

POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL E MODIFICADA DE EUCALYPTUS: CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS E DISSOLUÇÃO DOS CARBOIDRATOS E LIGNINA

Humberto Fantuzzi Neto
José Lívio Gomide
Jorge Luiz Colodette
Universidade Federal de Viçosa - Viçosa, MG - Brasil

Palavras chaves: polpação kraft, Eucalyptus, química da madeira, deslignificação, cozimento modificado

RESUMO

Foi estudado o comportamento da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação kraft convencional e modificada, analisando-se o consumo de álcali e a dissolução e degradação dos carboidratos e da lignina. Apesar de ter sido utilizada uma maior carga alcalina para o processo modificado, o consumo de álcali efetivo para os dois processos foi similar (cerca de 12% base madeira). Foram analisadas as dissoluções dos grupos acetila, da lignina e dos carboidratos (glucana, manana, xilana, arabinana e galactana) nos dois processos, em função do tempo de cozimento. A dissolução dos constituintes químicos foi similar nos dois processos (44% das hemiceluloses, 13% da celulose e 97% da lignina) e polpas com número kappa 16 e 53% de rendimento foram obtidas para os dois processos. O processo modificado apresentou maior eficiência de deslignificação em comparação com o processo convencional. Foi obtida polpa celulósica com viscosidade 39,2cP pelo processo convencional e 72,2cP pelo processo modificado.

ABSTRACT

The behavior of *Eucalyptus grandis* wood during modified and conventional kraft pulping processes was analyzed regarding alkali consumption and lignin and carbohydrate degradation and dissolution. Although a greater alkali charge was used for the modified process, effective alkali consumption was similar for both processes (approximately 12%). Dissolution of acetyl groups, lignin and carbohydrates (glucan, mannan, xylan, arabinan, and galactan) during conventional and modified pulping processes were analyzed as function of cooking time. Dissolution of wood constituents was similar (44% for hemicelluloses, 13% for cellulose, 97% for lignin) and pulps having 16 kappa number and 53% yield were obtained for both processes. The modified process presented a higher efficiency of delignification compared to the conventional method. Viscosity of conventional pulp was 39.2 cP and that of modified cooking was 72.2 cP.

1. INTRODUÇÃO

O processo kraft apresenta uma baixa seletividade na remoção de lignina, resultando em considerável degradação dos carboidratos e, conseqüentemente, em baixo rendimento. Para maximizar essa seletividade torna-se necessário conhecer com detalhe a degradação dos carboidratos e da lignina durante as diferentes fases do processo de cozimento. Nas últimas décadas, muitos trabalhos de pesquisas foram realizados para investigar as reações básicas do processo kraft e, como consequência, importantes modificações foram introduzidas no processo kraft

Foi demonstrado que no processo kraft a deslignificação ocorre em três fases distintas (inicial, principal e residual) que dependem de diferentes reações químicas responsáveis pela

No início do cozimento são removidas apenas as partes mais acessíveis da lignina que possuem baixo peso molecular e que são mais instáveis em álcali e, também, os fragmentos de lignina oriundos da estrutura original da lignina (2). A remoção de lignina durante a fase de deslignificação inicial ocorre, principalmente, devido a ruptura de ligações éter entre estruturas fenólicas α e β -arilas (3, 4). Para madeiras de folhosas, a fase de deslignificação inicial (até 140°C) resulta na dissolução de aproximadamente 25% do teor total de lignina (5). A taxa de deslignificação é uma reação de primeira ordem em relação à concentração de lignina e é independente das concentrações de NaOH e Na₂S, desde que esses reagentes estejam presentes em quantidades suficientes (3, 4).

De acordo com CHIANG et al. (1978), a fase de deslignificação principal nas madeiras de folhosas inicia-se em torno de 140°C e durante essa fase é removida cerca de 68% da lignina total presente na madeira. Na fase principal, quebras de ligações β são consideradas as principais reações, determinando a taxa de deslignificação, e são reações de primeira ordem em relação às concentrações da lignina e dos reagentes. A quebra das ligações dependente fortemente da concentração de hidróxido mas apenas levemente da concentração de sulfeto (3, 4). A concentração de íons hidrosulfeto não afeta a quebra das ligações não fenólicas β -arila mas intensifica a quebra dessas ligações quando na forma fenólica (4).

A deslignificação residual compreende a fase final do cozimento quando a temperatura máxima é atingida e mantida constante. No início dessa fase, os cavacos ainda possuem cerca de 10-15% do teor original de lignina. A deslignificação residual é lenta em relação às outras duas fases e é afetada pela concentração de álcali e pela temperatura mas independe da concentração de hidrosulfeto (3). Essa fase é importante para remover parte da lignina residual que possui alto grau de condensação e é rica em ligações carbono-carbono, tanto as presentes na lignina original como as formadas por reações de condensação. As reações de condensação da lignina durante a polpação são teoricamente possíveis a já foram demonstradas por compostos modelos. Entretanto, é muito difícil provar a ocorrências dessas reações em materiais poliméricos complexos como é a lignina (6).

Durante as últimas décadas, a degradação dos carboidratos durante o processo de polpação tem recebido menos atenção dos pesquisadores que a lignina. Tecnologicamente, a degradação dos carboidratos é usualmente expressa pelas perdas de rendimento ou de viscosidade. Pelo menos três tipos diferentes de reações são responsáveis pelas perdas de carboidratos durante polpação kraft (7):

- rápida dissolução das hemiceluloses de baixo peso molecular
- reação de despolimerização terminal
- hidrólise alcalina das ligações glucosídicas

As perdas de carboidratos são especialmente altas no início do cozimento. Estudos realizados por CHIANG et al. (5) utilizando madeiras de folhosas demonstraram que 12% do peso da madeira é dissolvido durante os primeiros 5 minutos do ciclo de cozimento (até 60°C). De acordo com GENCO et al. (8), uma quantidade muito pequena de lignina é removida até rendimento de 80%, sendo dissolvidos durante esse período hemiceluloses e extrativos. Quando madeira de *Eucalyptus urophylla* foi utilizada para polpação kraft, 25% do peso original foi dissolvido e 50% do álcali foi consumido antes de ser atingida a temperatura máxima de cozimento (9).

Para se obter uma deslignificação intensa é necessário utilizar um processo seletivo e condições especiais para aumentar a degradação da lignina e preservar os carboidratos (1, 10, 11). Se as condições normais do processo kraft convencional forem utilizadas, aumentando-se a carga de álcali ou o tempo de cozimento para obtenção de baixo teor de lignina residual, o resultado global é um baixo rendimento e qualidades inferiores de resistências da polpa (1, 12). Para se obter uma melhor seletividade, quatro princípios básicos devem ser utilizados nos denominados cozimentos modificados (11,12):

1. Para uma deslignificação seletiva sem degradação substancial dos carboidratos, a concentração de álcali durante todo o cozimento deve ser uniforme,
2. A concentração de HS⁻ deve ser tão alta quanto possível principalmente no início da fase de deslignificação principal
3. As concentrações de lignina dissolvida e de íons Na no licor de cozimento devem ser tão baixas quanto possível, principalmente durante a fase final de cozimento. Decréscimos das concentrações de lignina dissolvida e de íons Na intensificam a deslignificação
4. A temperatura de cozimento deve ser baixa, principalmente durante as fases inicial e final do cozimento por causa da baixa seletividade nessas fases

Várias tecnologias para modificar o processo kraft convencional são disponíveis comercialmente. Para os digestores contínuos as tecnologias disponíveis são o Cozimento Contínuo Modificado (MCC), o Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC), o

Quadro 1 – Composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*

Lignina: insolúvel	23,5%
solúvel	3,0 %
total	26,5%
Grupos acetila	1,7%
Extrativos em	
alcoól/tolueno	1,9%
Carboidratos	64,6%
Glucana	48,4%
Xilana	10,3%
Manana	2,7%
Arabinana	2,0%
Galactana	1,2%

Polpação Kraft Convencional da Madeira de *Eucalyptus grandis*.

Deslignificação.

A deslignificação da madeira de *Eucalyptus* ocorreu em três fases diferentes, como pode ser observado na Figura 1. Cerca de 7% do total de lignina foi removido no início do cozimento, antes da temperatura atingir 110°C. A fase de deslignificação principal ocorreu entre 50 e 120 minutos (110 e 168°C), quando 85% da lignina foi removido. Durante a deslignificação residual (últimos 60 minutos) apenas 4% da lignina foi removido

Dissolução dos Carboidratos.

A dissolução dos carboidratos durante a polpação kraft da madeira de eucalipto está apresentada na Figura 2. Todos os monômeros de glucose determinados foram considerados como celulose e a fração de hemiceluloses foi determinada como o somatório de xilana, manana, arabinana e galactana. Durante os primeiros 60 minutos (fase de deslignificação inicial) foi dissolvido 23% das hemiceluloses correspondendo a 9% das xilanas, 10% das arabinanas, 20% das galactanas e 85% das mananas.

No intervalo de 72-120°C (30-60 minutos) ocorreu dissolução de 8% das glucanas inicialmente presentes na madeira acima dessa temperatura apenas mais 5% foi dissolvido. Provavelmente, parte dos monômeros de glucose determinados como glucana nesta fase inicial eram, na realidade, oriundos de reações de despolimerização terminal das glucomananas e galactoglucomananas. As curvas de degradação determinadas para as glucomananas e galactoglucomananas indicam que na madeira de *Eucalyptus grandis* as glucomananas são mais instáveis que as galactoglucomananas durante a polpação kraft.

No período de 60 a 120 minutos de cozimento, quando a temperatura aumentou de 120 para 168°C, 15% das hemiceluloses foi dissolvido. Essa dissolução foi causada pelas arabinanas (14%) e xilanas (25%). Esses resultados indicam que as 4-O-metilglucuronoxilanas da madeira de eucalipto foram degradadas em temperaturas mais elevadas que as glucomananas e galactoglucomananas

Durante a fase de deslignificação residual (após 120 minutos de cozimento) 5% das hemiceluloses foi dissolvido e as glucanas, mananas e xilanas foram bastante estáveis. Durante esta fase 17% das arabinanas e 12% das galactanas foram dissolvidos.

Dissolução dos Grupos Acetila durante a Polpação Kraft Convencional.

Os grupos acetila que ocorrem como cadeias laterais nas xilanas foram facilmente hidrolisados, mesmo durante o início do cozimento quando a temperatura ainda era relativamente baixa. Na Figura 3 pode ser observado que durante os primeiros 30 minutos de cozimento, quando a temperatura ainda estava abaixo de 72°C e antes da completa impregnação dos cavacos, 60% dos grupos acetila foi degradado e dissolvido. Quando a temperatura atingiu 120°C, mais de 80% dos grupos acetila já havia sido removido e quando foi atingida a temperatura máxima de cozimento esses grupos já haviam sido totalmente dissolvidos.

para os digestores descontínuos compreendem os processos RDH, EnerBatch e SuperBatch.

Apesar de vários trabalhos técnicos já terem sido publicados sobre polpação de madeiras de eucaliptos, informações detalhadas sobre degradação e dissolução de carboidratos e lignina durante a polpação kraft são muito deficientes. Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação a kraft convencional e modificada, determinando o consumo de álcali e a degradação e dissolução dos carboidratos e lignina. O objetivo final de melhor compreender o comportamento da madeira de eucalipto durante o cozimento foi de proporcionar informações técnicas importantes para melhorar a qualidade da polpa kraft branqueável de eucalipto.

2. METODOLOGIA

Foi utilizada madeira de *Eucalyptus grandis* com seis anos de idade e densidade básica de 457 Kg/m³. As análises da madeira e das polpas (incluindo densidade básica, lignina, extrativos, número kappa e viscosidade) foram realizadas conforme normas da ABTCP ou TAPPI. As análises de carboidratos foram realizadas por HPLC utilizando uma coluna Bio Rad Aminex HPX 87P a 65°C e padrões externos para determinação das concentrações de açúcares.

Os cozimentos kraft convencionais foram realizados num digestor rotativo de 20 litros, aquecido eletricamente e adaptado com quatro reatores de 1,2 litros de capacidade cada um, dotados de manômetro e termômetro. Cada reator podia ser removido independentemente da aparelhagem de polpação, possibilitando interromper o ciclo de cozimento em diferentes tempos de polpação. Utilizando essa técnica, foram realizados 8 cozimentos utilizando diferentes tempos de cozimento. Cada cozimento era 30 minutos mais longo que o anterior (tempos de cozimento de 30 a 240 minutos). As condições de cozimento foram: Cavacos = 150 gramas, Álcali efetivo (como NaOH) = 15%, Sulfidez = 25%, Relação Licor/Madeira = 4/1, Temperatura = 168°C, Tempo até temperatura = 90 minutos.

Os cozimentos modificados foram realizados num digestor MK com bomba de circulação e trocador de calor. O digestor foi conectado a um sistema de três vasos pressurizados e aquecidos eletricamente (Acumuladores) para possibilitar a aplicação dos princípios básicos para uma deslignificação seletiva. As condições utilizadas para os cozimentos kraft modificados foram: Cavacos = 1.000 gramas, Álcali efetivo (como NaOH) = 19,5%, Sulfidez = 30%, Temperatura máxima = 160°C. A carga de álcali foi dividida em 3 injeções: 52% (impregnação), 26% (final da impregnação) e 22% (10 minutos após atingida a temperatura de 160°C). O Acumulador de Licor de Impregnação era carregado com uma mistura de licor de impregnação do cozimento anterior e licor branco e aquecido a 110°C. O Acumulador de Licor de Cozimento era carregado com uma mistura de licor negro do cozimento anterior e licor branco e aquecido a 170°C. O Acumulador de Licor Branco era carregado com licor branco e mantido à temperatura ambiente. O digestor era mantido hidráulicamente cheio durante todo o período de cozimento. O perfil de temperatura utilizado foi: 90°C para a fase de impregnação (35 minutos), o aquecimento da fase de impregnação (90°C) para a fase de cozimento à temperatura máxima foi realizado em 35 minutos e o tempo à temperatura máxima (160°C) foi de 60 minutos. O processo de cozimento modificado foi interrompido após diferentes tempos de cozimento para possibilitar o monitoramento das modificações da madeira e dos licores. Foram obtidas, assim, amostras após a fase de impregnação, quando a temperatura máxima de cozimento foi atingida e no final do ciclo completo de cozimento.

Todos os cozimentos foram realizados com repetição. As análises de licor residual, de carboidratos e de lignina foram realizadas para todos os cozimentos mas a viscosidade da polpa foi determinada apenas para as amostras onde a individualização das fibras foi obtida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição Química da Madeira.

A composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* utilizada está apresentada no Quadro 1 onde se observa que o somatório dos constituintes analisados foi 94,7%. A diferença de 5,3% pode ser explicada por outros constituintes não incluídos, como elementos minerais, ácidos glucurônicos e outros extrativos. Na fração de hemiceluloses, as xilanas compreenderam 64% do total, as mananas 17%, arabinanas 12% e galactanas 7%. Esses resultados indicam que a principal hemicelulose da madeira de *Eucalyptus* é a 4-O-metilglucuronoxilana acetilada.

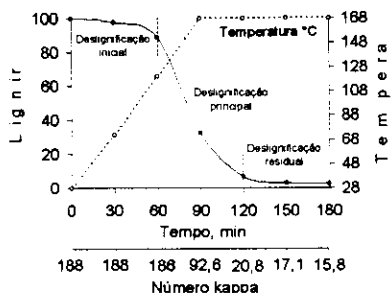


Figura 1 – Fases da deslignificação durante a polpação kraft de *Eucalyptus grandis*.

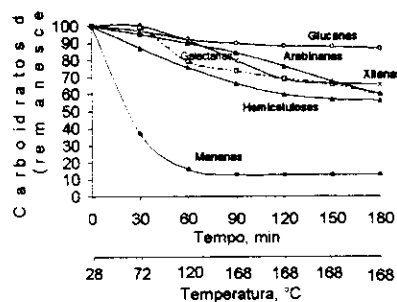


Figura 2 – Dissolução dos carboidratos durante a polpação kraft.

Rendimentos do Processo Kraft Convencional.

Os rendimentos total, depurados e rejeitos estão apresentados na Figura 4.

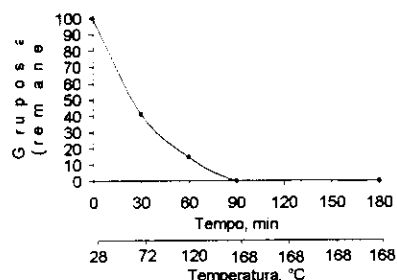


Figura 3 – Dissolução dos grupos acetila durante a polpação kraft.

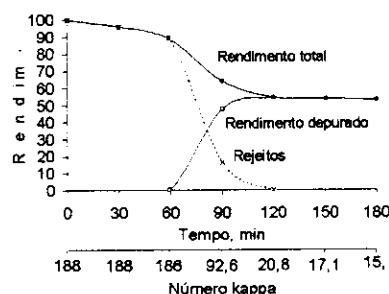


Figura 4 – Rendimentos da polpação kraft convencional.

Durante os primeiros 60 minutos de cozimento foi dissolvido cerca de 10% da madeira de eucalipto como consequência da degradação das hemiceluloses, grupos acetila e extrativos. A degradação da lignina durante esse período foi muito pequena e, conseqüentemente, não ocorreu separação das fibras. A individualização das fibras começou a ocorrer após os 60 minutos de cozimento (120°C) e um pronunciado aumento do rendimento depurado foi seguido por fortes decréscimos no rendimento total e no teor de rejeitos. O decréscimo do rendimento total durante essa fase foi causado pela degradação da lignina e das hemiceluloses (Figuras 1 e 2). Após 120 minutos de cozimento (30 minutos à temperatura) não foram mais detectados rejeitos na polpa. No final do cozimento, quando o número kappa 15,8 foi obtido, 47% do peso inicial da madeira havia sido dissolvido.

Seletividade do Processo Kraft Convencional.

A seletividade da polpação é geralmente definida pela relação rendimento/kappa ou viscosidade/kappa. Na Figura 5 é apresentada a relação rendimento/kappa para a polpação kraft da madeira de *Eucalyptus grandis*. Nessa Figura pode ser observado que durante a fase inicial de deslignificação ocorreu baixa remoção de lignina e o decréscimo de 10% no rendimento resultou numa baixa seletividade ($\Delta \text{kappa}/\Delta \text{rendimento} = 0,18$). Durante a fase de deslignificação principal (decréscimo do kappa de 186 para 20,8) a redução de rendimento foi de 34,7%, resultando numa seletividade muito mais elevada ($\Delta \text{kappa}/\Delta \text{rendimento} = 4,76$). A seletividade de polpação decresceu novamente na fase final do ciclo de cozimento quando uma pequena deslignificação foi acompanhada por uma queda relativamente alta do rendimento ($\Delta \text{kappa}/\Delta \text{rendimento} = 1,45$). Esses resultados demonstram que a polpação kraft do *Eucalyptus grandis* deve ser finalizada num número kappa 17-18, quando o teor de lignina residual na polpa é de cerca de 2%.

Outro modo de expressar a seletividade da polpação é pela relação kappa/viscosidade, como apresentado na Figura 6. A mesma descrição geral apresentada para a relação kappa/rendimento pode ser observada na Figura 6. Considerando a seletividade de viscosidade, o cozimento kraft da madeira de *Eucalyptus grandis* deve ser completado quando a deslignificação atingir número kappa 20.

Quadro 1 – Composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*

Lignina: insolúvel	23,5%
solúvel	3,0 %
total	26,5%
Grupos acetila	1,7%
Extrativos em alcool/tolueno	1,9%
Carboidratos	64,6%
Glucana	48,4%
Xilana	10,3%
Manana	2,7%
Arabinana	2,0%
Galactana	1,2%

Polpação Kraft Convencional da Madeira de *Eucalyptus grandis*.

Deslignificação.

A deslignificação da madeira de *Eucalyptus* ocorreu em três fases diferentes, como pode ser observado na Figura 1. Cerca de 7% do total de lignina foi removido no início do cozimento, antes da temperatura atingir 110°C. A fase de deslignificação principal ocorreu entre 50 e 120 minutos (110 e 168°C), quando 85% da lignina foi removido. Durante a deslignificação residual (últimos 60 minutos) apenas 4% da lignina foi removido

Dissolução dos Carboidratos.

A dissolução dos carboidratos durante a polpação kraft da madeira de eucalipto está apresentada na Figura 2. Todos os monômeros de glucose determinados foram considerados como celulose e a fração de hemiceluloses foi determinada como o somatório de xilana, manana, arabinana e galactana. Durante os primeiros 60 minutos (fase de deslignificação inicial) foi dissolvido 23% das hemiceluloses correspondendo a 9% das xilanas, 10% das arabinanas, 20% das galactanas e 85% das mananas.

No intervalo de 72-120°C (30-60 minutos) ocorreu dissolução de 8% das glucanas inicialmente presentes na madeira acima dessa temperatura apenas mais 5% foi dissolvido. Provavelmente, parte dos monômeros de glucose determinados como glucana nesta fase inicial eram, na realidade, oriundos de reações de despolimerização terminal das glucomananas e galactoglucomananas. As curvas de degradação determinadas para as glucomananas e galactoglucomananas indicam que na madeira de *Eucalyptus grandis* as glucomananas são mais instáveis que as galactoglucomananas durante a polpação kraft.

No período de 60 a 120 minutos de cozimento, quando a temperatura aumentou de 120 para 168°C, 15% das hemiceluloses foi dissolvido. Essa dissolução foi causada pelas arabinanas (14%) e xilanas (25%). Esses resultados indicam que as 4-O-metilglucuronoxilanas da madeira de eucalipto foram degradadas em temperaturas mais elevadas que as glucomananas e galactoglucomananas

Durante a fase de deslignificação residual (após 120 minutos de cozimento) 5% das hemiceluloses foi dissolvido e as glucanas, mananas e xilanas foram bastante estáveis. Durante esta fase 17% das arabinanas e 12% das galactanas foram dissolvidos.

Dissolução dos Grupos Acetila durante a Polpação Kraft Convencional.

Os grupos acetila que ocorrem como cadeias laterais nas xilanas foram facilmente hidrolisados, mesmo durante o início do cozimento quando a temperatura ainda era relativamente baixa. Na Figura 3 pode ser observado que durante os primeiros 30 minutos de cozimento, quando a temperatura ainda estava abaixo de 72°C e antes da completa impregnação dos cavacos, 60% dos grupos acetila foi degradado e dissolvido. Quando a temperatura atingiu 120°C, mais de 80% dos grupos acetila já havia sido removido e quando foi atingida a temperatura máxima de cozimento esses grupos já haviam sido totalmente dissolvidos.

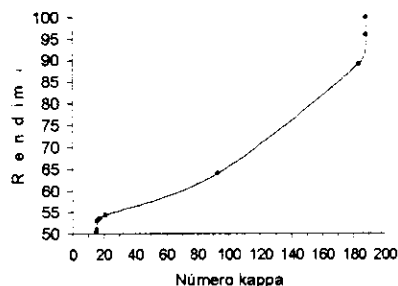


Figura 5 – Relação kappa/ rendimento na polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*.

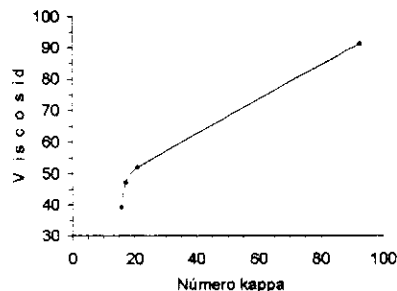


Figura 6 - Relação kappa/ viscosidade na polpação kraft de *Eucalyptus*.

Consumo de Álcali Durante a Polpação Kraft Convencional.

Na polpação kraft convencional a carga total de álcali foi adicionada no início do cozimento (37 g/L de álcali efetivo). No final do cozimento, 80% da carga de álcali foi consumida. Na Figura 7 são apresentados a dissolução dos constituintes da madeira e o consumo correspondente de álcali.

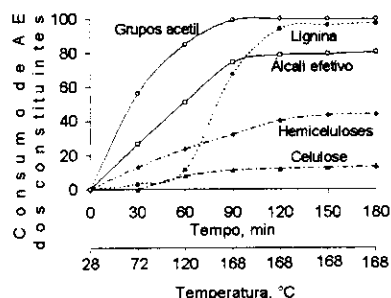


Figura 7 – Consumo de álcali e degradação dos constituintes da madeira durante polpação kraft.

Na fase inicial do cozimento (0 a 60 minutos), o consumo de álcali foi muito intenso e 50% da carga inicial de álcali foi consumida. Considerando que nesse período as degradações da lignina e da celulose foram pequenas (11% e 8%), o consumo de álcali pode ser explicado como sendo causado pela degradação e dissolução de 82% dos grupos acetila e 24% das hemiceluloses. No período de 60 a 90 minutos (120 a 168°C) 26% da carga de álcali aplicada foi consumida pela dissolução de 56% da lignina, 8% das hemiceluloses, 2% da celulose e pelos grupos acetila ainda remanescentes. De 90 a 120 minutos, quando foi atingida a temperatura de cozimento, apenas 4% da carga de álcali foi utilizada para degradação de 26% da lignina, 8% das hemiceluloses e menos de 1% da celulose. Durante a fase final do cozimento (120 a 180 minutos) o consumo de 2% da carga de álcali foi responsável pela dissolução de 4% das hemiceluloses, 1,5% da celulose e 3,5% da lignina, demonstrando que a degradação dos carboidratos foi mais intensa que a da lignina nessa fase.

Polpação Kraft Modificada da Madeira de *Eucalyptus grandis*.

O cozimento kraft modificado da madeira de *Eucalyptus grandis* foi realizado observando-se os princípios básicos para favorecimento da seletividade.

Deslignificação.

As curvas de deslignificação dos processos kraft convencional e modificado estão apresentadas na Figura 8. Os dois processos apresentaram comportamento semelhante durante a Fase de Deslignificação Inicial. Durante o período de aquecimento o processo modificado apresentou uma deslignificação mais intensa. A Fase de Deslignificação Residual no processo modificado não ficou evidente o que sugere duas possibilidades:

- essa fase não foi atingida e o cozimento poderia ser prolongado por mais tempo para diminuir o teor de lignina residual,

amostragem adicional deveria ter sido realizada no tempo de 90 ou 100 minutos de cozimento.

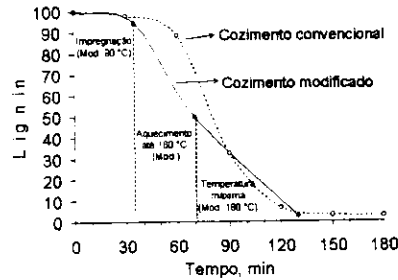


Figura 8 – Designificação da madeira de *Eucalyptus* durante polpação kraft convencional e modificada.

Dissolução dos carboidratos.

As dissoluções dos carboidratos durante a polpação kraft convencional e modificada estão apresentadas na Figura 9.

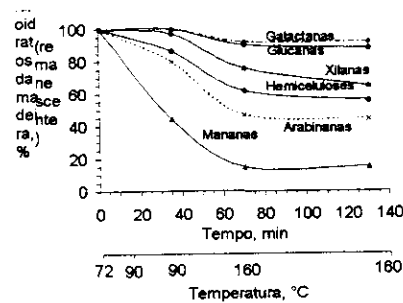


Figura 9 – Remoção dos carboidratos durante polpação kraft modificada.

Durante a fase inicial do cozimento modificado não ocorreu dissolução da celulose. Dez por cento dos polímeros de glucana foi dissolvido durante o período de aquecimento e apenas 2% do teor original de glucana na madeira foi degradado e dissolvido durante a fase final do cozimento modificado. A dissolução dos polímeros de glucana foi semelhante nos processos kraft convencional e modificado (Figura 10). A degradação e dissolução das mananas foi muito pronunciada nos dois processos e cerca de 85% foi dissolvido até o final do cozimento (Figura 11). A dissolução das xilanas foi cerca de 35% em ambos os processos (Figura 12). A dissolução das arabinanas foi muito mais pronunciada no processo modificado que no convencional (Figura 13). As galactanas foram muito mais estáveis no processo modificado que no convencional (Figura 14)

Na Figura 15 é mostrada a dissolução das hemiceluloses (somatório das xilanas, arabinanas, mananas e galactanas) nos cozimentos kraft convencional e modificado. Por causa da injeção do licor de cozimento já aquecido na polpação modificada, a dissolução das hemiceluloses foi mais pronunciada no meio do cozimento modificado mas no final do cozimento ambos os processos apresentaram remoção semelhante das hemiceluloses (44%).

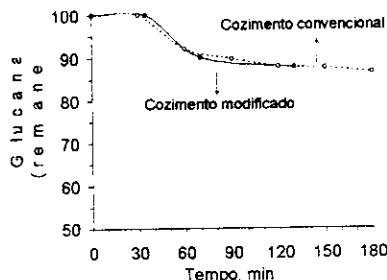


Figura 10 – Dissolução das glucanas durante os cozimentos kraft convencional e

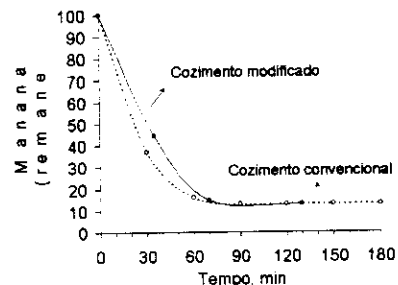


Figura 11 – Dissolução das mananas durante os cozimentos kraft convencional e

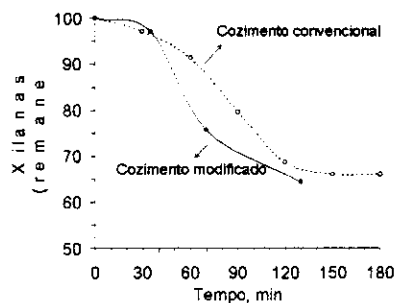


Figura 12 – Dissolução das xilanas durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

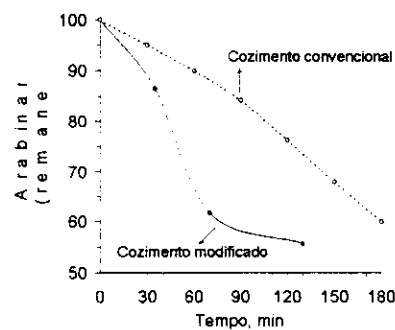


Figura 13 – Dissolução das arabinanas durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

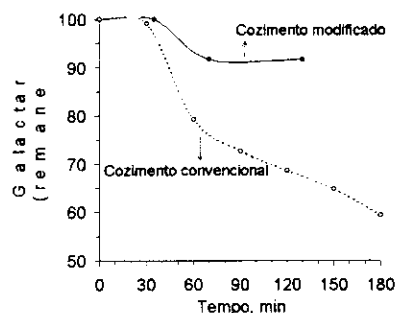


Figura 14 – Dissolução das galactanas durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

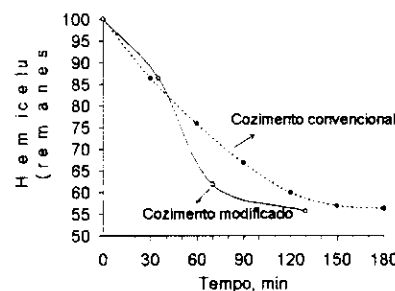


Figura 15 – Dissolução das hemiceluloses durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

Dissolução dos Grupos Acetila Durante a Polpação Kraft Modificada.

A dissolução dos grupos acetila ocorreu mais prematuramente no cozimento modificado do que no convencional (Figura 16), provavelmente pelo fato de que no cozimento modificado a temperatura máxima de cozimento foi atingida mais rapidamente que no cozimento convencional.

Rendimento Depurado.

Uma comparação entre os rendimentos depurados dos cozimentos kraft convencional e modificado é apresentada na Figura 17. Ambos os processos resultaram em rendimentos semelhantes (53,0 e 53,4%) e, também, em números kappa semelhantes (15,8 e 16,3). Entretanto, o cozimento modificado foi realizado utilizando um fator H de 440 (160°C e 130 minutos) e para o cozimento convencional o fator H empregado foi de 1.270 (168°C e 180 minutos). Esses resultados demonstram que a remoção da lignina foi mais rápida e mais eficiente no processo modificado.

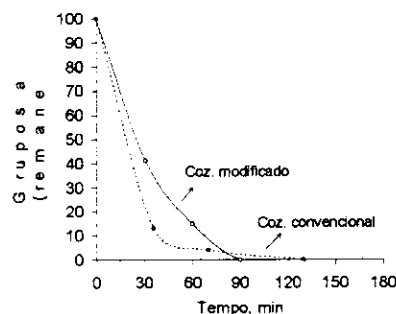


Figura 16 - Remoção dos grupos acetila durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

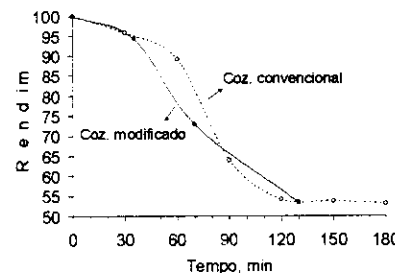


Figura 17 - Variação do rendimento depurado durante os cozimentos kraft convencional e modificado.

Viscosidade das Polpas.

A viscosidade da polpa do processo kraft modificado (77,2cP) foi muito superior à do processo convencional (39,2cP). A alta viscosidade indica que a o processo modificado poderia ser prolongado de modo a obter teores de lignina residual ainda mais baixos com viscosidade final suficientemente alta. Outra vantagem da alta viscosidade é a maior flexibilidade proporcionada nas operações de branqueamento.

Seletividade da Polpação.

As seletividades do processo convencional determinadas para as fases de deslignificação inicial, principal e residual foram, respectivamente, 0,18, 4,76 e 1,45. No processo modificado as seletividades das fases de impregnação, aquecimento e cozimento foram, respectivamente, 1,07, 2,60 e 5,63. Apesar dos parâmetros de cozimento terem sido diferentes para os dois cozimentos, em geral o processo modificado apresentou melhores seletividades. A curva de seletividade (κ /rendimento) do processo kraft modificado está apresentada na Figura 18.

Perfil de Álcali Durante a Polpação Kraft Modificada.

A carga de álcali efetivo do processo modificado foi dividida em três injeções (52, 26 e 22%), resultando numa concentração alcalina mais uniforme como demonstrado na Figura 19.

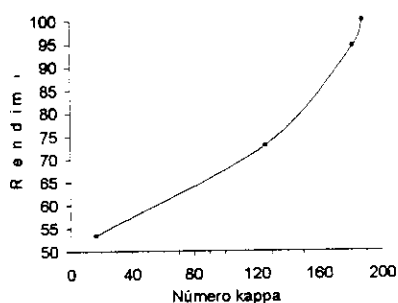


Figura 18 – Relação entre número kappa e rendimento na polpação modificada.

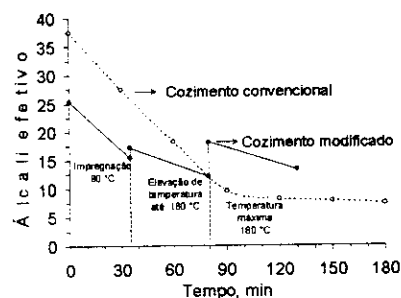


Figura 19 – Perfil de álcali durante a polpação kraft modificada e convencional.

4. CONCLUSÕES

A dissolução dos carboidratos foi similar para ambos os processos kraft convencional e modificado. Apesar de diferentes fatores H terem sido utilizados para o processo convencional (1.270) e o modificado (440), foram obtidos valores semelhantes de número kappa (15,8 e 16,3) e de rendimento depurado (53,0 e 53,4%). Esses resultados demonstraram que o processo modificado apresenta uma seletividade de deslignificação mais alta que o convencional, o que pode representar uma economia substancial de energia.

As fases de deslignificação inicial, principal e residual foram detectadas na polpação convencional de *Eucalyptus grandis* mas não no cozimento modificado. Provavelmente, o número amostras retiradas durante a fase final do cozimento modificado não foi suficiente para detectar a fase de deslignificação residual.

A viscosidade da polpa do cozimento modificado foi muito mais elevada que a do cozimento convencional, indicando que o cozimento modificado poderia ser estendido a um kappa mais baixo mas com viscosidade suficientemente alta.

As condições utilizadas para o cozimento modificado (alta relação licor/madeira, concentração de álcali mais baixa, alta sulfidez, rápido aquecimento até temperatura, divisão da carga de álcali) resultaram numa deslignificação mais seletiva que a do processo kraft convencional.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- NORDÉN, S., TEDER, A. *Tappi Journal* 62(7):49-51. 1979.
- 2- OBST, J. R. *Tappi Journal* 68(2):100-104. 1985.
- 3- GIERER, J. *Wood Science and Technology* (14):241-266, 1980.
- 4- LJUNGGREN, S. *Svensk Papperstidning* 83 (13):363-369, 1980.
- 5- CHIANG, V., CHO, H. J., PUUMALA, R. J. *Tappi Journal* 70 (2):101-104. 1987.
- 6- GELLERSTEDT, G. Congresso Latino-Americano de Deslignificação, ABTCP, Abril 1994. *Anais*. p.89-101
- 7- AGARWAL, N., GUSTAFSON, R. *Tappi Journal* 78 (1):97-100. 1995.
- 8- GENCO, J. M., BUAYASAKUL, N., MEDHORA. H. K., ROBBINS, W. *Tappi* 73 (4): 223-233. 1990.
- 9- BUSNARDO, C. A. Tese MS, Universidade Federal de Viçosa - Brasil, 186p. 1981.
- 10- HARTLER, N. *Svensk Papperstidning* 78 (15):483-484. 1984.
- 11- JOHANSSON, B. et al. *Svensk Papperstidning* 87 (10):30-35. 1984.
- 12- IRVINE, M. G., CLARK, N. B. Tappi International Pan Pacific Conference, San Diego. *Proceedings.*, p. 61-71. 1994.