

MARCELO MOREIRA DA COSTA

**Alternativas para Remoção de Extrativos na
Produção de Polpa Solúvel Totalmente Isenta de
Cloro a Partir de *Eucalyptus* spp.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
JANEIRO - 1997**

MARCELO MOREIRA DA COSTA

ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DE EXTRATIVOS NA
PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL TOTALMENTE ISENTA
DE CLORO A PARTIR DE *Eucalyptus* spp.

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Ciência
Florestal, para obtenção do título de
“*Magister Scientiae*”.

Osório Foelkel

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
JANEIRO - 1997

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

C837a
1997

Costa, Marcelo Moreira da, 1968-

Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* ssp. / Marcelo Moreira da Costa. – Viçosa : UFV, 1997.
94p. : il.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 1996.

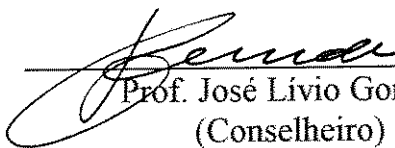
1. Polpa de madeira - Produção. 2. Polpação pré-hidrólise Kraft. 3. Polpa de madeira - Remoção de extrativos. 4. Polpa de madeira - Branqueamento sem cloro. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD. 634.986112

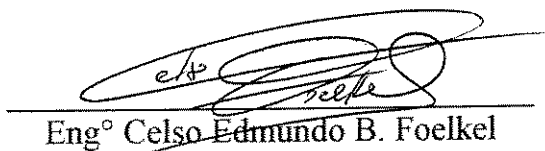
**ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DE EXTRATIVOS NA
PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL TOTALMENTE
ISENTA DE CLORO A PARTIR DE *Eucalyptus* spp.**

Tese Apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, Como parte das
Exigências do Curso de Ciência
Florestal, para Obtenção do Título de
“*Magister Scientiae*”.

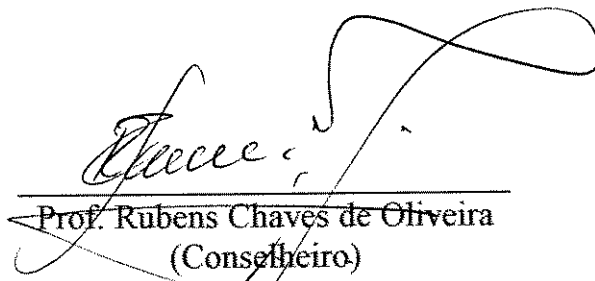
APROVADA: 26 de agosto de 1996



Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)



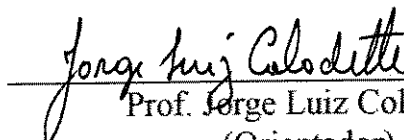
Engº Celso Edmundo B. Foelkel



Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)



Prof. Benedito Rocha Vital



Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus.

A minha avó Hermínia .

A minhas tias.

A meus pais.

A meus irmãos.

A meus amigos.

A minha esposa Andréia.

A meu filho Leon.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado, pela orientação, pela amizade e pelo incentivo para realização deste estudo.

Aos professores José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira, pelas contribuições e sugestões dadas no decorrer deste trabalho e pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado.

Ao professor Celso Edmundo B. Foelkel, pela colaboração, pelo incentivo e pela contribuição para a realização deste trabalho.

À professora Denise Obino Boechel pela correção da bibliografia citada, atenção e amizade durante todo o curso de mestrado.

Ao professor Benedito Rocha Vital, pela presença na banca de tese.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade oferecida para realização do curso.

Ao Engº Alberto Ferreira Lima e ao bioquímico Edvins Ratnieks, pelo apoio durante a estruturação do fluxograma dos experimentos realizados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

À RIOCELL e à BACELL, pelo apoio financeiro e à COPENER, pelo fornecimento da madeira utilizada neste trabalho.

À OXITENO e à HOECHST, pelo fornecimento dos surfactantes usados nos experimentos.

Aos colegas de curso e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade e atenção, pelo incentivo e pela partilha nos momentos difíceis.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

BIOGRAFIA

MARCELO MOREIRA DA COSTA, filho de Célio Moreira da Costa e Cecília Rezende Moreira da Costa, nasceu em 22 de novembro de 1968, em Cataguases - MG.

Concluiu o curso de 1º grau na Escola Marieta Soares Teixeira, Cataguases - MG, e o curso de 2º grau na Escola Técnica em Agropecuária de Rio Pomba, em Rio Pomba - MG.

Em 1989, ingressou-se no curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa - MG, graduando-se em janeiro de 1994.

Em março de 1994, ingressou no curso de Mestrado em Ciência Florestal como pesquisador da área de concentração em Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa - MG, defendendo tese em 26 de agosto de 1996.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
EXTRATO.....	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Extrativos na madeira	5
2.2. Extrativos na polpa celulósica.....	8
2.3. Remoção dos extrativos	11
2.4. Processo de produção de polpa solúvel	13
2.4.1. Cozimento pré-hidrólise kraft.....	13
2.4.2. Pré-refino da polpa.....	17
2.4.3. Deslignificação com oxigênio (Pré-O ₂)	18
2.4.4. Branqueamento TCF - A(ZQ)P	20
2.4.5. Efeito dos compostos inorgânicos	23

3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. Material.....	27
3.2. Métodos	27
3.2.1. Amostragem das madeiras estudadas	27
3.2.2. Alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano (DCM).	28
3.2.2.1. Uso de surfactantes	28
3.2.2.2. Classificação da polpa marrom.....	29
3.2.2.3. Refino da polpa marrom e lavagem intensa	29
3.2.3. Produção de polpa solúvel.....	30
3.2.3.1. Pré-hidrólise e cozimento kraft dos cavacos	30
3.2.3.2. Branqueamento da polpa pela sequência OA(ZQ)P	31
3.2.4. Procedimentos analíticos.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Análise física e química das madeiras estudadas	34
4.2. Estudos preliminares sobre alternativas de remoção dos extrativos.....	38
4.3. Produção de polpa solúvel.....	44
4.3.1. Pré-hidrólise kraft.....	44
4.3.2. Refino da polpa marrom	47
4.3.3. Deslignificação com oxigênio (Pré-O ₂).....	49
4.3.4. Branqueamento TCF das polpas	53
4.3.4.1. Branqueamento com ozônio A(ZQ)	53
4.3.4.2. Branqueamento com peróxido de hidrogênio	57
4.3.4.2.1. Otimização da dosagem de H ₂ O ₂ no estágio P	60
4.3.4.2.2. Uso de surfactantes no estágio P para o <i>Eucalyptus citriodora</i>	62
4.3.4.2.3. Análise de metais.....	64
5. RESUMO E CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICES.....	78
APÊNDICE A.....	79
APÊNDICE B.....	86

LISTA DE QUADROS

	Página
1 Conteúdo de extrativos da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Eucalyptus urophylla</i> , obtidos em diversos solventes orgânicos.....	6
2 Composição média de pitch de fábricas de celulose brasileiras que utilizam eucalipto como matéria-prima.....	9
3 Condições gerais do cozimento pré-hidrólise kraft.....	30
4 Condições gerais do branqueamento pela sequência TCF - OA(ZQ)P.....	31
5 Análises físicas e químicas e seus respectivos procedimentos analíticos.....	32
6 Caracterização física e química das madeiras estudadas ^a	35
7 Efeito dos tratamentos na remoção dos solúveis em diclorometano para <i>Eucalyptus citriodora</i>	40
8 Resultados médios da classificação da polpa marrom de <i>Eucalyptus citriodora</i>	43
9 Características médias das polpas pré-hidrólise kraft ^a	45
10 Efeito do refino nas características das polpas pré-hidrólise kraft após o refino ^a	48
11 Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.) após deslignificação com oxigênio ^a	50
12 Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após os estádios OA(ZQ) ^a	55

13 Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQ)P ^a ...	58
1A Caracterização dos povoamentos florestais das espécies estudadas....	79
2A Resultados observados das análises de caracterização física e química das madeiras estudadas.....	80
3A Resultados observados do uso de surfactante na etapa de pré-hidrólise para madeira de <i>Eucalyptus citriodora</i>	81
4A Resultados observados do uso de surfactantes na etapa do cozimento kraft para madeira de <i>Eucalyptus citriodora</i>	82
5A Resultados observados do uso de surfactantes no refino da polpa marrom de <i>Eucalyptus citriodora</i>	83
6A Resultados observados do uso de surfactantes na etapa de deslignificação com oxigênio para polpa de <i>Eucalyptus citriodora</i>	84
7A Resultados observados do branqueamento TCF - A(ZQ)P e do uso de surfactantes no estágio "P".....	85
1B Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraf.....	86
2B Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft após refino.....	87
3B Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após deslignificação com oxigênio.....	88
4B Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após os estádios OA(ZQ).....	89
5B Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQ)P.....	90
6B Resultados observados sobre o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na alvura e na viscosidade intrínseca da polpa final das espécies estudadas.....	91
7B Resultados observados sobre o comportamento dos extrativos solúveis em diclorometano e o efeito da dosagem de surfactantes no estágio P, para <i>Eucalyptus citriodora</i>	92
8B Resultados observados sobre o comportamento e análise estatística dos metais Ca, Mg, Fe, Mn e Cu nas etapas do processo ^a	93

LISTA DE FIGURAS

		Página
1	Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na alvura final da polpa.....	61
2	Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na viscosidade final da polpa branqueada.....	62
3	Comportamento dos extrativos solúveis em diclorometano e efeito do incremento da dosagem de surfactantes no estágio P, para <i>Eucalyptus citriodora</i>	63
4	Análise de cálcio nas etapas do processo para as quatro espécies.....	65
5	Análise de magnésio nas etapas do processo para as quatro espécies.....	65
6	Análise de ferro nas etapas do processo para as quatro espécies.....	66
7	Análise de manganês nas etapas do processo para as quatro espécies.....	66
8	Análise de cobre nas etapas do processo para as quatro espécies.....	67
9	Teor de metais da polpa marrom de <i>Eucalyptus citriodora</i> sob diferentes tratamentos.....	67

EXTRATO

COSTA, MARCELO MOREIRA DA, M.S., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 1997. **Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp..** Professor Orientador: Jorge Luiz Colodette. Professores Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo desse estudo foi produzir polpa TCF de *Eucalyptus* spp. para dissolução, dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, a partir das madeiras do híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção dos extrativos. Para isso, avaliaram-se alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, durante a produção de polpa solúvel, que se adaptam às tecnologias de polpação com pré-hidrólise kraft e de branqueamento TCF pela sequência OA(ZQ)P. As alternativas analisadas incluíram o uso de surfactantes nas várias etapas do processo, do refino à baixa intensidade da polpa marrom e a classificação da polpa marrom em tela de 200 mesh, com remoção parcial dos finos. O tratamento mais eficiente para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano foi a classificação da polpa marrom; porém, essa técnica resultou em significativa perda de rendimento. O refino da polpa à baixa intensidade é

também eficiente na remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, sendo essa uma técnica fácil de implementar em nível industrial. O refino à baixa intensidade permitiu a produção de polpa solúvel dentro das especificações de mercado, mesmo para o *Eucalyptus citriodora*, cuja polpa possui elevado teor de extrativos em diclorometano. O uso de surfactantes, isoladamente, em qualquer etapa do processo, não se mostrou uma prática eficiente para a remoção de extrativos em diclorometano, mesmo em dosagens excessivas. O ponto de aplicação dos surfactantes com melhor eficiência para remoção dos extrativos, que não são comumente extraídos durante o processo, ocorre na etapa de branqueamento com H_2O_2 . Apesar de os altos teores de extrativos solúveis em diclorometano na polpa branqueada de *Eucalyptus citriodora*, o mesmo apresentou vantagens em relação às demais espécies, como fácil deslignificação no cozimento kraft e maiores valores de rendimento, de alfa-celulose, de viscosidade e de alvura da polpa branqueada. Todas as diferentes madeiras estudadas de *Eucalyptus* spp. produziram polpa TCF branqueada para dissolução com as características exigidas no mercado internacional. Os finos da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora* contêm a maior parte da fração de solúveis em diclorometano, bem como altos teores de metais. O uso de magnésio no branqueamento com H_2O_2 melhora a eficiência e a seletividade dessa etapa, especialmente nas madeiras mais ricas em metais de transição.

ABSTRACT

COSTA, MARCELO MOREIRA DA, MS., Universidade Federal de Viçosa, January, 1997. **Alternatives for the removal of extractives in the production of total chlorine free dissolving pulp from *Eucalyptus* spp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

Alternatives for the removal of DCM soluble extractives, during the production of high quality dissolving pulp from four eucalyptus woods were evaluated. These alternatives were criteriously selected in order to easily adapt to the pulping and bleaching processes selected, namely pre-hydrolysis kraft cooking and TFC bleaching with the sequence OA(ZQ)P. The eucalyptus woods included a clone of a *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* hybrid, and the species of *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora*, and *Eucalyptus pellita*. The extractivos removal alternatives comprised the incorporation of surfactants in all the steps of pulp production, brown pulp refining at low intensity, and brown pulp classification using a 200 mesh screen with partial removal of fine particles. Despite the significant yield shrinkage, the most efficient treatment for the removal of DCM soluble extractives was the classification of the brown pulp. On the other hand, pulp refining at low intensity allowed for the production of high quality dissolving pulp with no significant yield loss even from the *Eucalyptus*

citriodora wood, which had a high content of extractives. The single use of surfactants, even at very high doses, in all the steps of pulp production was not efficient for the removal of extractives. The most suitable site to use surfactants in the whole process was during bleaching with H_2O_2 , in order to remove extractives that could not be otherwise extracted in previous treatments. Despite the high content of DCM soluble extractives present in the *Eucalyptus citriodora*, this wood presented some advantages in comparison to the other *Eucalyptus* wood species, such as ease of delignification during kraft cooking, higher yield, and higher alpha-cellulose, viscosity and brightness values in the bleached pulp. High quality dissolving pulps could be obtained with all the *Eucalyptus* spp. woods evaluated. The fine particles of the brown pulp from *Eucalyptus citriodora* contained most of the DCM soluble extractives fraction and the highest content of metals. The use of magnesium in the bleaching with H_2O_2 improved the efficiency and selectivity of this step, especially for the woods with high contents of transition metals.

1. INTRODUÇÃO

Polpas para dissolução são polpas especiais produzidas a partir de algodão, linter ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são usualmente produzidas pelos processos sulfito ácido ou pela pré-hidrólise kraft. Suas principais características incluem o alto teor de alfa-celulose, a uniformidade do grau de polimerização da celulose e os baixos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de inorgânicos. As polpas para dissolução são utilizadas para produção de derivados de celulose, tais como ésteres de celulose (viscose rayon, acetato) e éteres de celulose (carboximetilcelulose). As características requeridas da polpa variam de acordo com os diferentes derivados.

Mundialmente, a produção de todos os derivados requer em torno de 3,6 milhões de toneladas de polpa solúvel, sendo que 90 a 95% desse total provêm da polpa de madeira e o restante da polpa de linter. Os primeiros relatos do uso da madeira como fonte para derivados datam do início do século, durante a Primeira Guerra Mundial, em conexão com a manufatura de nitrato de celulose. Desde então, significativas melhorias no processo de purificação da polpa produzida com madeira têm conduzido a significativo aumento no uso dessa, em detrimento do linter. O linter tem sido usado em maior escala, para fins específicos, tais como invólucro de salsicha, acetato plástico e éteres de celulose de alta viscosidade.

O propósito da derivação da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes como solução alcalina, acetona, etc. Esses derivados, denominados polpa solúvel, após serem solubilizados, permitem a formação de fibras, filmes, plásticos ou até mesmo de derivados solúveis em água. Entretanto, a maior parte é direcionada à formação de fibras celulósicas artificiais ou manufaturadas (viscose rayon, acetato).

Segundo KOGLER (1994), desde o início do século até os dias de hoje, o consumo mundial de fibras têxteis tem crescido constantemente, aumentando de 3,9 milhões de toneladas em 1900 para 40,4 milhões de toneladas em 1993. Nesse mesmo período, a população humana mundial cresceu de 1,6 bilhões para 5,5 bilhões, havendo um incremento do consumo “per capita” de 2,5 kg para 7,3 kg. As fibras com potencial têxtil podem ser divididas em dois grupos, pelas suas características de absorvência: 1) Absorventes: algodão, lã e fibras celulósicas manufaturadas; e 2) não-absorventes: constituídas por fibras sintéticas (poliéster, polipropileno e nylon). A produção de fibras sintéticas tem aumentado continuamente desde meados dos anos cinqüenta, embora existam algumas características inerentes às fibras absorventes, como fonte de matéria-prima renovável e biodegradabilidade que poderão torná-las, no futuro, ainda mais importantes. Na Europa, e principalmente nos Estados Unidos, a fibra de viscose tem assumido, cada vez mais, um lugar de destaque no vestuário. Há uma projeção na demanda de fibras absorventes de 5,2 milhões de toneladas, além da atual produção. Dessa forma, é prevista uma produção total de 28 milhões de toneladas para o ano 2000. Tendo em vista que há limitações para se aumentarem as produções atuais de algodão (18,5 milhões de toneladas) e de lã (1,6 milhões de toneladas), acredita-se que as fibras celulósicas manufaturadas (2,7 milhões de toneladas) poderão assumir posição de destaque no mercado, mesmo considerando-se seus altos custos de produção que ocorrem, principalmente, em razão do rígido controle ambiental requerido.

A indústria de celulose tem sofrido contínuas mudanças tecnológicas, para conciliar restrições ambientais e rápidas mudanças nas demandas de um mercado cada vez mais competitivo. O mercado atual de celulose, principalmente

o europeu, não somente requer qualidade e preços baixos, como também exige processos de produção que não sejam menos impactantes ao meio ambiente.

O setor tem utilizado novas tecnologias, denominadas “tecnologias limpas”, que têm como finalidade produzir polpa celulósica com alta qualidade e, ao mesmo tempo, proporcionar um mínimo de impacto ambiental. Atualmente, a indústria celulósica trabalha com matéria-prima abundante, limpa e renovável, porém, enfrenta pressões de grupos ecológicos nas mais variadas formas, que questionam desde os critérios de plantio da monocultura do eucalipto até o efluente industrial. Nos últimos anos, o setor tem respondido a esses questionamentos com mudanças e inovações tecnológicas, tais como cozimentos kraft modificados (MCC, EMCC, ITC, RDH, SuperBach, EnerBatch, etc), deslignificação com oxigênio, branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free), TCF (Totally Chlorine Free), branqueamento EF (Effluent Free), etc.

Além de gerar um produto com rígidas especificações de qualidade, o processo de fabricação de polpa solúvel deve usar tecnologias de mínimo impacto ambiental, entre elas o branqueamento TCF e o circuito semi-fechado de águas. Tais tecnologias são pouco efetivas na remoção da fração dos extrativos insaponificáveis da polpa.

O presente trabalho tem como objetivo produzir polpa TCF de *Eucalyptus* spp., para dissolução, dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, a partir das madeiras de um híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção dos extrativos. Para isso, avaliaram-se alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, durante a produção de polpa solúvel, que se adaptam às tecnologias de polpação pré-hidrólise kraft e de branqueamento pela sequência OA(ZQ)P. Essas alternativas incluíram o uso de surfactantes ao longo das várias etapas do processo, o refino à baixa intensidade da polpa marrom e a classificação da polpa marrom em tela de 200 mesh.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Segundo FOELKEL et al. (1978), a polpa solúvel usada como matéria-prima na fabricação de rayon, acetato de celulose e outros derivados deve possuir as seguintes características:

- teor de alfa-celulose maior que 93%;
- teor de lignina menor que 0,1%;
- teor de pentosanas menor que 5%;
- teor de extrativos solúveis em etanol / benzeno menor que 0,5%,
- teor de cinzas menor que 0,2%;
- teor de sílica menor que 0,05%;
- teor de ferro menor que 20 ppm;
- teor de cobre menor que 30 ppm;
- teor de manganês menor que 0,5 ppm;
- alvura maior que 82 °GE;
- viscosidade de 10 a 20 mPa.s;

Segundo o citado autor (contato pessoal), as principais características químicas esperadas da polpa solúvel com o objetivo de produção de rayon (fio cortado), celofane, carboximetilcelulose e acetato de celulose são: alvura maior que 87% ISO, solubilidade hidróxido de sódio 5% menor que 4, viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm³/g, teores de cinzas e extrativos solúveis em DCM menor que 0,2%.

Para os diferentes usos finais da polpa solúvel, existem diferentes exigências de teores de alfa-celulose. Assim, derivados como celofane e rayon requerem 90 a 92% de alfa-celulose, 95 a 97% de acetato de celulose e 98% de nitrocelulose, todos com conteúdo mínimo de hemiceluloses (WIZANI et al., 1994). Na obtenção de um derivado de celulose, é de grande importância o grau de conversão ou a perfeita reação dos derivados, pois qualquer impureza que não reage completamente no processo de conversão, torna-se usualmente insolúvel, podendo, assim, bloquear os orifícios da fiandeira ou mesmo ocasionar defeitos no fio e, conseqüentemente, uma perda de resistência do mesmo (HINCK et al., 1985).

2.1. Extrativos na madeira

Todas as espécies arbóreas, coníferas ou folhosas e mesmo outros tecidos vegetais são constituídos por componentes primários (celulose, hemiceluloses e ligninas) e por componentes secundários ou estranhos, que não são considerados parte essencial da estrutura da parede celular (BROWING, 1963).

Conceitualmente, os extrativos são componentes da madeira não pertencentes à parede celular, de baixo e médio peso molecular, extraíveis em água ou solventes orgânicos neutros. O termo, componentes estranhos, engloba grande gama de compostos químicos e inclui variedade de compostos individuais. Algumas exceções desse conceito são os extrativos não-solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, como frações de pectina, proteínas, amido e de minerais. Madeiras que possuem parte dos extrativos dentro da parede celular, como as madeiras vermelhas (árvores do gênero *Sequoia*), e extrativos de peso molecular mais elevado, como taninos condensável e arabinogalactanas também constituem exceção (HILLIS, 1962).

A distribuição e a composição dos extrativos da madeira variam com o local de plantio, entre árvores da mesma espécie e dentro da mesma árvore (RYDHOLM, 1965). Há, também, variações em diferentes alturas da árvore e entre o tronco e os galhos. Preferencialmente, os extrativos ocorrem em maiores

teores na casca e nas raízes. Açúcares, outros constituintes solúveis da seiva e materiais de reserva, como amido e gorduras, são encontrados em maior quantidade no alburno, enquanto materiais fenólicos são, usualmente, depositados no cerne (HILLIS, 1962). Verificou-se, também, para árvores recém-cortadas de *Betula verrugosa* que a época de corte influencia o teor de extraíveis em éter. Árvores cortadas no início da primavera tinham maior teor do que aquelas cortadas no meio do verão; e estas, tinham maior teor do que aquelas cortadas após o verão (Perilä, citado por HILLIS, 1962).

Enquanto madeiras de coníferas contêm cerca de 5 a 8% do seu peso em extrativos, as folhosas normalmente contêm entre 2 a 4% e apresentam menor teor de ácidos resinosos. Porém, as folhosas possuem quantidades apreciáveis de ácidos graxos e material insaponificável, o que pode dificultar a remoção desses compostos (JORDÃO, 1991). No Quadro 1, elaborado por VASCONCELOS et al. (1984), observa-se o conteúdo de extrativos solúveis em vários solventes orgânicos de duas madeiras de *Eucalyptus*.

Quadro 1- Conteúdo de extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, obtidos em diversos solventes orgânicos

Solventes	Teor de extrativos na madeira ^a	
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus urophylla</i>
N-hexano	0,12	0,11
Clorofórmio	0,18	0,33
Tolueno	0,26	0,42
Éter etílico	0,29	0,56
Diclorometano	0,35	0,65
Etanol - tolueno (1 : 2)	3,69	4,20
Acetona	3,68	4,76
Etanol	4,61	6,34

^a Árvores de 7 anos de idade, crescidas na região de Aracruz e São Mateus - ES.

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com suas características estruturais, embora ocorram sobreposições, tendo em vista a natureza polifuncional de alguns compostos (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo SJÖSTRÖM (1981), esses compostos podem ser classificados em três grupos: alifáticos, terpenos/terpenóides e fenólicos. Os alifáticos, situados nas células parenquimatosas, compreendem os seguintes compostos: ésteres (gorduras/óleos, ceras), ácidos voláteis, ácidos graxos, álcoois graxos, alcanos e poliestolídeos. Tanto nas coníferas como nas folhosas, os principais componentes dos extrativos das células de parênquima são os ácidos graxos que ocorrem, principalmente, como ésteres. As gorduras e os óleos são ésteres do glicerol, usualmente presentes na forma de triglicerídeos. Já as ceras são ésteres de outros álcoois, normalmente alifáticos ou de natureza terpenóide. Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados, sendo os últimos mais instáveis, participando de reações de adição, polimerização ou são oxidados. Segundo HILLIS (1962), esses ácidos, representados principalmente pelos ácidos oléico, linoléico e linolênico, são de alto peso molecular, insolúveis e podem causar sérios problemas de pitch.

Os terpenos e terpenóides, situados nos canais resiníferos, compreendem os monoterpenos e sesquiterpenos, diterpenos (ácido resinosos), triterpenos e os politerpenos. Esses constituem a oleoresina presente em canais de resina de certas coníferas, principalmente do gênero *Pinus*. Quando situados no parênquima, tanto das coníferas quanto das folhosas, os triterpenos e esteróides ocorrem principalmente na forma de ésteres com ácidos graxos (cera). Esses compostos possuem baixa solubilidade e contribuem para formação de pitch no processo de produção de celuloses. O β -sistosterol é o fito esteróide mais comum das madeiras de plantas superiores (SJÖSTRÖM, 1981).

Os extrativos fenólicos, situados na casca e no cerne, compreendem os taninos hidrolisáveis, flavonóides (taninos condensáveis), lignanas, estilbenos e tropolôneos. Os mais problemáticos, potencialmente, são o pinosilvin (estilbeno) e o taxofolin (flavonóide), pois reduzem a eficiência da deslignificação no processo sulfito ácido, mesmo quando presentes em baixas concentrações. Os tropolôneos podem também causar problemas, por causa da formação de fortes complexos com íons de metais pesados, tais como íons férricos, causando principalmente problemas de corrosão durante a polpação.

Os extrativos podem ser classificados, também, de acordo com o seu comportamento, da seguinte forma: saponificáveis, que incluem os ácidos orgânicos graxos (geralmente insaturados), ácidos resinosos (normalmente tricíclicos), na forma livre ou esterificada e os insaponificáveis, que compreendem os esteróides, fenóis e hidrocarbonetos de cadeia longa. A proporção entre essas frações depende do tipo de madeira e pode ocasionar a ocorrência de problemas nos diferentes estádios do processo. Nas madeiras de folhosas, a relação entre os compostos saponificáveis e insaponificáveis é menor que nas coníferas, pois apesar de predominarem os ácidos graxos nas folhosas, quase não existem ácidos resinosos e, por isso, o valor dos saponificáveis é, usualmente, menor que nas coníferas (RANDRUP, 1984).

2.2. Extrativos na polpa celulósica

De acordo com vários autores, os extrativos nas madeiras de folhosas estão localizados principalmente nas células parenquimatosas, porém ocorre alguma deposição desse material nas paredes dos vasos. Segundo BUSNARDO (1983), isso dificulta o acesso dos reagentes de cozimento aos extrativos, já que muitas das células de parênquima não se rompem facilmente. Tais células de constituem os menores elementos anatômicos da madeira e, após a individualização das fibras na polpação, essas células parenquimáticas, juntamente com vasos e pedaços de fibras, constituem a fração de finos da polpa (OTSUKI et al., 1980).

Segundo estudos de Richter, citado por BUSNARDO (1983), é na fração fina da polpa celulósica que se encontram dois terços dos extrativos insaponificáveis. Esse material só é passível de remoção por sua emulsificação pelos ácidos resinosos e, ou, ácidos graxos livres, pois possui caráter predominantemente neutro, não sofrendo ação do reagente alcalino do cozimento e, conseqüentemente, provocando problemas de pitch nas etapas posteriores do processo.

Segundo JORDÃO (1991), os seguintes compostos ocorrem no pitch, em maior ou menor quantidade: ácidos graxos e resinosos livres, ésteres, compostos terpênicos, materiais insaponificáveis e outros hidrocarbonetos de alta massa molecular. Estudos de laboratório demonstram que essas frações, por si só, não causam depósitos de pitch no processo, porém a combinação dessas frações tem efeito muito prejudicial, especialmente na presença de íons metálicos multivalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Ba^{2+} . A composição química média dos depósitos de pitch encontrada em fábricas brasileiras que utilizam o processo kraft e o eucalipto como matéria-prima está apresentada no Quadro 2.

Quadro 2 - Composição média de pitch de fábricas de celulose brasileiras que utilizam eucalipto como matéria-prima

Local de amostragem	Solúveis (%)		Resíduo ^a (%)	Composição dos solúveis em éter etílico (%)		
	Éter etílico	Tolueno / álcool		Insaponificáveis	Ésteres	Ácidos livres
Tanque da massa marrom	16	---	3	25	38	37
Branqueamento (1º estágio)	24	4	65	37	29	34
Branqueamento (5º estágio)	47	5	64	46	19	35
Tanque da massa branqueada	39	21	58	65	2	33
Prensa de celulose	68	34	28	70	21	8

^a Cinza proveniente do resíduo da extração com tolueno, que possui predominantemente na sua composição silício, cálcio e alumínio. Análise por espectrografia de emissão e difração de raios X (JORDÃO, 1991).

DOUEK e ALLEN (1978) estudaram o comportamento dos vários componentes químicos dos extrativos solúveis em acetona, para madeira de aspen e spruce, em função do incremento da carga de álcali efetivo. Os autores mostraram que o teor de extrativos da polpa marrom, proveniente dessas madeiras, tendia a decrescer com o aumento do alcali efetivo, até o ponto em que se detectava um residual de álcali efetivo no licor negro. Os autores mencionam

que, a partir desse limite, ocorre completa saponificação dos glicerídeos e o conteúdo de ácidos graxos e de ácidos resinosos não muda apreciavelmente. Enquanto há uma significativa queda nos teores de ésteres de esteróides, ocorre um correspondente aumento nos teores de esteróides.

A quantidade e o tipo dos extrativos presentes na madeira podem restringir o seu uso para determinados fins. Os extrativos podem permanecer na polpa marrom como residual da polpação e passar para as etapas do branqueamento, ocasionando problemas na qualidade da polpa branqueada. Por outro lado, os teores de extrativos vêm, há tempo, sendo utilizados como parâmetro de controle da qualidade de polpa solúvel.

É verdade, no entanto, que o conteúdo de extrativos pode afetar positivamente ou negativamente o processo de fabricação de viscose (HINCK et al., 1985). De forma desejável, polpas com adequado teor de extrativos permitem uma melhor difusão do CS_2 para o interior da celulose alcalina, em razão da diminuição da tensão superficial. Conseqüentemente, ocorre uma xantação mais eficiente da polpa, proporcionando produção de viscose com menor quantidade de partículas de gel, que é mais fácil de ser filtrada. Porém, acima de 0,2 a 0,3% de extrativos em éter, a viscose se torna mais turbida, por causa da insolubilidade desses na viscose, e por ocorrer uma deposição dos mesmos nos orifícios da fiandeira, bloqueando parcial ou totalmente o orifício. Com isso, pode ser produzido um fio com seção transversal variável, afetando sua resistência ou resultando em menor filtrabilidade da viscose que é, na prática, um dos principais fatores que afetam a produção de derivados como rayon e acetatos.

Os níveis requisitados de extrativos na polpa solúvel depende do derivado a ser produzido, porém, a maior parte desses, requerem níveis baixíssimos de extrativos, sendo a efetiva remoção dos mesmos uma característica do processo. Por exemplo, o rayon fio cortado (vestuário), pode ser produzido com satisfatória filtração se a polpa contiver entre 0,1 a 0,2% de solúveis em éter, enquanto o acetato filamento, o acetato plástico, o rayon de alto módulo de umedecimento e o rayon fio contínuo para reforço de pneu requerem polpas essencialmente livres de extrativos para satisfazer os níveis de qualidade desses derivados (HINCK et al., 1985).

Dessa forma, para melhor atender às exigências de mercados internacionais, as indústrias de polpa solúvel devem tomar medidas enérgicas a respeito do controle e remoção de extrativos.

2.3. Remoção dos extrativos

Pode-se fazer um programa de controle dos extrativos, sem o uso de reagentes químicos, o que é menos oneroso, pois leva em consideração apenas o armazenamento da madeira e, ou, de cavacos, a seleção da espécie, a época de corte, a lavagem eficiente da pasta celulósica, o controle de espuma e a prevenção de variações drásticas de pH e de temperatura, durante o processamento da madeira (JORDÃO, 1991).

Dentre as várias técnicas para retirada dos extrativos da madeira, podem-se enumerar os métodos que promovem a remoção física dos extrativos, os que ocasionam a sua dispersão e posterior remoção na lavagem, os responsáveis pela fixação da resina no produto acabado e os que ocasionam a modificação da resina. Por causa das peculiaridades da qualidade das polpas para dissolução, que requerem níveis baixos de extrativos, a remoção física desses, apesar de mais onerosa, pode ter boa eficiência. Essa alternativa seria a classificação das fibras por remoção mecânica dos finos. Métodos químicos também são potencialmente eficientes na remoção dos extrativos e consistem na extração com soluções alcalinas ou solventes orgânicos, tal como acetona e no uso de dispersantes como polifosfatos e surfactantes não-iônicos (BUSNARDO, 1983).

RANDRUP (1984) sugere um tratamento da fibra com álcali e tensoativos especiais, objetivando a retirada simultânea das resinas e das hemiceluloses. A lavagem com água quente deve ser feita somente quando os extrativos estiverem bem emulsificados, favorecendo, assim, sua extração. Dos compostos tensoativos que poderiam ser utilizados para melhorar a solubilização micelar dos extrativos, existem os surfactantes, que tanto podem ser iônicos como não-iônicos. Os sabões e detergentes, aniônicos ou catiônicos, usualmente causam problemas de espuma, não sendo, portanto, aconselhados.

Segundo BUSNARDO (1983), os surfactantes não-iônicos são geralmente produtos de condensação do óxido de etileno com várias substâncias orgânicas como, por exemplo, fenóis com cadeias laterais alifáticas, álcoois alifáticos, ácidos e produtos naturais como “tall oil”. Todos os monômeros desses compostos são hidrofóbicos, porém, à medida que se aumenta a cadeia do polímero com adição de outros monômeros do óxido de etileno, a molécula se torna mais hidrofílica. O efeito ótimo de dispersão é obtido quando se atinge uma proporção adequada nas porções hidrofílica e hidrofóbica da molécula, o que é indicado pelo BHL (Balanço Hidrofílico/Lipofílico) da molécula.

Os surfactantes, normalmente usados em baixas quantidades, são eficientes como agentes penetrantes e dispersantes e possuem propriedades antiespumantes. Podem, ainda, ser usados em combinação com solventes orgânicos ou com outros surfactantes, para proporcionar uma relação conveniente entre as características dos solventes ou dos dispersantes. Quando esses tensoativos são usados na polpação, há uma redução dos rejeitos e, conseqüentemente, aumento do rendimento pelo incremento da penetração do licor de cozimento. A tensão superficial entre o licor de cozimento e os extrativos é decrescida, aumentando a taxa de penetração do licor de cozimento para dentro dos cavacos. Os mecanismos envolvidos na diminuição da tensão superficial são a deformação da resina e a formação de uma emulsão ou microemulsão. Dessa forma, a resina que bloqueia os poros pode ser emulsificada pelo surfactante, facilitando a passagem do licor pelos dos vasos (CAMPOS, 1973).

A diminuição da tensão superficial, além de reduzir o trabalho necessário à deformação das gotas de resinas para emergir dos vasos, facilita também a penetração do licor para o interior dos cavacos. A facilidade de umedecimento da superfície do cavaco é aumentada por surfactantes, favorecendo a penetração do licor de cozimento (UNITED STATES, 1993).

2.4. Processo de produção de polpa solúvel

2.4.1. Cozimento pré-hidrólise kraft

No passado, a necessidade de alta pureza química limitava como fonte de matéria-prima, para fabricação de derivados da celulose, apenas o algodão, pois os processos de produção dos derivados requerem uma polpa muito pura com elevado teor de alfa-celulose. Porém, desde o primeiro relato sobre o uso da madeira como matéria-prima para fabricação de derivados da celulose (nitro celulose), durante a Primeira Guerra Mundial, houve gradativa substituição do algodão pela madeira. Isso foi consequência da contínua e gradual melhoria da pureza e da reatividade das polpas para dissolução. Novas tecnologias têm surgido desde o início do século e, conseqüentemente, o teor final de alfa-celulose na polpa solúvel tem aumentado em detrimento de outros constituintes da polpa que são considerados impurezas.

O processo mais convencional de produção de polpa solúvel, a partir da madeira, é o sulfito ácido, seguido de uma etapa de extração alcalina a quente e do branqueamento pela seqüência CEH, (SIXTA et al., 1994). Nesse processo, um forte estágio ácido na polpação, seguido por extração alcalina, remove tanto hemiceluloses quanto lignina, dando origem a polpas com teor de alfa-celulose aceitável (> 90%). O processo kraft convencional não é utilizado porque o mesmo proporciona uma certa estabilidade nas porções residuais das hemiceluloses e, portanto, dificulta a remoção dessas em subsequente tratamento alcalino (HINCK et al., 1985).

Para solucionar a restrição do uso do processo kraft, foi desenvolvido, o processo pré-hidrólise kraft na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, por Richter, em 1930, citado por RYDHOLM (1965). Na fase de pré-tratamento ácido, faz-se a solubilização e remoção de grande parte das hemiceluloses, ocorrendo, assim, uma perda de 10 a 20% da madeira original.

A hidrólise das hemiceluloses pode ser efetuada com soluções aquosas com pequenas quantidades de ácidos inorgânicos (HCl ou H₂SO₄) a baixas

temperaturas ou na ausência desses ácidos em altas temperaturas, denominadas auto-hidrólise. Grande parte das hemiceluloses são facilmente hidrolisadas por ácidos, porém são muito mais resistentes à ação dos álcalis. Pode-se citar, como exemplo, as pentosanas que são resistentes ao álcali e não são eficientemente removidas nos processos convencionais de purificação alcalina. Polpas oriundas dos processos convencionais de polpação kraft das madeiras de folhosas possuem teores residuais de pentosanas, cerca de 18%, em comparação com 2,0 a 4,0% da polpa pré-hidrolisada kraft. Portanto, ocorre a necessidade de um tratamento ácido, como a pré-hidrólise, antes do cozimento alcalino (LIMA, 1981).

Na pré-hidrólise aquosa, a água à temperatura ambiente solubiliza apenas alguns extrativos e muito pouca hemicelulose. Elevando-se a temperatura, a quantidade de material solubilizado aumenta significativamente. Em temperaturas de 150 a 170°C, a água provoca hidrólise e degradação das hemiceluloses nas cadeias principais e nas cadeias laterais de ácido urônicos e de acetila. Assim, a fase líquida é gradativamente enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galactourônicos e acético), reduzindo o pH para 3 a 4, ocorrendo hidrólise ácida das hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e alguma celulose (FOELKEL et al., 1978).

Segundo LIMA (1981), os fatores mais importantes na remoção das hemiceluloses são a hidrólise e a liberação dos grupos acetilas da madeira, como a subsequente formação de ácido acético. A desacetilação é intensificada com o aumento da severidade da pré-hidrólise (aumento da temperatura e do tempo de reação) e é influenciada pelo tipo de madeira usada. As hemiceluloses das folhosas (xilanas), por serem mais ricas em grupos ácidos que as das coníferas (mananas), são mais facilmente hidrolisadas em água quente. A taxa de remoção dos açúcares formados permanece praticamente constante durante a primeira hora de hidrólise, embora a conversão de polissacarídeos em forma extraível seja rápida. Esse comportamento é característico de reação de ordem zero e de reações de superfície nas quais a taxa de difusão e, indiretamente, as dimensões dos cavacos são fatores que controlam o processo.

Segundo Bernerdin, citado por HINCK et al. (1985), sob condições de pré-hidrólise, a celulose é mais resistente, sendo que a porção de hemiceluloses residual tem seu comprimento de cadeia diminuído para cerca de 30% do grau de polimerização original. Portanto, essas podem ser removidas em grande extensão, no cozimento kraft, pelas reações de descascamento e outras reações de hidrólise alcalina das hemiceluloses, como mencionado por Rydholm, citado por GOMIDE (1979).

Quanto à hidrólise da celulose, segundo GOLDSTEIN (1980), existem barreiras físicas que podem impedir sua completa degradação. O autor menciona que a taxa de hidrólise da celulose decresce com o aumento do seu grau de cristalinidade e da lignificação da fibra. Por esse motivo, quando soluções de ácido diluído são usadas, a taxa de hidrólise da celulose nas regiões amorfas é superior do que àquela encontrada nas regiões cristalinas.

A auto-hidrólise em meio aquoso tem como objetivo a remoção seletiva das hemiceluloses sem degradação excessiva da celulose. Aumentando-se a eficiência da pré-hidrólise, ocorre elevação correspondente no teor de alfa-celulose e, posteriormente, economia de reagentes químicos no branqueamento. Porém, a permanência prolongada da madeira em condições de reação de hidrólise ácida provoca diminuição do grau de polimerização da celulose, o que resulta em maior perda da celulose durante o estágio subsequente de polpação. O resultado final do processo de pré-hidrólise kraft é uma polpa com teor de alfa-celulose de 94 a 96% e com rendimento de 32 a 36% (PETRIK et al., 1981).

Para produção de polpa solúvel, o estágio químico alcalino, normalmente polpação kraft, é utilizado logo após a pré-hidrólise e tem finalidade de individualização das fibras pela retirada da lignina e solubilização de hemiceluloses previamente degradadas na etapa anterior. Estudos de Yilner e Enstom, citados por GOMIDE (1979), sobre a adsorção de xilana de bétula na celulose de linter, em vários níveis de pH alcalino, demonstraram que o intervalo crítico de solubilidade das xilanas está entre pH 13 e 14, ocorrendo a adsorção máxima de xilanas em valores de pH abaixo de 13,2.

Atualmente, o processo pré-hidrólise kraft produz cerca de 30% (1,1 milhões de toneladas) da polpa solúvel produzida no mundo, sendo que destes 40 a 45% desse total têm como matéria-prima madeiras de folhosas (WIZANI et al. 1994). Segundo RYDHOLM (1965), a tecnologia de pré-hidrólise kraft é indicada especialmente para polpação de folhosas, pois as coníferas apresentam maior teor de lignina e, portanto, maior tendência de condensação da lignina durante a pré-hidrólise. Essa tecnologia tem como vantagem nítida sobre o processo sulfito o possível uso de coníferas ricas em resinas, em razão da etapa alcalina do cozimento kraft. A principal deslignificação da madeira ocorre durante a etapa de cozimento kraft e, segundo HINCK et al. (1985), em virtude das reações de condensação da lignina, durante a etapa ácida de pré-hidrólise, a lignina residual é mais difícil de ser removida durante o branqueamento que a de uma polpa kraft convencional.

Ainda quanto ao cozimento, segundo MCDONOUGH (1995), além do surgimento de adaptações como cozimentos kraft modificado, kraft antraquinona, kraft polissulfetos, ajustes das condições de cozimento, etc., ocorreram, também modificações nos processos batch, incluindo o uso de licor negro de impregnação, licores de deslocamento e de descarga a frio. Nos processos contínuos, foram incluídos adição múltipla de licor branco, em vários pontos, introdução de zona de cozimento em contracorrente e cozimento isotérmico. As modificações na polpação com deslignificação estendida baseiam-se em quatro princípios: 1) concentração mais baixa dos íons hidroxilas no início do cozimento e mais constante possível durante o cozimento; 2) concentração dos íons hidrosulfeto tão alta quanto possível, especialmente no início do cozimento; 3) concentração de lignina dissolvida, tão baixa quanto possível, principalmente no último estágio do cozimento; e 4) temperatura mais baixa possível durante o cozimento.

Seguindo esses preceitos, as principais tecnologias emergentes de polpação, em nível industrial, voltadas para produção de polpa solúvel, que ajustam-se bem ao branqueamento TCF, constituem o processo Visbatch (pré-hidrólise a vapor com cozimento kraft modificado por deslocamento de licor) e o

processo de pré-hidrólise ASAM por deslocamento e o processo Organosolv. Esses processos têm como características a efetiva retirada das hemiceluloses, proporcionando polpas com baixo número kappa. Conseqüentemente, com menor conteúdo de lignina residual a ser retirada na seqüência de branqueamento da polpa, reduzidas cargas poluidoras são lançadas nos efluentes originados do branqueamento.

Segundo WIZANI et al. (1994), no processo Visbatch, o estágio alcalino é constituído pelo processo descontínuo de polpação kraft modificado por deslocamento de licor (Enerbatch) com diferentes concentrações de álcali efetivo e temperaturas. Esse processo apresenta vantagens quando comparado com o processo sulfito ácido, pelo menor consumo de energia, pela menor sensibilidade ao tipo de madeira, moderada poluição da água e pela melhor qualidade do produto acabado.

2.4.2. Pré-refino da polpa

O tratamento de refino da polpa celulósica pode causar rompimento das células de parênquima, por meio de cisalhamento, durante ação mecânica das lâminas do refinador. Isso facilita possível emulsificação e retirada dos extrativos do sistema, por eliminação de barreira física imposta pela parede da célula.

Segundo RANDRUP (1984), polpas celulósicas de coníferas oriundas do processo sulfito ácido, quando refinadas durante o processo de fabricação de papel, produzem materiais insolúveis que resultam em soluções coloidais. Esses colóides podem precipitar sobre as fibras, causando problemas de deposição de pitch nos diversos equipamentos e acessórios.

A ação mecânica de refinadores pode provocar fragmentação e ruptura das células de parênquima, contribuindo para liberação do material ocluso, que causa formação de depósitos nas etapas subseqüentes, em virtude de sua difícil emulsificação (JORDÃO, 1991). Operações de filtração e lavagem podem ser usadas para diminuir a formação de depósitos pela remoção da parte dispersa, saponificada, do material proveniente das células de parênquima

(BUSNARDO,1983). No entanto, deve-se evitar uso de águas que contenham íons metálicos tais como cálcio, magnésio e alumínio (JORDÃO, 1991).

2.4.3. Deslignificação com oxigênio (Pré-O₂)

A deslignificação com oxigênio é uma tecnologia bem estabelecida, tendo como finalidade a remoção de uma porção da lignina residual e elevação da alvura da polpa marrom. Consiste, também, em etapa importante de retirada de extrativos, principalmente aqueles que sofrem reações de saponificação em meio alcalino.

No final da década de 60, surgiram as primeiras instalações de deslignificação com oxigênio, porém somente em 1985 é que uma indústria japonesa instalou deslignificação em duplo estágio (SINGH e DILLNER, 1979). O uso da deslignificação com oxigênio, nos últimos anos, tem sido considerado como estratégico para produção de polpas ECF e TCF, principalmente em razão das fortes pressões ambientais para eliminação do cloro das plantas de branqueamento, e pela queda substancial do custo de produção do oxigênio (MCDONOUGH, 1995).

Segundo Germgard e Larsson, citados por MOUNTEER (1992), embora a deslignificação com oxigênio seja uma alternativa de alto custo, ela é, atualmente, uma das melhores tecnologias para redução da carga poluente de uma planta de branqueamento. Essa etapa tem como vantagens a redução da demanda de cloro ativo nos estádios subseqüentes do branqueamento e a redução da carga poluente do efluente, tendo em vista que a matéria orgânica dissolvida nessa etapa é recuperada e utilizada como fonte de energia. Por outro lado, tem como desvantagens, além do alto custo de instalação e da limitada capacidade de deslignificação, uma elevação da carga de sólidos para o sistema de recuperação.

Tem sido determinado que eliminação do cloro e do dióxido de cloro das seqüências de branqueamento requer um menor número kappa, na entrada da planta de branqueamento, objetivando diminuir o consumo de produtos químicos no processo e atingir altas alvuras com qualidade satisfatória da polpa

(MOUNTEER, 1992). Baixos números kappa podem ser conseguidos com cozimentos de alta sulfidez nos chamados cozimentos modificados ou por deslignificação com oxigênio (COLODETTE et al., 1990).

Apesar da deslignificação com oxigênio constitui tecnologia amadurecida, existem, ainda, muitas pesquisas visando melhorar essa etapa. Os últimos estudos têm apontado para o duplo estágio de deslignificação com oxigênio, uso de magnésio e utilização de misturador estático para adição de oxigênio. Esses desenvolvimentos tecnológicos visam, ao mesmo tempo à maximização dos efeitos benéficos sobre o meio ambiente e a redução dos custos do branqueamento. Isso normalmente consiste em remover maior quantidade de lignina e de maneira mais seletiva sem, contudo, afetar a qualidade da polpa (MCDONOUGH, 1995). Ainda com objetivo de ampliar a taxa de deslignificação, nessa etapa, sem degradar a polpa, STROMBERG (1990) menciona outras mudanças que incluem, além da deslignificação com oxigênio em duplo estágio, o uso de protetores de viscosidade, de sistemas de lavagens mais eficientes, de pré-tratamentos da polpa para remoção de metais e de tratamentos com ativação da lignina entre os estágios.

Geralmente, a deslignificação com oxigênio em um único estágio se limita a uma redução do número kappa em torno de 35% para polpas de fibra curta e 45% para polpas de fibra longa, para assegurar menor degradação da fração celulósica e preservação do rendimento. Fábricas com boa lavagem, com menos que 100 kg de DQO/t de polpa, podem operar na faixa de deslignificação em torno de 50 a 55% de redução do número kappa sem, contudo, diminuir as propriedades físicas da polpa (COLODETTE et al., 1994).

Segundo PARSAD (1993), a diferença entre o estágio simples de oxigênio e o estágio duplo é a adição de um misturador e de um segundo reator entre o primeiro reator e o tanque de descarga. Existe tendência da adição de álcali e oxigênio entre estágios, com lavagem opcional. Uma operação sem lavagem entre estágios sucessivos com oxigênio, cada um usando 3% de NaOH, proporciona um total de deslignificação de 70%, comparado com 53% para um simples estágio, para polpa kraft de coníferas. Quando se usa lavagem entre os

estádios, a extensão da deslignificação é diminuída, porém a seletividade melhora.

Segundo SIXTA et al. (1994), a deslignificação por estágio duplo de oxigênio de polpas para dissolução, vindas de pré-hidrólise kraft, é mais seletiva que com um estágio apenas. Partindo-se de polpa de eucalipto com viscosidade intrínseca de 1200 cm³/g e número kappa 9, e conduzindo-se a deslignificação com oxigênio até o número kappa 3, o estágio duplo apresentou viscosidade de 915 cm³/g e o simples 840 cm³/g. Significativa queda na viscosidade, principalmente para estágio simples, foi observado quando a taxa de remoção da lignina era incrementada acima de 60%. O experimento com duplo estágio teve como tempo de retenção 15 min no primeiro reator e 60 min no segundo reator, com temperaturas variando de 98 a 130°C e pressão de oxigênio de 0,7 mPa. Foi adicionado 50 a 80% da carga de álcali no primeiro reator de um total de 15 a 50 kg/t. polpa a.s. e não houve lavagem entre os estádios. Foi atingida uma taxa máxima de deslignificação de cerca de 78%. Quando foi incluído estágio de lavagem entre os reatores, ocorreu ligeiro aumento tanto na seletividade como na deslignificação, o que não foi encontrado por PARSAD (1993).

PETER e LIMA (1996) estudaram a pré deslignificação em duplo estágio com oxigênio para polpas pré-hidrólise kraft de eucalipto com número kappa 9. Os autores observaram que em condições drásticas, como temperatura acima de 115 °C, cargas de álcali de 15 a 30 kg/t. a.s., tempos de retenção de 120 min e pressão de oxigênio de 0,7 mPa houve numa taxa máxima de deslignificação de 73%.

2.4.4. Branqueamento TCF - A(ZQ)P

O principal objetivo do branqueamento é obter polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, pela remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo lignina e seus produtos degradados, extrativos, íons metálicos e, em alguns casos, para polpa solúvel, remover os carboidratos não-celulósicos e as impurezas de vários tipos. O

branqueamento é realizado, preferencialmente, com o mínimo de degradação da polpa, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas, de agressão ao meio ambiente e com mínima perda de rendimento.

O branqueamento resulta em aumento da alvura, perda de rendimento (2 a 10%), perda da viscosidade, modificação da estrutura dos carboidratos, redução do teor de resinas e "shives" e aumento da capacidade de absorção de água pela polpa. O processo de branqueamento consiste na mistura da polpa com os reagentes químicos, sob condições preestabelecidas de temperatura, pressão, pH e consistência, em determinado tempo, lavando-se a polpa para retirada dos produtos da reação. O branqueamento de polpas químicas é efetuado, passo a passo, em seqüências multi-estádios, com normalmente dois a seis estádios. Os tipos e números de estádios dependem de fatores como qualidade final desejada na polpa, limitações ambientais, alvura final requerida, processo de polpação, matéria-prima, conteúdo de lignina na polpa marrom, etc.

Atualmente, a indústria de celulose está sofrendo pressões para reduzir, ou até mesmo eliminar, a aplicação de cloro molecular no branqueamento de celulose. Essas pressões vêm, principalmente, de ambientalistas e de órgãos governamentais fiscalizadores, alegando que os compostos organoclorados, formados durante o branqueamento e descartados nos efluentes, podem representar um risco potencial (tóxicos, mutagênicos e bioacumulativos) para a saúde humana. Essas pressões tornaram-se mais freqüentes a partir da descoberta, em meados da década passada, da presença de dioxinas na polpa e no efluente de fábricas de celulose branqueada (MOUNTEER, 1991).

Assim, as pressões de caráter ambiental e o surgimento de legislações mais rígidas, com parâmetros mais rigorosos a respeito da qualidade do efluente, obrigaram as fábricas de celulose a buscarem alternativas para modificar as seqüências de branqueamento convencionais. Tornou-se necessária a emersão de novas tecnologias que permitissem a melhoria de qualidade do efluente sem, contudo, prejudicar as características da polpa. Essas pressões têm forçado a eliminação cloro elementar das seqüências de branqueamento, dando lugar a seqüências ECF e TCF, que utilizam dióxido de cloro e, ou, reagentes como

oxigênio e produtos derivados deste, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio. O uso dessas tecnologias, denominadas tecnologias “limpas”, possibilitará o fechamento parcial dos circuitos de água na planta de branqueamento, dando origem às fabricas chamadas de mínimo impacto (Minimum Impact Mill - MIM).

Uma seqüência de branqueamento TCF, selecionada para qualquer aplicação, é altamente dependente das características da polpa que entra no processo, bem como dos produtos a serem obtidos. Quando comparados com o cloro e o dióxido, os reagentes utilizados no branqueamento TCF necessitam de menor conteúdo de lignina na polpa não-branqueada. Em termos de limpeza da polpa branqueada, deve-se ter uma atenção especial, pois as seqüências TCF não são muito efetivas na remoção de impurezas e palitos (FOELKEL et al., 1994).

Estudos conduzidos por SIXTA et al. (1994), com a seqüência de branqueamento OZP, a partir de polpas obtidas de pré-hidrólise kraft, indicaram o potencial de produção de polpa TCF para dissolução dentro dos parâmetros de qualidade requeridos, como alto teor de alfa-celulose (96%), baixa polidispersidade, alvura 90% ISO, e boas características para a produção de viscose com alta reatividade. Com essas características finais da polpa solúvel, os autores mostraram que o branqueamento com ozônio é uma das melhores alternativas para substituição das antigas seqüências de branqueamento com hipoclorito por seqüências TCF, cumprindo, assim, exigências das autoridades ambientais, no que diz respeito à total eliminação de emissão de AOX e clorofórmio no efluente.

Dos produtos utilizados nas seqüências TCF, o ozônio tem sido o mais estudado nos últimos anos, procurando-se, sempre, melhor tecnologia para a sua aplicação industrial. A possibilidade da aplicação de ozônio em escala comercial, para branqueamento TCF, tem sido demonstrada por pelo menos vinte e uma fábricas. Os dois maiores fatores que prejudicam a utilização de ozônio nas seqüências TCF são seu alto custo e sua baixa seletividade, quando comparado com reagentes de branqueamento convencionais à base de cloro (COLODETTE et al., 1993).

Segundo SIXTA et al. (1994), o estágio de branqueamento com ozônio é muito eficiente na redução do número kappa da polpa para níveis muito baixos, o que constitui importante característica da polpa solúvel. Outro ponto positivo é o fato de juntamente com a queda do número kappa, ocorrer também significativa remoção dos íons de Ferro com até 59% da remoção desse metal de transição. Por outro lado, cargas de ozônio consumido acima de 3 kg/t polpa a.s. a uma redução no conteúdo de alfa-celulose da polpa, em razão de queda de viscosidade intrínseca.

O alveamento final da polpa solúvel, em seqüências de branqueamento TCF, é em geral efetuado com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, com o objetivo de atingir alvuras superiores a 87% ISO. Com o propósito de diminuir a decomposição do peróxido de hidrogênio nesse estágio de branqueamento, além de se otimizar tempo de reação, temperatura e carga de álcali, deve-se providenciar uma prévia remoção dos metais de transição. Segundo COLODETTE et al. (1994), parte dos metais de transição pode ser removida em pré-tratamento da polpa com um agente quelante na faixa de pH de 5 a 7 (Q), ou por estágio de acidificação da polpa, normalmente em pH entre 1 e 2,5 (A). Isso reduz o efeito negativo dos metais de transição existentes na polpa, que causam decomposição do peróxido e conseqüente degradação dos carboidratos. O tratamento com quelantes, quando efetuado em condições ideais, é ligeiramente mais eficiente na remoção de metais de transição como manganês, cobre, ferro e zinco que tratamentos com ácidos, enquanto mantêm na polpa o magnésio que protege a viscosidade. Em conseqüência desse fato, normalmente, polpas tratadas com estágio ácido, possuem menor viscosidade que aquelas tratadas com quelantes.

2.4.5. Efeito dos compostos inorgânicos

É muito importante o controle de metais na polpa solúvel porque esses contaminantes (na forma de partículas) podem bloquear os filtros utilizados na filtração da viscose. Quando partículas pequenas (por exemplo menores que

3 nm) passam por filtros, causam uma descontinuidade na fibra, resultando em fios defeituosos. Quando o fio é submetido a forças, ele se rompe na região descontínua, provocando perda de resistência da fibra. Outro ponto negativo da presença desses contaminantes na produção de derivados de celulose é que, comprovadamente, alguns metais de transição (Mn, Co e Fe) catalisam a taxa de reação do envelhecimento da celulose alcalina. Desta forma, faz-se necessário um bom controle de qualidade na produção de polpa solúvel com o objetivo de assegurar uma quantidade desses metais dentro de limites especificados de remessa para remessa (HINCK et al., 1985)

Durante a etapa de branqueamento da celulose, metais de transição também não são desejados, principalmente para branqueamentos com oxigênio e seus derivados como O_3 , H_2O_2 e perácidos. Segundo estudos de GRATZL (1990), sobre mecanismos básicos de reações químicas que ocorrem no branqueamento com oxigênio e peróxido de hidrogênio, os radicais hidroxila podem ser gerados por decomposição homolítica do peróxido de hidrogênio e, ou, hidroperóxidos orgânicos (transitórios), formados durante a oxidação dos carboidratos ou da lignina. Essa decomposição pode ser induzida termicamente e, ou, por metais de transição que catalisam as reações em cadeia via radical livre ($HO^\bullet$, $HOO^\bullet$, $O_2^\bullet$). A formação de radicais hidroxila ($HO^\bullet$), por decomposição de hidroperóxidos, resulta em baixa alvura e aumento da degradação dos polissacarídeos, o que é evidenciado pela perda de viscosidade da polpa. O radical hidroxila e sua base conjugada ($O^\bullet$) possuem potencial de oxidação de cerca de 2,6 volts, sendo considerado poderoso oxidante não-seletivo que reage com qualquer estrutura orgânica e com diversas substâncias inorgânicas do sistema. Portanto, para aumentar a seletividade das etapas de branqueamento, com compostos a base de oxigênio, devem-se adicionar aditivos como sais de magnésio e, ou, quelantes para desativar metais de transição, bem como empregar condições apropriadas de pH e temperatura que possibilitem reduzir a concentração de radicais hidroxilas a níveis aceitáveis.

A madeira, assim como outros materiais fibrosos, contém uma variedade de metais de transição, os quais, em muitos casos, fazem parte de processos

bioquímicos essenciais durante a vida da planta. Normalmente, esses constituintes estão presentes em quantidades mínimas e, portanto, alguns deles não interferem nos processos de branqueamento. Sabe-se que o magnésio e o cálcio são eficientes na prevenção da viscosidade da polpa, enquanto o manganês é muito efetivo na decomposição do peróxido de hidrogênio, levando-o diretamente ao oxigênio e à água, sem passar por radicais intermediários que causam degradação dos carboidratos. Segundo COLODETTE et al. (1990), a adição de manganês durante a etapa de deslignificação com oxigênio tem efeito positivo sobre a seletividade e a eficiência de deslignificação, porém o uso desse metal se limita pelo seu efeito negativo na alvura da polpa, principalmente em maiores dosagens. Contrariamente, o cobre e o ferro causam significativo decréscimo na seletividade dessa etapa, pois os mesmos decompõem o peróxido via radical. Quantidades significativas de radicais hidroxila e superoxila podem ser formadas e esses radicais são os principais responsáveis pela degradação dos carboidratos. Observou-se fato interessante mediante adição de cobre na deslignificação com oxigênio, quando ocorreu grande queda na viscosidade, o que, entretanto, não foi acompanhado de aumento da eficiência de deslignificação.

Segundo PARTHASARATHY e PETERSON (1990), assim como o oxigênio e o peróxido de hidrogênio, o ozônio decompõe-se rapidamente em soluções aquosas em presença de traços de íons de metais de transição, dando radicais hidroxila e hidroperoxila. Estudos realizados pelos autores sobre a decomposição de ozônio por íons metálicos tais como Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} em várias temperaturas e pH mostraram que, inicialmente, as reações de decomposição do ozônio pelos metais é de primeira ordem, em relação à concentração de ozônio. Entre os metais estudados, o de maior efeito deletério foi o cobalto, enquanto o cobre se mostrou com menor potencial na decomposição do ozônio, principalmente para períodos curtos de reação.

Outra associação negativa dos metais ocorre na formação de depósitos com material orgânico, geralmente extrativos, denominado de pitch. JORDÃO (1991) cita que o componente inorgânico predominante é, via de regra, o cálcio e,

portanto, constitui importante fator na formação de depósitos de pitch, pois, dependendo da concentração de cálcio, a formação de micelas (sabões de sódio), pode ser afetada. Por seus estudos, o autor conclui que, em suspensão com cerca de 0,1% de resina saponificável (ex: oleato de sódio), ocorre formação de precipitado (sabão de cálcio) para concentrações de cálcio acima de 20 ppm.

O efeito negativo da presença dos íons metálicos já era conhecido por Klingstedt, citado por HILLIS (1962), que estudou os extratos da polpa sulfito (provavelmente de *Picea*) em éter e em benzeno. Tais extratos sempre continham metais ligados aos ácidos graxos e resinosos, sendo o cobre um dos principais constituintes da cinza resultante da total queima do extrato. Dessa forma, supunha-se que a associação de metais, principalmente o cobre com os extrativos, era um dos responsáveis pela formação de pitch, pois já se conhecia que o mesmo reage fortemente com os ácidos graxos, produzindo compostos pegajosos.

Segundo SCHUKIN et al. (1988), os lipídeos (ácidos graxos) têm características de substâncias tensoativas e basta simples agitação da fase aquosa em um sistema em que as paredes estão cobertas por lipídeos, para se formar micelas (lipossomas e vesículas). Tais micelas são partículas coloidais que possuem, como particularidades, membranas compostas de dupla camada ou múltiplas camadas. A formação dessas micelas em sistema aquoso complexo, como aquele que se encontra dentro das células parenquimáticas, pode ser acompanhada da inclusão passiva de substâncias tenso-inativas solúveis em água como os inorgânicos. Outra possibilidade seria a inclusão de moléculas não-polares (insaponificáveis), entre as camadas de lipídeos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram utilizados nesse estudo cavacos das madeiras de um híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), de *Eucalyptus urophylla*, de *Eucalyptus citriodora* e de *Eucalyptus pellita*, provenientes de povoamentos localizados no norte da Bahia. Informações adicionais sobre os povoamentos estão apresentados no Quadro 1A do Apêndice A.

3.2. Métodos

3.2.1. Amostragem das madeiras estudadas

A amostragem se deu pela seleção de 15 árvores de cada madeira dentro dos povoamentos. A seleção foi feita ao acaso, seguindo-se a distribuição diamétrica dos respectivos povoamentos. Das árvores selecionadas, foram retirados toretes de 30 cm de comprimento da base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial. Os toretes foram descascados manualmente e transformados em cavacos num picador laboratorial. Os cavacos foram classificados em peneiras de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm, sendo aceitos os cavacos que passaram pela primeira

peneira e ficaram retidos na segunda. Foram eliminados, também, cavacos defeituosos e com presença de nós.

A amostragem dos cavacos foi efetuada pelo procedimento de quarteamento, após os mesmos terem sido exaustivamente misturados. Após classificação e seleção, os cavacos foram secados ao ar livre e, posteriormente, armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade.

Para caracterização química das madeiras, os cavacos amostrados foram transformados em serragem em moinho laboratorial Willey, de acordo com a norma TAPPI T 257 om-85 (Sampling and Preparing Wood for Analysis). As análises foram realizadas na fração de serragem que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh. A serragem classificada foi climatizada ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ U.R.) e, posteriormente, acondicionada em frascos vedados. A determinação do teor de umidade da serragem foi efetuada de acordo com o método TAPPI T 264 om-82 (Preparation of Wood for Chemical Analysis)

3.2.2. Alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano (DCM)

3.2.2.1. Uso de surfactantes

Os tratamentos experimentais de aplicação dos surfactantes foram avaliados na pré-hidrólise, no cozimento kraft, no refino da polpa marrom, na deslignificação com oxigênio e no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio. Os surfactantes foram adicionados nessas etapas, na proporção de 0,05% base peso seco dos cavacos ou da polpa. Somente na etapa de pré-hidrólise, foi utilizada uma amina graxa etoxilada, nas quantidades de 0,05%, 0,1% e 0,2% (Quadro 3A do Apêndice A). No cozimento kraft, foram testados vários surfactantes adequados ao pH alcalino dessa fase, bem como algumas combinações desses (Quadro 4A do Apêndice A.). O melhor resultado desses

tratamentos, que foi a combinação na proporção de 1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool ceto-esteárico etoxilado, foi também usada para as demais etapas alcalinas do processo.

3.2.2.2. Classificação da polpa marrom

Nesse tratamento, parte da polpa marrom foi passada por um depurador laboratorial Voith, equipado com tela de aço inox de 200 mesh. O objetivo dessa classificação foi a separação da fração fina da polpa, para determinação do teor de extrativos solúveis em diclorometano nessa fração da polpa e na polpa depurada, objetivando detectar a eficiência da remoção de extrativos solúveis em diclorometano, pela ação da classificação da polpa em tela de 200 mesh. A polpa não-depurada foi lavada em sacos de nylon até que o teste com fenolftaleína não indicasse presença de álcali. O teor de finos foi determinado em duas amostras de 10g da polpa marrom submetida à depuração por 30 min sem interrupção.

3.2.2.3. Refino da polpa marrom e lavagem intensa

Nessa etapa, foi estudada a aplicação de refino à baixa intensidade na polpa marrom, utilizando-se o moinho jokro. Foram avaliados uso de surfactantes e de tempos de refino variados. Esse tratamento teve como objetivo romper as células de parênquima que possivelmente encapsulam os extrativos, por meio de cisalhamento e atrito. As condições para esse tratamento foram peso de 16 g de polpa, consistência de 6%, temperatura ambiente ($28 \pm 0,5$ °C), porém, pH de refino ajustado para 9,5, com licor negro do próprio cozimento dando origem à polpa marrom. Em sequência, após duas horas de hidratação e tendo sido realizado o refino pelo tempo determinado, a polpa foi desagregada por 3.000 revoluções, em consistência de 0,8%, e a suspensão homogeneizada por 10 min em consistência de 0,2%. Referiu-se como efeito de lavagem sob agitação a sequência referida acima, para a polpa sem refino. Em seguida, após medido o grau de drenabilidade da polpa (°SR), as suspensões foram coletadas em sacos de

nylon e, posteriormente, determinados o rendimento, a alvura, e os teores de solúveis em diclorometano.

3.2.3. Produção de polpa solúvel

3.2.3.1. Pré-hidrólise e cozimento kraft dos cavacos

As condições gerais preestabelecidas para os tratamentos de pré-hidrólise e cozimento kraft das quatro madeiras estão apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Condições gerais do cozimento pré-hidrólise kraft

Condições	Etapas	
	Pré-hidrólise	Cozimento kraft
Massa de cavacos (g)	2300	1800
Álcali ativo (%) como NaOH	---	variado
Sulfidez (%)	---	30
Relação líquido / madeira	3,5:1	4:1
Temperatura máxima (°C)	170	160
Tempo de retenção (min)	30	60
Fator FH ^a	410	---
Fator H	---	447
pH inicial (água destilada)	5,5	---

^a Fator que engloba em um único índice as variáveis tempo e temperatura das reações de hidrólise das pentosanas.

O teor de álcali ativo como NaOH variou em função da espécie de madeira, tendo sido utilizado álcali ativo de 20% para o *Eucalyptus citriodora*, 23% para o híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) e *Eucalyptus urophylla* e 27,5% para o *Eucalyptus pellita*. Tomou-se cuidado, também, de lavar toda a polpa em sacos de nylon com objetivo de minimizar perdas de finos, o que poderia influenciar na posterior determinação do teor de solúveis em diclorometano.

Com a etapa de polpação pré-hidrólise kraft, objetivou-se a produção de polpa marrom com número kappa na faixa de 10 a 12, viscosidade intrínseca em

torno de 1.200 cm³/g e solubilidade da polpa em NaOH 5% menor que 3%.

3.2.3.2. Branqueamento da polpa pela seqüência OA(ZQ)P

O branqueamento das polpas foi efetuado utilizando-se a seqüência TCF OA(ZQ)P. No Quadro 4, podem ser observadas as condições gerais de branqueamento utilizadas em cada etapa do processo.

Quadro 4 - Condições gerais do branqueamento pela seqüência TCF - OA(ZQ)P

Condições	Estádios de branqueamento				
	O	A	(Z	Q)	P
Consistência(%)	10	5	45	10	12
Temperatura, ° C	90	60	ambiente	60	80
Tempo de retenção, min.	75	30	<1	30	300
Carga de O ₂ (%)	2	---	---	---	---
Carga de O ₃ (%)	---	---	variável ^a	---	---
Carga de H ₂ O ₂ (%)	---	---	---	---	0,8
Teor de NaOH(%)	2,8	---	---	---	---
pH inicial	---	2,5	2,5	6,0	11,5
Mg como aditivo, ppm	667	---	---	---	200
EDTA como aditivo(%)	---	---	---	0,2	---

^a A carga de ozônio consumido variou em função do número kappa após a deslignificação com oxigênio.

Foram analisadas a eficiência e a seletividade dos estádios com oxigênio e do branqueamento com ozônio, para as polpas celulósicas provenientes das quatro madeiras. Com o objetivo de avaliar a qualidade da polpa solúvel, obtida após a seqüência de branqueamento OA(ZQ)P, foram efetuadas as principais análises qualitativas na polpa branqueada, incluindo alvura, viscosidade intrínseca, número de permanganato, solubilidade em NaOH 5%, teor de alfa-celulose, teor de extrativos solúveis em diclorometano e análise de metais (Ca, Mg, Fe, Mn e Cu).

3.2.4. Procedimentos analíticos

O Quadro 5 mostra as principais análises efetuadas neste trabalho e seus respectivos procedimentos analíticos.

Quadro 5 - Análises físicas e químicas e seus respectivos procedimentos analíticos

Análises	Procedimento analítico ^a
Densidade básica (kg/m ³)	ABTCP m 14 / 70
Grau Schopper-Riegler (°SR)	ABTCP c 10 / 79
Número de permanganato	ABTCP c 4 / 71
Pentosanas (%)	ABTCP c 8 / 70
Alvura (% ISO)	TAPPI 525 om - 86
Número kappa	TAPPI 236 cm - 85
Holocelulose (%)	Método do clorito ácido modificado
Alfa-celulose (%)	TAPPI 203 om - 93
Solubilidade em NaOH 5% (%)	TAPPI 235 cm - 85 (modificado)
Cinzas (%)	TAPPI 211 om - 93
Extrativos em diclorometano (%)	TAPPI 204 om - 88
Extrativos totais (%)	TAPPI 264 om - 88
Digestão nitroperclórica	CPPA G 30 P
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	SCAN - C 15 : 62
Lignina Klason (mini-amostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)

^a ABTCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, s.d.

CPPA - CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION, 1986.

SCAN - SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BORD, 1962.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1993 - 94.

Com o objetivo de se fazer isolamento da alfa-celulose, usou-se o método do clorito ácido modificado para se obter a holocelulose qualitativamente. A obtenção de holocelulose, pelo método do clorito ácido modificado, consistiu em reagir clorito de sódio (3,3g NaClO₂) com ácido acético glacial (3 ml CH₃COOH), formando ácido cloroso (HClO₂) que se decompõe, originando dióxido de cloro (ClO₂), íons clorato (ClO₃) e cloreto (Cl⁻) mais água. O dióxido é a espécie ativa que deslignifica o material lignificado (serragem livre de extrativos). Nesse teste, a temperatura foi mantida a 75°C e o pH foi tamponado com acetado de sódio (4,3g CH₃COONa) na faixa de 3,2 a 3,8. O número de

ciclos de cloritação de 30 min de duração variou em função da obtenção de serragem com coloração branca ou levemente palha. Preferiu-se determinar o teor da holocelulose pela diferença entre material livre de extrativos e a soma do teor de lignina total com o teor de cinzas.

Para a análise química de solubilidade em hidróxido de sódio 5%, foi utilizada a norma TAPPI 235 cm-85 (Alkali Solubility of Pulp at 25 °C), em que se prevê solubilidade em NaOH 10, 18 e 21%, modificando-se, nesse teste, apenas a concentração do solvente para 5%.

Após digestão nitroperclórica das amostras, conforme norma descrita no Quadro 5, o conteúdo de metais (Ca, Mg, Fe, Mn e Cu) na madeira e na polpa foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica num espectrofotômetro GBC 908 A.A., utilizando-se lâmpadas do tipo holocatodo, nos comprimentos de onda especificada pelo manual do equipamento para cada um dos metais.

Os resultados foram diferenciados estatisticamente pelo teste de média Tukey a 5% de probabilidade, utilizando-se o SAEG como programa estatístico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise física e química das madeiras estudadas

No Quadro 6 estão apresentados os resultados médios da caracterização física e química das madeiras estudadas. No Quadro 2A do Apêndice A estão apresentados os resultados experimentais deste estudo, obtidos com duas repetições.

Como mostra o Quadro 6, existem diferenças significativas entre as propriedades físicas e químicas das quatro madeiras. Quanto à densidade básica da madeira, podem-se separar as espécies em três classes de densidade: uma superior para *Eucalyptus citriodora* ($> 585 \text{ kg/m}^3$), uma intermediária para *Eucalyptus pellita* e outra inferior para Híbrido clonal e *Eucalyptus urophylla* ($< 460 \text{ kg/m}^3$). Madeiras com maiores densidades proporcionam aumento na produção do digestor, pois tem-se maior quantidade de massa para um volume constante do digestor. Adicionalmente, madeiras com maiores densidades no processo de pré-hidrólise kraft não são tão limitantes no que diz respeito à perda de rendimento. Nesse processo, segundo RYDHOLM (1965), ocorre inicialmente uma perda em torno de 10 a 20% da massa dos cavacos, dependendo do teor de hemiceluloses da madeira, as quais são parcialmente solubilizadas na pré-hidrólise. Assim sendo, o rendimento após o subsequente

Quadro 6 - Caracterização física e química das madeiras estudadas^a

Espécies	Densidade básica (kg/m ³)	Holocelulose ^b (%)	Alfa-celulose (%)	Pentosanas (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)	Extrativos totais (%)	Extrativos DCM (%)	Cinzas (%)
Híbrido clonal ^c	468c	72,5b	42,6b	14,8b	19,4b	3,12b	22,5b	4,78c	0,18b	0,23b
<i>E. urophylla</i>	461c	70,9b	41,5b	14,0c	20,0b	3,49ab	23,5b	5,34b	0,22b	0,31b
<i>E. citriodora</i>	586a	74,9a	45,7a	17,8a	15,1c	3,74a	18,8c	5,68b	0,62a	0,62a
<i>E. pellita</i>	521b	67,0c	41,4b	12,6d	23,4a	2,55c	26,0a	6,80a	0,17b	0,25b

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Teor da holocelulose obtido pela diferença entre material livre de extrativos e a soma do teor de lignina total com o teor de cinzas.

^c Designado como híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*).

cozimento kraft está mais relacionado com o teor de alfa-celulose que com outros componentes químicos da madeira.

Os carboidratos, representados pelo teor de holocelulose, constituíram a maior parte das madeiras. O *Eucalyptus pellita* apresentou teor de holocelulose significativamente menor que as demais espécies, refletindo o seu menor teor de pentosanas e maior teor de lignina. Exceto o *Eucalyptus citriodora*, as demais espécies não diferiram entre si quanto ao teor de alfa-celulose. O *Eucalyptus citriodora* apresentou 3,5 a 4,5% mais alfa-celulose que as demais espécies, o que refletiu também no seu maior teor de holocelulose. Os teores de alfa-celulose encontrados nas madeiras estão de acordo com os valores mencionados na literatura que indicam valores em torno de 40 a 50% do peso da madeira das espécies lenhosas (SJÖSTRÖM, 1981).

Para o processo pré-hidrólise kraft, a presença de elevado teor de pentosanas na madeira é indesejável, pois elas precisam ser removidas durante a pré-hidrólise, o que exige emprego de condições mais drásticas nessa etapa. Por outro lado, a efetiva remoção de maiores teores de hemiceluloses pode aumentar a acessibilidade e fragmentação da lignina, facilitando assim sua remoção na etapa de cozimento kraft. Dentre as espécies estudadas, todas as madeiras são estatisticamente distintas entre si, no que diz respeito ao teor de pentosanas.

Ainda em relação ao teor de hemicelulose, nota-se que o *Eucalyptus citriodora* apresentou um teor de pentosanas significativamente superior ao das demais espécies. Portanto, é provável que, sob as mesmas condições de pré-hidrólise kraft, a polpa marrom dessa espécie apresente maior solubilidade em NaOH 5%. Segundo Marengo, citado por MILANEZ et al. (1982), esse teste se correlaciona com o teor residual de pentosanas, pela equação $Y = 0,1453 + 1,1453X$; em que X = solubilidade em NaOH 5% e Y = teor de pentosanas. Essa equação possui coeficiente de correlação (R^2) de 0,998 para polpas de eucalipto.

Os maiores teores de lignina total, a soma dos teores de lignina insolúvel mais lignina solúvel em H_2SO_4 72%, requerem, normalmente, maiores dosagens de álcali para se obter um mesmo número kappa no cozimento kraft. O *Eucalyptus pellita* apresentou os maiores valores de lignina total (26,8%) e

insolúvel (23,4%), enquanto o *Eucalyptus citriodora* apresentou os menores valores (21,2% e 15,2%), respectivamente. Contrariamente, o teor de lignina solúvel foi maior para o *Eucalyptus citriodora* e menor para o *Eucalyptus pellita*. Usualmente, o teor de lignina solúvel medido pela absorção no ultravioleta do filtrado ácido, proveniente da determinação da lignina klason, indica valores inferiores a 1% para coníferas e em torno de 1 a 4% para gramíneas e folhosas. Segundo Chen et al., citado por COSTA (1992), pode-se inferir que as unidades de siringil-propano são preferencialmente solubilizadas em meio ácido, em relação às unidades de guaiacil-propano.

Estatisticamente, os teores de extrativos totais, das quatro madeiras se dividem em três níveis. Um inferior para Híbrido clonal, outro intermediário para *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e, por último, significativamente superior às demais espécies, o *Eucalyptus pellita* com teores de 6,80% do seu peso. Uma gama de compostos químicos da madeira são removidos nesse teste em que se fazem extrações em seqüência com etanol, etanol/tolueno e água quente, dentro das normas especificadas. Esses compostos químicos, que são denominados de componentes estranhos ou secundários, não fazem parte essencial da estrutura da parede celular (SJÖSTRÖM, 1981). O conteúdo desse material extraível da madeira compreende desde compostos menos polares como ceras, gorduras, resinas, fito-esteróides e hidrocarbonetos não-voláteis, até compostos mais polares como carboidratos de baixo peso molecular, sais e outras substâncias solúveis em água.

Os extrativos solúveis em diclorometano compreendem, em sua maioria, apenas os compostos menos polares. Segundo a norma TAPPI, a extração com éter foi substituída pela extração com diclorometano, pois este último extrai essencialmente os mesmos compostos que o primeiro e é menos inflamável. Dentre as espécies estudadas, a madeira do *Eucalyptus citriodora* apresentou 0,62% de extrativos solúveis em diclorometano, valor cerca de três vezes superior às demais espécies, diferenciando-o estatisticamente. Enquanto os maiores teores de extrativos totais da madeira podem estar associados ao maior consumo de álcali durante o cozimento, grande parte dos extrativos solúveis em

diclorometano da madeira permanecem na polpa marrom após cozimento, podendo dar origem a problemas de pitch na celulose e nos equipamentos nas etapas posteriores do processo.

Assim como os extrativos, os inorgânicos também são considerados constituintes estranhos da parede celular das fibras e estão representados, no Quadro 6, pelo teor de cinzas de cada madeira. Os teores de cinzas das diferentes espécies mostraram que, estatisticamente, o *Eucalyptus citriodora* apresentou o teor mais elevado desses constituintes. Os inorgânicos na madeira são geralmente constituídos pelos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , K^{+} , Na^{+} etc. e, normalmente, são encontrados na forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos.

4.2. Estudos preliminares sobre alternativas de remoção dos extrativos

Os métodos selecionados foram utilizados na produção de polpa solúvel, a partir das quatro madeiras de eucalipto, conforme relatado no item 4.3. Estes estudos preliminares tiveram como principal objetivo avaliar uma série de métodos para remoção de extrativos durante o processo de produção de polpa solúvel e selecionar aqueles, potencialmente, mais adequados.

Nos estudos preliminares, foi avaliada a eficiência de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, utilizando-se os seguintes tratamentos: 1) uso de surfactantes em várias etapas do processo (na pré-hidrólise, no cozimento kraft, na lavagem sob agitação após refino, na deslignificação com oxigênio e no estágio de branqueamento "P"); 2) refino e lavagem sob agitação da polpa marrom; e 3) classificação da polpa marrom pela remoção parcial dos finos em tela de 200 mesh. As etapas do processo incluía, 1) deslignificação com oxigênio; 2) branqueamento com ozônio, A(ZQ); e 3) branqueamento com peróxido de hidrogênio, tendo sido avaliada a remoção dos extrativos, individualmente e em sequência. As condições gerais preestabelecidas para os tratamentos acima mencionados estão listadas nos Quadros 3 e 4.

Inicialmente, as três alternativas para remoção de extrativos nas diversas etapas do processo foram avaliadas somente para o *Eucalyptus citriodora*, pois, a madeira dessa espécie apresentava o teor mais elevado de solúveis em diclorometano (0,62%). Após determinado tratamento, comparavam-se os teores de extrativos em diclorometano do material tratado com o da referência, e calculava-se a remoção em porcentagem base madeira. Os tratamentos foram estabelecidos de forma que os resultados de um dado tratamento não teria interferência do tratamento anterior. Assim, era obtido o verdadeiro efeito de cada tratamento.

Os resultados apresentados no Quadro 7 mostram os valores médios de rendimento (%), de solúveis em diclorometano base polpa (b.p.), de solúveis em diclorometano base madeira (b.m.), de remoção dos compostos solúveis em diclorometano (b.m.) e de remoção desses compostos considerando-se cada tratamento (b.m.) para o *Eucalyptus citriodora*, nas diferentes etapas do processo. Nos Quadros 3A a 7A, do Apêndice A, estão apresentados os resultados experimentais desse estudo preliminar obtidos com duas repetições. Os valores que deram origem ao Quadro 7 estão destacados e devidamente explicados no rodapé dos citados Quadros do Apêndice.

A polpa marrom da pré-hidrólise kraft de *Eucalyptus citriodora*, após lavagem em saco de nylon, apresentava um valor de solúveis em diclorometano de 0,98% b.p. Em testes laboratoriais, deve-se também tomar precaução com possíveis perdas de finos nas lavagens entre as etapas do processo, sendo, possivelmente, este o motivo da diferença entre os valores de solúveis em diclorometano (testes N.º 1 x 4 x 13).

De acordo com o Quadro 7, o uso de surfactantes na proporção de 0,05% base material seco não se mostrou efetivo na remoção de extrativos solúveis em diclorometano, não superando a remoção de 4% b.m. (testes N.º 2 x 1, 3 x 1, 6 x 7, 8 x 9 e 11 x 12).

Utilizando-se o surfactante (amina graxa etoxilada) na pré-hidrólise (teste N.º 2), que é um meio moderadamente ácido, objetivou-se conciliar a remoção dos extrativos com outra característica dos surfactantes, que é facilitar a

Quadro 7 -Efeito dos tratamentos na remoção dos solúveis em diclorometano para *Eucalyptus citriodora*

Teste N.º	Etapas do processo	Rendimento (%)	Solúveis em DCM (%b. p.)	Solúveis em DCM (%b.m.)	Remoção ^a (%b.m.)	Remoção nos tratamentos (%b.m.)
1	Polpação pré-hidrólise kraft convencional (250g) ^e	42,7 ^b	0,76	0,33	46,8	---
2	Surfactantes na pré-hidrólise	42,3	0,72	0,31	50,0	3,2
3	Surfactantes no cozimento kraft	43,6	0,71	0,31	50,0	3,2
4	Polpação pré-hidrólise kraft convencional (2Kg) ^e	42,4	0,84	0,36	41,9	---
5	Lavagem da polpa marrom	41,9	0,59	0,25	59,7	17,8
6	Refino mais lavagem da polpa marrom	41,0	0,51	0,21	66,1	24,2
7	Refino mais lavagem com surfactantes	42,1	0,46	0,19	69,4	27,5
8	Pré - O ₂ em reator sem mistura dinâmica	41,4	0,71	0,29	53,2	11,3
9	Pré - O ₂ com surfactantes em reator sem mistura dinâmica	41,2	0,65	0,27	56,5	14,6
10	Branqueamento com ozônio, A(ZQ)	40,9	0,39	0,16	74,2	21,0
11	Branqueamento com peróxido (P)	39,7	0,26	0,10	83,9	9,7
12	Branqueamento com peróxido (P) mais surfactantes	39,8	0,23	0,09	85,5	11,3
13	Polpação pré-hidrólise kraft convencional (2Kg) ^d	41,7	0,98	0,41	33,9	---
14	Classificação da polpa marrom ^e	37,0	0,49	0,18	71,0	37,1
15	Classificação, refino e lavagem com surfactantes	36,3	0,22	0,08	87,1	53,2

^a Teor de solúveis em diclorometano (DCM) na madeira original (0,62%).

^b Média de quatro cozimentos (Apendice - A, Quadro 3A e 4A).

^c Polpa marrom lavada com tela de 150 mesh.

^d Polpa marrom lavada com saco de nylon.

^e O rendimento da classificação em tela de 200 mesh foi calculado, levando-se em consideração a remoção de 50% dos finos (4,7%) em subtração do valor de rendimento da etapa de polpação pré-hidrólise kraft (41,7%).

penetração da água no interior dos cavacos. A ótima dosagem de surfactante foi determinada em testes preliminares (Quadro 3A, Apêndice A). Os resultados de remoção não foram acentuados, mesmo em dosagens elevadas de surfactante. Essa baixa eficiência de remoção, logo na primeira etapa do processo, quando maiores quantidades de extrativos estão presentes na madeira, pode ser explicada pela maior dificuldade de formação e, ou, estabilização das micelas em meio ácido, diminuindo a remoção dos extrativos. Outro importante fato a ser mencionado é a menor acessibilidade aos extrativos, principalmente aqueles situados nas células de parênquima, já que o material se encontra sob a forma de cavacos.

Os resultados do Quadro 7 indicam que o uso de surfactantes na etapa de cozimento alcalino teve também efeito pouco pronunciado na remoção de extrativos em diclorometano (teste N.º 3). Durante a etapa de cozimento kraft, foram avaliados vários surfactantes, no entanto, o único tratamento que apresentou resultados positivos com remoção de 3,2% b.m. foi a combinação, na mesma proporção, de álcool oléico etoxilado e álcool ceto-estearílico etoxilado (Quadro 4A, Apêndice A). Apesar de pequena, a eficiência dessa mistura de surfactantes pode estar relacionada com sua maior afinidade pelos compostos presentes na fração dos solúveis em diclorometano, que apresentam quantidades consideráveis de ácidos graxos de 18 e 16 carbonos.

Quando foi realizada apenas uma lavagem, sob agitação, foi obtido boa remoção de extrativos, cerca de 17,8% b.m. (teste N.º 5). Quando acrescentado o refino antes da lavagem (teste N.º 6), foram removidos mais 6,4% b.m. e, quando adicionado surfactantes durante a lavagem (teste N.º 6), ocorreu remoção adicional de 3,3% b.m. (Quadro 7). Uma explicação que parece razoável é que a lavagem sob agitação removeria esses extrativos de dentro das células de parênquima, por meio das pontuações, pela formação de micelas de tamanho variado. Assim, espécies que apresentam pontuações menores e menos freqüentes nas células de parênquima dificultariam a remoção dessas micelas. A utilização do refino teve o objetivo de romper a parede das células de parênquima, liberando os extrativos inclusos. A lavagem, após o refino teria efeito,

principalmente, sob os compostos saponificáveis, dissolvendo-os. Porém, uma fração desse material deve ser insaponificável e insolúvel. Por isso, a aplicação de surfactantes, durante a lavagem, ainda tem efeito após a ação do refino.

De acordo com resultados do Quadro 7, a melhor técnica para remoção de extrativos foi a combinação dos tratamentos de classificação da polpa marrom, refino por 15 min em moinho jokro e posterior lavagem da polpa sob agitação com surfactantes (teste N.º 15). Esses tratamentos, realizados em seqüência, resultaram na remoção de 53,2% b.m. (teste N.º 15 x 13) de extrativos solúveis em diclorometano, deixando apenas 0,22% desses compostos na polpa, que é um valor próximo do aceitável para os objetivos desse estudo. Entretanto, deve-se notar que a remoção de 37,1% de extrativos pela classificação da polpa marrom (teste N.º 14), somada à remoção de 27,5% obtida pela lavagem com surfactantes após refino (teste N.º 7), é matematicamente superior à obtida na operação em seqüência (teste N.º 15). Isso é explicável pela existência de extrativos na polpa marrom que podem ser removidos em cada uma das três etapas, havendo assim uma sobreposição do efeito dessas etapas quando as mesmas são realizadas em seqüência.

Individualmente, o tratamento de classificação da polpa marrom (teste N.º 14) apresentou melhor resultado que os outros testes, em virtude da remoção parcial dos finos, que são constituídos em sua maioria por células de parênquima e pedaços de fibras (Quadro 7). No interior das células de parênquima, encontram-se grande parte, senão toda fração, solúvel em diclorometano, como mostrado no Quadro 8.

Os tratamentos de remoção de extrativos devem se adequar ao processo de produção de polpa solúvel. Por exemplo, o tratamento de refino é uma alternativa que deve ser considerada como viável, industrialmente, já que o mesmo é facilmente adaptável ao processo, especialmente se utilizado antes da etapa de deslignificação com oxigênio. É importante ressaltar que esse tratamento não deve ser seguido de lavagem, tendo em vista o elevado investimento requerido para instalação de um lavador. Por isso, nas simulações de laboratório, a polpa após refino foi desaguada, porém não-lavada, e parte do filtrado foi

utilizado para ajuste da consistência da polpa antes da deslignificação com oxigênio. Adicionalmente, a aplicação do refino, antes da deslignificação com oxigênio, tem a vantagem de reduzir o conteúdo de extrativos nos filtrados de branqueamento, visto que esses compostos, sendo retirados nessa etapa podem ser enviados para a caldeira de recuperação, juntamente com os filtrados da deslignificação com oxigênio.

Quadro 8 - Resultados médios da classificação da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora*

Classificação das fibras em tela de 200 mesh	
Frações da polpa marrom	Solúveis em DCM ^a (%b.p.)
Polpa marrom ^b	0,98
Polpa marrom (após eliminação parcial dos finos)	0,49
Fração de finos ^c	10,4

^a Média de duas determinações.

^b Rendimento da etapa de pré-hidrólise kraft foi de 41,7% base madeira.

^c Teor de finos de 9,4% base polpa.

O estágio P (teste N.º 12) seria o local mais interessante para aplicação de surfactantes, uma vez que foi detectado tendência de maior dificuldade de remoção dos extrativos da polpa à medida que se aproximava do final do processo. Dessa forma, os extrativos ainda presentes no estágio P, que resistiram às inúmeras lavagens, na sua maioria compostos insaponificáveis, foram emulsificados pelos surfactantes e, conseqüentemente, removidos durante a lavagem, mesmo porque nessa etapa se tem maior tempo de retenção em meio alcalino.

Com base no que foi anteriormente discutido, selecionaram-se como alternativas os tratamentos de refino à baixa intensidade da polpa e a adição de surfactantes (mistura de álcool oléico com ceto estéarico etoxilado na relação de 1:1) no estágio P, para produção de polpa das quatro espécies de *Eucalyptus*,

dando prosseguimento aos estudos de branqueamento.

4.3. Produção de polpa solúvel

4.3.1. Pré-hidrólise kraft

No Quadro 9 são mostradas as características das polpas produzidas mediante a pré-hidrólise kraft das quatro madeiras de *Eucalyptus* spp. avaliadas. No Quadro 1B do Apêndice B estão apresentados os resultados experimentais da caracterização da polpa pré-hidrólise kraft, obtidos com duas repetições.

Como esperado, os resultados da polpação (Quadro 9), refletem as composições químicas das madeiras. O rendimento da pré-hidrólise ficou em função do teor de pentosanas da madeira (Quadro 6), isto é, quanto maior era o teor de pentosanas, menor foi o rendimento da pré-hidrólise. O pH final da pré-hidrólise variou de madeira para madeira. O menor pH final foi registrado para a madeira de Híbrido clonal que possuía, provavelmente, hemiceluloses mais ricas em grupos acetil, os principais responsáveis pelo abaixamento do pH durante a pré-hidrólise. Apesar de duas espécies de maior densidade (Quadro 6), *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus pellita*, possuírem diferentes teores de pentosanas, apresentaram valores de pH final da pré-hidrólise mais altos que os das demais espécies. Isso pode ser explicado por menores quantidades das cadeias laterais de ácido acético e urônicos, ou até mesmo pela menor acessibilidade da água às hemiceluloses, em função da maior densidade destas madeiras.

O teor de álcali ativo aplicado durante o cozimento foi o necessário para se produzirem polpas com número kappa entre 10 e 12, tendo apresentado uma relação direta com o teor de lignina total de cada madeira. É válido observar que o teor de lignina solúvel em ácido (Quadro 6) que indica, a fração de lignina mais fácil de remover, também apresentou correlação com a deslignificação. A maior taxa de deslignificação encontrada para o *Eucalyptus citriodora* pode estar relacionada não somente com seu menor teor de lignina total, porém também com

Quadro 9 - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft^a

Espécies estudadas	Pré-hidrólise				Cozimento kraft									
	pH inicial	pH final	Rend. da etapa (%)	A.A (%)	pH final	A.A. residual (g/l)	Rend. da etapa (%)	Rend. Total (%)	Número kappa	Alvura (% ISO)	$[\eta]^b$ (cm ³ /g)	S _{5%} ^c (%)	Solúveis em DCM ^d (% b.p.)	Remoção ^e (% b.m.)
Híbrido clonal	5,45a	2,66a	82,5b	23,0	12,96ab	3,1b	47,4b	39,1b	11,7a	32,7b	1136b	1,92c	0,23b	51,2b
<i>E. urophylla</i>	5,64a	2,75a	88,9a	23,0	12,73b	3,6b	44,1c	39,2b	10,0b	33,9ab	1091b	2,04bc	0,23b	59,1a
<i>E. citriodora</i>	5,49a	3,07b	80,2b	20,0	12,96ab	3,9b	53,1a	42,6a	10,4b	35,0a	1292a	3,05a	0,99a	32,0c
<i>E. pellita</i>	5,29a	3,11b	89,3a	27,5	14,00a	13,4a	43,6c	38,9b	12,0a	33,3b	976c	2,19b	0,20b	55,4ab

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Viscosidade intrínseca $[\eta]$.

^c Solubilidade em hidróxido de sódio 5% (S_{5%}).

^d Teor de extrativos solúveis em diclorometano base polpa marrom lavada em saco de nylon.

^e Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira.

sua maior porcentagem de lignina solúvel em ácido.

A alvura da polpa marrom (Quadro 9) mostrou-se, em geral, associada ao seu número kappa, porém o teste estatístico diferencia duas alvuras com número kappa semelhantes, o que pode estar associado à cor original de cada madeira. A alvura da polpa de *Eucalyptus citriodora* (Kappa 10,4) foi ligeiramente superior à daquela do *Eucalyptus urophylla* que tinha número kappa menor (kappa 10,0).

A viscosidade da polpa foi influenciada pela dosagem do álcali ativo utilizado no cozimento. Houve uma queda da viscosidade da polpa marrom à medida que se aumentou a carga de álcali ativo.

O rendimento da etapa de polpação é inversamente proporcional ao rendimento obtido na pré-hidrólise, enquanto o rendimento acumulado do processo pré-hidrólise kraft é diretamente proporcional ao teor de alfa-celulose das madeiras. Quanto ao rendimento acumulado, o *Eucalyptus citriodora* é estatisticamente superior aos demais, tendo sido a superioridade de 3,4% semelhante à diferença dos teores de alfa-celulose encontrado entre as madeiras (Quadro 6).

Os valores de solubilidade em NaOH 5% das polpas pré-hidrólise kraft apresentaram uma correlação com os teores de pentosanas das madeiras que lhes deram origem (Quadro 6) e, de forma menos significativa, com os valores de pH final da pré-hidrólise e do cozimento kraft. Por exemplo, a polpa de *Eucalyptus citriodora*, que tinha previamente na madeira maior teor de pentosanas, foi a que apresentou, também, o maior teor de solubilidade em NaOH 5%. Por outro lado, quanto menor o pH final da pré-hidrólise, mais intensa é a hidrólise ácida, principalmente para as xilanas (O-acetil-4-O-metilglucurônico- β -D-xilana) e, conseqüentemente, menor é a solubilidade em NaOH 5%.

Quanto ao pH final do cozimento kraft, pode existir uma potencial precipitação também das xilanas no final dessa etapa, aumentando o valor de solubilidade em NaOH 5%. Tem sido relatado que a adsorção máxima dessas hemiceluloses ocorre em valores de pH abaixo de 13,2 (Yllner e Enstrom, citados por GOMIDE, 1979). Não se pode descartar a possibilidade, mesmo que em menor grau, de ocorrer solubilização de outros carboidratos de baixo peso

molecular como glucomananas e celulose degradada, durante o teste em NaOH 5%.

Os teores de extrativos solúveis em diclorometano da polpas pré-hidrólise kraft (Quadro 9) foram superiores aos encontrados nas respectivas madeiras (Quadro 6). Esse aumento dos teores de extrativos (b.m.) durante o processo variou com o tipo de madeira, tendo sido substancialmente maior para o *Eucalyptus citriodora* e quase insignificante para o *Eucalyptus urophylla*. Esse aumento do teor de solúveis em diclorometano, durante a pré-hidrólise kraft, ocorre em decorrência da remoção de constituintes da madeira tais como hemiceluloses e lignina durante o processo, o que, proporcionalmente, aumenta a fração dos extrativos solúveis em diclorometano. Como consta no Quadro 9, a solubilidade em diclorometano base polpa para o *Eucalyptus citriodora* é significativamente superior e cerca de 4 vezes maior que para as demais espécies.

Nessa etapa, a remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira mostra que o *Eucalyptus citriodora* apresenta estatisticamente menor valor entre as espécies, provavelmente em virtude das diferenças na composição química e, ou, menor acessibilidade desses compostos.

4.3.2. Refino da polpa marrom

Após a pré-hidrólise kraft, a polpa marrom obtida foi refinada à baixa intensidade. Foi utilizado o moinho jokro para os tratamentos envolvendo as polpas de Híbrido clonal, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus citriodora* e o moinho PFI para a polpa de *Eucalyptus pellita*. Os resultados do Quadro 10 mostram o efeito do refino nas características da polpa marrom. No Quadro 2B do Apêndice B estão apresentados os resultados experimentais deste estudo após refino, obtidos com duas repetições.

Analisando-se os resultados do Quadro 10, nota-se que o refino mesmo feito à baixa intensidade, 15 min no moinho jokro para Híbrido clonal, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus citriodora* e 500 rotações no PFI (pressão de refino de $3,33 \pm 0,1\text{N/mm}$), para *Eucalyptus pellita*, causou algum efeito nas

Quadro 10 - Efeito do refino nas características das polpas pré-hidrólise kraft após o refino^a

Espécies estudadas	°SR inicial	°SR final	Rendimento etapa ^b (%)	Rendimento total (%)	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	S ₅ % (%)	Solúveis em DCM ^c (% b.p.)	Remoção solúveis DCM ^d (% b.m.)
Híbrido clonal	17,8a	21,0a	99,4a	38,9b	32,8a	1108b	1,82b	0,16b	14,3
<i>E. urophylla</i>	17,8a	22,0a	98,1b	38,5c	32,9a	1084b	1,88b	0,17b	11,3
<i>E. citriodora</i>	17,5a	18,5b	98,0b	41,8a	33,9a	1238a	2,69a	0,63a	25,6
<i>E. pellita</i>	17,5	18,5	100,0	38,9	31,9	964	2,16	0,16	8,0

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Após tratamento de refino a polpa foi desaguada em saco de nylon até consistência em torno de 30%.

^c Teor de extrativos solúveis base polpa absolutamente seca.

^d Remoção em porcentagem dos solúveis em diclorometano base madeira, pelo efeito do refino.

características da polpa. Foi observada uma ligeira queda nos valores de rendimento do processo de viscosidade, de alvura e de solubilidade em NaOH 5% das polpas. Estas tendências foram mais evidentes para o *Eucalyptus citriodora*, cuja polpa marrom apresentava, inicialmente, maiores valores de viscosidade, de solubilidade em NaOH 5% e de alvura. Exceto no caso da alvura, a queda nas demais propriedades pode estar associada a uma possível degradação, solubilização e liberação de carboidratos, principalmente de hemiceluloses. A tendência de queda na alvura, exceto para o Híbrido clonal, ocorreu, em razão do ajuste de pH para $9,5 \pm 0,2$ com licor negro dos respectivos cozimentos. Por outro lado, o refino pode ter causado além de uma exposição de estruturas mais coloridas como quinonas e duplas conjugadas uma diminuição do espalhamento da luz e, conseqüentemente, diminuindo a alvura da polpa.

A principal ação do refino foi a de reduzir, significativamente, o conteúdo de extrativos em diclorometano das polpas (Quadro 10), especialmente na polpa do *Eucalyptus citriodora*, em que a remoção dos solúveis em diclorometano base madeira foi superior estatisticamente que das demais. Esses resultados indicam que o refino, à baixa intensidade e sem uma efetiva lavagem subsequente, é uma técnica eficiente para remover extrativos, pois aumenta a acessibilidade desses compostos.

4.3.3. Deslignificação com oxigênio (Pré-O₂)

No Quadro 11 são apresentadas as características das polpas pré-hidrólise kraft refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.) após a deslignificação com oxigênio. No Quadro 3B do Apêndice B estão apresentados os resultados experimentais da pré-O₂, obtidos com duas repetições.

O pH final da deslignificação com oxigênio (pré-O₂) (Quadro 11) mostra que não há diferença significativa entre as espécies para uma mesma carga de álcali (2,8% base polpa a.s.). Entretanto, existe ligeira tendência de queda no pH final dessa etapa, quando ela é precedida pelo tratamento de refino, apesar de não ser

Quadro 11 - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.) após designificação com oxigênio^a

Espécies	Tratamento	pH final	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Taxa remoção de lignina (%)	Seletividade ^b	Número kappa	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)	Remoção solúveis DCM ^c (% b.m.)
Híbrido clonal	Conv.	13,36a	96,4a	37,7bc	56,4b	2,96b	5,1a	53,9b	913b	0,12b	24,7de
	Ref.	12,80a	98,2a	38,2b	59,4ab	1,21d	4,8a	51,2c	560e	0,09b	29,7c
<i>E. urophylla</i>	Conv.	13,35a	97,0a	38,0b	59,0ab	3,32b	4,1b	56,6a	913b	0,12b	20,2e
	Ref.	12,79a	96,5a	37,1c	57,5ab	1,31d	4,3b	52,2bc	653d	0,08b	27,4cd
<i>E. citriodora</i>	Conv.	13,34a	97,8a	41,7a	61,5a	2,24c	4,0b	57,8a	1006a	0,50a	34,4b
	Ref.	12,86a	97,6a	40,8a	61,5a	0,96d	4,0b	53,1bc	622de	0,29ab	49,0a
<i>E. pellita</i>	Conv.	12,94a	97,2a	37,8bc	58,3ab	3,95a	5,0a	53,2bc	799c	0,06b	31,3bc
	Ref.	12,50	96,6	37,6	57,1	3,82	5,2	53,3	797	0,06	31,3

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Seletividade é definido pela razão entre o delta de kappa pelo delta de viscosidade intrínseca multiplicado por 100.

^c Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, em relação à polpa marrom.

evidenciado pelo teste estatístico. Isso pode decorrer do uso do filtrado do refino para ajustar a consistência da deslignificação com oxigênio. Essa ação teve como objetivo diminuir o efeito de lavagem entre as etapas de refino e pré-O₂, na remoção dos extrativos solúveis em diclorometano.

O Quadro 11 mostra que o rendimento da etapa de pré-O₂ ficou em torno de 97%, sem diferenças estatisticamente significativas, entre as espécies ou mesmo entre os tratamentos. Relativamente, a baixa perda de rendimento durante o processo confirma a eficiência do oxigênio, em meio alcalino, para oxidar os grupos terminais redutores dos carboidratos a grupos carboxilas (GRATZL, 1990), evitando, assim, a susceptibilidade dos primeiros à reação de descascamento, que constitui a principal causa de degradação alcalina da celulose e das hemiceluloses, na faixa de temperatura entre 60 a 150 °C (Rydholm, citado por GOMIDE, 1979). Vale ressaltar que mesmo aquelas polpas refinadas no moinho jokro que perderam muita viscosidade, durante a deslignificação com oxigênio, não sofreram perdas substanciais de rendimento, não se diferenciando estatisticamente.

Em razão de pequenas variações de rendimento entre as várias espécies na pré-O₂, o rendimento total de todo o processo se manteve com a mesma tendência já discutida, ou seja, o *Eucalyptus citriodora* apresentou rendimento total de 3 a 4% superior às demais espécies, o que o diferencia estatisticamente.

O maior valor encontrado para a taxa de deslignificação na pré-O₂ foi para *Eucalyptus citriodora* (61,5%), entretanto, para as demais espécies, esse valor foi superior a 56% (Híbrido clonal), semelhantes aos valores encontrados por SIXTA et al. (1994), para a pré-O₂ em um estágio. Dessa forma, após a pré-O₂, ainda permaneceram dois patamares de número kappa, um para Híbrido clonal e *Eucalyptus pellita* com valores em torno de 5, e outro para *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus citriodora*, em torno de 4. Os resultados do Quadro 11 indicam que não houve diferenças significativas entre os valores de número kappa da polpa convencional e da polpa refinada.

A magnitude dos valores de viscosidade das polpas após pré-O₂ seguem as mesmas tendências da polpa marrom, para as quatro espécies. No entanto, maior ou menor queda de viscosidade para uma polpa ou outra durante a pré-O₂,

pode estar relacionado com a taxa de deslignificação e, ou, com viscosidade inicial da polpa marrom, o que pode ser melhor observado (Quadro 11) pelos valores de seletividade que são maiores para aquelas espécies (*Eucalyptus pellita* e *Eucalyptus urophylla*) cujas polpas marrons tinham menores viscosidades (Quadro 9), uma vez que polpas de menores viscosidades iniciais perdem menos viscosidade durante a pré-O₂ que as de maiores viscosidades.

Observando-se os resultados de viscosidade, seletividade e alvura para as polpas refinadas no moinho jokro, verifica-se valores significativamente menores que os das respectivas polpas não-refinadas. Isso ocorreu, provavelmente, em função do efeito negativo causado por íons de cobre que foram lixiviados do moinho durante o refino. Em virtude dessa suposição, refinou-se a polpa de *Eucalyptus pellita* no moinho PFI, cuja câmara de refinação é fabricada em aço-inox. Verifica-se, para esta última espécie, que a ação do refino não prejudicou em nenhuma extensão a seletividade do processo ou a alvura da polpa, o que confirmou a suposição.

Supostamente, os íons de cobre lançados no sistema, durante o refino no moinho jokro, atuaram durante a pré-O₂ como catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogênio e de hidroperóxidos orgânicos (ROO[•]), por reações em cadeia via radicais livres (COLODETTE e DENCE, 1989). Essas reações conduzem à produção de significativas quantidades de radicais livres, particularmente de radicais hidroxila (HO[•]), que são pouco seletivos e possuem alto poder de oxidação. Esses radicais degradam os carboidratos (GRATZL, 1990) resultando em diminuição da viscosidade e da seletividade, como evidenciado no Quadro 11, sem contudo aumentar a taxa de deslignificação desta etapa (COLODETTE et al, 1990).

O ganho de alvura que ocorre na pré-O₂ decorre da formação de peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos orgânicos, formados pelas reações do oxigênio com a lignina e, ou, carboidratos. Nota-se, no Quadro 11, que as polpas refinadas no moinho jokro apresentam valores de alvura significativamente menores, evidenciando novamente uma possível ação degradativa dos hidroperóxidos, catalisados pelos íons de cobre, demonstrando que os hidroperóxidos formados

na pré-O₂ são os principais responsáveis pelo ganho de alvura nessa etapa. Segundo GRATZL (1990), o principal ganho de alvura é decorrente da formação de peróxido de hidrogênio, e de sua respectiva base conjugada (HOO⁻), que agem de forma seletiva sobre os grupos cromóforos originalmente presentes, ou formados no processo. Os peróxidos orgânicos transitórios formados nessa etapa não contribuem significativamente para o ganho de alvura, pois possuem baixa mobilidade, já que ainda fazem parte da matriz sólida e apresentam pronunciada tendência de fragmentação.

Quanto à remoção de extrativos solúveis em diclorometano, pode-se verificar no Quadro 11 que a pré-O₂ teve boa eficiência, principalmente para a polpa de *Eucalyptus citriodora*, que sofreu uma redução de 49,0% b.m. dos seus compostos solúveis em diclorometano, para o tratamento com refino, sendo que para as demais espécies o efeito da pré-O₂ foi de menor amplitude. É importante ressaltar que qualquer remoção de extrativos na pré-O₂ resulta em menor quantidade destes, no sistema de filtrados do branqueamento, tendo-se em vista que o filtrado da pré-O₂ é, usualmente, evaporado e queimado na caldeira de recuperação.

A significativa remoção de extrativos base madeira obtida para o *Eucalyptus citriodora*, pela combinação do refino com a pré-O₂, mostra de forma clara que grande parte dos extrativos solúveis em diclorometano, contidos na polpa marrom, são passíveis de saponificação, quando em meio alcalino. Esse fato confirma também que a dificuldade de remoção desses compostos, durante o cozimento ou em qualquer outra etapa fortemente alcalina, decorre em grande parte das restrições físicas impostas pelas paredes das células de parênquima. Conforme (Quadro 8), grande parte dos extrativos solúveis em diclorometano estão, na verdade, localizados nas células de parênquima.

4.3.4. Branqueamento TCF das polpas

4.3.4.1. Branqueamento com ozônio A(ZQ)

As características das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após branqueamento pela seqüência OA(ZQ) estão apresentadas no Quadro 12. No Quadro 4B do Apêndice B encontram-se os resultados experimentais após OA(ZQ), obtidos com duas repetições.

A carga de ozônio consumido (Quadro 12) foi estabelecida em função do número kappa após a pré-O₂ (Quadro 11), com a finalidade de remoção quase que completa da lignina residual, já que a especificação da polpa solúvel exige no máximo 0,1% de lignina (FOELKEL et al., 1978). Assim sendo, as dosagens de 0,45% e 0,35% foram utilizadas, respectivamente, para as espécies que possuíram maior número kappa e menor número kappa.

A análise do rendimento dos estádios de branqueamento A(ZQ), para os oito tratamentos mostrados no Quadro 12, indica ser o ozônio razoavelmente seletivo para o rendimento, embora pouco seletivo para a viscosidade. Considerando-se que praticamente toda a lignina foi removida da polpa, a perda de material da ordem de 0,5 a 1,5% é pouco significativa. Isso pode ser explicado pela ação oxidativa do ozônio que, apesar de ótimo deslignificante, pode proporcionar oxidação de ligações glucosídicas, com redução do grau de polimerização, que é visível pela queda de viscosidade. No entanto, este forte agente oxidante (2,07 V), mostra-se também eficiente na oxidação dos grupos terminais redutores, ou seja, oxida grupos aldeídicos a carboxílicos, estabilizando o grupo terminal redutor dos polissacarídeos contra a despolimerização terminal em etapas alcalinas subseqüentes do branqueamento. Estatisticamente, não há diferença significativa entre as espécies ou entre os tratamentos para o rendimento dos estádios A(ZQ), enquanto que, para o rendimento acumulado, o *Eucalyptus citriodora* ainda manteve a liderança em relação às demais espécies.

Pode ser verificado no Quadro 12 que o número kappa foi substituído pelo número de permanganato com a justificativa de que, para níveis tão baixos

Quadro 12 - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após os estádios OA(ZQ)^a

Espécies	Tratamento	Ozônio consumido (%)	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Eficiência ^b	Seletividade	Número KMnO ₄	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)	Remoção solúveis DCM ^c (% b.m.)
Híbrido clonal	Conv.	0,45	99,1a	37,3cd	1,02bc	1,32d	0,5bc	79,3b	564c	0,10ab	3,35
	Ref.	0,45	98,8a	37,7c	0,98bc	3,08a	0,4cd	78,8b	417e	0,10ab	n.d.
<i>E. urophylla</i>	Conv.	0,35	99,6a	37,8c	1,00bc	1,27d	0,6ab	79,7ab	638b	0,09ab	5,22
	Ref.	0,35	99,5a	36,9d	1,14a	2,45b	0,3de	77,2c	490d	0,08b	0,08
<i>E. citriodora</i>	Conv.	0,35	99,3a	41,3a	1,04abc	1,13d	0,4de	80,8a	684a	0,36a	9,61
	Ref.	0,35	99,6a	40,6b	1,07ab	2,74ab	0,3e	77,3c	485d	0,22ab	4,69
<i>E. pellita</i>	Conv.	0,45	98,9a	37,4cd	0,96c	1,68c	0,7a	78,4bc	543c	0,08b	n.d.
	Ref.	0,45	98,3	36,9	1,00	1,72	0,7	78,0	536d	0,07	n.d.

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Pode-se definir eficiência do branqueamento com ozônio pela razão entre o delta do número kappa pela carga de ozônio consumido em kg. Neste caso, considerou-se que os valores do número de permanganato são próximos daqueles obtidos para número kappa.

^c Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, em relação a polpa pré-O₂. A sigla n.d. significa não-detectável.

de lignina residual, esses testes produzem valores muito semelhantes. Porém, em valores muito baixos de lignina residual, o número de permanganato é um teste mais prático e simples, pois a massa de polpa é constante e igual a um grama a.s., contrariamente, ao número kappa que exige uma quantidade excessiva de polpa para consumir 50% do KMnO_4 aplicado. Nesse caso, erros são freqüentes em razão da grande dificuldade de mistura da polpa com o KMnO_4 , durante os 10 min de reação.

Os valores do número de permanganato, apresentados no Quadro 12, confirmam a grande eficiência do ozônio como oxidante da lignina. Em contrapartida, ocorreu significativa queda na viscosidade, que foi, provavelmente, intensificada pelos baixos teores de lignina e hemicelulose presentes na polpa antes do tratamento com ozônio (SIXTA et al., 1994). No caso da produção de polpa solúvel, a intensa degradação da celulose tem reflexo muito negativo, pois reduz o teor de alfa-celulose da polpa branqueada em consequência da queda de viscosidade. Esse problema foi intensificado no caso das polpas refinadas no jokro em virtude da contaminação com cobre.

No Quadro 12, verifica-se que os valores de lignina residual representados pelo número de permanganato são diferenciados pelo teste estatístico, o que resultou também em distinção entre as alvuras das espécies. Porém, as polpas refinadas no moinho jokro apresentaram alvuras significativamente menores, principalmente em *Eucalyptus citriodora*, que aquelas sem o respectivo tratamento, o que decorre da menor alvura de polpas provenientes da pré- O_2 (Quadro 11).

Analisando-se as polpas refinadas no moinho jokro, quanto à seletividade, observa-se, pelo Quadro 12, que as mesmas apresentaram maior seletividade nessa etapa que as polpas convencionais. A principal razão desse fato é as polpas, previamente refinadas no moinho jokro, estarem em patamares mais baixos de viscosidade e, portanto, menos sujeitas a perderem viscosidade. O cobre, vindo de uma contaminação pelo desgaste do refinador jokro, não é eficiente na decomposição do ozônio, principalmente para tempos curtos de reação e a temperaturas baixas (PARTHASARATHY e PETERSON, 1990).

Entretanto, assim como a viscosidade, a alvura dessas polpas refinadas no jokro são mais baixas, em virtude da perda da ação branqueadora da pré-O₂ pela contaminação com cobre.

Em geral, os estádios A(ZQ), que operam em condições de pH mais baixos, não tiveram boa eficiência de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, exceto para o *Eucalyptus citriodora* que, nessa fase do processo, ainda apresentava teores elevados de solúveis em diclorometano base polpa (Quadro 12). A lavagem efetuada após quelação, mesmo em pH neutro, pode ter sido a principal causa desta remoção. É bem verdade que o ozônio reage facilmente com ésteres orgânicos (Greenwood, citado por PARTHASARATHY e PETERSON, 1990) e compostos que possuem duplas ligações (olefinas), oxidando e fragmentando-os de forma que, sua posterior remoção, durante a lavagem, seja facilitada.

4.3.4.2. Branqueamento com peróxido de hidrogênio

No Quadro 13 são apresentadas as características das polpas pré-hidrólise kraft, não-refinadas (conv.), refinadas (ref.), e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após branqueamento pela seqüência OA(ZQ)P. No Quadro 5B do Apêndice B, estão apresentados os resultados experimentais, após OA(ZQ)P, obtidos com duas repetições.

O rendimento do branqueamento com peróxido (P) foi um pouco menor que dos demais estádios de branqueamento, com valores em torno de 95%. Entretanto, a perda de rendimento base madeira, durante toda a seqüência de branqueamento, não ultrapassou o valor de 4% base madeira. Obteve-se como rendimento final de todo processo de produção para o *Eucalyptus citriodora* o valor de 40%, em torno de 4% a mais que o rendimento das demais espécies. Esse fato é explicado pelo maior teor de alfa-celulose, inicialmente presente na madeira de *Eucalyptus citriodora* (Quadro 6), bem como pelas condições mais suaves de deslignificação requeridos por esta espécie, o que resultou em menor degradação de seus polissacarídeos.

Quadro 13 - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQ)P^a

Espécies estudadas	Trat. ^b	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Número KMnO ₄	Alvura (% ISO)	S _{9%} (%)	Alfa-celulose (%)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)	Remoção solúveis DCM ^d (% b.m.)	Remoção total ^e (% b.m.)
Híbrido clonal	Conv.	95,7bcd	35,7d	0,5a	87,0bcd	1,77b	93,8cd	349bc	0,04c	12,8ab	92,1bc
	Ref.	97,5a	36,9c	0,4ab	86,0d	1,66b	93,2ef	328cd	0,04c	13,8ab	92,8abc
	Ref.+ surf.	97,5a	36,8c	0,4ab	87,7bcd	1,69b	93,4def	309d	0,02c	17,9a	96,9ab
<i>E. urophylla</i>	Conv.	94,4e	35,7d	0,4ab	87,3bcd	1,73b	94,2bc	378b	0,05c	7,4cd	91,9bc
	Ref.	96,4bc	35,6d	0,3b	86,2d	1,76b	93,6de	322cd	0,04c	6,9cd	93,5abc
	Ref.+ surf.	96,6ab	35,6d	0,4ab	88,6ab	1,64b	93,1f	317cd	0,02c	11,0bc	97,6a
<i>E. citriodora</i>	Conv.	96,7ab	40,0a	0,3ab	88,1abc	2,22a	95,2a	508a	0,31a	4,0d	80,0d
	Ref.	95,8bcd	38,9b	0,4ab	87,3bcd	2,28a	94,4b	385b	0,18b	3,1d	88,7c
	Ref.+ surf.	95,3cde	38,7b	0,3ab	89,5a	2,18a	94,3bc	382b	0,15b	5,0d	90,6c
<i>E. pellita</i>	Conv.	94,9de	35,5d	0,4ab	86,7cd	1,75b	94,5b	350bc	0,03c	11,3bc	93,7abc
	Ref.	94,5	34,9	0,3	86,7	1,82	94,1	328	0,03	9,0	93,8
	Ref.+ surf.	94,3	34,9	0,3	86,4	1,71	94,2	358	0,03	10,1	94,9

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

^b Tratamentos:

Conv.: sequência sem tratamento.

Ref.: sequência com refino da polpa marrom.

Ref. + surf.: sequência com refino da polpa marrom e posterior uso de 0,05% de surfactantes (1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool cetó-estearíco etoxilado) no estágio P de branqueamento.

^d Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, em relação a etapa anterior A(ZQ).

^e Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, de todo o processo.

Sob o ponto de vista estatístico, no branqueamento com peróxido, não houve queda significativa no número de permanganato da polpa, embora tenha ocorrido perda de viscosidade de até 260 cm³/g (*Eucalyptus urophylla*), com ganho de alvura de no máximo 12 pontos para *Eucalyptus citriodora* (Quadro 13). A queda de viscosidade nessa etapa pode estar relacionada diretamente com o estágio anterior de ozônio, o qual pode, além de clivar as ligações glucosídicas, gerar grupos carbonílicos nos carboidratos. Os grupos carbonílicos são os principais responsáveis pela instabilidade da alvura e perda de viscosidade em subseqüentes estádios alcalinos de branqueamento, além de aumentar também a perda de rendimento nessa etapa. Poder-se-ia pensar no uso de borohidreto de sódio (NaBH₄), logo após o estágio de ozônio (GODSAY, 1985), com a finalidade de reduzir os grupos carbonílicos formados nesse estágio a grupos alcoólicos e, conseqüentemente, aumentar o rendimento e a viscosidade da polpa branqueada. Adicionalmente ao ganho de viscosidade, segundo estudos realizados por SACON et al. (1996), pode-se ter um ganho de até oito pontos ISO na alvura, quando se faz um estágio com 0,5% de NaBH₄, logo após o estágio de branqueamento com 6,5 kg/t ozônio.

Os valores de solubilidade em NaOH 5% sofreram apenas uma ligeira queda durante todo o branqueamento TCF, para as quatro madeiras (Quadro 9 x Quadro 13). Isso evidencia que apenas pequena parte do material de baixo peso molecular, não-removido durante a pré-hidrólise kraft, perde-se durante o processo de branqueamento. Essa pequena perda pode ocorrer pela remoção de hemiceluloses ligadas à lignina residual, pela despolimerização terminal das hemiceluloses induzidas por alcali, ou ainda pela solubilização alcalina de hemiceluloses de baixo peso molecular que foram despolimerizadas pela ação oxidativa do ozônio e de radicais livres durante o branqueamento.

Estatisticamente, o teor de alfa-celulose encontrado para a polpa de *Eucalyptus citriodora* (Quadro 13) é significativamente maior que o das demais espécies estudadas. Esse resultado está intimamente relacionado com sua maior viscosidade final (SIXTA et al., 1994), que por sua vez é reflexo direto da maior facilidade de deslignificação dessa espécie, durante todo o processo de produção.

Os valores de extrativos solúveis em diclorometano, mostrados no Quadro 13 estão, em geral, abaixo de 0,05%, exceto para o *Eucalyptus citriodora*. Apesar de essa espécie ter apresentado maior rendimento, viscosidade, alvura e teor de alfa-celulose, ela teve, como ponto negativo, elevado teor de extrativos solúveis em diclorometano, em torno de 0,31% b.p., o que ultrapassa o limite superior exigido de 0,2% b.p.. Porém, utilizando-se o tratamento de refino na polpa marrom, o teor desses compostos na polpa branqueada caiu para 0,18% b.p. e, aplicando-se a combinação refino mais surfactantes no estágio P, esse valor decresceu para 0,15% b.p., o que é um valor aceitável para a maioria das aplicações de polpa solúvel. Mesmo sendo uma etapa alcalina, o estágio P teve modesta remoção dos solúveis em diclorometano, indicando que os compostos residuais solúveis em diclorometano são pouco susceptíveis à remoção por lavagem, ou seja, constituem-se na sua maioria por compostos neutros ou insaponificáveis.

Segundo JORDÃO (1991), seria possível a formação de sabões metálicos pela reação com o cálcio, os quais são insolúveis, praticamente indissociáveis e, sobretudo, altamente pegajosos. Esse fato é válido para o *Eucalyptus citriodora* que apresentou três vezes mais desse metal na polpa branqueada do que as outras espécies e, coincidentemente, o mesmo apresentou menor remoção total dos extrativos solúveis em diclorometano b.m. por todo o processo. Outra hipótese, que explicaria a menor remoção dos extrativos para o *Eucalyptus citriodora*, é a de que, além da composição química diferenciada desses compostos residuais, pode existir, mesmo nas polpas refinadas, o problema da acessibilidade de parte desses extrativos que ainda estariam encapsulados em células que não foram rompidas durante o processo.

4.3.4.2.1. Otimização da dosagem de H_2O_2 no estágio P

O efeito do incremento de H_2O_2 na alvura e viscosidade intrínseca da polpa está apresentado nas figuras 1 e 2. No Quadro 6 B do Apêndice B, estão apresentados resultados experimentais desse estudo sobre a otimização da carga

de peróxido de hidrogênio, obtido com duas repetições. De acordo com a Figura 1, pode-se observar o aumento da alvura em função do incremento da carga de peróxido de hidrogênio no estágio P, para as espécies em estudo. Por outro lado, como esperado, verifica-se um decréscimo da viscosidade da polpa com o aumento da carga de peróxido, mesmo utilizando-se 0,2% de Mg para preservar a viscosidade (Figura 2).

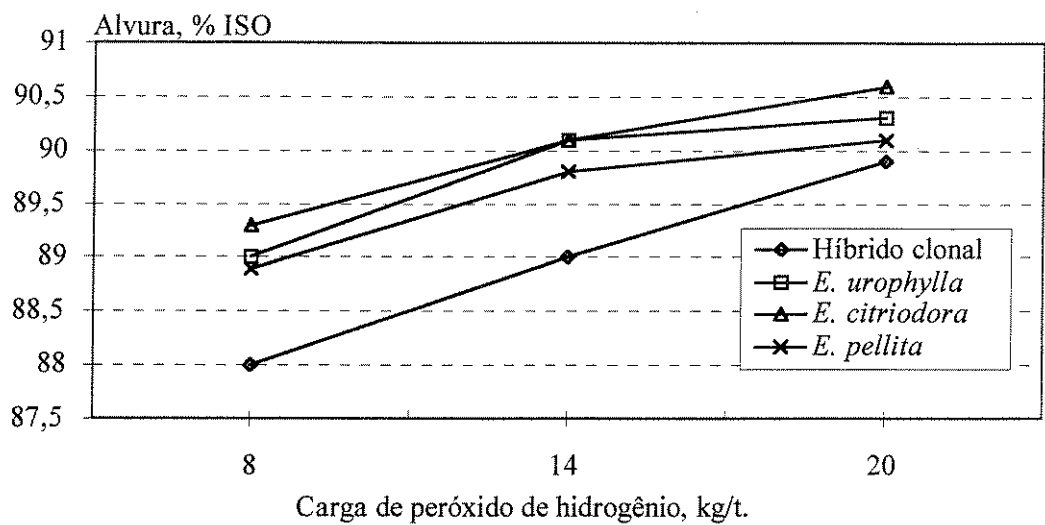


Figura 1 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na alvura final da polpa.

Com o incremento da carga de peróxido de hidrogênio, observa-se que o Híbrido clonal teve menor alvura quando comparado às demais espécies. Isso pode ser em virtude do maior teor de cobre em sua polpa (figura 8).

Contrariamente, o *Eucalyptus citriodora* apresentou maior alvura e maior viscosidade seguido pelo *Eucalyptus urophylla*. É bom observar que este último, apesar de possuir as menores quantidades de cobre, apresentava um conteúdo de ferro cerca de duas vezes superior aos demais (Figura 6). Pode-se inferir, que o ferro é ineficiente na decomposição do peróxido ou que o mesmo se encontra na fibra, em uma forma cristalina, pouco efetiva na decomposição do peróxido.

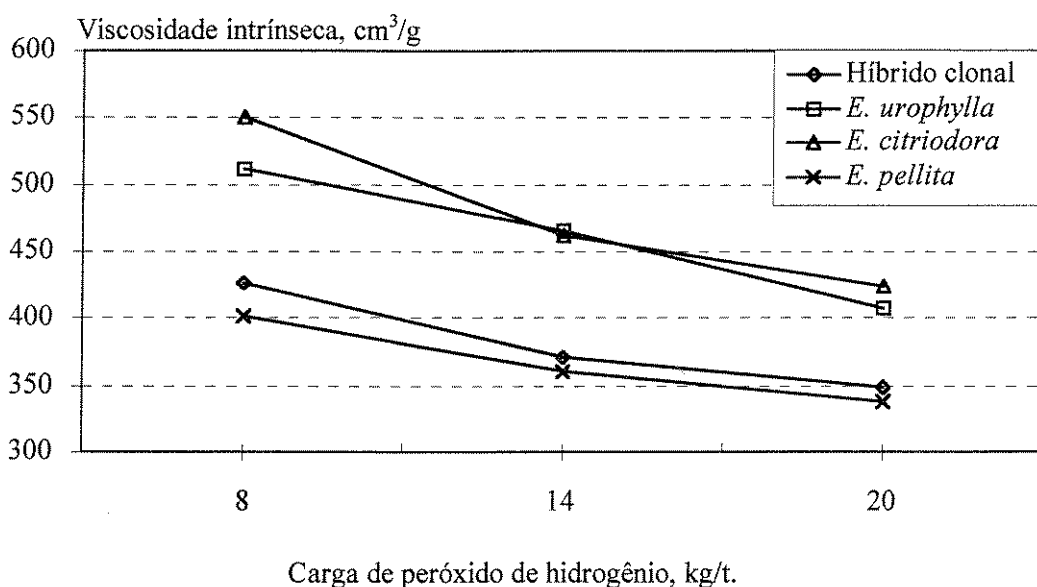


Figura 2 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na viscosidade final da polpa branqueada.

Quanto à viscosidade (Figura 2), observam-se dois patamares, um superior para *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e outro para Híbrido clonal e *Eucalyptus pellita*. Esta última espécie, além de possuir o segundo maior teor de cobre, apresentou também maior dificuldade de deslignificação ao longo de todo o processo, requerendo, assim, condições mais drásticas que, possivelmente, levaram a uma maior degradação de suas fibras. A outra espécie, no mesmo patamar de viscosidade, o Híbrido clonal, apresentou os maiores valores de cobre. Este metal de transição no pH, em que se procede o estágio P, é muito eficiente na decomposição do peróxido de hidrogênio (COLODETTE, 1986) e pode afetar, negativamente, tanto a viscosidade quanto a alvura da polpa, como evidenciado nas Figuras 1 e 2.

4.3.4.2.2. Uso de surfactantes no estágio P para o *Eucalyptus citriodora*

Na Figura 3 é mostrado o comportamento dos teores de solúveis em diclorometano para *Eucalyptus citriodora* ao longo do processo, bem como a remoção desses extrativos solúveis em diclorometano, pelo efeito da adição de

dosagens crescentes de surfactantes no estágio P do branqueamento. No Quadro 7 B, do Apêndice B, estão apresentados os resultados experimentais do presente estudo, obtidos com duas repetições somente para *Eucalyptus citriodora*.

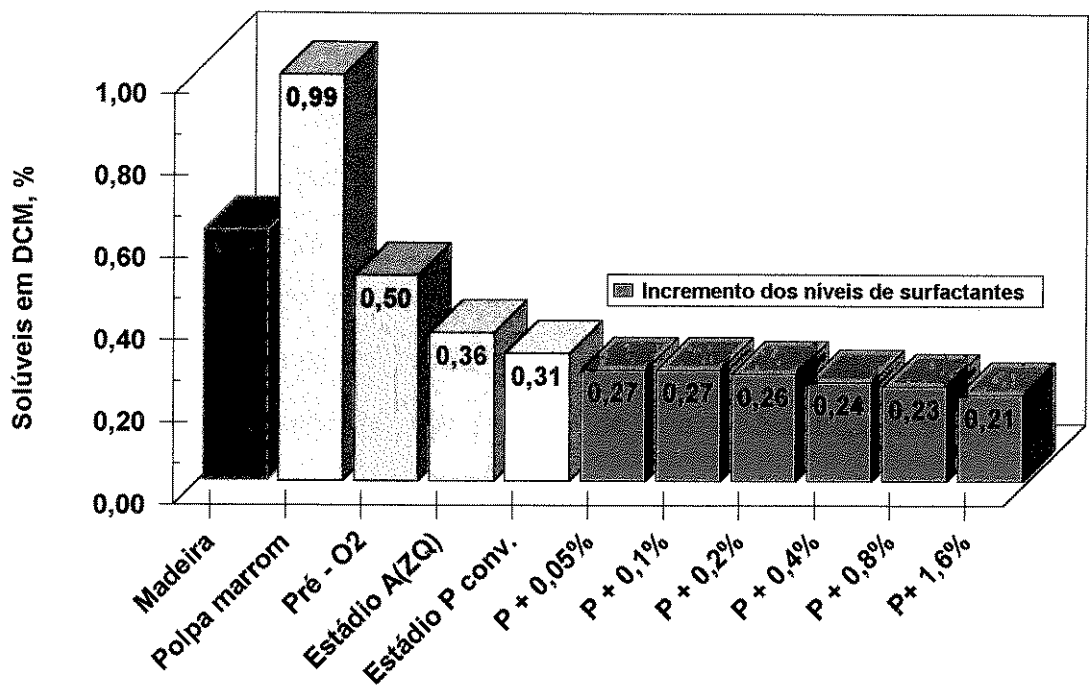


Figura 3 - Comportamento dos extrativos solúveis em diclorometano e efeito do incremento da dosagem de surfactantes no estágio P, para *Eucalyptus citriodora*.

De acordo com a Figura 3, o *Eucalyptus citriodora* apresenta elevados teores de extrativos solúveis em diclorometano. Se nenhum tratamento adicional for efetuado, o teor final de extrativos na polpa branqueada chega a 0,31% b.p.. Somente o uso de surfactantes no estágio P não é suficiente para se chegar à faixa superior das especificações (0,2% b.p.), mesmo se elevados níveis de surfactantes forem usados, o que pode torná-los inviáveis economicamente. Esse fato reforça a idéia de que os surfactantes são mais eficientes na emulsificação e posterior remoção dos extrativos, durante a lavagem, porém, somente daquela fração que, por algum motivo, está fora das células de parênquima. Por isso, o uso do refino

com a finalidade de quebrar a parede celular das células de parênquima e liberar os extrativos torna-se uma necessidade no caso do *Eucalyptus citriodora*, sob o ponto de vista de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano.

4.3.6.3. Análise de metais

Dada a grande importância dos metais, particularmente dos de transição, no branqueamento de polpa por seqüências TCF, foi efetuado um acompanhamento do perfil de metais das quatro madeiras, ao longo do processo de produção de polpa solúvel. Foram efetuadas análises nos cavacos pré-hidrolisados, na polpa pré-hidrólise kraft, na polpa acidificada (após A) e na polpa branqueada (após P). Os valores obtidos para Ca, Mg, Fe, Mn e Cu são mostrados, respectivamente, nas Figuras de 4 a 8. Na Figura 9 é feita uma comparação entre os conteúdos de metais das polpas não-branqueadas do *Eucalyptus citriodora* (convencional, tratado pela ação do refino no moinho jokro e no PFI) e na sua fração fina, aceita em tela de 200 mesh. No Quadro 8B do Apêndice B, estão apresentados os resultados experimentais das análises de metais durante o processo, obtidas com duas repetições.

Entre os diferentes metais analisados, o cálcio e o magnésio apresentam o comportamento de serem removidos em uma etapa ácida e de permanecerem ou acumularem, durante uma etapa alcalina, em função do rendimento da mesma (Figuras 4 e 5). Além da madeira, existem outras fontes de contaminação da polpa por metais, durante o processo de produção de polpa solúvel. Essas, incluem água do processo e reagentes químicos utilizados (licor branco). Especialmente no caso do cálcio, essas fontes podem explicar os maiores valores encontrados na polpa marrom em todas as espécies. Os maiores teores de cálcio na polpa marrom e na polpa branqueada para o *Eucalyptus citriodora* (Figura 4) podem estar associados, segundo JORDÃO (1991), com seu maior teor de extrativos, que tem como consequência a formação de sabões insolúveis de cálcio, durante as etapas alcalinas, e reprecipitação desses sobre a superfície da fibra.

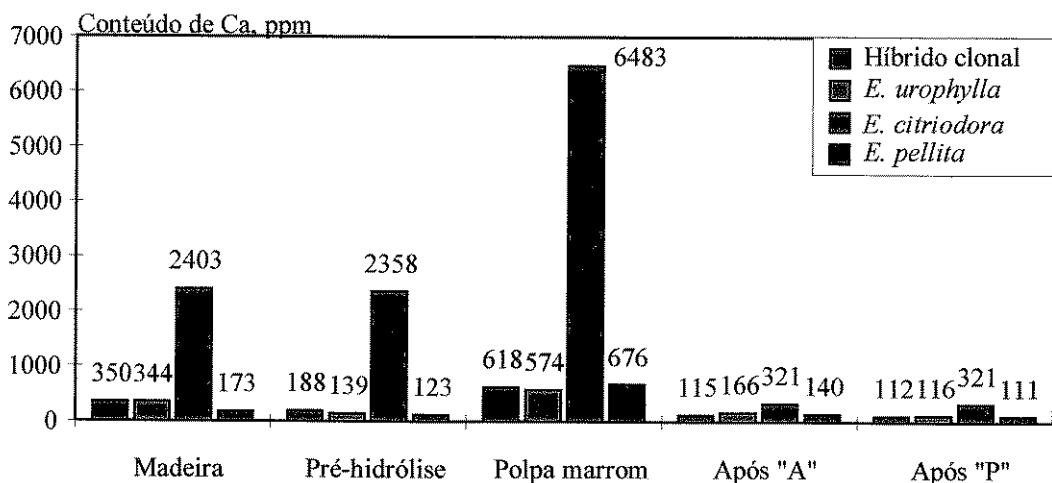


Figura 4 - Análise de cálcio nas etapas do processo para as quatro espécies.

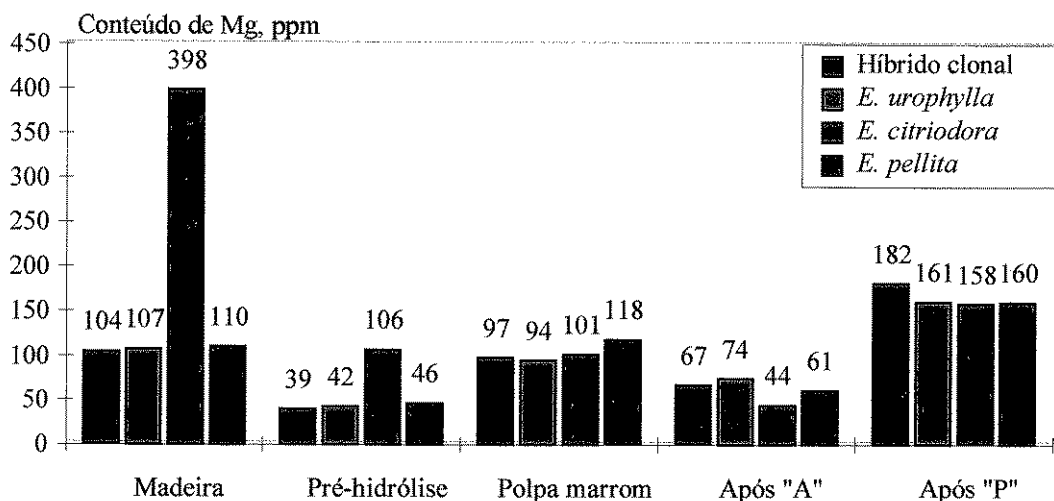


Figura 5 - Análise de magnésio nas etapas do processo para as quatro espécies.

Segundo Allen, citado por JORDÃO (1991), na lavagem da polpa marrom devem ser evitados valores de pH maiores que 6, pois facilitam a formação de sabões insolúveis de cálcio ou de outros cátions multivalentes, pela maior ionização dos ácidos graxos e, ou, resinosos.

Como evidenciado na Figura 4, a maior remoção do cálcio ocorreu na etapa de acidificação, em que o pH era de aproximadamente 2,5. Esse fato é explicado pela

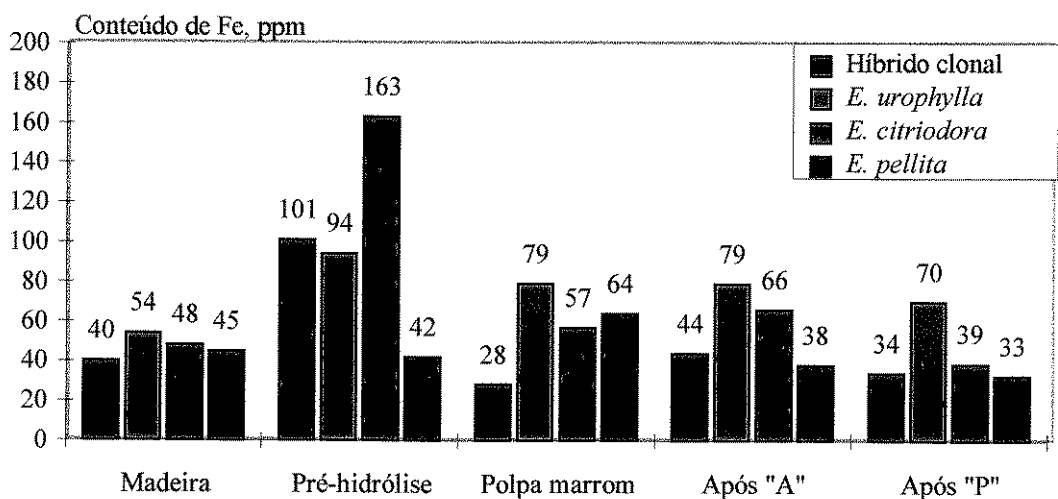


Figura 6 - Análise de ferro nas etapas do processo para as quatro espécies.

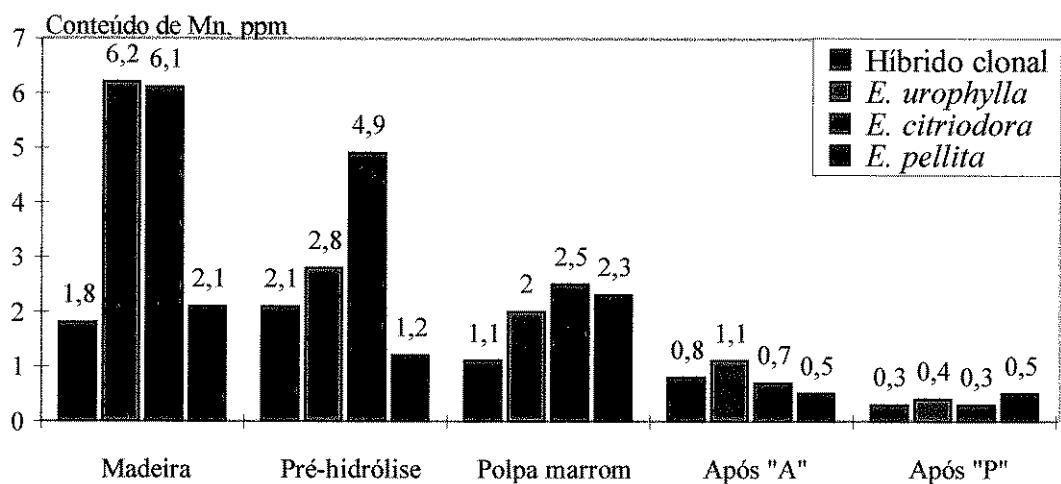


Figura 7 - Análise de manganês nas etapas do processo para as quatro espécies.

predominância de sais de CaSO_4 nesse nível de pH (GERMGÅRD, 1996). O sulfato de cálcio é, dentre os principais compostos inorgânicos de cálcio (CaC_2O_4 , CaCO_3 e Ca(OH)_2), o que apresenta maior produto de solubilidade com $K_{ps} = 2,5 \times 10^{-5}$ (PIMENTEL e SPRATLEY, 1978). Isso explica o comportamento do cálcio que tende a ser removido em etapas como a pré-hidrólise e o estágio ácido, antes do branqueamento com ozônio e que permanece com valores estáveis, após um estágio alcalino, como o de branqueamento com peróxido.

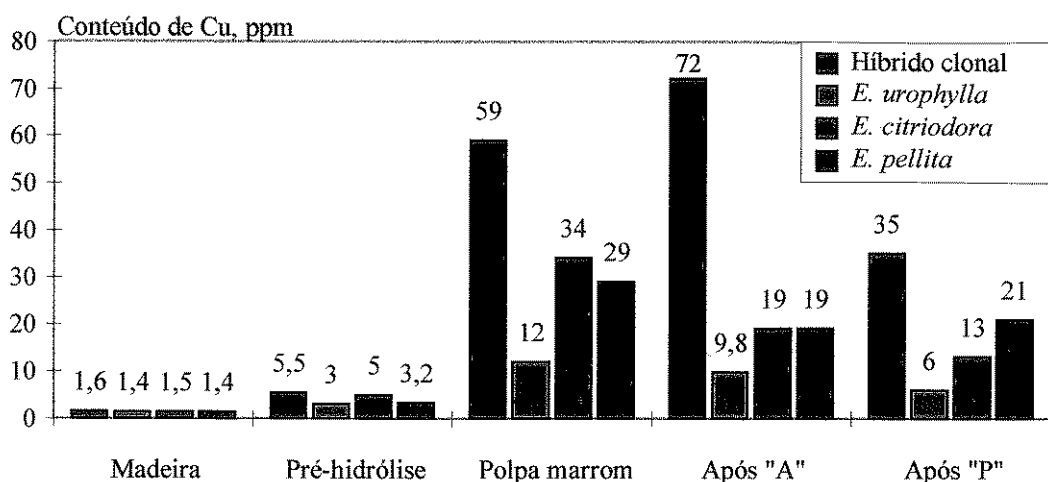


Figura 8 - Análise de cobre nas etapas do processo para as quatro espécies.

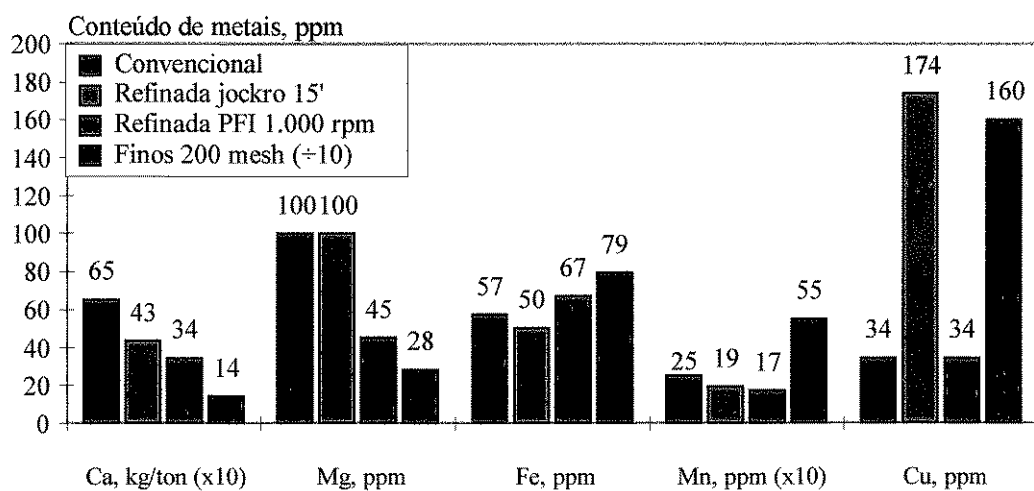


Figura 9 - Teor de metais da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora* sob diferentes tratamentos.

Em pH acima de 9, ocorre a predominância do carbonato de cálcio, cujo produto de solubilidade ($K_{ps} = 4,8 \times 10^{-9}$) é inferior ao do sulfato de cálcio, dificultando assim sua remoção.

O comportamento do magnésio, mostrado na Figura 5, é de certa forma similar ao do cálcio. Além de apresentar maior remoção em meio ácido, também apresentou certa relação com o rendimento das etapas de pré-hidrólise e do

cozimento kraft. É provável que, em meio fortemente alcalino, como o do cozimento kraft, o magnésio esteja na forma de hidróxido de magnésio, que possui baixo produto de solubilidade ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11}$), dificultando sua remoção nessa etapa.

O magnésio também foi adicionado no sistema como protetor de carboidratos na deslignificação com oxigênio (667 ppm) e no branqueamento com peróxido (200 ppm). Os valores de magnésio, encontrados na polpa branqueada, para as quatro espécies, são semelhantes, porém um pouco abaixo do valor adicionado no estágio P. Essa remoção, mesmo em pH, alcalino, pode ser explicada pela formação de oxalato de magnésio (MgC_2O_4) que possui K_{ps} de $8,6 \times 10^{-5}$, que é bem mais elevado que o produto de solubilidade do hidróxido de magnésio (PIMENTEL e SPRATLEY, 1978).

O ferro e o cobre apresentaram comportamentos semelhantes e são de difícil remoção durante o processo, enquanto o manganês é removido gradativamente durante o processamento, até chegar a níveis menores que 1 ppm na polpa branqueada de todas as espécies. Segundo Weast, citado por COLODETTE (1986), os hidróxidos desses metais de transição apresentam os seguintes produtos de solubilidade: $K_{ps} Fe(OH)_3 = 2,67 \times 10^{-39}$; $K_{ps} Cu(OH)_2 = 6,07 \times 10^{-20}$ e $K_{ps} Mn(OH)_2 = 2,04 \times 10^{-13}$. Esses valores de produto de solubilidade podem explicar a dificuldade de remoção do ferro e do cobre, bem como a facilidade de remoção do manganês ao longo do processo.

O ferro apresentou valores próximos a 50 ppm nas quatro madeiras e um acréscimo nas etapas seguintes, o que pode ser decorrente da contaminação da polpa pelas partes internas dos equipamentos.

O manganês é, dentre os metais de transição, o mais eficiente catalisador das reações de decomposição do peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, as polpas com maiores teores desse metal apresentaram menores ganhos de alvura no estágio de branqueamento com peróxido (COLODETTE, 1986). Porém, o manganês teve o comportamento de ser facilmente removido durante o processamento, chegando a níveis menores que 1 ppm nas polpas branqueadas.

Como mostra na Figura 8, as madeiras das quatro espécies apresentaram quantidades semelhantes de cobre, da ordem de 1,5 ppm. Porém, na produção e no processamento das polpas, houve elevado acréscimo desses valores, principalmente para o Híbrido clonal, o que pode ter sido ocasionado por contaminação da água de lavagem usada nas etapas de pré-hidrólise, no cozimento kraft e na deslignificação com oxigênio.

Na Figura 9 é feita uma comparação entre os conteúdos de metais na polpa marrom de *Eucalyptus citriodora* e nas polpas marrons refinadas em dois tipos de refinadores e, por último, com a fração fina da polpa marrom. Como esperado, na fração fina existe uma grande quantidade de metais, o que pode, de alguma forma, estar associado a seu alto teor de extrativos solúveis em diclorometano, que é cerca de 10 vezes superior ao da polpa marrom (Quadro 8).

Estudos realizados por BAILEY e REEVE (1994), a respeito da distribuição topoquímica dos constituintes inorgânicos na madeira de “jack pine”, demonstraram que os íons de cálcio ficam concentrados, principalmente, na lamela média das fibras. Outro metal associado ao cálcio seria o manganês, os quais foram encontrados em maiores concentrações na lamela média, que constitui a membrana da pontuação das células de parênquima. Isso pode explicar a remoção dos íons de cálcio e de manganês, durante o refino, em ambos os moinhos, já que a lamela média das fibras fica exposta à ação do refino. Os mesmos autores também concluíram, pela análise de um corte tangencial de célula de parênquima, que existiam depósitos de íons metálicos em seu interior. Traços dos elementos Mn, Fe, Cr e Zn foram encontrados juntamente com o cálcio, em maior concentração no torus, na parede das células do raio e na lamela média. Essa informação corrobora o apresentado na Figura 9, que se demonstra que as concentrações de inorgânicos nas frações de finos (principalmente parênquima) supera várias vezes as das polpas marrons que lhe deram origem.

De forma negativa, o refino no jokro resultou literalmente em contaminação da polpa marrom com cobre, o que levou a maior queda na viscosidade na etapa de pré-O₂ (Quadro 11) e no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio (Quadro 13).

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Esta investigação teve como objetivo produzir polpa branqueada TCF para dissolução a partir de *Eucalyptus* spp., dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, usando madeiras de um híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção de extrativos. Para isso, avaliaram-se alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, durante a produção de polpa solúvel, que se adaptam às tecnologias de polpação pré-hidrólise kraft e de branqueamento TCF pela sequência OA(ZQ)P. Essas alternativas incluíram o uso de surfactantes ao longo das várias etapas do processo, o refino da polpa marrom à baixa intensidade e a classificação das fibras em tela de 200 mesh.

A partir dos resultados obtidos no presente estudo pode-se concluir que:

Embora de difícil implementação, a alternativa mais eficiente para remoção de extrativos solúveis em diclorometano é a retirada dos finos da polpa marrom pré-hidrólise kraft.

O refino à baixa intensidade antes da pré-O₂ mostrou ser a alternativa mais viável para a remoção dos extrativos solúveis em diclorometano da polpa.

Apenas o refino da polpa marrom garante níveis aceitáveis de extrativos solúveis em diclorometano na polpa branqueada do *Eucalyptus citriodora*.

O ponto de aplicação dos surfactantes, com melhor eficiência na remoção dos extrativos, que não são removidos durante o processo, é a etapa de branqueamento com H_2O_2 .

Somente o uso de surfactantes no estágio “P” não é suficiente para se garantir o limite aceitável de extrativos em diclorometano (inferior a 0,2%), para o *Eucalyptus citriodora*.

A fração de “finos” da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora*, em comparação com a fração de fibras, apresentou altos teores de solúveis em diclorometano e de metais.

Todas as espécies estudadas apresentaram-se potencialmente aptas para a produção de polpa solúvel.

Comparando-se as espécies estudadas, o *Eucalyptus citriodora*, apesar de possuir seis a dez vezes mais extrativos solúveis em diclorometano, na polpa branqueada, que as outras espécies, apresentou vantagens ao longo de todo o processo, desde fácil deslignificação no cozimento, até maiores valores de rendimento, alfa-celulose, viscosidade e alvura. O *Eucalyptus pellita* apresentou maior teor de lignina na madeira e, conseqüentemente, maior dificuldade na deslignificação durante o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas de ensaio**. São Paulo: ABTCP, s.d, n.p.
- BAILEY, J.H.E., REEVE, D.W. Determination of the spatial distribution of trace elements in jack pine, *Pinus banksiana* Lamb., by imaging microprobe secondary ion mass spectrometry. In: INTERNACIONAL PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. **Proceedings...** San Diego: TAPPI, 1994. v3,. p.1233 - 1238.
- BROWING, B.L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 689p.
- BUSNARDO, C.A. **Pitch em madeira e celulose de eucalipto I. Considerações técnicas**. Guaíba: RIOCELL, 1983. 22p. (Relatório técnico SPQ, 9).
- CAMPOS, A. F., KIRCHEN,C.P., LEITE, J.M. Kraft pulping is improved by utilizing dimethylamides of long-chain fatty acids. **Pulp Paper International**, Bélgica, v.15, n.11, p.49 - 52, out. 1973.
- CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. Technical Section: standard test methods. Montreal,1986. n.p.
- COLODETTE, J.L. **Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps**. New York: State University of New York, College of Environmental Science and Forestry Syracuse, 1986. 273p. Tese (Doutorado em Química da Madeira e do Branqueamento) - State University of New York, 1986.

- COLODETTE, J.L., CAMPOS, A.S., GOMIDE, J.L. Attempts to use white liquor as the source of alkali in the oxygen delignification of eucalypt kraft pulp. In: 1990 OXIGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto. **Proceedings...**Atlanta: Tappi, 1990. p. 145 - 151.
- COLODETTE, J.L., DENCE, L.W. Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas. **O PAPEL**, São Paulo, v.50, n.5, p.37 - 48, maio, 1989.
- COLODETTE, J.L., DE OLIVEIRA, R.C., GOMIDE, J.L. et al. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 26, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993. p. 71 - 90.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., BATISTA, J.C. Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.51, n.5, p.25-35, maio. 1990.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., D.V.C. SALLES. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 27, 1994, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1994. p. 77-92.
- COSTA, A.S. **Pré-tratamento biológico de cavacos industriais de eucalipto para produção de celulose kraft**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1992. 110p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.
- D'ALMEIDA, M. L.O. Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos. **Celulose e Papel -Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**, 2. ed. São Paulo, IPT, 1988. v.1. p. 107 - 127.
- DOUEK, M. , ALLEN, L. H. Kraft mill pitch problems: chemical changes in wood resin during pulp. **Tappi**, Atlanta, v.61, n.7, p.47-51, July 1978.
- FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J.O.M. de. **Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto**. Belo Oriente: CENIBRA, 1978. n.p. (Série: Pesquisa, 56)
- FOELKEL, C.E.B., SHACKFORD, L.D., MILLER, W.J. Commercial TCF bleach plant design and effect of solids and thermal balance on operations. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p.

- GERMGÅRD, U. Ways to close a TCF: bleaching sequence. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE BRANQUEAMENTO, 1996, Vitoria, ES, 1996. **Anais...** Vitoria, ES: s.n., n.p. 1996.
- GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies**: physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials. New York: Polytechnic Institute of New York, 1985. 239p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Polimeros) - Polytechnic Institute of New York, 1985.
- GOLDSTEIN, I.S. The hidrolisis of wood. **Tappi**, Atlanta, v.63, n.9, p.141-143, Sept. 1980.
- GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose** - química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa, MG: UFV, 1979. 50p.
- GOMIDE, J.L., DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v.47, n.8, p.36 - 38, Ago. 1986.
- GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: 1990 OXIGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1990. p 1 - 21.
- HILLIS, W.E. **Wood extratives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic Press, 1962. 513p.
- HINCK, J.F., CASEBIER, R.L., HAMILT, J. K. Dissolving pulp manufacture. In: **Pulp and Paper Manufacture**, 3. ed. Quebec, CPPA, 1985. v. 4. p. 213 - 243.
- JORDÃO, M.C.S. **"PITCH" na indústria de celulose e papel**. São Paulo: IPT, 1991. 86p. (Série: IPT, 1837).
- KOGLER, F. **Global situation and trends for cellulosic man-made fibres**. LENZING A.G. Fiber divison market research. A 4860 LENZING AUSTRIA, April, 1994.
- LIMA, A. F. **Estudo da pré-hidrólise de madeira**: influência de algumas variáveis e cinética química. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1981. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1981.
- MCDONOUGH, T.J. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology- Part 1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications, ECF and TCF bleaching. v. 1. **Tappi**, Atlanta, v.78, n.3, p.55 - 62, March, 1995.

- MILANEZ, A.F., BARTH, P.P.O., PINHO, N.C. et al. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e fisco-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 15, 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1982. p. 155 - 170.
- MOUNTEER, A.M. **Alternativas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto sem cloro molecular.** Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1992. p.104. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.
- MOUNTEER, A.M. Bleaching of eucalypt kraft pulp to 90 ISO in short sequence without molecular chlorine. In: INTERNACIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Estocolmo. **Proceedings...** Estocolmo: SPCI, 1991. v.3, p. 83-102.
- OTSUKI, H., JORDÃO, M.C.S, ASSUMPÇÃO, R.M.V Caracterização de alguns extrativos de eucaliptos que possam influir em processos de polpação. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 13, 1980, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IPT, 1980. p. 7-25.
- PARTHASARATHY, V.R., PETERSON, R.C. Ozone bleaching. I The decomposition of ozone in aqueous solution: influence of pH, temperature and transition metals on the rate kinetics of ozone decomposition. In: 1990 OXIGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1990. p. 23 - 52.
- PASARD, B., GRATZL, J. KIRKMAN, A. et al. Extend delignification by kraft pulping followed by oxygen / alkali treatment : Technical and economic evaluation In: PULPING CONFERENCE, 1993, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi, 1993, n.p.
- PETER, W., LIMA, A. F. BACELL: A new dissolving pulp mill with latest technology. In: INTERNACIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Proceedings...** Orlando: s.n., 1996. n.p.
- PETRIK, A.W., COIMBRA, L.A., ZANCHIN, R.A. et al. Produção de celulose solúvel em digestor contínuo pelo processo sulfato com pré-hidrólise. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 14, 1981, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1981. p. 273-295.
- PIMENTEL, G.C., SPRATLEY, R.D. Equilíbrio heterogêneo. In: **QUÍMICA: um tratamento moderno.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1978. v.1.

- RANDRUP, R. Detecção e solução de problemas com pitch e piche nas indústrias de derivados celulósicos I. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 17, 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1984. p. 423 - 442.
- RYDHOLM, S.V. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965. 1269p.
- SACON, V., RATNIEKS, E., FOELKEL, C.E.B. Enzima e tratamento ácido no branqueamento TCF: polpa brasileira vs ibérica. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE BRANQUEAMENTO, 1996, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES: s.n., 1996. n.p.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **Testing committee**. Estocolmo: SCAN, 1962. n.p.
- SCHUKIN, E.D., PERTSOV, A.V., AMÉLINA, E.A **Química coloidal**. Moscou: Mir, 1988. 376p.
- SINGH, R.P., DILLNER, B.C. Oxygen bleaching. In: THE BLEACHING OF PULP. 3. ed. Atlanta: Tappi, 1979. p. 159-210.
- SIXTA, H, SCHUSTER, J., MAYRHOFER, C., et al. Towards effluent-free TCF-bleaching of Eucalyptus prehydrolysis kraft pulp. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223p.
- STROMBERG, C.B. Washing for low bleach chemical consumption. In: PULPING CONFERENCE, 1990, Toronto. **Proceedings...** Toronto: Tappi, 1990. v.2, p. 883 - 891.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 1993 - 94. n.p.
- UNITED STATES. n.5.250.152. **Ethoxylated alcohol and dialkylphenol surfactants as kraft pulping additives for reject reduction and yield increase**. T. F. LING, T.D. HANCOCK. Oct. 5, 1993.
- VASCONCELLOS, R.L.D. de, SOUZA, C. de, CISCONETTI, J.A. et al. Uma nova abordagem para o estudo de resinas: O uso de cromatografia gasosa. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 17, São Paulo, 19 - 23 Novembro 1984. **Anais ...** São Paulo, ABTCP, 1984. p. 491-511.

WIZANI, W., LACKNER, K., SINER M. Prehydrolysis kraft displacement cooking (VISBATCH) for TCF dissolving pulp. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A - Caracterização dos povoamentos florestais das espécies estudadas

Espécies	Espécies Estudadas ^a			
	Híbrido clonal ^b	<i>Eucalyptus</i> <i>urophylla</i>	<i>Eucalyptus</i> <i>citriodora</i>	<i>Eucalyptus</i> <i>pellita</i>
Idade, meses ^c	79	104	117	93
Plantio	23/07/88	12/06/86	01/05/85	29/05/87
Projeto	Riachão	Araticum 1	Aporá	Barrinha
Talhão	01	06-a	22	13
Precipitação (mm)	1400	1100	1100	1000
Espaçamento (m)	3x3	3x2	3x2	3x2
Inventário florestal.	Jan / 94	Out / 94	Out /94	Out / 94
IMA ^d (m ³ /há)	59,15	31,02	25,97	48,50
VTCC ^e (m ³ /há)	236,85	227,55	220,71	311,20
Teor de casca (v/v)	10,14	15,34	21,71	26,88
Área plantada (há)	14.815,89	15.881,07	5.910,20	3.939,72

^a Procedência da madeira norte da Bahia - COPENER.

^b Designado como híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*).

^c Data do corte das árvores 23/02/95.

^d Incremento médio anual.

^e Volume total com casca.

Quadro 2A - Resultados observados das análises de caracterização física e química das madeiras estudadas

Análises físico e químicas realizadas											
Espécies	Repetições	Densidade básica (kg/m ³)	Holocelu- lose ^a (%)	Alfa- celulose (%)	Pentosanas (%)	Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)	Extrativos totais (%)	Extrativos DCM (%)	Cinzas (%)
Híbrido clonal	A	468	72,4	42,1	14,8	19,4	3,28	22,7	4,64	0,17	0,25
	B	468	72,6	43,0	14,7	19,3	2,95	22,3	4,92	0,18	0,21
<i>E. urophylla</i>	A	459	70,6	41,6	13,8	20,2	3,52	23,7	5,41	0,22	0,30
	B	463	71,2	41,3	14,1	19,7	3,45	23,2	5,27	0,22	0,31
<i>E. citriodora</i>	A	586	74,4	45,6	17,9	15,6	3,73	19,3	5,64	0,61	0,60
	B	586	75,4	45,8	17,7	14,5	3,75	18,3	5,71	0,62	0,64
<i>E. pellita</i>	A	515	66,8	41,3	12,5	23,6	2,56	26,2	6,77	0,18	0,25
	B	526	67,2	41,5	12,7	23,2	2,53	25,7	6,83	0,16	0,24

^a Teor de holocelulose obtido pela diferença entre material livre de extrativos e a soma do teor de lignina total com o teor de cinzas, posteriormente, reportado base madeira seca.

Quadro 3A - Resultados observados do uso de surfactante na etapa de pré-hidrólise para madeira de *Eucalyptus citriodora*

Tratamento		Etapas do processo									
		Pré-hidrólise					Cozimento kraft ^b				
Níveis de surfactante ^a	Repetições	pH final	Rend. da etapa (%)	Rejeitos (%)	pH final	A.A. residual (g/l)	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Número kappa	[η] (cm ³ /g)	Solúveis DCM (%)
conv.	A	3,4	81,6	0,05	13,60	5,6	52,2	42,6	10,0	1225	0,75 ^c
	B	3,2	83,9	0,01	13,33	5,8	49,9	41,9	9,5	1269	0,76 ^c
0,05	A	3,0	84,3	0,03	13,58	7,1	50,1	42,2	10,1	1152	0,72 ^c
	B	3,3	83,2	0,02	13,40	8,2	51,0	42,4	9,8	1230	0,72 ^c
0,1	A	3,0	84,2	0,03	13,60	6,9	49,7	41,8	10,1	1186	0,68
	B	3,3	85,1	0,04	13,33	7,4	49,5	42,1	9,8	1240	0,70
0,2	A	3,0	82,3	0,04	13,59	7,1	50,9	41,9	10,2	1210	0,59
	B	3,3	84,1	0,07	13,28	8,0	48,7	41,0	10,5	1297	0,60

^a O surfactante usado na pré-hidrólise em três níveis (0,05%, 0,1%, 0,2% base madeira a.s.) foi uma amina graxa etoxilada.
^b Alkali ativo aplicado de 20% e sulfidez de 30%.
^c Valores usados nos cálculos de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira (Quadro 7/ teste N.º 1 e 2).

Quadro 4A - Resultados observados do uso de surfactantes na etapa do cozimento kraft para madeira de *Eucalyptus citriodora*

Tratamentos			Resultados após etapa de pré-hidrólise kraft						
Identificação do surfactantes ^a	Repetições	Rejeitos (%)	pH final	A.A. residual (g/l)	Rendimento total ^b (%)	Número kappa	[η] (cm ³ /g)	Alvura (% ISO)	Solúveis DCM (%)
Sem surfactantes	A	0,01	13,89	6,9	50,5	10,4	1182	38,9	0,77 ^d
	B	0,01	13,56	8,3	51,7	10,2	1199	38,9	0,75 ^d
Dimetilamida de ácido graxo	A	0,00	13,84	8,5	52,0	11,4	1179	38,8	1,06
	B	0,02	13,54	8,1	50,0	10,9	1177	38,7	1,06
Relação 1:1 de dimetilamida de ácido graxo mais álcool oléico etoxilado	A	0,01	13,52	8,1	50,1	10,8	1206	39,8	0,88
	B	0,05	13,90	8,3	52,1	10,6	1205	39,8	0,86
Relação 1:1 de dimetilamida de ácido graxo com álcool cetó-estearílico etoxilado	A	0,06	14,00	6,8	50,2	10,4	1270	39,9	0,82
	B	0,04	13,97	6,5	51,5	10,4	1268	39,8	0,81
Relação 1:1 álcool oléico etoxilado mais álcool cetó-estearílico etoxilado ^c	A	0,02	13,50	4,5	51,7	11,5	1253	37,8	0,71 ^d
	B	0,01	13,52	4,7	51,9	11,2	1251	37,9	0,70 ^d
Álcool graxo etoxilado fosfatado	A	0,04	13,43	8,1	52,1	11,6	1208	38,0	0,87
	B	0,03	13,60	8,9	52,0	11,2	1198	37,9	0,87
Dinonilfenol etoxilado ^c	A	0,04	13,41	9,5	52,0	10,9	1252	38,9	0,92
	B	0,05	13,53	9,6	51,5	10,8	1247	39,1	0,91
Relação 1:1 Dinonilfenol etoxilado com álcool graxo etoxilado fosfatado	A	0,03	13,42	9,8	51,6	10,8	1193	39,5	0,87
	B	0,04	13,58	9,4	51,9	10,7	1193	39,6	0,89

^a Foram usados nos tratamentos quantidade de 0,05% de surfactante base cavaco pré-hidrolísado, absolutamente seco.

^b Rendimento da pré-hidrólise de 84,1% base madeira.

^c Estes surfactantes são semelhantes àqueles mencionados na patente número 5.250.152.

^d Valores usados nos cálculos de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira (Quadro 7/ testes N.º 1 e 3).

Quadro 5A - Resultados observados do uso de surfactantes no refino da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora*

Tratamentos			Características da polpa após refino				
Tempos de refino, min	Repetições	SR°	Volume terminal (ml)	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Alvura (% ISO)	Solúveis em DCM(% b.p.)
Original	---	---	---	---	42,4	40,2	0,84 ^a
0	A	15,5	210	98,9	41,9	38,7	0,59 ^a
	B	16,0		98,8	41,9	38,1	0,58 ^a
5	A	16,0	210	98,4	41,7	37,2	0,54
	B	16,0		98,6	41,8	37,1	0,52
10	A	16,0	210	98,8	41,9	37,9	0,53
	B	16,0		98,7	41,8	37,3	0,52
15 ^b	A	16,5	210	96,3	40,8	37,4	0,50 ^a
	B	16,5		97,2	41,2	37,0	0,51 ^a
20	A	18,0	200	95,4	40,4	37,3	0,47
	B	18,0		95,4	40,4	37,8	0,48
30	A	19,0	180	95,4	40,4	37,1	0,50
	B	19,5		95,3	40,4	37,9	0,49
15 ^c	A	20,0	---	98,3	41,7	36,2	0,50
	B	19,5		98,0	41,6	37,0	0,49
15 ^d	A	19,5	---	99,7	42,3	36,1	0,45 ^a
	B	19,5		98,5	41,8	37,3	0,47 ^a
15 ^e	A	18,0	---	97,4	41,3	37,7	0,22 ^f
	B	18,0		98,5	41,8	37,4	0,22 ^f

^a Valores usados nos cálculos de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira (Quadro 7 / testes N.°s 4, 5, 6, e 7).
^b O tempo de 15 min foi escolhido como ideal para aplicação dos surfactantes, pois até neste tempo de refino, o SR° é semelhante ao da polpa no tempo zero de refino.
^{c, d, e} Utilizaram-se surfactantes na concentração de 0,05% (mistura de 1:1 álcool oléico etoxilado com álcool ceto-estearíco etoxilado) junto às fibras no momento do refino (15°), durante a lavagem da polpa refinada (15^b) e durante a lavagem do refino da polpa com parcial remoção dos finos em tela de 200 mesh (15^c).
^f O teor de solúveis em diclorometano da polpa marrom de origem é de 0,98% base polpa (Quadro 7 / testes N.°s 13 e 15).

Quadro 6A - Resultados observados do uso de surfactantes na etapa de deslignificação com oxigênio para polpa de *Eucalyptus citriodora*

Tratamentos		Resultados após deslignificação com Oxigênio ^a									
	Repetições	pH inicial	pH final	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total ^b (%)	Número kappa	Deslignificação ^b (%)	[η] (cm ³ /g)	Seletividade ^b (%)	Alvura (% ISO)	Solúveis em DCM ^c (%)
Convencional	A	13,34	13,01	97,2	41,2	5,2	55,6	1024	2,73	57,9	0,72
	B	13,33	12,94	97,9	41,5	5,2	55,6	1005	2,53	59,6	0,69
Com surfactante ^d	A	13,35	13,02	96,8	41,0	4,9	58,1	924	2,01	59,9	0,65
	B	13,25	12,97	97,4	41,3	4,9	58,1	960	2,25	60,6	0,64

^a A deslignificação com oxigênio foi realizada no digestor REGMED (reator sem mistura dinâmica) com massa de 165g a.s. de polpa marrom.

^b Polpa marrom originada de pré-hidrólise kraft com rendimento de 42,4, número kappa de 11,7, viscosidade intrínseca de 1262 cm³/g e solúveis em diclorometano de 0,84%.

^c Valores usados nos cálculos de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira (Quadro 7/ teste N.º 8 e 9).

^d Foi usada uma mistura de 1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool cetosteárico etoxilado na proporção de 0,05% base polpa marrom.

Quadro 7A - Resultados observados do branqueamento TCF - A(ZQ)P e do uso de surfactantes no estágio “p”

Tratamentos		Resultados após cada estágio de branqueamento						
Seqüência de branqueamento	Repetições	pH final	Rendimento da etapa (%)	Rendimento acumulado (%)	[η], (cm ³ /g)	Alvura (% ISO)	Alvura após reversão	Solúveis em DCM ^a (% b.p.)
Estádio A ^b	A	2,5	---	41,4	879	---	---	---
	B	2,5	---	41,4	885	---	---	---
Estádios (ZQ)	A	6	98,9	40,9	630	---	---	0,39
	B	6	98,7	40,9	640	---	---	0,39
Estádio P convencional	A	11,2	95,8	39,7	497	90,0	89,0	0,26
	B	11,2	96,0	39,7	453	90,4	89,0	0,25
Estádio P com surfactantes ^c	A	11,9	96,9	40,1	498	90,2	89,1	0,22
	B	11,5	95,1	39,4	508	90,0	89,2	0,23

^a Valores usados nos cálculos de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira (Quadro 7 / teste N.º 10, 11 e 12).

^b No estágio A não foi medido rendimento, de forma que o rendimento acumulado é o da pré-O₂.

^c Foi usada uma mistura de 1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool cetó-esteárico etoxilado na proporção de 0,05% base polpa após A(ZQ).

APÊNDICE B

Quadro 1B - Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft

Tratamento		Pré-hidrólise					Cozimento kraft							
Espécies	Repetições	pH inicial	pH final	Rend. da etapa (%)	A.A (%)	pH final	A.A. residual (g/l)	Rend. da etapa (%)	Rend. Total (%)	Número kappa	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	S _{5%} (%)	Solúveis DCM (% b.p).
Híbrido clonal	A	5,23	2,67	82,4	23,0	13,03	3,1	47,7	39,30	11,6	32,7	1145	1,92	0,23
	B	5,66	2,65	82,6	23,0	12,89	3,0	47,0	38,82	11,7	32,6	1127	1,92	0,22
<i>E. urophylla</i>	A	5,64	2,75	88,8	23,0	12,55	3,0	44,4	39,43	9,8	33,4	1094	2,04	0,23
	B	5,64	2,75	88,9	23,0	12,91	4,2	43,8	38,94	10,1	34,4	1087	2,04	0,23
<i>E. citriodora</i>	A	5,34	3,07	79,4	20,0	12,65	3,8	53,0	42,08	10,5	34,9	1273	3,00	0,99
	B	5,63	3,07	81,0	20,0	13,27	3,9	53,2	43,09	10,3	35,1	1310	3,10	0,99
<i>E. pellita</i>	A	5,34	3,10	88,8	27,5	14,00	13,2	44,5	39,52	11,8	33,1	972	2,20	0,20
	B	5,24	3,12	89,8	27,5	14,00	13,6	42,6	38,25	12,2	33,5	980	2,17	0,19

Quadro 2B - Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft após refino

Espécies	Repetições	°SR inicial	°SR final	Rendimento etapa (%)	Rendimento total (%)	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	S _{5%} (%)	Solúveis em DCM (% b.p.)
Híbrido clonal	A	18,0	21,0	99,4	38,9	32,4	1132	1,82	0,16
	B	17,5	21,0	99,3	38,8	33,2	1084	1,82	0,16
<i>E. urophylla</i>	A	18,0	21,5	97,9	38,4	32,8	1096	1,87	0,17
	B	17,5	22,5	98,2	38,5	32,9	1072	1,89	0,17
<i>E. citriodora</i>	A	17,5	18,5	97,9	41,7	33,9	1254	2,69	0,63
	B	17,5	18,5	98,1	41,8	33,9	1222	2,69	0,63
<i>E. pellita</i>	A	17,5	18,5	100	38,9	31,8	963	2,15	0,16
	B	17,5	18,5	100	38,9	31,9	965	2,17	0,16

Quadro 3B - Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após deslignificação com oxigênio

Espécies	Trat./ repetição	pH final	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Deslignificação (%)	Seletividade	Número kappa	Alvura (% ISO)	$[\eta]$ (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (%)
Híbrido clonal	Conv. A	13,37	96,1	37,6	58,1	2,96	4,9	54,8	906	0,12
	Conv. B	13,35	96,6	37,8	54,7	2,96	5,3	52,9	920	0,11
	Ref. A	12,82	97,7	38,0	59,0	1,23	4,8	51,1	575	0,09
	Ref. B	12,78	98,7	38,4	59,8	1,18	4,7	51,3	544	0,09
<i>E. urophylla</i>	Conv. A	13,40	97,1	38,1	60,0	3,41	4,0	56,8	915	0,11
	Conv. B	13,30	96,9	38,0	58,0	3,22	4,2	56,4	911	0,13
	Ref. A	12,59	95,9	36,9	57,0	1,31	4,3	51,9	656	0,08
	Ref. B	12,98	97,0	37,3	58,0	1,32	4,2	52,5	650	0,08
<i>E. citriodora</i>	Conv. A	13,30	97,8	41,7	61,5	2,36	4,0	58,1	1021	0,51
	Conv. B	13,37	97,7	41,6	61,5	2,13	4,0	57,5	991	0,49
	Ref. A	12,97	97,8	40,9	61,5	1,00	4,0	52,8	649	0,29
	Ref. B	12,75	97,3	40,7	61,5	0,92	4,0	53,4	595	0,29
<i>E. pellita</i>	Conv. A	13,12	97,9	38,1	58,3	4,02	5,0	52,8	802	0,06
	Conv. B	12,76	96,4	37,5	58,3	3,87	5,0	53,6	795	0,06
	Ref. A	12,42	96,6	37,6	55,8	3,66	5,3	53,2	793	0,06
	Ref. B	12,50	96,5	37,5	58,3	3,98	5,0	53,4	800	0,06

Quadro 4B - Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.) e não-refinadas (conv.), após os estádios OA(ZQ)

Espécies	Trat./ repetição	Carga ozônio (%)	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Eficiência (%)	Seletividade	Número KMnO ₄	Alvura (% ISO)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)
Híbrido clonal	Conv. A	0,45	98,5	37,1	1,02	1,33	0,5	79,3	567	0,10
	Conv. B	0,45	99,6	37,5	1,02	1,31	0,5	79,3	561	0,09
	Ref. A	0,45	98,6	37,7	0,98	3,24	0,4	78,5	424	0,10
	Ref. B	0,45	99	37,8	0,98	2,93	0,4	79,0	410	0,09
<i>E. urophylla</i>	Conv. A	0,35	99,6	37,8	1,00	1,29	0,6	79,9	641	0,09
	Conv. B	0,35	99,6	37,8	1,00	1,26	0,6	79,5	635	0,09
	Ref. A	0,35	99,5	36,9	1,14	2,42	0,3	77,6	488	0,09
	Ref. B	0,35	99,4	36,9	1,14	2,48	0,3	76,7	492	0,07
<i>E. citriodora</i>	Conv. A	0,35	99,3	41,3	1,03	1,15	0,4	80,9	692	0,36
	Conv. B	0,35	99,3	41,3	1,06	1,12	0,3	80,6	675	0,35
	Ref. A	0,35	99,8	40,7	1,06	2,78	0,3	77,2	489	0,22
	Ref. B	0,35	99,3	40,5	1,09	2,70	0,2	77,4	481	0,22
<i>E. pellita</i>	Conv. A	0,45	98,6	37,3	0,96	1,65	0,7	78,0	538	0,08
	Conv. B	0,45	99,2	37,5	0,96	1,71	0,7	78,7	548	0,07
	Ref. A	0,45	98,1	36,9	1,00	1,70	0,7	78,1	533	0,07
	Ref. B	0,45	98,4	37,0	1,00	1,74	0,7	77,9	539	0,07

Quadro 5B - Resultados observados das características das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQP)

Espécies	Trat./ repetição	Rendimento da etapa (%)	Rendimento total (%)	Número KMnO ₄	Alvura (% ISO)	S _{5%} (%)	Alfa-celulose (%)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)
Híbrido clonal	Conv. A	96,0	35,8	0,5	87,3	1,78	93,7	349	0,04
	Conv. B	95,4	35,6	0,4	86,6	1,76	93,9	349	0,04
	Ref. A	97,7	36,9	0,4	85,7	1,62	93,1	324	0,04
	Ref. B	97,3	36,8	0,3	86,3	1,69	93,3	332	0,03
	Ref.+ surf.A	97,6	36,9	0,4	87,1	1,63	93,4	308	0,02
	Ref.+ surf.B	97,3	36,8	0,4	88,3	1,74	93,4	310	0,01
<i>E. urophylla</i>	Conv. A	94,6	35,8	0,4	87,3	1,71	94,3	384	0,04
	Conv. B	94,1	35,6	0,4	87,2	1,74	94,0	372	0,06
	Ref. A	96,3	35,5	0,3	86,2	1,78	93,5	309	0,03
	Ref. B	96,4	35,6	0,2	86,1	1,74	93,6	334	0,05
	Ref.+ surf.A	96,6	35,6	0,4	88,3	1,67	93,1	310	0,02
	Ref.+ surf.B	96,6	35,6	0,3	88,8	1,60	93,0	324	0,01
<i>E. citriodora</i>	Conv. A	96,5	39,9	0,3	88,1	2,28	95,1	496	0,32
	Conv. B	96,8	40,0	0,3	88,1	2,16	95,3	519	0,30
	Ref. A	95,8	38,9	0,4	87,1	2,23	94,5	386	0,17
	Ref. B	95,7	38,9	0,3	87,4	2,32	94,3	383	0,19
	Ref.+ surf.A	95,3	38,7	0,3	89,9	2,11	94,3	378	0,15
	Ref.+ surf.B	95,3	38,7	0,3	89,1	2,25	94,2	385	0,15
<i>E. pellita</i>	Conv. A	94,5	35,3	0,4	86,3	1,72	94,5	345	0,03
	Conv. B	95,2	35,6	0,4	87,0	1,78	94,4	355	0,03
	Ref. A	94,2	34,9	0,3	86,8	1,82	94,0	324	0,03
	Ref. B	94,7	35,0	0,2	86,6	1,81	94,2	331	0,03
	Ref.+ surf.A	94,3	34,9	0,3	86,5	1,73	94,2	355	0,03
	Ref.+ surf.B	94,2	34,9	0,2	86,2	1,68	94,1	361	0,02

Quadro 6B - Resultados observados sobre o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na alvura e na viscosidade intrínseca da polpa final das espécies estudadas^a

Tratamentos		8 Kg H ₂ O ₂ /t. a.s			14 Kg H ₂ O ₂ /t. a.s			20 Kg H ₂ O ₂ /t. a.s		
Espécies	Repetições	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cm ³ /g)		Alvura (% ISO)	Viscosidade (cm ³ /g)		Alvura (% ISO)	Viscosidade (cm ³ /g)	
Híbrido clonal	A	88,0	420		89,0	378		89,9	349	
	B	88,0	431		88,9	364		89,8	348	
	Média	88,0b	426c		89,0a	371b		89,9a	338b	
<i>E. urophylla</i>	A	88,8	508		90,0	460		90,0	395	
	B	89,1	515		90,1	470		90,6	419	
	Média	89,0ab	512b		90,1a	465a		90,3a	407a	
<i>E. citriodora</i>	A	89,7	556		90,1	446		90,8	420	
	B	88,9	544		90,1	478		90,4	428	
	Média	89,3a	550a		90,1a	462a		90,6a	424a	
<i>E. pellita</i>	A	88,8	396		89,6	373		90,1	336	
	B	88,9	408		90,0	347		90,1	340	
	Média	88,9ab	402c		89,8b	360b		90,1a	338b	

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quadro 7B - Resultados observados sobre o comportamento dos extrativos solúveis em diclorometano e o efeito da dosagem de surfactantes no estágio P, para *Eucalyptus citriodora*

Tratamento		Comportamento dos extrativos no processo					Efeito do incremento da dosagem de surfactantes no estágio P ^a					
Análise	Repetições	Madeira	Marrom	Pre-O ₂ ^b	A(ZQ)	P	P + 0,05%	P + 0,1%	P + 0,2%	P + 0,4%	P + 0,8%	P + 1,6%
Extrativos	A	0,61	0,99	0,51	0,36	0,30	0,27	0,27	0,26	0,23	0,23	0,22
solúveis em	B	0,62	0,99	0,49	0,35	0,31	0,27	0,27	0,25	0,25	0,24	0,21
DCM(%) b.p.	Média	0,62	0,99	0,50	0,36	0,31	0,27	0,27	0,26	0,24	0,24	0,22

^a Como surfactantes foi usado uma mistura de 1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool cetó-estearíco etoxilado na proporção de 0,05% base polpa.
^b Reator com mistura dinâmica, MARK V.

Quadro 8B - Resultados observados sobre o comportamento e análise estatística dos metais Ca, Mg, Fe, Mn e Cu nas etapas do processo^a

Tratamentos		Resultado das análises na madeira (g/t. a.s)					Resultado das análises após pré-hidrólise (g/t. a.s)				
Espécies	Repetição	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre
Híbrido clonal	A	325	105	42,8	1,81	1,67	168	42,0	100	2,03	5,71
	B	375	103	36,8	1,77	1,49	208	36,5	101	2,10	5,33
	Média	350b	104b	39,8b	1,79b	1,58a	618b	39,3b	101b	2,07b	5,52a
<i>E. urophylla</i>	A	327	107	56,8	6,38	1,51	112	41,5	95,1	2,83	3,18
	B	361	106	51,7	5,93	1,34	133	42,5	93,6	2,66	2,90
	Média	344b	107b	54,3a	6,16a	1,43a	574b	42,0b	94,4b	2,75b	3,04a
<i>E. citriodora</i>	A	2434	404	47,5	6,08	1,50	2649	119	178	5,62	4,11
	B	2372	391	47,5	6,14	1,56	2068	93,0	149	4,24	5,94
	Média	2403a	398a	47,5ab	6,11a	1,53a	6483a	106a	164a	4,93a	5,03a
<i>E. pellita</i>	A	185	110	46,1	2,09	1,44	128	42,0	43,9	1,18	3,12
	B	160	109	44,3	2,09	1,42	149	49,0	40,7	1,20	3,36
	Média	173c	110b	45,2ab	2,09b	1,43a	677b	45,5b	42,3c	1,19b	3,24a
Tratamentos		Resultados das análises após cozimento kraft (g/t. a.s)					Resultados das análises após estágio A (g/t. a.s)				
Espécies	Repetição	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre
Híbrido clonal	A	623	102	24,7	1,1	63,9	112	75,5	37,9	0,83	70,7
	B	613	91,0	30,5	1,03	53,9	118	58,5	49,3	0,72	74,3
	Média	618b	96,5a	27,6b	1,07c	58,9a	115b	67,0sb	43,6bc	0,78ab	72,5a
<i>E. urophylla</i>	A	585	94,5	80,8	1,96	12,0	147	69,0	75,0	0,94	10,8
	B	563	92,5	76,8	1,94	12,9	185	78,0	83,3	1,26	8,88
	Média	574b	93,5a	78,8a	1,95b	12,5c	166b	73,5s	79,2a	1,10a	9,84c
<i>E. citriodora</i>	A	6466	101	51,9	2,31	32,5	276	43,5	61,7	0,74	20,9
	B	6500	100	61,9	2,58	34,4	366	45,0	69,5	0,72	17,4
	Média	6483a	101a	56,9ab	2,45a	33,5b	321a	44,3b	65,6ab	0,73ab	19,2b
<i>E. pellita</i>	A	634	104	74,8	2,31	29,5	144	60,0	37,1	0,49	18,0
	B	719	131	53,7	2,22	27,9	136	62,0	38,5	0,53	19,6
	Média	677b	118a	64,3a	2,27ab	28,7b	140b	61,0ab	37,8c	0,51b	18,8b

Continua...

Quadro 8B, Cont.

Tratamentos		Resultados das análises após estágio P (g/t. a.s)				
Espécies	Repetição	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre
Híbrido clonal	A	111	178	30,4	0,27	34,4
	B	112	186	38,0	0,25	36,1
	Média	112b	182a	34,2b	0,26a	35,3a
<i>E. urophylla</i>	A	115	160	69,8	0,42	5,89
	B	117	161	70,2	0,40	6,02
	Média	116b	161b	70,0a	0,41a	5,96d
<i>E. citriodora</i>	A	329	163	43,8	0,28	14,7
	B	313	152	33,1	0,33	11,8
	Média	321a	158b	38,5b	0,31a	13,3c
<i>E. pellita</i>	A	115	159	30,4	0,62	20,9
	B	107	161	36,0	0,27	21,7
	Média	111b	160b	33,2b	0,45a	21,3b
Tratamentos		Comparação entre o conteúdo de metais da polpa marrom de <i>Eucalyptus citriodora</i> após vários tratamentos (g/t. a.s)				
<i>E. citriodora</i>	Repetições	Cálcio	Magnésio	Ferro	Manganês	Cobre
Convencional	A	6466	101	51,9	2,31	32,5
	B	6500	100	61,9	2,58	34,4
	Média	6483b	101b	56,9bc	2,45b	33,5c
Refinada no jokro	A	4254	102	50,1	1,75	174
	B	4415	97,5	49,7	2,03	174
	Média	4335bc	99,8b	49,9c	1,89b	174b
Refinada no PFI	A	3147	39,5	65,2	1,63	33,1
	B	3581	44,8	67,6	1,68	34,4
	Média	3364c	50,0c	66,4b	1,66b	33,8c
Fração de finos	A	14788	296	792	58,2	1486
	B	13018	279	790	52,1	1401
	Média	13903a	262a	791a	55,2a	1444a

^a As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.