com quatro repetições por tratamento, totalizando 72 cozimentos. Os tratamentos foram casualizados dentro das três temperaturas máximas separadamente.

Os efeitos de cada um dos fatores analisados sobre os resultados obtidos foram testados por meio de análise de regressão e ajustamento de equações aos dados observados.

Foram avaliadas, por estudos estatísticos para cada nível de teor de lignina, quais condições de cozimento (álcalis ativos e temperaturas) eram necessárias para se alcançar valores de número kappa em faixa estreita e compatível com as exigências industriais (16 a 19). Através de gráficos, determinaram-se os pontos ótimos para os valores objetivados de número kappa.

Os resultados obtidos nos cozimentos foram usados para a geração de equações que explicassem o comportamento das variáveis estudadas e permitissem estimar valores de número kappa e otimizar as características das celuloses para cada nível desejado deste número.

As equações foram geradas utilizando-se, no programa estatístico, o método *Stepwise* de modelagem de regressão. O melhor modelo para cada variável foi escolhido por meio das estatísticas de (R^2_{aj}) coeficiente de determinação ajustado, (S_{yx}) erro padrão da estimativa, ($F_{calc.}$) F calculado para o modelo e análise gráfica dos resíduos.

Primeiro, modelaram-se equações, uma para

cada nível de lignina separadamente, considerando-se álcali ativo como variável dependente em função de duas variáveis independentes: os resultados das análises de número kappa obtidos nos cozimentos experimentais e as temperaturas máximas testadas (160, 165 e 170°C). O modelo máximo de regressão foi definido como:

$$aa = f(t, k, t.k, t^2, k^2, 1/t, 1/k, 1/k.t, t.1/k, k.1/t)$$

Em que: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); k = número kappa.

Com essas equações selecionadas, uma para cada nível de teor de lignina, estimaram-se valores de álcali ativo, usando, na equação, valores de número kappa desejados em uma faixa de 16,9 a 18,1, com intervalo de 0,1, bem como os valores 16 e 19 e temperaturas máximas de cozimentos variando de 165 a 170°C, com intervalo de 1°C, para o nível de lignina baixo, e de 167 a 170°C, com intervalo de 1°C, para o nível de lignina alto. Com isso, ampliou-se a visualização dos resultados estimados dentro desses limites e evitou-se a extrapolação das estimativas para valores fora da faixa dos dados experimentais.

Em seguida, modelaram-se equações para pH do licor preto, rendimento depurado, teor de rejeitos, solubilidade em NaOH_{5%} e alvura, em função das variáveis independentes, álcali ativo e temperaturas máximas testadas nos cozimentos experimentais, para cada um dos níveis de lignina, utilizando dois modelos máximos, apresentados a seguir:

$$Y = f(aa, t, aa.t, aa^2, t^2, aa.1/t, t.1/aa, 1/aa, 1/t, t.1/aa.t)$$

$$\ln(Y) = f(aa, t, aa.t, aa^2, t^2)$$

Em que: Y = pH do licor preto, rendimento depurado (%), teor de rejeitos (%), solubilidade em NaOH_{5%} (%) e alvura (%ISO); aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C).

Com as equações selecionadas, estimaram-se os resultados para essas análises, sendo que os valores utilizados para a variável independente álcali ativo foram os estimados anteriormente em função das faixas desejadas de número kappa, utilizando-se, para a segunda variável independente, temperatura máxima, a mesma faixa de valores de 165 a 170°C para lignina baixa e 167 a 170°C para lignina alta, com o mesmo intervalo de 1°C entre cada temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para confirmar a existência de diferença estatística entre o nível 1 = teor de lignina baixo (20,53%) e o nível 2 = teor de lignina alto (23,02%), compararam-se as médias obtidas de seis repetições para cada árvore, utilizando-se o teste “t de Student”, sendo os resultados apresentados a seguir.

Uma condição para realizar o teste é examinar a homogeneidade de variâncias, utilizando o teste de F. O resultando foi um F calculado= 1,212, menor que o F tabelado a 5% $(_{17;17}) = 2,272$, ou seja, as variâncias são homogêneas, permitindo que o teste seja executado.

Confirmando-se a condição para viabilidade do uso da estatística, realizou-se o teste:

$$|t \text{ calculado}| = -13,78;$$

$$|t \text{ tabelado}_{\alpha/2} (5\%; 34)| = 2,032$$

Como “t calculado” em módulo maior que “t tabelado”, rejeitou-se a hipótese de nulidade, ou seja, concluiu-se que existe diferença significativa entre as duas médias de lignina a um nível de 5% de erro.

Análises das polpas marrons e do licor preto

Os resultados das análises das polpas marrons e do licor preto, para o nível de teor de lignina baixo e para o nível de teor de lignina alto, são apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os resultados das celuloses das madeiras com baixo teor de lignina apresentam valores de número kappa menores para as mesmas condições de cozimento, quando comparadas com as celuloses das madeiras com alto teor de lignina. Já os rendimentos depurados são superiores, indicando que, para diferentes condições de cozimento das madeiras de *Eucalyptus globulus*, o teor de lignina influencia nos resultados dos cozimentos, devendo ser uma variável muito representativa no momento da escolha da matéria-prima industrial. Normalmente, o pH do licor preto kraft está na faixa de 12 a 13, pois uma quantidade de álcali deve permanecer como resíduo, para evitar a reprecipitação de lignina sobre as fibras, tornando-as mais hidrofóbicas. Verifica-se que, para a temperatura máxima de 170°C e álcali ativo de 17%, para ambos os níveis de lignina, o pH foi o mais baixo, indicando uma necessidade maior de

TABELA 1: Média das quatro repetições das análises das polpas marrons e do licor preto, obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina baixo.

TABLE 1: Average characteristics for unbleached pulps and black liquors obtained from pulping the wood chips with the lowest lignin content.

Temperatura máxima	160°C			165°C			170°C		
	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
Álcali ativo inicial (%)	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
pH final cozimento	12,45	12,83	12,95	12,32	12,48	12,68	12,00	12,45	12,46
Álcali efetivo inicial (%)	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00
Rendimento bruto (%)	56,8	55,6	53,4	55,8	53,2	51,6	53,4	52,0	51,2
Rendimento depurado (%)	42,9	51,7	52,7	54,4	52,8	51,4	52,9	51,9	51,2
Teor de rejeitos (%)	13,9	3,9	0,7	1,4	0,4	0,2	0,5	0,1	0
Nº kappa	41,0	30,8	26,4	27,9	20,2	16,9	18,8	15,5	13,9
Alvura (%ISO)	34,0	36,6	39,5	36,5	40,2	41,8	37,6	40,0	43,0
S ₅ (%)	12,7	12,4	12,7	13,1	13,9	13,8	14,6	14,2	13,5

TABELA 2: Médias das quatro repetições das análises das polpas marrons e do licor preto, obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina alto.

TABLE 2: Average characteristics for unbleached pulps and black liquors obtained from pulping the wood chips with the highest lignin content.

Temperatura máxima	160°C			165°C			170°C		
	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
Álcali ativo inicial (%)	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
pH final cozimento	12,43	12,77	12,85	12,24	12,47	12,51	11,85	12,24	12,60
Álcali efetivo inicial (%)	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00
Rendimento bruto (%)	57,5	54,6	52,8	54,0	51,6	51,0	51,5	51,7	50,0
Rendimento depurado (%)	33,1	46,9	50,8	49,0	51,0	50,9	50,6	51,5	49,9
Teor de rejeitos (%)	24,4	7,7	2,0	5,0	0,6	0,1	0,9	0,2	0,1
Nº kappa	50,6	37,1	31,6	33,7	24,2	20,4	23,7	18,3	15,8
Alvura (%ISO)	31,0	34,3	36,7	33,0	37,6	40,6	34,6	38,7	40,6
S ₅ (%)	13,2	12,7	12,6	13,2	14,0	14,1	14,7	14,9	14,3

carga de álcali ativo aplicada aos cozimentos a esta temperatura.

Para madeira com teor de lignina baixo, o ponto em que as condições permitem encontrar um valor de número kappa próximo a 19 surge utilizando-se 170°C de temperatura máxima e 17% de álcali ativo. Já se o objetivo for número kappa 17, a temperatura a ser utilizada é de 165°C e o álcali ativo de 20%, com a ressalva de que esses valores servem apenas como indicativo para as faixas de condições ótimas, nas quais serão levadas em conta as outras características analisadas.

Efeito do teor de lignina baixo e teor de lignina alto da madeira de *Eucalyptus globulus* na otimização das condições de cozimento kraft

Nas Figuras 1 e 2, estão apresentados os resultados estimados pela equação de álcali ativo em função da faixa de número kappa desejado e das temperaturas máximas estipuladas, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Como se pôde verificar, para os quatro níveis de número kappa, as curvas são decrescentes em relação ao álcali ativo para temperaturas máximas maiores, sendo o menor valor de álcali ativo obtido

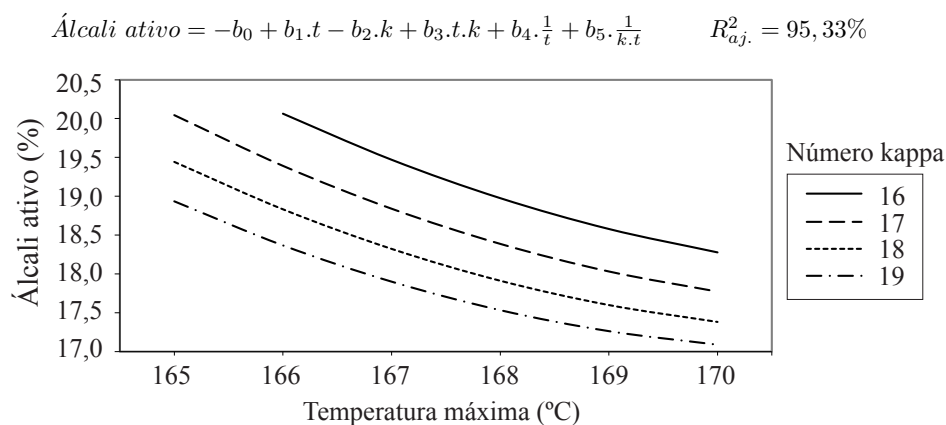


FIGURA 1: Curvas de mesmo kappa estimadas para álcali ativo aplicado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

FIGURE 1: Curves for same kappa number relating charged active alkali and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

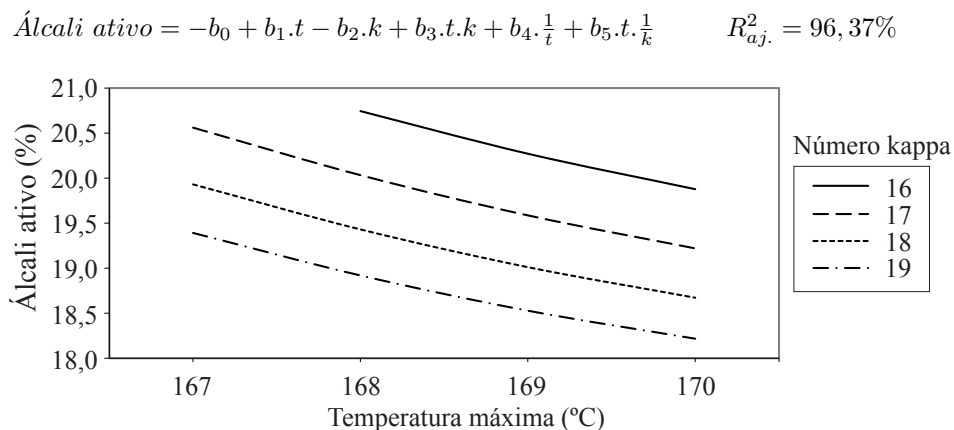


FIGURA 2: Curvas de mesmo kappa estimadas para álcali ativo aplicado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 2: Curves for same kappa number relating charged active alkali and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping).

a 170°C para número kappa 19, para ambos os teores de lignina. Mesmo os menores valores de álcali ativo a 170°C para lignina alta são, em média, cerca de 1% superiores em relação aos obtidos para o teor baixo de lignina, o que indica uma menor necessidade de carga alcalina para madeiras com menor quantidade de lignina.

A tendência encontrada para esses resultados estimados de carga alcalina foi discutida por outros autores. Carvalho (1999) encontrou que para um mesmo grau de deslignificação, o aumento da carga alcalina permite diminuir a temperatura máxima de cozimento.

Nas Figuras 3 e 4, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para o pH do licor preto residual em função das temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Os valores do pH do licor preto foram decrescentes com o aumento da temperatura máxima de cozimento e, por consequência, com menores valores de álcali ativo aplicado.

Nas Figuras 5 e 6, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para rendimento depurado em função das temperaturas

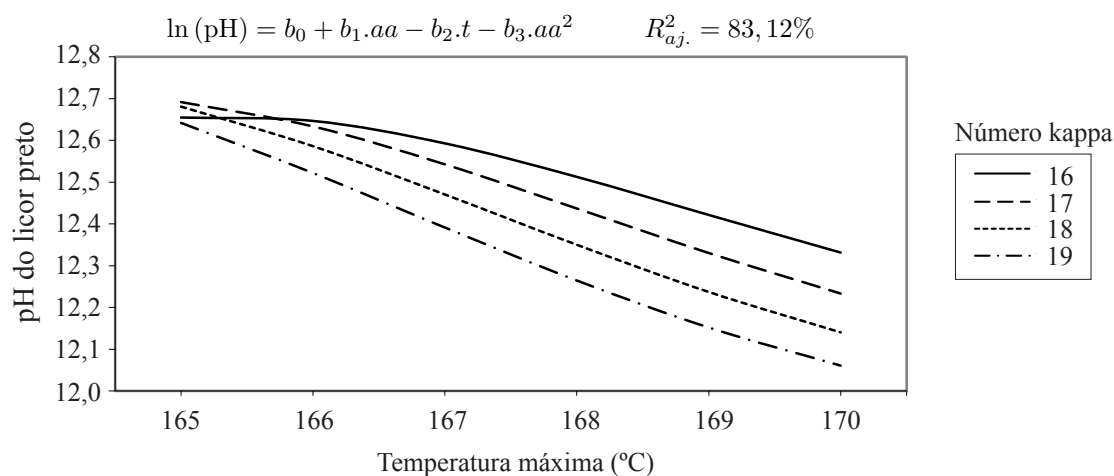


FIGURA 3: Curvas de mesmo kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa)

FIGURE 3: Curves for same kappa number relating black liquor pH and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

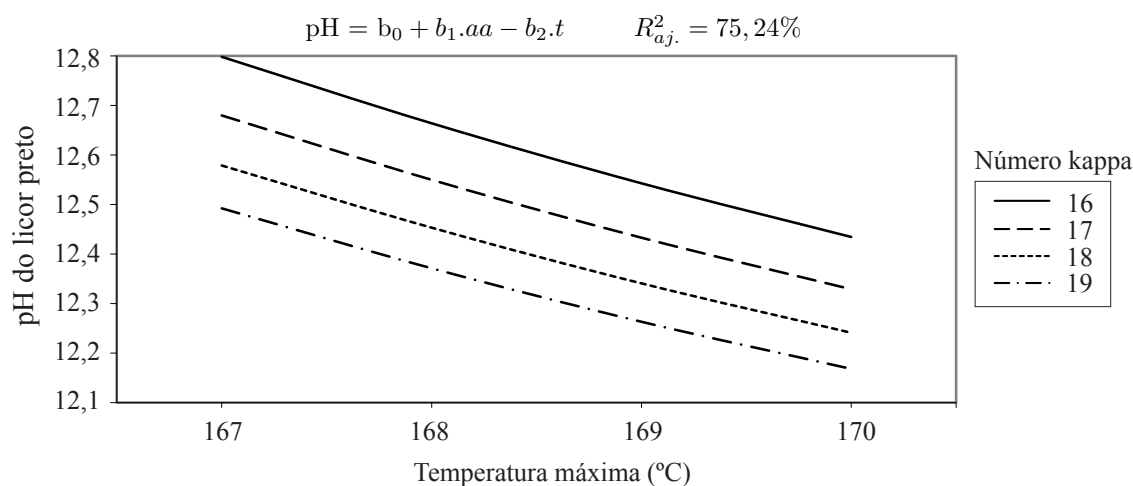


FIGURA 4: Curvas de mesmo kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 4: Curves for same kappa number relating black liquor pH and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping).

máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Verifica-se que os rendimentos depurados tiveram um comportamento semelhante frente ao número kappa, com um aumento para maiores valores. Para a temperatura máxima de cozimento de 168°C, ao subir-se o número kappa de 16 para 19, o rendimento depurado aumentou de 52,4 para 54,3% (1,9% de rendimento base madeira), além disso, o consumo de álcali ativo diminuiu 1,5% (19 - 17,5%). Em relação à temperatura máxima, os resultados de rendimento depurado foram crescentes até aproximadamente 168°C e diminuíram a partir desse ponto, indicando um ponto máximo próximo

de 54% e 168°C, utilizando-se um álcali ativo de aproximadamente 18% para kappa 18, segundo a Figura 1. Para madeira com teor de lignina alto, os maiores rendimentos encontram-se em torno de 51,6% para temperaturas máximas de 168 e 169°C para kappa 18. Em comparação com os maiores valores de rendimento depurado para madeiras com baixo teor de lignina, o teor alto de lignina apresenta valores estimados base madeira cerca de 2% inferiores, além de necessitar maior quantidade de álcali ativo.

Sacon et al. (1995), otimizando a melhor condição de carga de álcali ativo para *Eucalyptus globulus* com teor de lignina de 22%, encontraram o máximo rendimento depurado (52,34%) utilizando

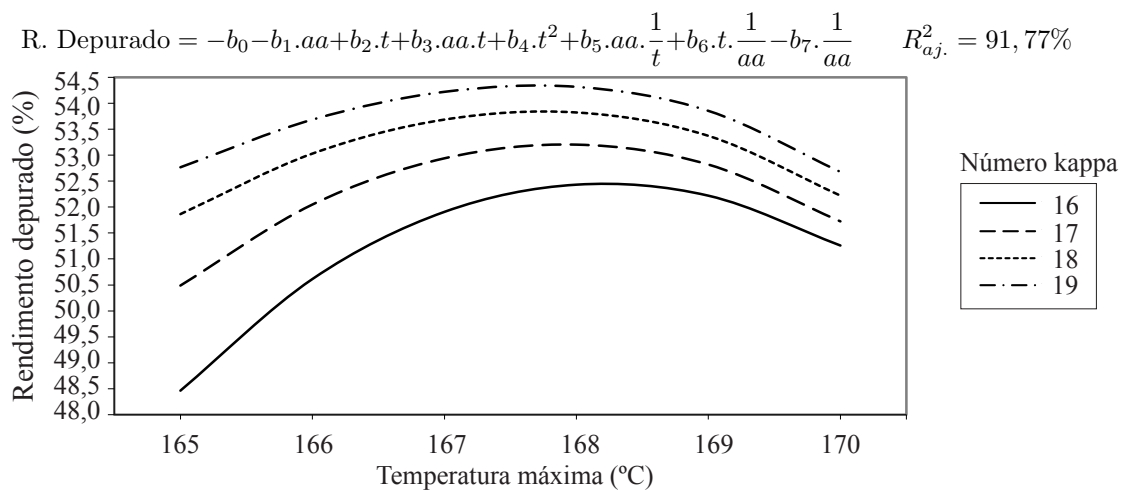


FIGURA 5: Curvas de mesmo kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

FIGURE 5: Curves for same kappa number relating screened pulp yield and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

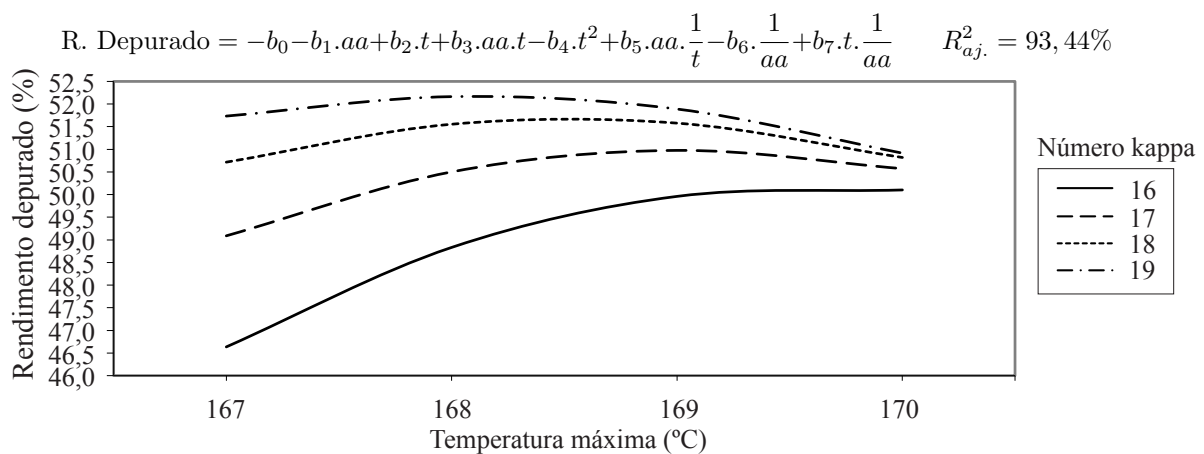


FIGURA 6: Curvas de mesmo kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 6: Curves for same kappa number relating screened pulp yield and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping).

18,5% de álcali ativo, sendo a temperatura máxima utilizada de 170°C e o número kappa objetivado de 15.

Repetti (1992) obteve rendimento de 53,1% e um número kappa de 25,1 para madeira de *Eucalyptus globulus* com teor de lignina de 19,7%.

Foelkel et al. (1984), cozinhando madeira de *Eucalyptus globulus* com densidade básica de 0,565 g/cm³ e 23,57% de teor de lignina, obtiveram rendimento bruto de 53,13%, rendimento depurado de 50,03%, alvura de 40,3 %ISO e viscosidade de 1163 cm³/g, utilizando 13,5% de álcali ativo como NaOH, sulfidez de 25% e temperatura máxima de 170°C.

Os resultados de rendimento obtidos pelos autores para *Eucalyptus globulus* com teor de lignina próximo aos estudados estão na faixa de valores encontrados para os rendimentos depurados estimados, utilizando cargas alcalinas muito semelhantes.

Nas Figuras 7 e 8, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para teor de rejeitos em função das temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Comparando-se a Figura 7 com a Figura 5 de rendimento depurado, verifica-se uma relação existente entre as curvas, pois:

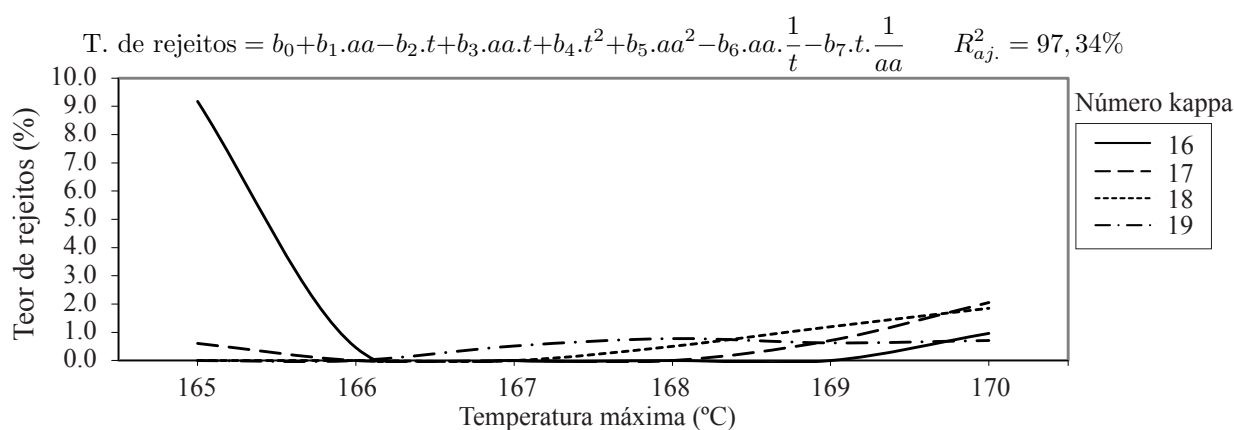


FIGURA 7: Curvas de mesmo kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

FIGURE 7: Curves for same kappa number relating pulp reject content and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

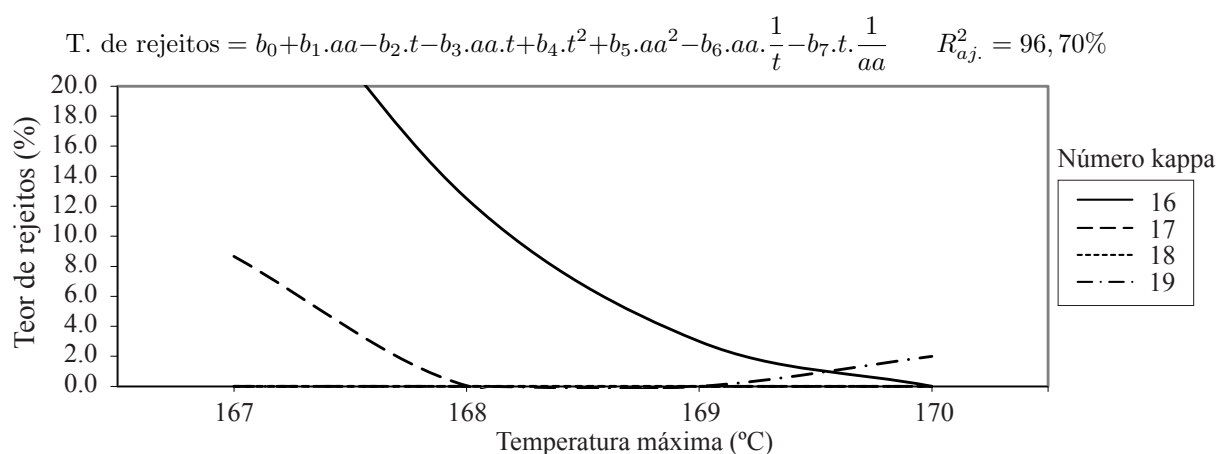


FIGURA 8: Curvas de mesmo kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 8: Curves for same kappa number relating pulp reject content and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping).

a) o menor rendimento depurado ocorre a 165°C para número kappa 16 e a maior quantidade de rejeitos ocorre nesse ponto;

b) para madeiras de baixo teor de lignina, os rendimentos depurados diminuíram a partir da temperatura máxima de 168°C;

c) os rejeitos tendem a aumentar com o aumento da temperatura máxima a partir desse ponto com a utilização de menor carga alcalina, o que, provavelmente, se deve a uma falta de álcali, decorrendo em perdas de produção do processo. Carvalho (1999) descreveu a forte dependência do rendimento

depurado e do teor de rejeitos em relação à carga alcalina.

Nas Figuras 9 e 10, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para solubilidade em NaOH_{5%} em função das temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Comparando-se a Figura 9 e a Figura 10, verifica-se que o comportamento do S₅, para os dois níveis de lignina, foi muito semelhante, sendo que a temperatura ótima para obter o máximo S₅ foi 170°C, devido à menor carga alcalina aplicada.

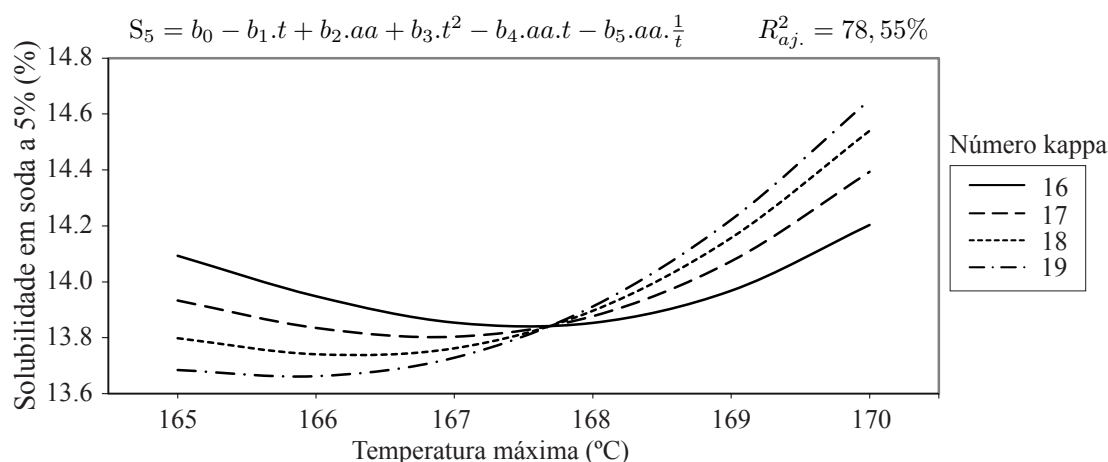


FIGURA 9: Curvas de mesmo kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

FIGURE 9: Curves for same kappa number relating pulp solubility in NaOH 5% and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

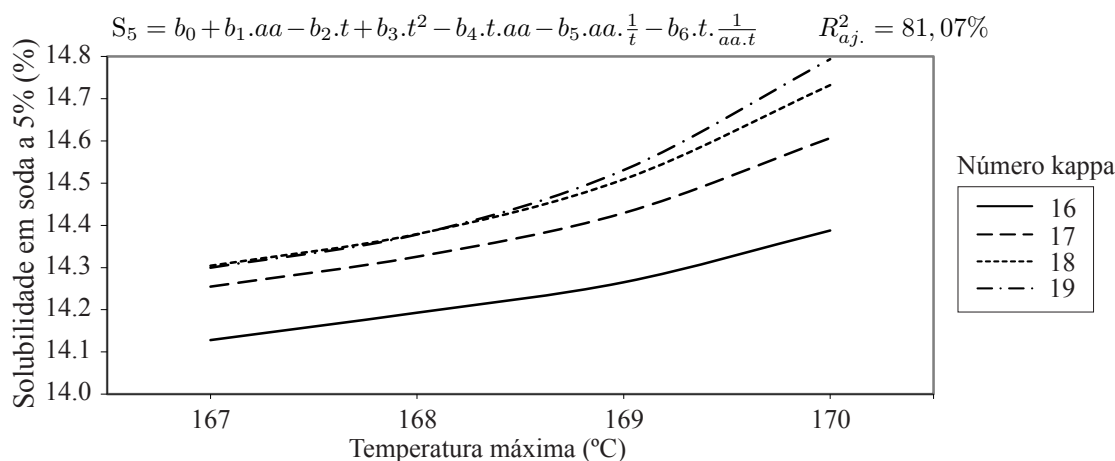


FIGURA 10: Curvas de mesmo kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 10: Curves for same kappa number relating pulp solubility in NaOH 5% and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping)

Nas Figuras 11 e 12, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para alvura em função das temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado, para madeiras com teores de lignina baixo e alto, respectivamente.

Na Figura 11, pode-se visualizar que os maiores valores de alvura se encontram próximos às menores temperaturas máximas de cozimento, variando de 40 a 44%ISO para números kappa de 19 a 16.

A Figura 12 mostra que a alvura foi decrescente com o aumento da temperatura máxima e que os pontos máximos variam de 39 a 44%ISO,

conforme o número kappa desejado, e que estes valores são semelhantes aos obtidos para o teor de lignina baixo.

Na Tabela 3, são apresentados os valores finais estimados frente à otimização estatística dos resultados dos cozimentos em função da temperatura máxima e do álcali ativo aplicado para obter-se um número kappa igual a 18, cozinhando-se madeiras de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina.

A condição otimizada para cozinhar madeira de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina, para obter número kappa de 18 e o maior rendimento depurado estimado, ocorre usando-se uma temperatura máxima de 168°C e um álcali

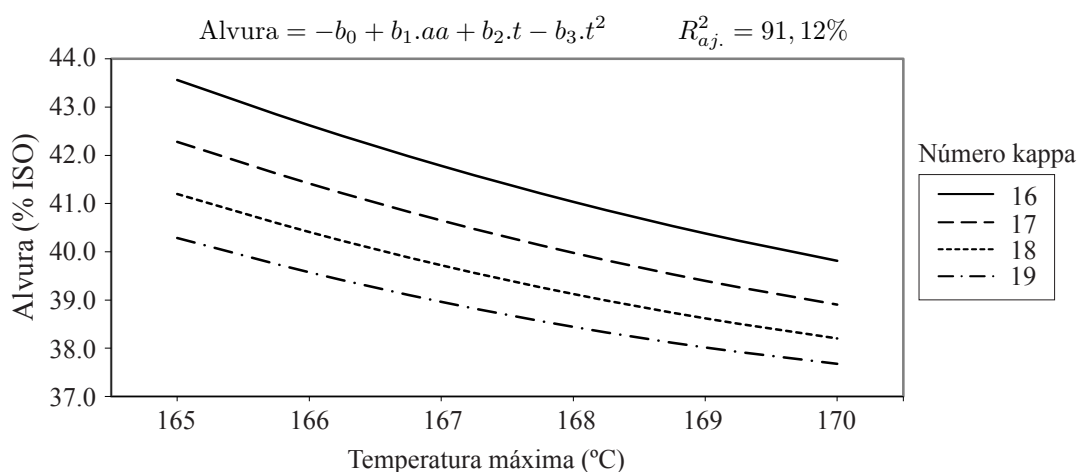


FIGURA 11: Curvas de mesmo kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

FIGURE 11: Curves for same kappa number relating pulp brightness and maximum cooking temperature (low lignin wood pulping).

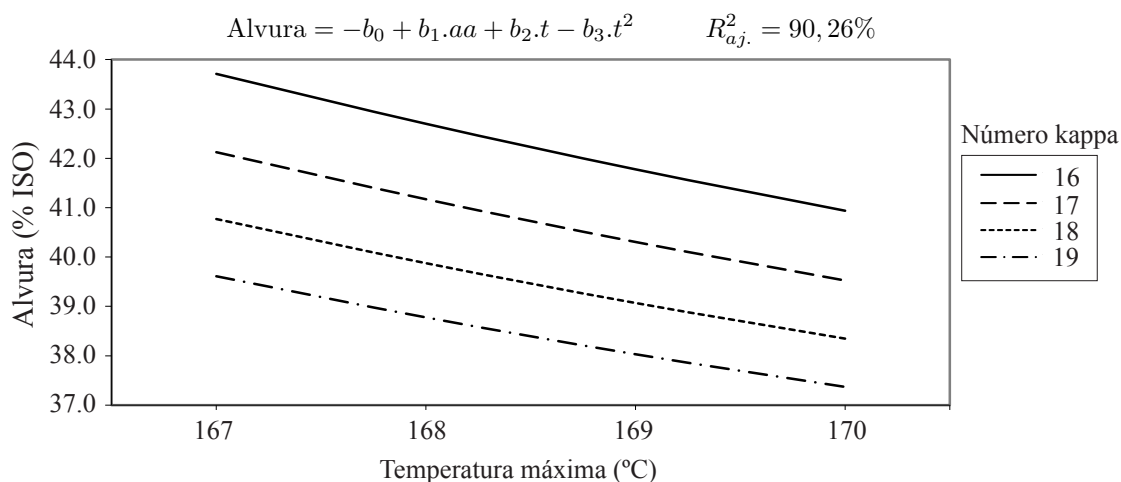


FIGURA 12: Curvas de mesmo kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

FIGURE 12: Curves for same kappa number relating pulp brightness and maximum cooking temperature (high lignin wood pulping).

TABELA 3: Otimização para número kappa 18 (lignina baixa).

TABLE 3: Optimization for kappa number 18 (low lignin wood pulping).

Temp. Máxima	Álcali ativo (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	S ₅ (%)	Alvura (%ISO)
165°C	19,4	12,7	51,9	0	13,8	41,2
166°C	18,8	12,6	53	0	13,7	40,4
167°C	18,3	12,5	53,7	0	13,8	39,7
168°C	17,9	12,3	53,8	0,5	13,9	39,1
169°C	17,6	12,2	53,4	1,2	14,2	38,6
170°C	17,4	12,1	52,2	1,9	14,5	38,2

TABELA 4: Otimização para número kappa 18 (lignina alta).

TABLE 4: Optimization for kappa number 18 (high lignin wood pulping).

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	S ₅ (%)	Alvura (%ISO)
167°C	19,9	12,6	50,7	0	14,3	40,8
168°C	19,4	12,5	51,6	0	14,4	39,9
169°C	19	12,3	51,6	0	14,5	39,1
170°C	18,7	12,2	50,8	0	14,7	38,3

ativo de 17,9%. Temperaturas superiores levam a uma redução do pH do licor preto e à diminuição do álcali efetivo residual a níveis abaixo do recomendado. Para obter polpas marrons com alvura superior a 40%ISO, a condição a ser usada é 165°C de temperatura máxima e 19,4% de álcali ativo.

Na Tabela 4, são apresentados os valores finais estimados frente à otimização estatística dos resultados dos cozimentos em função da temperatura máxima e do álcali ativo aplicado para obter-se um número kappa igual a 18, cozinhando-se madeiras de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina.

Para obter um número kappa 18, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina e obter-se o máximo rendimento depurado estimado sem diminuir excessivamente o pH, as condições otimizadas indicam uma temperatura máxima de 169°C para um álcali ativo de 19% ou uma temperatura máxima de 168°C para um álcali ativo de 19,4%. As maiores percentagens de alvuras são obtidas com temperatura de 167°C e álcali ativo de 19,9%. Maiores valores de S₅ são obtidos utilizando-se temperaturas mais elevadas e cargas alcalinas mais baixas.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados, apresentam-se, a seguir, as conclusões sobre o efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* na otimização das condições dos cozimentos kraft, e, posteriormente, uma conclusão geral para o experimento.

Para se obter número kappa 18, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina, obtendo-se os melhores rendimentos e condições operacionais, a otimização indica temperatura máxima de 168°C, com álcali ativo de 17,9%. Se o objetivo for celulose com hemicelulose menos degradada, a temperatura máxima a ser usada é 170°C com 17,4% de álcali ativo. Celuloses não-branqueadas com alvura superior a 40%ISO foram obtidas usando-se 165°C de temperatura máxima e 19,4% de álcali ativo.

Para obter um número kappa 18, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina, obtendo-se o máximo rendimento depurado estimado e sem diminuir excessivamente o pH, as condições otimizadas foram com a temperatura máxima de 169°C para um álcali ativo de 19% ou

uma temperatura máxima de 168°C para um álcali ativo de 19,4%. As maiores percentagens de alvura são obtidas com temperatura de 167°C e álcali ativo de 19,9%. Maiores valores de S_5 são obtidos utilizando-se temperaturas mais elevadas e cargas alcalinas mais baixas.

Como conclusões obtidas a partir dos resultados gerados pela otimização dos dois níveis de teor de lignina, verifica-se que:

1) o aumento das temperaturas máximas de cozimento permite a utilização de menores quantidades de álcali ativo para se obter valores de número kappa em uma faixa de 16 a 19, desde que haja uma quantidade adequada de álcali para consumo pelas madeiras;

2) em função das menores cargas alcalinas para as maiores temperaturas máximas, em torno de 170°C, ocorre uma redução do pH do licor preto, o que exige um cuidado adicional para evitar que falte álcali ao final do cozimento, com os problemas de reprecipitação de lignina e escurecimento da celulose que isso pode vir a causar;

3) temperaturas superiores a 169°C, mesmo com a utilização de menor carga alcalina para alcançar o número kappa desejado, acabam reduzindo o rendimento depurado tanto para madeira com teor de lignina baixo como para madeira com teor de lignina alto;

4) o teor de lignina baixo, nas madeiras de *Eucalyptus globulus*, faz com que os valores estimados e otimizados de rendimento depurado sejam, em média, 2,2% superiores em relação à madeira com alto teor de lignina, além de necessitarem, em média, 1,2% a menos de quantidade de álcali ativo base madeira para obter valores de número kappa em uma faixa de 16 a 19;

5) a solubilidade em soda a 5% da celulose foi pouco influenciada pelo teor de lignina da madeira, sendo mais afetada pelas condições de cozimento (temperatura máxima e carga de álcali ativo);

6) cozimentos otimizados para obter número kappa 19 resultam em rendimentos depurados, em média, 1,9% superiores, em comparação com cozimentos de número kappa 16, para madeira com baixo teor de lignina, e 2,1% superiores, para madeiras com alto teor de lignina.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que, com uma redução média de 2,49% no teor de lignina na madeira de *Eucalyptus globulus*, conseguiu-se um ganho médio de 2,2% no rendimento depurado, base madeira, e uma redução média de 1,2% de álcali

ativo aplicado, base madeira, obtendo-se valores de número kappa de 16 a 19 e mantendo-se as demais propriedades da celulose. Se, adicionalmente, optar-se por utilizar números kappa 19 em vez de 16, o ganho em rendimento depurado é de cerca de 2%. Isso significa que, com madeira de baixo teor de lignina e número kappa 19, consegue-se cerca de 4,2% a mais de rendimento depurado e de 2 a 2,5% a menos de carga aplicada de álcali ativo em relação à madeira de alto teor de lignina deslignificada, a número kappa 16.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Klabin Celulose S.A., à CAPES e à Universidade Federal de Santa Maria por criarem as condições para a execução e elaboração deste trabalho de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAF. Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. **Anuário estatístico da ABRAF 2010 ano base 2009**. Disponível em: <(http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF10-BR.pdf)> Acesso em 04 de julho de 2010.
- ALMEIDA, J.M. et al. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: 1997. p. 228-233.
- ASSIS, T.F. et al. **A situação do *Eucalyptus globulus* na Riocell**. Guaíba : RIOCELL, 1996. 6 p. (Relatório Técnico, 1330).
- BARRICHELO, L.E.G. et al. Variação das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP E I CONGRESSO BRASILEIRO DE CELULOSE E PAPEL, 10., 1977, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1977. p. 41-46.
- BUGAJER, S. et al. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, n. 2, p. 41-47, 1980.
- BUSNARDO, C.A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose**. 1981. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa,

Viçosa.

CARVALHO, M.G.V.S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. 1999. 269 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra.

DIAS, R.L.V. et al. Contribuição para o efeito de variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., 1980, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1980. p. 5-18.

FERREIRA, M. et al. Melhoramento da densidade básica da madeira de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. A1-A14, 1978.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose**. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

_____. Qualidade da madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador : v. 3, 1997. p. 15-22. 417 p.

FOELKEL, C.E.B. et al. Celulose kraft de *Eucalyptus camaldulensis* e *Eucalyptus globulus*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 17., v. 1, 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1984. p. 347-357.

GOES, E. **A floresta portuguesa: sua importância**

e descrição das espécies de maior interesse. Portucel, 1991, 259 p.

MEZZOMO, L.X. et al. Potencialidade de quatro espécies de *Eucalyptus* cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel branqueada. **O Papel**, São Paulo, v. 11, p. 71-80, 1997.

POYNTON, R.J. **Tree planting in Southern Africa – The *Eucalyptus***. Republic of South Africa: v.2, 1979. 882 p.

REPETTI, R. Aptitud tecnológica de los eucaliptos *E. globulus*, *E. viminalis*, *E. saligna* y *E. grandis* para su utilización en la elaboración de pastas kraft. In: **Palestra os eucaliptos na Argentina e sua potencialidade para produção de celulose e papel**. Guaíba: Riocell, 1992. Paginação irregular. Material impresso.

SACON, V. et al. **Avaliação preliminar do comportamento das madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus maidenii*, *Eucalyptus biscoctata*, e *Eucalyptus saligna***. Guaíba : RIOCELL, 1995. (Relatório Técnico, 1155).

SANTOS, C.R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ**. 2000. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

VALENTE, C.A. et al. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at PORTUCEL: Technological component. **APPITA**, v. 45. n. 6, p. 403-407, nov. 1992.