

Fernando Soares Ribeiro de Vasconcelos
Engenheiro Florestal

Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação para *Pinus taeda*

Orientador:
Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Recursos Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos Florestais.

Piracicaba
2005

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Vasconcelos, Fernando Soares Ribeiro de
Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação para *Pinus taeda* / Fernando Soares
Ribeiro de Vasconcelos. -- Piracicaba, 2005.
104 p.

Dissertação (Mestrado) -- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

1. Antraquinona 2. Celulose kraft 3. Deslignificação 4. Pinheiro 5. Polpação I. Título

CDD 676.126

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte -- O autor"

Aos meus pais, José Alberto e Rosalinda, pelo apoio incondicional aos meus estudos. E a todo amor, compreensão e amizade.

Agradecimentos

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Ciências Florestais que me acolheram desde a graduação.

Ao Professor Francides Gomes da Silva Júnior, pela oportunidade de crescimento, ensinamentos, orientação e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Química Celulose e Energia (LQCE), Camila Sarto, Aline Lopes, Camila Turolla, Fabiana Gomes, Francismara Duarte, Gláucia Alencar, Ivan Bortolli, Regina Buch, Samira, Talita Zamoner e Udemilson Ceribelli por toda a amizade e apoio.

Aos professores José Ferreira de Carvalho da Universidade Estadual Paulista (UNICAMP) e Édina Shisue Miazaki da Universidade de Brasília (UnB) pelo auxílio na parte matemática e estatística.

Aos funcionários do IPEF Marialice Metzker Poggiani, Paulo Sérgio Beraldo e Olicina Maria de Góes por todo o auxílio.

Aos professores José Otávio Brito e Luiz Ernesto George Barrichelo pelo incentivo e colaboração.

Aos grandes amigos da República Picareta.

A Klabin S.A. pelo fornecimento da madeira.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE QUADROS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 DESENVOLVIMENTO.....	17
2.1 Revisão bibliográfica.....	17
2.1.1 Polpação kraft.....	17
2.1.2 Processos modificados descontínuos	19
2.1.3 Deslignificação da madeira durante a polpação kraft	24
2.1.4 Aditivos na polpação kraft.....	30
2.1.4.1 Antraquinona (AQ).....	30
2.2 Material e métodos	33
2.2.1 Material	33
2.2.1.1 Madeira.....	33
2.2.1.2 Antraquinona	33
2.2.2 Métodos	34
2.2.2.1 Caracterização do material	34
2.2.2.1.1 Classificação dos cavacos.....	34
2.2.2.1.2 Dimensões dos cavacos	34
2.2.2.1.3 Densidade básica	34
2.2.2.1.4 Composição química	34
2.2.2.1.5 Caracterização morfológica dos traqueídes	35
2.2.2.2 Curva de cozimento	35
2.2.2.3 Cozimentos testemunhas.....	36
2.2.2.3.1 Processo convencional.....	36
2.2.2.3.2 Processo SuperBatch™	37
2.2.2.4 Estudo do tempo de impregnação no processo convencional.....	40
2.2.2.5 Deslignificação da madeira ao longo do processo kraft.....	40
2.2.2.5.1 Processo convencional.....	40
2.2.2.5.2 Processo SuperBatch™	41
2.2.2.6 Parâmetros determinados em cada cozimento	42
2.3 Resultados e discussão.....	43
2.3.1 Caracterização do Material.....	43

2.3.1.1 Classificação dos cavacos.....	43
2.3.1.2 Dimensões dos cavacos	45
2.3.1.3 Densidade básica	49
2.3.1.4 Composição química	50
2.3.1.5 Caracterização morfológica dos traqueídes	50
2.3.2 Processo de Polpação	52
2.3.2.1 Curva de cozimento	52
2.3.2.2 Cozimentos testemunhas.....	54
2.3.2.2.1 Polpas não branqueáveis.....	54
2.3.2.2.2 Polpas branqueáveis	64
2.3.2.3 Estudo do tempo de impregnação no processo convencional	70
2.3.2.3.1 Polpas não branqueáveis.....	70
2.3.2.3.2 Polpas branqueáveis	74
2.3.2.4 Deslignificação da madeira ao longo do processo kraft.....	82
2.3.2.4.1 Polpas não branqueáveis.....	82
3 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICE	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de cozimento para a curva de cozimento.....	36
Tabela 2 – Condições dos cozimentos testemunhas para o processo convencional.....	37
Tabela 3 – Condições gerais do cozimento SuperBatch™ para polpas não branqueáveis e branqueáveis.....	38
Tabela 4 – Condições iniciais do cozimento SuperBatch™ em cada uma de suas fases...	39
Tabela 5 – Amostragens realizadas no cozimento SuperBatch™ para a produção de polpas não branqueáveis.....	41
Tabela 6 – Dimensões dos cavacos.....	45
Tabela 7 – Composição química da madeira.....	50
Tabela 8 – Dimensões dos traqueídes e relações.....	51
Tabela 9 – Parâmetros determinados nas polpas não branqueáveis dos cozimentos testemunhas de <i>Pinus taeda</i>	55
Tabela 10 – Álcali ativo residual nos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas não branqueáveis.....	60
Tabela 11 – Sulfidez no licor residual dos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas não branqueáveis.....	62
Tabela 12 – Álcali ativo consumido nos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem antraquinona para polpas não branqueáveis.....	63
Tabela 13 – Parâmetros determinados nas polpas branqueáveis dos cozimentos testemunhas de <i>Pinus taeda</i>	64
Tabela 14 – Álcali ativo residual no processo SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas branqueáveis.....	66
Tabela 15 – Sulfidez no licor residual dos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas branqueáveis.....	68
Tabela 16 – Álcali ativo consumido no processo SuperBatch™ e convencional, com e sem antraquinona para polpas branqueáveis.....	69
Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros.....	82

Tabela 18 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa não branqueável, sem antraquinona.....	83
Tabela 19 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa não branqueável, com antraquinona.....	84
Tabela 20 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa não branqueável, sem antraquinona.....	86
Tabela 21 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa não branqueável, com antraquinona.....	87
Tabela 22 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa branqueável, sem antraquinona.....	89
Tabela 23 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa branqueável, com antraquinona.....	90
Tabela 24 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa branqueável, sem antraquinona.....	93
Tabela 25 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa branqueável, com antraquinona.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida (antrahidroquinona).....	31
Figura 2 - Ação da antraquinona e da sua forma reduzida (antrahidroquinona) na madeira.....	32
Figura 3 - Digestor laboratorial M/K adaptado para cozimentos modificados.....	38
Figura 4 – Distribuição do tempo e temperatura no processo SuperBatch™ para a produção de polpas branqueáveis e não branqueáveis.....	39
Figura 5 - Classificação dos cavacos em classes de tamanho médio.....	44
Figura 6 – Classificação dos cavacos em classes de espessura.....	44
Figura 7 – Distribuição de cavacos por classes de espessura.....	46
Figura 8 – Distribuição de cavacos por classes de largura.....	47
Figura 9 – Distribuição de cavacos por classes de comprimento.....	47
Figura 10 – Curva de cozimento kraft e kraft-AQ para <i>Pinus taeda</i> – número kappa x álcali ativo.....	53
Figura 11 – Fator H dos cozimentos testemunhas nos processos SuperBatch™ e convencional para polpas não branqueáveis.....	56
Figura 12 – Álcali ativo (g/L) nas diferentes fases do processo SuperBatch™, com e sem antraquinona para polpas não branqueáveis.....	60
Figura 13 – Fator H dos cozimentos testemunhas nos processos SuperBatch™ e convencional para polpas branqueáveis.....	65
Figura 14 – Álcali ativo (g/L) nas diferentes fases do processo SuperBatch™, com e sem antraquinona para polpas branqueáveis.....	67
Figura 15 – Rendimento bruto – polpas não branqueáveis.....	71
Figura 16 – Teor de rejeitos – polpas não branqueáveis.....	71
Figura 17 – Rendimento depurado – polpas não branqueáveis.....	72
Figura 18 – Número kappa – polpas não branqueáveis.....	73

Figura 19 – Teor de sólidos secos gerados por tonelada de celulose (tss/t) – polpas não branqueáveis.....	74
Figura 20 – Rendimento depurado – polpas branqueáveis.....	75
Figura 21 – Teor de rejeitos – polpas branqueáveis.....	76
Figura 22 – Número kappa – polpas branqueáveis.....	77
Figura 23 – Álcali ativo residual – polpas branqueáveis.....	78
Figura 24 – Antraquinona residual no licor negro – polpas branqueáveis.....	79
Figura 25 – Tonelada de sólidos secos gerados por tonelada de celulose (tss/t) – polpas branqueáveis.....	80
Figura 26 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – não branqueável, SuperBatch™.....	85
Figura 27 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – não branqueável, convencional.....	87
Figura 28 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – branqueável, SuperBatch™.....	91
Figura 29 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – branqueável, convencional.....	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição típica de madeiras de coníferas e folhosas.....	24
Quadro 2 – Principais diferenças entre penetração e difusão.....	25
Quadro 3 – Parâmetros determinados em cada cozimentos.....	42
Quadro 4 – Classificação de Runkel.....	52
Quadro 5 – Parâmetros dos melhores cozimentos convencionais.....	82

RESUMO

Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação para *Pinus taeda*

Neste trabalho avaliou-se a eficiência do processo SuperBatch™ de polpação kraft em relação ao processo convencional de polpação, bem como da adição de antraquinona (AQ), visando a produção de celulose não branqueável (número kappa 58 ± 2) e branqueável (número kappa 28 ± 2) de *Pinus taeda*, com 9 anos de idade, por ser esta a principal espécie utilizada no Brasil para produção de polpa celulósica de fibra longa. Para isso foram realizados cozimentos testemunhas de ambos os processos comparando-os entre si; foi feito um estudo da etapa de impregnação no processo convencional, onde variou-se o tempo de aquecimento até a temperatura máxima, e o tempo de cozimento foi ajustado para um fator H de 2300; também foi feito o estudo da deslignificação ao longo dos processos estudados, sendo que para isso o processo foi interrompido a cada 15 minutos. Os resultados da polpação mostraram que no processo SuperBatch™, na produção de polpa não branqueável, é gerado um teor de rejeitos consideravelmente menor comparativamente ao processo convencional; a adição de antraquinona, mostrou-se eficiente na redução do número kappa no processo SuperBatch™, contudo sem ganhos significativos quando se analisa a seletividade; no processo convencional a aplicação do aditivo permitiu a redução de 0,5 pontos percentuais do álcali ativo, mas também sem ganhos na seletividade. Nas polpas branqueáveis, o processo SuperBatch™ foi mais seletivo comparativamente ao processo convencional, e em ambos os processos a adição de antraquinona não se mostrou eficiente. Na avaliação da impregnação do processo convencional, considerando-se polpas não branqueáveis, um maior tempo de impregnação proporcionou a redução no teor de rejeitos e aumento no rendimento depurado; para as polpas branqueáveis o aumento do tempo de impregnação no processo sem antraquinona resultou em um aumento do rendimento depurado e quando da adição de antraquinona os parâmetros de polpação analisados foram semelhantes para todos os tempos de impregnação estudados, mostrando que a antraquinona foi eficiente para compensar condições mais drásticas de processo. Por fim, na análise da deslignificação ao longo do cozimento, para todos os tratamentos estudados o modelo matemático logístico apresentou um bom ajuste sendo identificadas três fases de deslignificação em todos os casos: (i) fase inicial onde há uma pequena remoção da lignina, (ii) fase principal, onde a deslignificação é intensa e (iii) fase residual onde a remoção de lignina novamente é discreta; No processo SuperBatch™, considerando-se os dois tipos de polpa, durante a etapa de impregnação praticamente não houve reações com a lignina da madeira, na fase de licor negro quente (LNQ) cerca de 25-30% da lignina é dissolvida e na etapa de cozimento cerca de 50-60% da lignina é removida, sendo que durante a lavagem não ocorre deslignificação. A adição de antraquinona ao processo SuperBatch™, na produção de polpas não branqueáveis, acelerou a intensidade das reações com a lignina, promovendo uma deslignificação mais rápida durante a fase principal de cozimento, já na produção de polpas branqueáveis não foi observado qualquer efeito catalítico da antraquinona, provavelmente estando relacionado a alta carga alcalina utilizada no processo.

Palavras-chave: Cozimento modificado; Processo SuperBatch™; Antraquinona; Deslignificação; *Pinus taeda*.

ABSTRACT

Evaluation of the SuperBatch™ pulping process for *Pinus taeda*

In this research was evaluated the efficiency of the SuperBatch™ kraft pulping process in comparison to conventional pulping process as well as the effects of the anthraquinone (AQ), aiming the production of unbleachable grades (kappa number 58 ± 2) and bleachable grades (kappa number 28 ± 2) for *Pinus taeda* with 9 years old, the main specie used in Brazil to produce long fiber pulp. A study of the impregnation phase in the conventional cooking was performed, where the heating up time was variable and the time at the maximum temperature was adjusted to a H factor of 2300. It was also studied the evolution of the delignification during the SuperBatch™ and conventional process. The pulping results show that in the SuperBatch™ process, regarding unbleachable pulps, a smaller amount of rejects was produced in comparison to conventional process; the addition of anthraquinone was efficient to reduce the kappa number in the SuperBatch™ process, however without significant gains of selectivity; in the conventional process with the addition of anthraquinone a reduction of 0,5 percentual points in the initial active alkali was possible. Considering the bleachable grade, the SuperBatch™ process had a greater selectivity in comparison to conventional process and in both process the addition of anthraquinone was not efficient. During the evaluation of the impregnation phase in the conventional process, considering unbleachable grade, the adoption of a longer time during the heating up phase results in a reduction of the rejects and an increase in the screened yield; to bleachable grades, a longer heating up time in the kraft process results in an increase of the screened yield while in the kraft-AQ process the parameters analyzed were similar in all heating up times studied, showing that the anthraquinone was efficient to compensate drastic conditions in the pulping process. Finally, in the study of the delignification during the cooking, the logistic mathematical model developed showed a good adjustment with three phases identified for all the cases: (i) initial delignification phase when a small amount of lignin is removed, (ii) bulk delignification phase, when the intensity of delignification increase and most of the lignin is dissolved and a (iii) residual delignification phase, when the delignification is small again. In the SuperBatch™ process, regarding both kappa number grades, during the impregnation phase, practically did not happen any reaction between reagents and lignin; during the hot black liquor (HBL) about 25-30% of the lignin is dissolved, in the bulk phase about 50-60% of the lignin is removed. The addition of anthraquinone in the SuperBatch™ process, considering unbleachable grade, increased the intensity of the reactions with the lignin, resulting a faster delignification during the bulk delignification phase while in the production of bleachable grades it was not observed any catalytic effect for the anthraquinone, probably related to the high alkali charge used.

Keywords: Modified cooking; SuperBatch™ process; anthraquinone; delignification; *Pinus taeda*.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje um dos maiores produtores mundiais de polpa celulósica (7º lugar) e apresenta uma indústria extremamente competitiva, tendo um grande potencial de crescimento devido às técnicas silviculturais avançadas, disponibilidade de área para novos plantios, materiais genéticos adequados, fábricas modernas, recursos humanos capacitados entre outros.

A principal matéria-prima utilizada no Brasil para produção de polpa celulósica é o eucalipto (fibra curta), que responde por 82,4% de toda a celulose química produzida em território brasileiro, os restantes 17,6% da produção, correspondentes à fibra longa, são provenientes principalmente de espécies do gênero *Pinus*, em especial o *Pinus taeda*.

A polpa celulósica é destinada para a produção de três tipos de papel basicamente: (i) embalagens, (ii) papéis para fins sanitários (*tissue*) e (iii) imprimir & escrever. O papel para embalagem deve ser manufaturado a partir de celulose de fibra longa, ou pelo menos com maior parte dessa, devido as maiores resistências exigidas neste tipo de papel; já nos outros dois casos, os dois tipos de fibras podem ser empregados, variando em função das características que se quer obter no produto final.

O consumo de papel de embalagem é um indicador do desenvolvimento da economia, constituindo-se num setor estratégico. Assim, em um país onde se projeta um crescimento de 3-5% ao ano, espera-se que a demanda por fibra longa aumente. O Brasil é um importador deste tipo de fibra, sendo que no ano de 2004 o país importou 292.000 toneladas, ou seja, necessitaria de um aumento de quase 20% na sua produção atual de 1.512.000 toneladas. Adicionalmente, o Brasil tem o potencial para se tornar um grande exportador de celulose produzida a partir da madeira de pinus, como já ocorre quando se considera o eucalipto, isso porque, apesar da menor produtividade das florestas brasileiras de pinus quando comparada ao eucalipto, essa é muito superior se comparada aos grandes produtores de celulose no hemisfério norte, tais como Estados Unidos, Canadá e países da Escandinávia, onde o ciclo de corte pode chegar a 60-80 anos, enquanto no Brasil, para a produção de celulose, dificilmente ultrapassam-se os 12 anos de idade.

Aliado aos aspectos silviculturais, o processamento da matéria-prima é de fundamental importância nas características finais da polpa obtida, tanto em relação aos aspectos quantitativos bem como aos qualitativos.

O processo kraft de polpação foi desenvolvido em 1879 por Dhal e se tornou o principal processo de produção de celulose no mundo e tem como objetivo principal a individualização das fibras, que é conseguido através da dissolução da lignina presente na lamela média, visto que, uma das funções desse componente químico da madeira na árvore é justamente manter as fibras unidas. Com isso, se tem que a lignina, apesar de sua fundamental importância na constituição da árvore, é indesejada no processo de polpação.

Desde o desenvolvimento do processo kraft, diversas modificações vêm sendo implementadas de forma a melhorar sua eficiência, tanto em termos de rendimento como de propriedades da polpa obtida.

Nas últimas décadas as principais modificações do processo kraft têm sido direcionadas no sentido de aumentar o rendimento e a intensidade de deslignificação para viabilizar a implantação de seqüências de branqueamento ECF (livre de cloro elementar) e TCF (totalmente livre de cloro) como forma de reduzir o impacto ambiental.

Nos cozimentos descontínuos as modificações ocorreram inicialmente visando reduzir o consumo de energia, que era muito alto em relação aos processos contínuos. Inclusive, está foi a principal razão da rápida expansão dos processos contínuos nos anos 70, mas como a base instalada de sistemas por batelada era muito grande, várias empresas se propuseram a melhorá-lo. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, além da redução do consumo de energia outras melhorias também foram obtidas tais como a possibilidade de deslignificação intensiva, incremento no rendimento, maior uniformidade, melhores resistências mecânicas da polpa entre outras.

O aumento da intensidade de deslignificação e do rendimento só foi possível graças a modificações de engenharia, uma vez que o aumento desses dois parâmetros de cozimento, geralmente, é antagônico, devido ao fato dos reagentes utilizados no processo kraft não serem específicos para a remoção da lignina, removendo também carboidratos, o que colabora para redução de rendimento.

Estas modificações na polpação kraft têm como base, uma melhor distribuição da energia e da carga alcalina e deram origem a patentes de processo que genericamente são chamados de cozimentos modificados, estando entre eles o processo SuperBatch™.

O processo SuperBatch™ é um dos processos de polpação descontínuos mais difundidos no mundo, e o seu entendimento, bem como o ajuste de parâmetros para a matéria-prima utilizada no Brasil pode trazer grandes avanços para o setor nacional de celulose e papel.

Em relação às modificações nas reações de polpação, o uso da antraquinona como aditivo atuando sobre a cinética de deslignificação, tem se mostrado bastante eficiente.

Assim, este trabalho teve por objetivo estudar a deslignificação da madeira de *Pinus taeda* ao longo do processo SuperBatch™ de polpação kraft, tendo como base de comparação o processo kraft convencional. Além disso, foram verificados os impactos da adição de antraquinona ao processo de polpação convencional e modificado.

O estudo foi realizado para dois níveis de deslignificação, polpa branqueável (número kappa 28 ± 2) e não branqueável (número kappa 58 ± 2). A espécie utilizada foi o *Pinus taeda*, por ser a principal espécie de conífera utilizada pela indústria brasileira de celulose visando à produção de polpa de fibra longa para produção de papéis de alta resistência destinados à embalagem.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

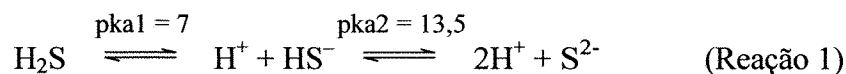
2.1.1 Polpação kraft

O desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1879, quando o processo foi efetivamente patentado. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, foi introduzido o sulfato de sódio. Esse foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Subseqüentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpa mais resistente (SMOOK, 1994).

Assim, os dois principais reagentes químicos no licor de cozimento kraft são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). Além desses, no processo industrial, também se têm pequenas quantidades de Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, NaCl e CaCO₃ (GULLICHSEN, 1999).

Os dois principais reagentes do processo kraft (NaOH e Na₂S) são eletrólitos e, em solução aquosa, dissociam-se, formando os íons Na⁺, OH⁻, HS⁻ e S²⁻. Sendo os três últimos íons, os únicos ativos nas reações de polpação (GOMIDE, 1979).

Segundo Rydholm (1965) o sulfeto de sódio é dissociado em dois estágios, de acordo com a fórmula:



E segundo esse mesmo autor os íons de sulfeto reagem com a água e as seguintes reações de hidrólise ocorrem:



Esse equilíbrio é dinâmico, apresentando variações durante o cozimento. Como pode ser visto na reação 1, a extensão da dissociação, ou seja, a posição do equilíbrio, depende da concentração de íons hidroxila ou, em outras palavras, do pH do sistema; o pka1, que indica o pH no qual a metade das moléculas de H₂S estão ionizadas, é 7 e o pka2, 13,5 (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979).

No início do cozimento kraft, em virtude da alta carga de álcali ativo, o pH é cerca de 14 e, conseqüentemente, mais da metade do enxofre está no estado ionizado como S²⁻, entretanto, à

medida que o cozimento progride o OH^- é continuamente consumido em reações com os componentes da madeira e o S^{2-} é hidrolisado em HS^- e OH^- , que também vão reagir com a madeira; assim ao fim da polpação quase todo S^{2-} foi hidrolisado em hidrossulfeto (HS^-) e hidroxila (OH^-). Em relação à reação 3, considerando que o pH final do processo de polpação kraft é normalmente 10-12, obviamente uma quantidade insignificante de sulfeto de hidrogênio (H_2S) é formada, visto o $\text{p}K_{a1}$ de 7,0 (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979).

O processo de polpação kraft é o processo de produção de celulose dominante no mundo, devido à possibilidade de utilizar praticamente todos os tipos de materiais lignocelulósicos, ser eficiente na recuperação de reagentes químicos, de energia e na produção de polpas de alta qualidade. Entretanto, as principais desvantagens desse processo são o seu baixo rendimento e fatores que se constituem em restrições ambientais tais como a emissão de compostos altamente odoríficos (GULLICHSEN, 1999).

Sen et al. (2000) afirmam que o aumento das restrições de ordem ambiental, tem forçado a indústria de celulose e papel a procurar processos de polpação alternativos ou modificações no processo kraft que proporcionem redução da demanda por agentes de branqueamento.

Segundo Varma; Krishnagopalan (1998) as melhores tecnologias disponíveis (BAT – Best Available Technologies) sugeridas para reduzir a carga de poluentes são cozimentos modificados, seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (ECF – Elemental Chlorine Free) e totalmente livre de cloro (TCF – Totally Chlorine Free).

Outro aspecto a se considerar, é de caráter econômico, visto que o rendimento do processo é considerado baixo. Segundo Gomide; Oliveira (1980) o simples aumento de 3 - 5% no rendimento constituiria substancial melhoria econômica do atual processo kraft.

Segundo Silva Júnior (1994) várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft com o objetivo de melhorá-lo, sendo dois aspectos de fundamental importância:

- melhoria das propriedades da polpa produzida;
- necessidades de aumento de rendimento, uma vez que para o processo kraft este pode ser considerado relativamente baixo: são grandes as implicações econômicas relativas ao rendimento do processo kraft, indo desde a intensidade das atividades silviculturais, passando por custos financeiros das unidades produtoras, atingindo conseqüentemente os custos de produção.

O comportamento do processo kraft é determinado pelas relações entre as velocidades e eficiências dos sistemas físicos e químicos envolvidos, pela composição química e temperatura da madeira e do licor de cozimento. Aspectos desse comportamento incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo a fração de carboidratos da madeira (SILVA JÚNIOR et al., 1997). Assim, as modificações do processo kraft, buscam modificar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SEN et al., 2000).

Segundo Courchene (1998) muitas tentativas vêm sendo feitas para minimizar a degradação e perda dos carboidratos, o que resultaria em melhores resistências das fibras e aumento do rendimento.

As modificações de processo propostas para aumento de rendimento, dependem em sua maior parte, da redução da intensidade das reações de descascamento, aceleração da deslignificação e remoção de barreiras para uma eficiente transferência de massa ou uma combinação desses fatores (McDONOUGH, 1998).

Marcoccia et al. (1998) afirmam que a alta correlação entre rendimento e peso molecular da celulose é indicativa de que o mecanismo básico para aumento do rendimento em celulose está relacionado à quebra randômica da cadeia de celulose e às correspondentes hidrólises secundárias. Desta forma as condições de processo que proporcionam aumento de rendimento estão relacionadas à temperatura e ao perfil de distribuição de carga alcalina.

2.1.2 Processos modificados descontínuos

Digestores descontínuos representaram os equipamentos dominantes para produção de polpa celulósica até os anos 50 (RYDHOLM, 1965). Em 1948, na Suécia, entrou em operação comercial o primeiro digestor contínuo, mas só no início dos anos 60 o sistema de polpação contínuo começou a concorrer seriamente com o processo por batelada. A principal vantagem do sistema contínuo era o melhor aproveitamento de energia (UUSITALO; SVEDMAN, 1999). Inclusive, essa foi a principal razão da rápida expansão dos processos contínuos, principalmente nos anos 70, no auge da primeira crise mundial de petróleo (MACIEL, 1996), mas como a base instalada de sistemas descontínuos era muito grande, várias empresas se propuseram a melhorá-lo.

Nos cozimentos descontínuos convencionais, os cavacos e os agentes químicos utilizados na polpação são inseridos no início do cozimento. A mistura de cavacos e licor de cozimento é aquecida (diretamente ou indiretamente) até se atingir a temperatura máxima e depois mantida nessa temperatura até que o grau de deslignificação desejado seja atingido. Na seqüência, o conteúdo do digestor é descarregado quente no tanque de descarga (“blow tank”), e o ciclo é reiniciado (UUSITALO; SVEDMAN, 1999).

Durante os anos 80 foram realizados uma série de estudos para o desenvolvimento de novos processos kraft descontínuos, que inicialmente tinham como foco principal, a redução da demanda de energia. Em comparação ao processo contínuo, o processo por batelada consumia aproximadamente o dobro de energia (HAKAMAKI; KOVASIN, 1991).

Esses novos sistemas batch de polpação tinham como fundamento o deslocamento de licores provenientes de cozimentos anteriores, pois previam o reuso do licor negro ao fim do cozimento para reaproveitar o calor existente nos mesmos em cozimentos subseqüentes (UUSITALO; SVEDMAN, 1999). Ao mesmo tempo, a química do cozimento era estudada com o objetivo de se descobrir formas para reduzir o número kappa, de uma maneira que tanto o rendimento como a qualidade da polpa não fosse prejudicada (WECKROTH; HILJANEN, 1996).

Os novos processos desenvolvidos foram denominados de deslignificação estendida ou cozimento modificado, os quais combinavam os conhecimentos existentes sobre química e cinética de polpação kraft, preservando a resistência das polpas e o rendimento do processo (COURCHENE, 1998).

Uma avaliação de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de modificações do processo kraft, permite listar quatro princípios básicos que devem ser seguidos na medida do possível (HERSCHMILLER, 1998):

- O perfil de carga alcalina ao longo do cozimento deve ser mantido estável. Em particular, altas concentrações de álcali no início do cozimento devem ser evitadas;
- A sulfidez deve ser a maior possível na fase de deslignificação inicial e no começo da fase da fase principal;
- A concentração de lignina dissolvida e íons de sódio deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente na fase final de cozimento;

- A temperatura de cozimento deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente na fase final de cozimento.

Os processos modificados têm como conceito o fato de que a concentração de álcali deve ser a mais baixa e uniforme possível ao longo do cozimento; a concentração de sulfetos deve ser a maior possível no início do cozimento e na transição entre as fases de deslignificação inicial e principal e a concentração de lignina dissolvida deve ser mantida a mais baixa possível durante a fase final de cozimento (COURCHENE, 1998).

Sen et al. (2000) afirmam que a técnica de melhoria da seletividade durante o processo de cozimento vai envolver o perfil de concentração de álcali, de sulfidez e do teor de lignina ao longo do cozimento.

Deslignificação estendida em cozimentos kraft sem perda de viscosidade da polpa (cozimento modificado) é atingida através de modificações nos perfis de concentração de reagentes e de lignina dissolvida. A mudança fundamental nos cozimentos modificados quando comparado com o cozimento convencional é que a fase final do cozimento é conduzida com a menor concentração possível de lignina dissolvida no licor de cozimento e com um perfil uniforme de álcali efetivo (SJÖBLOM et al., 1988).

Essas modificações, com seus conseqüentes benefícios, foram aplicadas tanto nos cozimentos descontínuos como nos contínuos (MERA; CHAMBERLIN, 1988).

Os princípios, ou a seqüência de atividades nos processos descontínuos por deslocamento podem ser assim resumidos (WECKROTH; HILJANEN, 1996; UUSITALO; SVEDMAN, 1999; OLM et al., 2000):

- *Carregamento dos cavacos*: o método de carregamento pode influenciar na uniformidade da coluna de cavacos dentro do digestor resultando em dificuldades na circulação do licor e não uniformidade da carga alcalina e transferência de calor dentro do digestor. O sistema de carregamento normalmente utilizado (“steam packer”) usa baixa pressão, favorecendo a boa acomodação dos cavacos e forçando a compactação dos mesmos, permitindo, com isso, uma maior carga de madeira por batelada, que varia de 10 a 25%. Simultaneamente, o ar é extraído através das peneiras de circulação do licor; sem a evacuação do ar, a entrada do digestor pode ficar obstruída.

- *Injeção do licor negro morno (impregnação)*: a impregnação dos cavacos é feita com o licor proveniente da fase de licor negro quente proveniente de cozimentos anteriores. A temperatura nessa fase é de 80 à 90°C e as reações de cozimento ainda não se iniciaram. Eventualmente, pode ser utilizado licor branco, com a função de ajustar a carga alcalina aplicada e o pH do licor de impregnação.
- *Injeção do licor negro quente*: nesse estágio o licor negro morno é substituído por licor negro quente, proveniente da fase de cozimento de bateladas anteriores. O propósito dessa fase é aumentar a temperatura dos cavacos (150 a 160°C) e fazer com que ocorram reações entre a madeira e os reagentes de cozimento, antes que licor branco seja inserido no sistema. As reações químicas entre madeira e licor negro, provavelmente não se iniciam antes deste estágio. A temperatura do digestor está agora cerca de 10-15°C abaixo da temperatura de cozimento.
- *Injeção do licor branco quente*: licor branco, submetido a um pré-aquecimento, é injetado no digestor visando completar a carga alcalina definida para o cozimento.
- *Aquecimento e cozimento*: nessa etapa o sistema é elevado até a temperatura máxima de cozimento e mantido nessa temperatura, até que a deslignificação desejada seja atingida. Visto que a temperatura da etapa anterior está próxima da temperatura de cozimento, o tempo de aquecimento é curto, por volta de 20 minutos. Devido à alta relação licor-madeira e a uniformidade de aplicação da carga alcalina dentro de todo o digestor, se tem um cozimento uniforme durante toda essa fase. Em algumas linhas de polpação mais novas, é possível se aplicar álcali durante a polpação.
- *Deslocamento final (lavagem)*: quando se alcança o fator H estabelecido, o cozimento é finalizado. O licor negro é retirado do digestor a partir do topo, ao mesmo tempo em que é feito o bombeamento do filtrado da lavagem para o fundo do digestor para que o conteúdo do digestor seja resfriado e as reações de cozimento sejam interrompidas. O licor proveniente do fim da fase de cozimento é direcionado para acumuladores de licor negro que tem por objetivo evitar a perda de calor e será utilizado em cozimentos subseqüentes, mais especificamente na fase de licor negro quente.
- *Descarga do digestor*: o conteúdo do digestor, agora abaixo de 100°C, é descarregado através da diluição e bombeamento do seu conteúdo, com uma consistência de 5-6%, evitando que

as fibras sejam danificadas e conseqüentemente resultando em menores resistências das mesmas a exemplo do que ocorre no cozimento descontínuo convencional.

O sistema RDH (Rapid Displacement Heat) foi um dos primeiros processos descontínuos modificados e, apesar da melhoraria na eficiência do uso da energia, a reutilização dos agentes químicos de cozimento ainda não era eficiente (UUSITALO; SVEDMAN, 1999).

Ainda nos anos 80, houve o desenvolvimento de uma nova geração de processos de cozimentos por batelada, que buscavam melhorar a qualidade da polpa. Deu-se início a testes industriais que investigavam a influência da química e dos equipamentos de cozimento sobre as propriedades das polpas. Esta fase de desenvolvimento dos sistemas descontínuos resultou no conceito do processo SuperBatch™, que envolve tanto a economia de energia, bem como a química dos cozimentos modificados, ou seja, a eficiência do uso de agentes químicos residuais e iniciais (UUSITALO; SVEDMAN, 1999).

A primeira instalação industrial do processo SuperBatch™ ocorreu no fim de 1992 e até o início de 1996, dez plantas estavam instaladas ao redor do mundo, com capacidade de produção de até 3.000 ton/dia (WECKROTH; HILJANEN, 1996). Outras plantas vêm sendo instaladas, como ocorreu recentemente no Chile e na Alemanha que entraram em operação no ano de 2004; nessas últimas instalações pode-se verificar o aumento do volume dos digestores para até 400 m³ permitindo uma maior capacidade de produção (LARSSON, 2004).

Alguns novos desenvolvimentos no processo SuperBatch™ vêm sendo observados nos últimos anos, como o SuperBatch-K™, onde algumas modificações foram implementadas buscando-se principalmente evitar a incrustação de cálcio nos evaporadores, contudo o conceito do processo continua o mesmo (UUSITALO, 2002).

A substituição por deslocamento de diferentes licores de cozimento propicia condições mais favoráveis de homogeneidade durante o cozimento, além de requerer a operação do digestor hidraulicamente cheio, favorecendo a produção. Esse fator provoca aumento na relação licor:madeira, o que é favorável à seletividade, pois, embora a carga alcalina aplicada seja a mesma, a concentração do licor é menor em comparação ao processo convencional. Outro benefício diz respeito à uniformidade do processo, isto é, a concentração de produtos químicos é mais uniforme no interior do digestor e o uso de um estágio de impregnação favorece a penetração e a difusão do licor na madeira (HAKAMAKI; KOVASIN, 1991; MACIEL, 1996).

Os atuais processos de polpação necessitam ser flexíveis quanto à matéria-prima, proporcionar impacto reduzido ao meio ambiente, alta qualidade da polpa e reduzida quantidade de lignina na entrada do branqueamento. Contudo, o número kappa apropriado é na verdade um balanço entre o rendimento de polpa, capacidade de produção da indústria, custo dos agentes de branqueamento, aspectos ambientais e qualidade da polpa (UUSITALO; SVEDMAN, 1999).

Nesse sentido, o processo descontínuo de polpação modificado oferece muitas vantagens que incluem grande flexibilidade para se mudar as condições de cozimento, qualidade da polpa e o número kappa rapidamente. Outros benefícios são a facilidade de expansão da planta para aumentar a capacidade de produção e baixa sensibilidade a mudanças da matéria-prima (UUSITALO; SVEDMAN, 1999).

2.1.3 Deslignificação da madeira durante a polpação kraft

A madeira é caracterizada como uma substância não uniforme, composta por diversos componentes químicos, podendo-se listar, basicamente, celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e materiais inorgânicos, sendo os três primeiros predominantes, correspondendo na maioria das vezes de 95 a 98% da madeira, variando entre espécies, dentro das espécies, na árvore e na própria parede celular. Contudo, a principal variação vai ocorrer, principalmente, de acordo com a espécie, especialmente entre coníferas e folhosas (RYDHOLM, 1965; McDONOUGH, 1998).

Na produção de polpa celulósica, se tem que os produtos de interesse são a celulose e as hemiceluloses, enquanto que a lignina é indesejada no processo, visto que o objetivo principal da polpação kraft é a individualização das fibras, que é atingida através da dissolução da lignina presente na lamela média.

Geralmente, o teor de lignina é maior em madeiras de coníferas em relação às de folhosas. No Quadro 1 pode ser visto valores típicos da composição da madeira de árvores de coníferas e folhosas (McDONOUGH, 1998).

Componente	Conífera, %	Folhosa, %
Celulose	43 ± 2	46 ± 7
Hemicelulose	28 ± 3	34 ± 7
Lignina	29 ± 3	20 ± 4

Quadro 1 – Composição típica de madeiras de coníferas e folhosas

Para que ocorra uma boa deslignificação da madeira durante o cozimento é necessário que o licor de cozimento entre em contato com todos os traqueídes para garantir que a remoção da lignina seja eficaz (FOELKEL, 1977). A entrada dos reagentes químicos no interior da madeira deve ocorrer em um período de tempo curto e com uma distribuição uniforme (RYDHOLM, 1965).

Assim, a deslignificação da madeira para a produção de polpa celulósica está vinculada a necessidade de impregnação do licor de cozimento em seu interior. Isso é facilitado pelo aumento da superfície de contato da madeira com o licor através da sua redução a cavacos (MIRANDA; BARRICHELO, 1990).

O transporte do licor para o interior da madeira procede segundo dois mecanismos a saber (McDONOUGH, 1998):

- Penetração do licor de cozimento para interior da madeira;
- Difusão dos reagentes para o interior dos cavacos para suprir a necessidade de químicos para as reações de polpação, bem como para repor aqueles que foram consumidos.

As principais diferenças entre esses dois fenômenos estão resumidas no Quadro 2 (PINHO; CAHEN, 1981):

Penetração	Difusão
Ocorre através dos vasos e lume das traqueídes, parênquima, e através das pontuações	Ocorre em presença de água
Ótima em madeira seca	Ótima em madeira saturada
Eficiente em longas distâncias na direção longitudinal	Eficiente apenas em distâncias curtas
Não é efetiva perpendicularmente à direção das traqueídes	Efetiva perpendicularmente à direção das traqueídes
Grandes diferenças em função da espécie, entre cerne e alburno, lenho inicial e tardio	Pequena diferença entre as diversas madeiras
Pouco sensível à composição do licor	Muito sensível à composição do licor

Quadro 2 – Principais diferenças entre penetração e difusão

Talton; Cornell (1987) dizem que, em soluções fortemente alcalinas, como é o caso do licor de cozimento, a velocidade de difusão é praticamente a mesma nas três direções da madeira – longitudinal, radial e tangencial – com isso, a espessura dos cavacos é quem vai exercer papel preponderante na etapa de impregnação dos reagentes de cozimento na madeira, visto que normalmente, esta é a menor dimensão dos cavacos, conseqüentemente, corresponde a menor distância para que o licor de cozimento atinja o interior dos cavacos.

Vários fatores influenciam a impregnação e a distribuição dos reagentes químicos nos cavacos da madeira, tais como: dimensões dos cavacos, pressão hidrostática, temperatura do licor, relação licor/madeira, concentração alcalina do licor, umidade dos cavacos, fenômenos de difusão e penetração, pH etc. Todos esses fatores exercem influência no início do cozimento e todos eles se relacionam à uniformidade do cozimento e a qualidade do produto final (BUSNARDO; FOELKEL, 1979).

A matéria-prima é outro fator que vai influenciar a impregnação da madeira, principalmente em relação às diferenças existentes entre coníferas e folhosas.

Comparativamente à madeira de folhosas, as de coníferas apresentam maior dificuldade na impregnação dos cavacos, isso porque em folhosas há os chamados elementos de vaso que permitem uma penetração mais fácil do licor de cozimento, enquanto que nas coníferas, esta ocorre através do lume dos traqueídes, pelas pontuações e pelos sistemas capilares, sendo que o mais importante fator a regular a penetração é o número e as dimensões das pontuações (FOELKEL, 1977).

Quanto à madeira do lenho inicial e tardio, a primeira é mais facilmente penetrada que a do lenho tardio, pois possui maior lume e maior número de pontuações. Nós e madeira de reação são mais densos e mais difíceis de serem penetrados pelo licor e, geralmente, se transformam em rejeitos e feixes de fibras (BUSNARDO; FOELKEL, 1979).

A lignina compreende de 70 a 80% da lamela média, mas esta é relativamente delgada quando comparada à espessura da parede secundária, com isso, esta quantidade de lignina corresponde a apenas 20% do total de lignina, ao passo que a lignina localizada na parede secundária representa cerca de 70-80% de toda a lignina (GULLICHSEN, 1999).

O licor de cozimento movimenta-se através do lume dos traqueídes, difunde-se através da parede celular passando por toda a sua extensão até alcançar a lamela média, dissolvendo lignina e carboidratos ao longo do percurso (GOMIDE, 1979). Com isso, se tem que grande parte da lignina presente na parede secundária é dissolvida antes da lignina localizada na lamela média (GULLICHSEN, 1999).

Na parede celular da fibra, a lignina está sempre associada aos carboidratos, principalmente, as hemiceluloses (SARKANEN; LUDWIG, 1971).

A lignina, quando tratada a temperaturas elevadas com soluções alcalinas, sofre uma série de reações que resultam na sua dissolução; umas delas é a de ruptura das ligações éter entre as unidades de fenilpropano, formando grupos fenólicos, que são solúveis. Outros processos que ocorrem em meio alcalino são a clivagem de ligações carbono-carbono e de grupos metoxilas (D'ALMEIDA, 1981). Segundo Gullichsen (1999), nos processos soda e kraft, a hidrólise alcalina das ligações éter é de grande importância, pois torna a lignina solúvel em álcali.

Gierer (1980) afirma que ligações da lignina do tipo α -O-4, β -O-4 e β -5 sofrem clivagem durante a polpação kraft, enquanto que as ligações 4-O-5 são mais estáveis. Além disso, ligações do tipo β -1 e β - β também sofrem um certo grau de clivagem, já a ligação 5-5 praticamente não é afetada durante a polpação.

Considerando-se que o objetivo básico da polpação kraft é a dissolução da lamela média e a consequente individualização das fibras, se tem que esse processo é caracterizado como um mosaico de fenômenos físicos e químicos (SILVA JÚNIOR, 1997), visto que envolvem tanto aspectos da impregnação da madeira pelo licor de cozimento, bem como reações químicas entre os componentes da madeira e os reagentes da polpação.

Segundo Li; Mui (1999), a polpação kraft é um sistema de reações extremamente complexo e heterogêneo, dependente da espécie utilizada e que pode ser alterado conforme as condições de cozimento. Esta grande complexidade ocorre devido a natureza desse sistema, que envolve um delicado equilíbrio de íons, um substrato anisotrópico, composto de diversos componentes químicos e tipos de ligações entre diferentes tipos de polímeros, além de uma não uniformidade da distribuição dos componentes químicos.

Em todos os processos químicos de produção de celulose, as variáveis, tempo e temperatura de deslignificação são da máxima importância, pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final (MARQUES; FOELKEL; OLIVEIRA, 1979). Com isso, foi desenvolvida uma única variável para se expressar tempo e temperatura do cozimento, denominada de Fator H (KLEPPE, 1970), que sob as mesmas condições de cozimento e mesma matéria-prima, um determinado fator H deve resultar em grau de deslignificação semelhante, independente do tempo e temperatura adotado. Segundo Silva Júnior (1997) essas variáveis se relacionam de forma inversa, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento e vice-versa.

Contudo, Bugajer et al. (1979) demonstraram que variações na qualidade da polpa podem ocorrer para um mesmo valor de fator H. Assim, esses autores concluem que o fator H deve ser usado com certas restrições, principalmente para valores baixos, onde o tempo de cozimento é mais curto, em especial quando o tempo de impregnação é reduzido a tempos muito curtos.

A carga alcalina aplicada também é um fator dominante na taxa de deslignificação (GULLICHSEN, 1999).

A deslignificação durante o processo kraft convencional pode ser dividida em três fases (KLEPPE, 1970; SJÖSTRÖM, 1981; OLM; SANDSTRÖM; TEDER, 1988; GULLICHSEN, 1999; ARAÚJO, 2000):

- Fase inicial: ocorre principalmente durante a fase de impregnação do cozimento, em temperaturas abaixo de 140°C e é controlada principalmente pela difusão. A lignina não se decompõe rapidamente nesta fase; apenas aqueles fragmentos de ligninas que são pequenos suficientemente para serem dissolvidas são extraídas da camada S₂ da parede celular, com isso, pouca quantidade de lignina é dissolvida (20-25% do total) enquanto o teor de carboidratos diminui rapidamente. Nessa fase, cerca de 60% da carga alcalina é consumida nos cozimentos convencionais.
- Fase principal: Acima de determinada temperatura – alguns autores estabelecem 140°C, enquanto outros citam 150°C – a taxa de deslignificação aumenta consideravelmente, sendo acelerada proporcionalmente com o aumento da temperatura, enquanto que a porcentagem de carboidratos e a concentração de álcali no licor de cozimento diminuem apenas ligeiramente; a taxa de deslignificação se mantém alta durante esta fase, até que cerca de 90% de toda a lignina tenha sido dissolvida, ou seja, cerca de 70% de toda a lignina é dissolvida durante esta fase. A dissolução se inicia na camada S₂ da parede celular e progride até a lamela média. A deslignificação principal é fortemente dependente das concentrações de íons OH⁻ e HS⁻ e da temperatura, sendo maior a deslignificação com maiores concentrações e/ou temperatura do cozimento. A taxa de concentração dos reagentes diminui a medida que a concentração de lignina dissolvida aumenta, sendo que essa razão de deslignificação também é menor em cavacos de maior espessura, já que um dos fatores a regular a taxa de deslignificação é a difusão

- Fase residual: é consideravelmente mais lenta que a anterior, com diminuição da deslignificação, enquanto que a degradação dos carboidratos aumenta. Essa fase pode ser regulada até certo ponto através de variações na carga alcalina e na temperatura de cozimento.

O processo de polpação kraft envolve reações laterais indesejadas e a re-condensação da lignina é uma delas, ocorrendo quando as condições de cozimento são inadequadas, sendo que a lignina precipitada é escura e menos solúvel no branqueamento. A falta de álcali em qualquer uma das fases pode levar a re-condensação dos fragmentos de lignina e a interrupção das reações de dissolução da lignina; isto significa que durante um cozimento sempre deve haver uma quantidade de álcali residual, mesmo quando já se alcançou o número kappa desejado (5-15 g/L são considerados valores usuais) (GULLICHSEN, 1999).

Segundo esse mesmo autor, a espécie utilizada para a produção de celulose exerce grande influência da taxa de deslignificação. Por exemplo, as folhosas apresentam um menor teor de lignina, maior facilidade de impregnação e demonstra um menor potencial de re-condensação em relação às coníferas. Porém, cada espécie tem suas próprias condições ótimas.

Quanto aos estudos envolvendo o comportamento dos carboidratos durante a polpação kraft, se tem que sob as severas condições utilizadas na polpação kraft, onde se tem alta alcalinidade e temperatura, os carboidratos da madeira sofrem diversas reações químicas com os reagentes do processo que reflete na qualidade e no rendimento da polpa. Estas reações incluem a despolimerização terminal, bem como a reação de bloqueio, hidrólise alcalina das ligações glicosídicas e hidrólise dos grupos acetil. Adicionalmente, há também a dissolução e reprecipitação dos carboidratos (McDONOUGH, 1998).

Os carboidratos são os principais compostos da madeira, sendo responsáveis por cerca de 70% da mesma, sendo representado principalmente pelos polissacarídeos. Dentre eles, o mais importante é a celulose, que se constitui num polímero de glicose, com grau de polimerização de cerca de 10.000 e que se apresenta com características cristalinas (D'ALMEIDA, 1981). Segundo Gullichsen (1999) a celulose é excepcionalmente estável ao ataque alcalino ou ácido.

Já as hemiceluloses são menos resistentes ao ataque químico e a sua maior dissolução em relação à celulose, é devido as suas diferenças estruturais (McDONOUGH, 1998).

Segundo este mesmo autor, o tipo de hemicelulose presente na madeira e a sua quantidade variam conforme a espécie analisada, diferindo principalmente entre coníferas e folhosas; a glucomanana é a principal hemicelulose nas coníferas e tende a ser mais vulnerável aos reagentes do processo de polpação em relação a xilana, que é a principal hemicelulose na maioria das folhosas.

Quanto aos extrativos da madeira, no caso das coníferas especificamente, estes, geralmente, são dissolvidos durante os primeiros minutos de cozimento (GULLICHSEN, 1999), dependendo, contudo, da acessibilidade dos reagentes a estes componentes da madeira.

2.1.4 Aditivos na polpação kraft

O rendimento do processo kraft pode ser considerado baixo, estando em torno de 50% dependendo da matéria-prima, condições de cozimento e características finais que se deseja da polpa celulósica. Este baixo rendimento está associado principalmente às reações de hidrólise alcalina e despolimerização terminal que ocorrem durante a polpação kraft.

Conforme mencionado anteriormente, em termos de engenharia, muitas modificações ocorreram no processo kraft visando, principalmente, intensificar o nível de deslignificação e aumentar o rendimento do processo.

Uma alternativa que tem sido bastante considerada para a modificação do processo kraft visando aumento do rendimento, diz respeito ao uso de aditivos na operação de polpação. Os aditivos são interessantes, pois, de uma forma geral, implicam em baixo custo de instalação para que se torne possível a sua utilização (SILVA JÚNIOR et al., 1997).

Entre os aditivos existentes, especificamente a antraquinona (AQ) tem se mostrado bastante eficiente, tornando o processo soda-AQ comparável ao processo kraft convencional (GOMIDE, 1980), bem como melhorando o próprio processo kraft, dando origem ao processo kraft-AQ.

2.1.4.1 Antraquinona (AQ)

A antraquinona (AQ) é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, apresentando coloração amarela, cristalina em agulhas rombiformes, temperatura de fusão 286°C, temperatura de ebulição 379,8°C (760 mm Hg) e densidade de 1,438g/cm³. Sua fórmula molecular é C₁₄H₈O₂

(GOMIDE, 1980). Na Figura 1 é apresentada sua fórmula estrutural, além da sua forma reduzida, a antraidroquinona (AHQ⁻²).

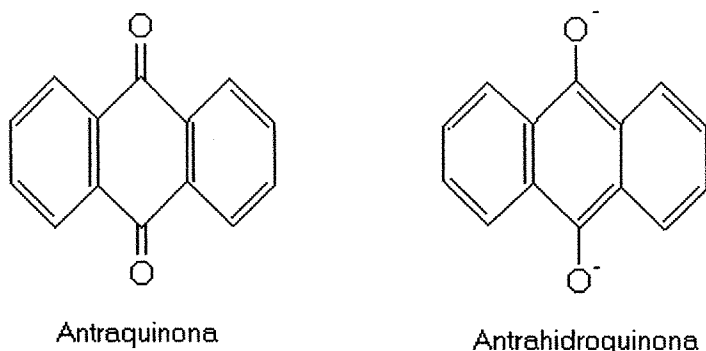


Figura 1 – Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida (antraidroquinona)

A utilização de antraquinona como aditivo na polpação kraft foi inicialmente mais intensa no Japão; posteriormente, também utilizada em outros países produtores de celulose. No Brasil, o uso de antraquinona era observado de forma limitada em fábricas no sul do país; a partir da década de 80 houve considerável expansão em sua utilização (ALMEIDA; SILVA, 2003).

Na polpação alcalina, os reagentes do licor de cozimento não são seletivos à lignina, levando tanto a sua dissolução, como também ao ataque aos carboidratos (SILVA JÚNIOR; McDONOUGH, 2002). Assim, é de se esperar que maiores cargas de álcali ativo levem a menor rendimento do processo conforme verificou Manfredi (1985).

O baixo rendimento dos processos alcalinos pode ser atribuído a duas principais reações (PINHO; CAHEN, 1981):

- Hidrólise alcalina de ligações glicosídicas – promove o fracionamento dos polissacarídeos, expondo uma nova unidade terminal redutora, sensível às reações de despolimerização terminal.
- Despolimerização terminal – ocorre em ciclos, onde a unidade terminal redutora é atacada pelos reagentes de polpação e removida do polissacarídeo, aparecendo um novo grupo terminal semelhante ao original no seu lugar, iniciando outro ciclo. Este ciclo só terá fim quando ocorrer uma *reação de bloqueio*, que proporciona aos polissacarídeos uma nova unidade terminal estável em meio alcalino, impedindo, assim, o prosseguimento da despolimerização terminal.

O princípio de atuação da antraquinona estabelecido por Landucci (1980), e comumente aceito, é que este aditivo, atua no processo de polpação contribuindo na preservação dos carboidratos e, também, no fracionamento de ligninas. Estes benefícios ocorrem através da oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, de aldeído a carboxílico, restringindo as reações de descascamento (*peeling*), favorecendo o rendimento do processo, e o produto, a antrahidroquinona (AHQ), promove redução de ligninas causando clivagem nas ligações β -aril éter, acelerando sua dissolução no meio. Essa aceleração de deslignificação também contribui para o incremento de rendimento do processo. Um esquema desta ação do aditivo pode ser visto na Figura 2.

O uso da antraquinona no processo soda e kraft atua nas reações de deslignificação, devido a sua alta atividade catalítica no cozimento, e também protege as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal (SILVA JÚNIOR; DURAN; MEI, 1998). Portanto, é de se esperar que o uso da antraquinona promova uma maior taxa de deslignificação e menor degradação dos carboidratos, agindo, assim, contra alguns dos principais mecanismos responsáveis pelo baixo rendimento da polpação alcalina.

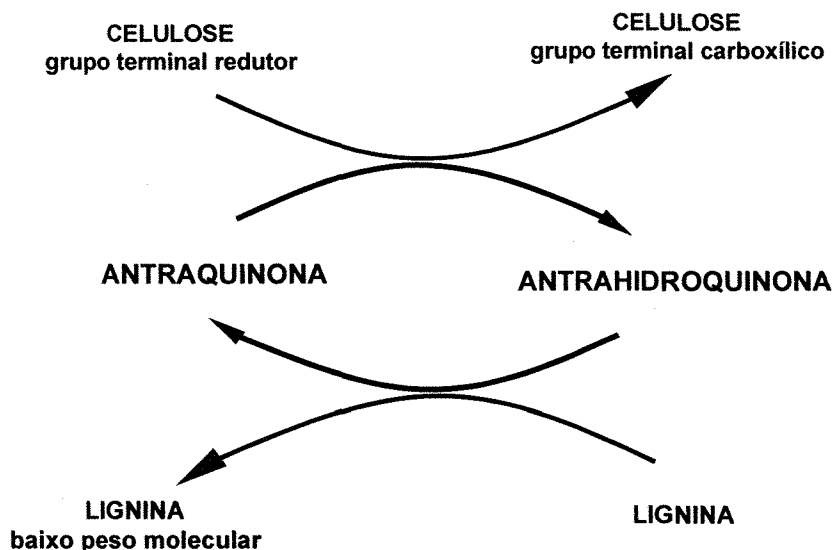


Figura 2 - Ação da antraquinona e da sua forma reduzida (antrahidroquinona) na madeira

A preocupação inicial no uso da antraquinona, esteve focada no incremento do rendimento e posteriormente, houve um enfoque maior na redução do número kappa do cozimento visando redução no uso de agentes de branqueamento (ALMEIDA; SILVA, 2003).

Além dos usos citados acima, a antraquinona é utilizada principalmente com a função de aumento da capacidade produtiva do digestor, também podendo ser aplicada com o objetivo de redução das emissões dos compostos totais de enxofre reduzido (TRS – Total Reduced Sulphur), ou visando a redução do consumo específico de madeira no processo produtivo, porém poucas empresas a utilizam buscando melhorias de qualidade do produto (MILANEZ, 2003).

Um dos aspectos muito importantes da antraquinona e que tem contribuído muito para o seu sucesso é que este aditivo, segundo SILVA JÚNIOR; BARRICHELO (1995), pode ser caracterizado como um agente flexibilizador do processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados em escala industrial, dos quais podemos citar o aumento da qualidade da celulose, aumento do rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção entre outros.

A antraquinona afeta o processo de polpação como um todo, por isso, deve se avaliar os seus impactos ao longo de todo o processo, respeitando as particularidades de cada unidade fabril.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Material

2.2.1.1 Madeira

Na realização deste trabalho foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de árvores de *Pinus taeda* com 9 anos de idade, plantados na Fazenda Monte Alegre em Telêmaco Borba – PR. O material foi obtido junto à empresa Klabin, que forneceu aproximadamente 1.000,0 kg de cavaco comercial.

Após o recebimento dos cavacos, os mesmos foram submetidos a um processo de tamisação para remoção de finos, cascas e cavacos com nós e de grandes dimensões. Após esta etapa os mesmos foram secos ao ar, homogeneizados, acondicionados em sacos plásticos com peso seco equivalente a 1,3 kg; esta quantidade permite a melhor utilização do volume disponível no digestor M/K de 10L.

2.2.1.2 Antraquinona

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

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Caracterização do material

2.2.2.1.1 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram classificados em conjunto de peneiras classificatórias visando primeiramente à remoção de cavacos de tamanho grande (over-size) e cavacos muito pequenos (finos) uma vez que os mesmos implicam em dificuldades ao processo de polpação e industrialmente também são removidos. Em seguida foi determinada a porcentagem em peso de cada classe de cavacos na amostra.

2.2.2.1.2 Dimensões dos cavacos

Para determinação das dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura) foram preparadas 3 amostras de cavacos com 0,250 kg. Os cavacos foram medidos com paquímetro e separados em classes com amplitude de 1 mm para comprimento e largura e 0,5 mm para espessura.

Os cavacos, após serem medidos e classificados, foram colocados em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até atingirem peso constante. Com base no peso seco total e no peso seco de cada classe, foi determinada a porcentagem em peso de cada classe de cavacos nas amostras analisadas.

Os resultados destas análises foram apresentados em gráficos de distribuição de frequência relativa e absoluta.

2.2.2.1.3 Densidade básica

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade (FOELKEL; BRASIL; BARRICHELO, 1971), tomando-se 10 amostras de aproximadamente 20g de cavacos cada.

2.2.2.1.4 Composição química

Para o material em estudo foi determinado o teor de extrativos totais, teor de lignina solúvel e insolúvel e o teor de holocelulose conforme a metodologia utilizada no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP (Apêndice A). A serragem dos cavacos de madeira foi obtida em moinho de laboratório, após a classificação

da mesma em um conjunto de peneira de 40 e 60 mesh; as análises foram realizadas em triplicatas.

2.2.2.1.5 Caracterização morfológica dos traqueídes

Dos cavacos foram retirados cerca de 50 fragmentos, para maceração pelo processo nítrico-acético, o qual se constitui em submeter o material a ser dissociado a um tratamento com solução de ácido acético, ácido nítrico e água (5:2:1) aquecida em banho-maria a 100°C por um período de tempo suficiente para que as traqueídes sejam individualizadas. Após o término do tratamento, o material foi lavado em água destilada. Com o material dissociado foram montadas 10 lâminas. De cada lâmina foram medidos o comprimento, a largura e o diâmetro do lume e a espessura de 10 traqueídes, totalizando 100 medições.

Com os valores médios das dimensões das traqueídes foram calculadas as seguintes relações:

- Fração parede: $\frac{2 \times EP}{L} \times 100$
- Coeficiente de flexibilidade: $\frac{DL}{L} \times 100$
- Índice de enfileiramento: $\frac{C}{L}$
- Índice de Runkel: $\frac{2 \times EP}{DL}$

Onde: C = comprimento da traqueíde; L = largura da traqueíde;

EP = espessura da parede; DL = diâmetro do lume;

2.2.2.2 Curva de cozimento

Para efeito de comparação e caracterização da matéria-prima em questão frente ao processo kraft e kraft-AQ de polpação foram realizados cozimentos com diferentes cargas alcalinas, visando a elaboração de uma curva de cozimento. O principal objetivo na elaboração desta curva de cozimento foi a avaliação da quantidade de carga alcalina necessária para determinados níveis de deslignificação (expresso em número kappa). O álcali ativo estimado a partir das equações das curvas de cozimento serviu de ponto de partida para os cozimentos testemunhas.

Esses cozimentos foram realizados em digestor rotativo, equipado com aquecedor elétrico e dotado de 8 cápsulas com capacidade de 600mL cada, possibilitando a execução de 8 amostras com diferentes quantidades de álcali em uma única batelada.

Em cada cozimento foi utilizado 70g de cavacos absolutamente secos (a.s.), sendo realizados em duplicata.

Na Tabela 1 estão os parâmetros utilizados nestes cozimentos.

Tabela 1 – Condições de cozimento para a curva de cozimento

Parâmetros	Condições
Álcali ativo (como Na ₂ O), %	16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23
Sulfidez, %	25
Relação licor/madeira, Litros/kg	5
Temperatura máxima, °C	170
Tempo de aquecimento, minutos	90
Tempo de cozimento, minutos	120
Carga de antraquinona, %	0 e 0,1

2.2.2.3 Cozimentos testemunhas

Neste trabalho, foi feito o estudo da deslignificação da madeira ao longo do processo SuperBatch™ de polpação, comparando-o ao processo convencional; para isso, inicialmente foram realizados cozimentos testemunhas para ambos os processos, a fim de se estabelecer às condições iniciais de cozimento.

Foram avaliadas estratégias de polpação visando obtenção de polpa destinada ao branqueamento (número kappa 28 ± 2) e polpas que não serão branqueadas (número kappa 58 ± 2).

Também foi verificado o efeito da adição de antraquinona aos dois processos de polpação (convencional e SuperBatch™) para os dois níveis de deslignificação (número kappa 58 e 28).

2.2.2.3.1 Processo convencional

Para a realização dos cozimentos convencionais foi utilizado um digestor de circulação forçada M/K 610, com dois vasos, com capacidade de 10 litros cada e trocadores de calor para aquecimento. Em cada cozimento foi utilizada uma amostra de cavacos equivalente a 1,3 kg absolutamente secos (a. s.).

Com base nos resultados obtidos com a curva de cozimento, calculou-se a quantidade de álcali ativo (como Na₂O) necessária para se atingir os valores de número kappa especificados no

trabalho, e caso a carga alcalina não resultasse no número kappa especificado, a mesma era alterada para se atingir o nível de deslignificação desejado. As demais condições iniciais do cozimento foram mantidas constantes, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições dos cozimentos testemunhas para o processo convencional

Parâmetros	Condições
Álcali ativo (como Na ₂ O), %	*
Sulfidez, %	25
Relação licor/madeira, Litros/kg	5
Temperatura máxima, °C	170
Tempo de aquecimento, minutos	90
Tempo de cozimento, minutos	120
Carga de antraquinona, %	0 e 0,1

* carga alcalina variável visando à obtenção de polpas com número kappa 28 ± 2 e kappa 58 ± 2

Muitos autores já demonstraram que a adição de antraquinona ao processo de polpação kraft, entre outros efeitos, promove a redução do número kappa, considerando-se as mesmas condições iniciais.

Assim, quando necessário, na adição de antraquinona ao processo convencional a quantidade de álcali ativo inicial foi reduzida para se manter o número kappa na faixa pré-estabelecida.

Ao final de cada cozimento foi coletada uma amostra de licor negro para análise. A polpa e o licor obtido em cada cozimento foram analisados de acordo com os parâmetros e metodologias descritos no Quadro 3.

2.2.2.3.2 Processo SuperBatch™

Para realização de cozimentos modificados em escala laboratorial faz-se necessário à adaptação de sistemas laboratoriais convencionais de cozimento, uma vez que não existem no mercado equipamentos laboratoriais para tal fim.

O equipamento empregado na realização dos cozimentos SuperBatch™ consiste de um digestor laboratorial M/K 610, utilizando 1 dos vasos como digestor e o outro vaso para estocagem de licor/água, ambos dotados de aquecimento elétrico e circulação forçada; adicionalmente, se têm 2 bombas dosadoras para a realização das trocas de licores exigidas em um cozimento modificado, além de um conjunto de tubos e válvulas, conforme a Figura 3.



Figura 3 – Digestor laboratorial M/K adaptado para cozimentos modificados

O processo SuperBatch™ pode ser resumido em quatro estágios principais:

- Impregnação com licor negro morno;
- Substituição por licor negro quente;
- Injeção de licor branco quente;
- Deslocamento final (lavagem) e descarga.

Os parâmetros utilizados nos cozimentos SuperBatch™ estão descritos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Condições gerais do cozimento SuperBatch™ para polpas não branqueáveis e branqueáveis

Parâmetro	Branqueável	Não branqueável
Álcali ativo (como Na ₂ O), %	27,0	22,0
Relação licor:madeira, L:Kg	5:1	5:1
Fator H total	1473	1037
Carga de AQ, %	0 e 0,1	0 e 0,1

Tabela 4 – Condições iniciais do cozimento SuperBatch™ em cada uma de suas fases

Parâmetros do cozimento	Impregnação		LNQ		Cozimento		Lavagem 1		Lavagem 2	
	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2
% do álcali total.....	25	-	35	-	40	-	-	-	-	-
Sulfidez, %.....	50	-	40	-	25	-	-	-	-	-
Não Branqueável										
Tempo, minutos.....	5	60	37	47	15	70	15	15	15	15
Temperatura, °C.....	85	90	90	150	150	165	165	80	80	80
Fator H.....	0	0	43	129	97	710	58	-	-	-
Branqueável										
Tempo, minutos.....	5	60	37	47	20	70	15	15	15	15
Temperatura, °C.....	85	90	90	150	150	170	170	80	80	80
Fator H.....	-	-	43	129	136	1075	90	-	-	-

LNQ = Licor Negro Quente;

F_1 = fase de transferência dos licores e rampa para se atingir a temperatura especificada;

F_2 = fase nas condições estabelecidas.

Nota: Sinal convencional utilizado:

- Dado numérico igual a zero não resultante de arredondamento.

Na Figura 4 apresenta-se o perfil de temperatura para o cozimento SuperBatch™.

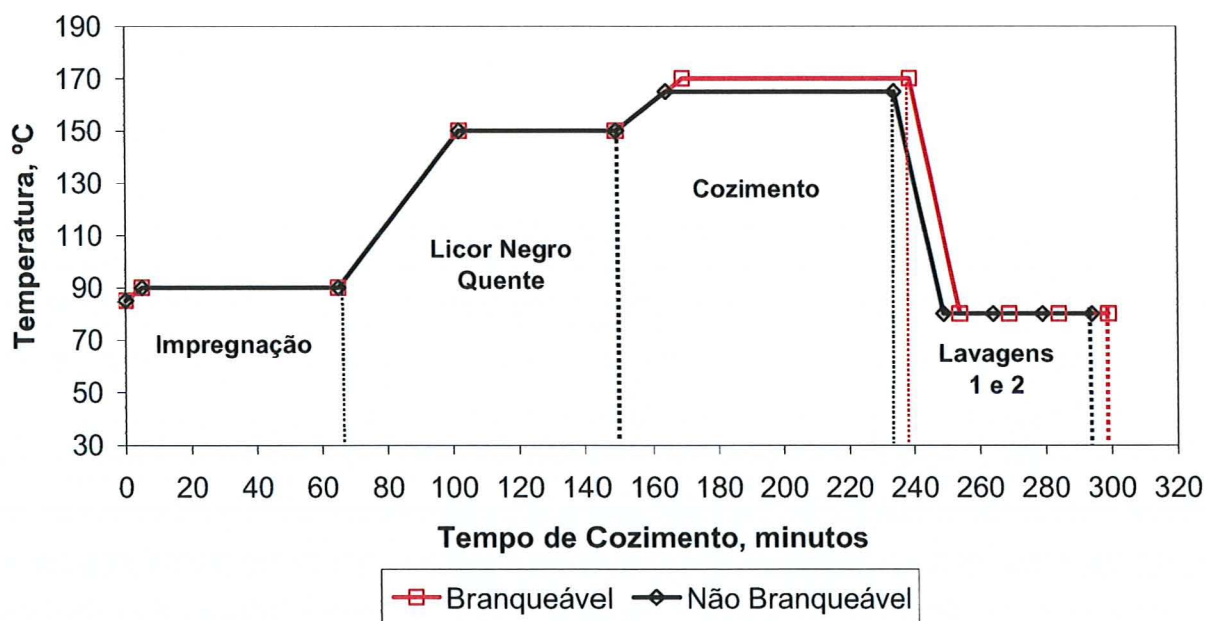


Figura 4 - Distribuição do tempo e temperatura no processo SuperBatch™ para a produção de polpas branqueáveis e não branqueáveis

Entre os parâmetros iniciais de processo que foram avaliados está, além do tempo x temperatura, a carga alcalina total aplicada no cozimento. Para avaliação dos cozimentos serão considerados os parâmetros descritos no Quadro 3.

Nos cozimentos com antraquinona, sua adição ocorreu no início do processo e não se realizou qualquer ajuste dos parâmetros iniciais para se manter o número kappa especificado, quando da adição de antraquinona, apenas se observando os seus efeitos sobre o processo.

2.2.2.4 Estudo do tempo de impregnação no processo convencional

A fase de aquecimento do processo de polpação convencional corresponde à fase de impregnação dos cavacos; neste trabalho foi avaliado o efeito do tempo de impregnação sobre as características do cavaco/polpa e do licor de cozimento.

Foram realizados cozimentos kraft e kraft-AQ para produção de polpa branqueável e não branqueável com fator H de 2300, variando-se o tempo de aquecimento:

- 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 minutos;
- O tempo à temperatura máxima foi ajustado para obtenção do fator H estipulado, 2300, mantendo-se a temperatura máxima de cozimento constante para todos os cozimentos – 170°C;
- Os demais parâmetros de cozimentos foram baseados naqueles obtidos com os cozimentos testemunhas.

2.2.2.5 Deslignificação da madeira ao longo do processo kraft

2.2.2.5.1 Processo convencional

Para aqueles cozimentos que apresentaram os melhores resultados, conforme o tempo de impregnação, foi feito um estudo da deslignificação ao longo do cozimento, sendo que para isto, o cozimento foi interrompido em intervalos de tempo consecutivos de 15 minutos para obtenção de amostras de polpa/cavaco e licor negro.

Com os dados obtidos, foi possível a avaliação do efeito do tempo e da temperatura sobre a deslignificação da polpação kraft e kraft-AQ de *Pinus taeda*, visando a produção de polpas branqueáveis e não branqueáveis.

As amostras de polpa e licor foram analisadas de acordo com os parâmetros e metodologias descritas no Quadro 3.

2.2.2.5.2 Processo SuperBatch™

Determinada às condições de polpação do processo SuperBatch™, para a produção de polpas branqueáveis e não branqueáveis, com e sem a adição de antraquinona, foi realizado um estudo sobre a deslignificação da madeira ao longo do cozimento SuperBatch™ de maneira análoga à descrita no anterior. Para isso, o processo foi interrompido a cada 15 minutos em média, dependendo da fase do processo de cozimento.

Na Tabela 5 se têm os momentos exatos em que os cozimentos foram interrompidos para amostragem de cavaco/polpa e licor.

Tabela 5 – Amostragens realizadas no cozimento SuperBatch™ para a produção de polpas não branqueáveis

Fase do cozimento		Tempo Relativo (minutos)	Tempo Acumulado (horas:minutos)	Temperatura (°C)
Impregnação	<i>F2</i>	20	00:20	90
		15	00:35	90
		15	00:50	90
		15	01:05	90
Licor negro quente	<i>F1</i>	18	01:23	120
		19	01:42	150
	<i>F2</i>	15	01:57	150
		15	02:12	150
		17	02:29	150
Cozimento	<i>F1</i>	15	02:44	165
	<i>F2</i>	14	02:58	165
		14	03:12	165
		14	03:26	165
		14	03:40	165
Lavagem	1	30	04:24	80
	2	30	04:54	80

F₁ = fase de transferência dos licores e rampa para se atingir a temperatura especificada;

F₂ = fase nas condições estabelecidas.

Os cozimentos para o estudo da deslignificação, apresentados na Tabela 5, foram realizados em duplicata. Na produção de polpas branqueáveis, o número de amostras foi exatamente o mesmo, com a diferença de que na fase de cozimento, a primeira amostragem ocorreu aos 20 minutos, ao invés de 15 minutos, que é o tempo necessário para se elevar a temperatura de 150°C para 170°C quando da produção de polpas branqueáveis no processo SuperBatch™.

Os resultados obtidos nesta fase do trabalho foram comparados aos obtidos para os cozimentos convencionais.

2.2.2.6 Parâmetros determinados em cada cozimento

No Quadro 3 estão apresentados os parâmetros determinados em cada amostra de polpa/cavaco e licor negro obtida neste trabalho.

Parâmetro	Norma
Rendimento bruto	Relação entre peso a.s. de celulose e peso a.s. de madeira
Rendimento depurado	Relação entre peso a. s. de celulose depurada e peso a.s. de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre peso a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,2mm de depurador laboratorial) e peso a.s. de madeira
Número kappa	Tappi Methods – T236cm-85
Teor de lignina residual	Lignina klason – (Anexo A)
Teor de sólidos no licor negro	Tappi Methods – T625 cm-85
Álcali residual no licor negro	Tappi Methods – T625 cm-85
Antraquinona residual (polpa/licor)	Determinação por cromatografia líquida de alta performance
Seletividade	Teor de rendimento/número kappa

Quadro 3 – Parâmetros determinados em cada cozimentos

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização do Material

Nos processos de polpação tanto as características da matéria-prima como as características do processo vão exercer influência sobre as propriedades do produto final. No que diz respeito ao material utilizado, este pode ser dividido quanto as suas propriedades intrínsecas e as suas características adquiridas devido ao processo.

As características intrínsecas são aquelas relacionadas à qualidade da madeira tais como densidade básica, composição química (teor de extrativos, lignina e holocelulose) e dimensões dos traqueídes (comprimento e largura dos traqueídes, espessura da parede celular e diâmetro do lume).

As características do material relacionadas ao processamento industrial (preparação da madeira para o processo de polpação) dependem, além das características intrínsecas do material, da tecnologia e das condições operacionais empregadas. Entre as características do material relacionadas ao processo, merecem destaque as dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura), pois estes influenciam de forma determinante o desempenho da madeira frente ao processo de polpação kraft.

2.3.1.1 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram classificados em classes de espessura e tamanho médio em conjunto de peneiras classificatórias visando à determinação em peso em cada classe de cavacos na amostra. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5 e 6.

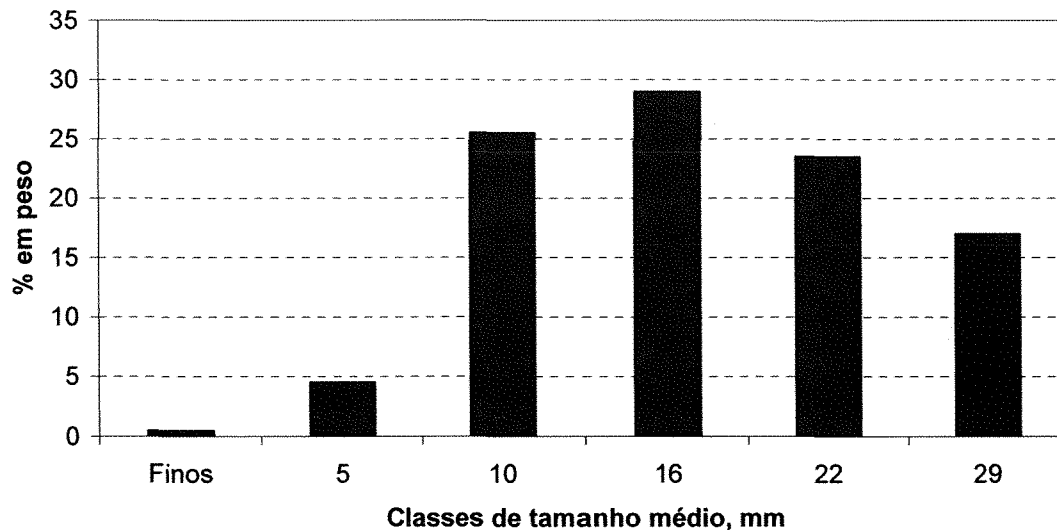


Figura 5 – Classificação dos cavacos em classes de tamanho médio

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que os cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho apresentam tamanho médio de 10 a 29 mm, sendo pequena a proporção de finos e cavacos pequenos. A quantidade reduzida de cavacos pequenos e finos é um fator que pode ser considerado benéfico na operação do digestor em escala industrial, pois facilita a extração e circulação de licores através das peneiras de extração localizadas em suas paredes.

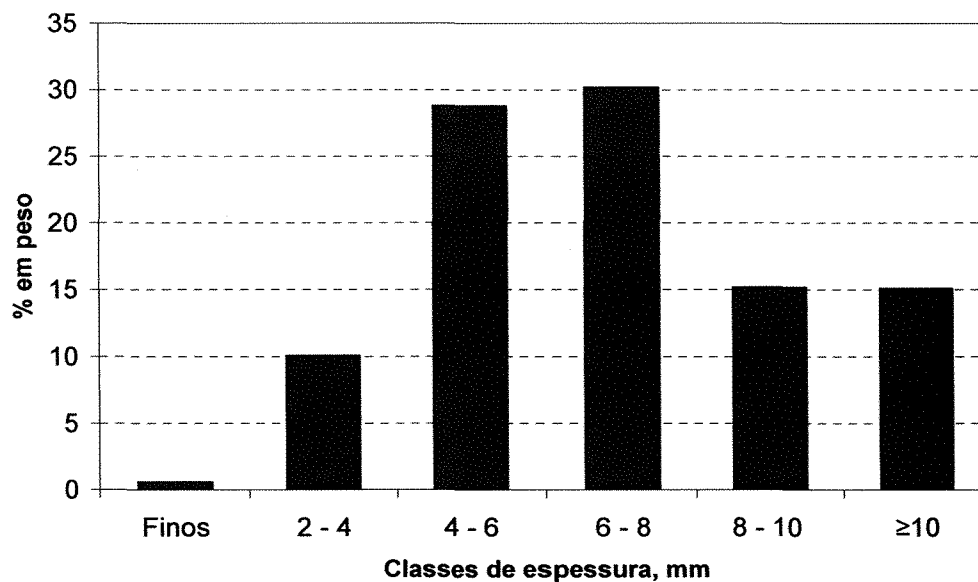


Figura 6 – Classificação dos cavacos em classes de espessura

Os resultados mostrados na Figura 6 mostram que a maior parte dos cavacos utilizados neste trabalho tem espessura entre 4 e 8mm (59,0%), contudo, também se tem uma proporção considerável nas classes de 8 a 10mm (15,2%) e maior que 10mm (15,1%), totalizando 30,3.

2.3.1.2 Dimensões dos cavacos

As dimensões dos cavacos são de fundamental importância para que ocorra uma distribuição homogênea e impregnação efetiva dos agentes químicos de cozimento para o interior da madeira (WEHR; BARRICHELO, 1993).

Vários estudos têm procurado estabelecer as melhores dimensões de cavacos, para que se assegure uma distribuição rápida e efetiva do licor de cozimento na madeira, resultando em uma alta qualidade da celulose produzida.

Visto a importância das dimensões dos cavacos no desempenho global do processo de polpação, foram determinados o comprimento, largura e espessura dos cavacos utilizados neste trabalho e com os resultados obtidos foi calculado, para cada uma destas dimensões, a média ponderada, desvio padrão, coeficiente de variação e limites inferiores e superiores que estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dimensões dos cavacos

Dimensão	Média Ponderada	Desvio padrão	Coefficiente de Variação, %	Máximo	Mínimo
Comprimento, mm	31,7	9,2	34,1	83,8	6,4
Largura, mm	17,6	6,5	56,5	39,9	1,8
Espessura, mm	5,8	1,9	45,2	10,1	0,2

Broderick (1996) descreve que cavacos de alta qualidade têm em média, espessura entre 2 a 5 mm e comprimento entre 10 e 30 mm.

Já Andrade et al. (1978), estudando apenas o efeito da espessura dos cavacos, encontrou que o valor de 4 a 6 mm é que proporcionou os melhores resultados. Contudo, estes mesmos autores reconhecem que esta faixa é bastante restrita e muito difícil de se alcançar industrialmente, assim, completam que é perfeitamente possível se trabalhar com uma amplitude um pouco maior, de 2 a 8mm, também se obtendo bons resultados.

O valor médio da espessura dos cavacos foi de 5,8mm (Tabela 6), podendo ser considerado como um bom valor, com base no que foi discutido acima. Em relação ao comprimento dos

cavacos, o valor encontrado – 31,7mm – se encontra um pouco acima daquele sugerido por Broderick (1996).

Estes resultados, de uma forma geral, podem ser considerados como adequados para produção de celulose. Além disso, se tem que no processo industrial, maior comprimento dos cavacos significa menor gasto de energia na picagem dos mesmos, menor desgaste de equipamentos e maior capacidade produtiva na linha de picagem.

Nas Figuras 7, 8 e 9 é apresentada a distribuição das dimensões dos cavacos, que permitem uma melhor visualização acerca da uniformidade dos cavacos.

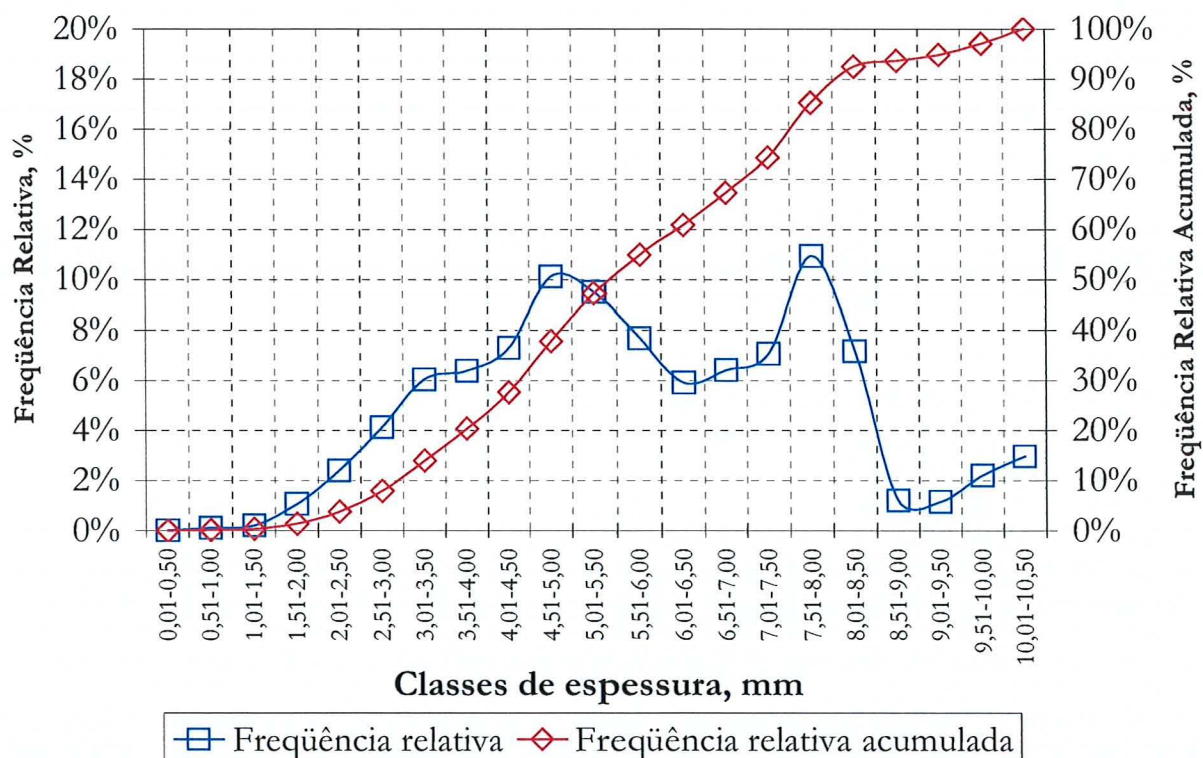


Figura 7 – Distribuição de cavacos por classes de espessura

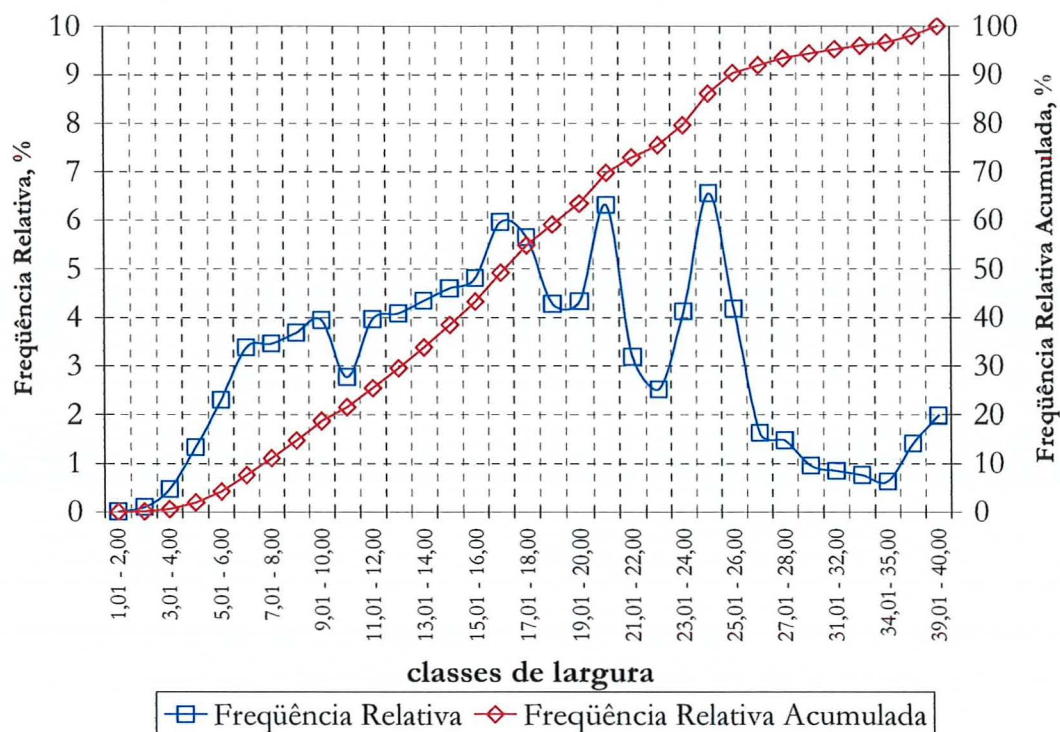


Figura 8 – Distribuição de cavacos por classes de largura

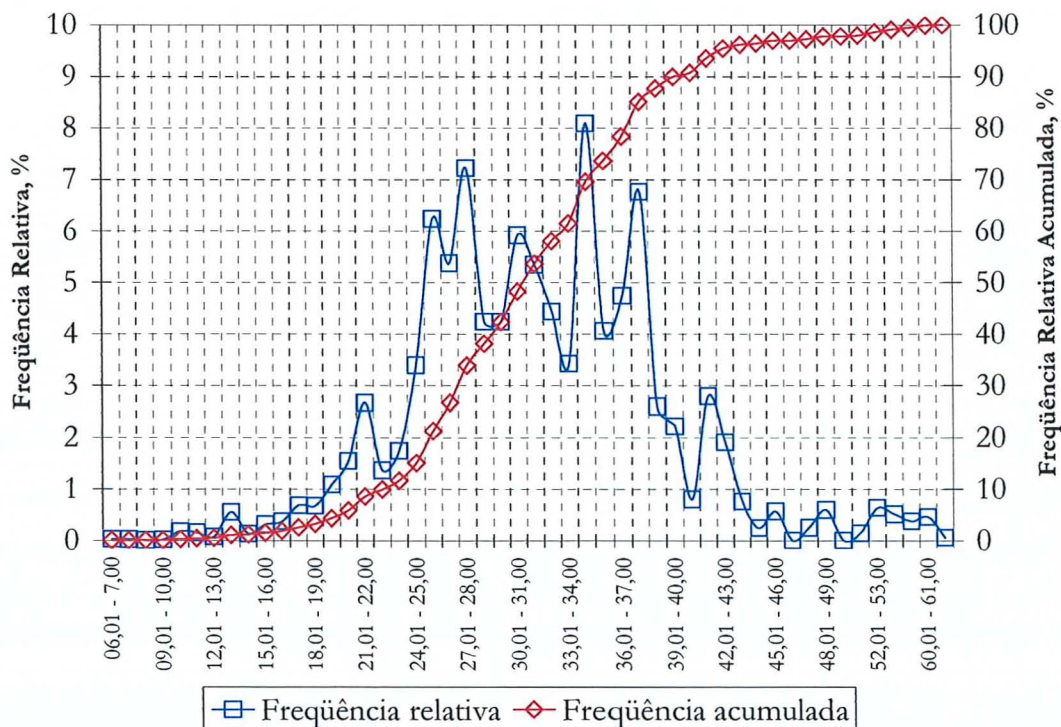


Figura 9 – Distribuição de cavacos por classes de comprimento

Gullichsen (1992) diz que uma grande quantidade de trabalhos já demonstrou que na etapa de impregnação a dimensão mais importante é a espessura dos cavacos, conseqüentemente, influenciando sobre todas as implicações decorrentes da impregnação do licor de cozimento na madeira, tais como o nível de deslignificação, teor de rejeitos e resistências da polpa. Desta forma, entre as Figuras apresentadas anteriormente, a Figura 7 é a que merece maior destaque, visto que nela é abordada a espessura dos cavacos.

Assim, analisando-se a distribuição das classes de espessura (Figura 7), ou seja, a uniformidade dos cavacos, se tem que os cavacos apresentam um modelo bi-modal, com picos nas classes de 4,51-5,00mm e 7,51-8,00mm. Distribuição bi-modais são raramente encontradas, principalmente em processos industriais. O modelo bi-modal de distribuição encontrado para a espessura dos cavacos pode estar relacionado com possíveis variações no picador, como por exemplo, no ângulo das facas e/ou desgastes das mesmas em função do tempo de uso. Contudo, a maior parte dos cavacos estão dentro daquela faixa estabelecida como ideal por Andrade et al. (1978)

Já o comprimento e a largura de cavacos destinados a processos de polpação são de importância secundária quando comparados à espessura dos mesmos quando se consideram os aspectos de impregnação. Em termos de processo, cavacos compridos ou largos tendem a apresentar dificuldades de manipulação e transporte além de dificultar o aproveitamento volumétrico dos digestores.

Os resultados da Tabela 6 e da Figura 8 mostram que os cavacos apresentam uma largura média de 17,6 mm, grande amplitude de valores e distribuição heterogênea. A distribuição em classes de largura não apresenta um modelo típico o que pode indicar que este parâmetro não está sob controle e que sofre influência de diversos outros fatores que também não estão sob controle tais como diâmetro e comprimento de toras, densidade básica da madeira, teor de umidade entre outros. Estes resultados, no entanto, tem pouca influência sobre o processo de polpação kraft.

Com relação ao comprimento dos cavacos, em linhas gerais, observa-se que este deve ser maximizado, obviamente, considerando-se os aspectos industriais envolvidos, tanto em termos de produção, como de manipulação e ocupação volumétricas de silos e digestores. Considerando-se que o comprimento do cavaco considera o plano longitudinal da madeira, no processo de produção de cavacos há efetivamente o corte de traqueídes; quanto mais curtos os cavacos, maior

a incidência de traqueídes cortadas, fato este que, em casos extremos, contribuíra para a perda de qualidade da polpa celulósica em função da presença de elevada quantidade de traqueídes com menor comprimento.

Os resultados apresentados na Figura 9 e na Tabela 6 também mostram que os cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho apresentam comprimento de 31,71mm, valor este que está bastante próximo daqueles compreendidos na categoria de cavacos de alta qualidade segundo Smook (1982 apud BRODERICK, 1996). O desvio-padrão e a amplitude de distribuição são altos, sendo que aproximadamente 80% dos cavacos encontram-se compreendidos entre 23 e 41 mm de comprimento.

Os resultados para dimensões de cavacos mostram que o método utilizado nesta fase gera resultados importantes devido ao seu maior nível de detalhamento em comparação com aqueles obtidos na classificação de cavacos (item 2.3.1.1), revelando características dos cavacos não identificadas anteriormente e que são de extrema importância na análise dos resultados sobre as características do material, bem como da sua possível influência sobre o processo de polpação.

Os resultados mostram que os cavacos apresentam baixa uniformidade e que há espaço para desenvolvimentos industriais que permitam a produção de cavacos com dimensões mais uniformes, contudo suas dimensões, em especial a espessura, se encontram em uma boa faixa de valores, o que não deve trazer grandes implicações ao processo de polpação.

2.3.1.3 Densidade básica

A densidade básica é indicada como um dos mais importantes parâmetros para a determinação da qualidade da madeira visando a produção de celulose por ser de fácil determinação e por estar diretamente relacionada às características do produto final (FOELKEL; MORA; MENOCELLI, 1992). Com isso, este parâmetro tem-se constituído em um índice universal para avaliar-se a qualidade da madeira, que, no entanto, deve ser analisado com critério para não se cometer erros e exageros (FOELKEL, 1990 apud SILVA JÚNIOR, 1997).

Os cavacos de *Pinus taeda* que foram utilizados neste trabalho apresentaram densidade básica de 0,423 g/cm³, com desvio padrão de 0,013 e coeficiente de variação de 3,16%

2.3.1.4 Composição química

Os teores de holocelulose, lignina e extrativos totais foram quantificados neste trabalho porque são importantes indicativos da qualidade da madeira para a produção de celulose, influenciando diretamente a eficiência do processo. Os teores de holocelulose estão relacionados ao rendimento do processo, enquanto que os teores de lignina e extrativos totais se relacionam com a demanda de carga alcalina para se atingir determinados níveis de deslignificação.

Na Tabela 7 se tem a composição química do material utilizado neste trabalho.

Tabela 7 – Composição química da madeira

	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação, %
Lignina total (%)	29,74	0,97	3,27
Lignina insolúvel (%)	28,40	0,49	1,71
Lignina solúvel (%)	1,34	0,24	18,13
Holocelulose (%)	70,26	0,97	1,38
Extrativos totais (%)	4,50	0,490	10,89

Com os resultados apresentados na Tabela 7 pode-se considerar que os cavacos utilizados neste trabalho efetivamente representam material comercialmente utilizado no Brasil para produção de polpa celulósica de fibra longa e são típicos para madeira de *Pinus taeda* com a idade considerada (9 anos).

2.3.1.5 Caracterização morfológica dos traqueídes

Na produção de papel a partir de polpa celulósica de coníferas, os traqueídes são os elementos estruturais fundamentais e os principais responsáveis pelas propriedades físico-mecânicas, tanto das polpas celulósicas como dos papéis produzidos. As dimensões dos traqueídes, fundamentalmente, comprimento, largura e espessura da parede, estão relacionadas com as propriedades físico-mecânicas das polpas e papéis produzidos.

No setor de celulose e papel, a polpa celulósica obtida a partir da madeira de coníferas é classificada como do tipo “fibra longa” e a partir de folhosas do tipo “fibra curta”. O termo fibra é utilizado indistintamente tanto para coníferas como para folhosas, porém no caso das coníferas o termo, anatomicamente correto é traqueíde.

Segundo Shimoyama; Barrichelo (1991) a partir das dimensões dos traqueídes, pode-se estabelecer relações entre elas que auxiliam na interpretação da qualidade da madeira e da polpa celulósica resultante.

Tabela 8 – Dimensões dos traqueídes e relações

Dimensões e Relações	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação, %
Comprimento, mm	4,22	0,85	19,6
Largura, μm	48,53	11,05	22,8
Diâmetro do lume, μm	32,20	13,52	42,0
Espessura da parede, μm	8,16	3,13	38,3
Fração parede, %	34
Coefficiente de flexibilidade	66
Índice de enfeltamento	87
Índice de Runkel	0,507

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

O alto coeficiente de variação encontrado nas dimensões dos traqueídes já era esperado, visto que suas dimensões variam de indivíduo para indivíduo, conforme a sua localização na árvore, entre madeira juvenil e adulta e lenho inicial e tardio.

Barrichelo; Brito (1978) estudando as diferenças entre lenho inicial e tardio de *Pinus taeda* encontraram que os traqueídes do lenho inicial apresentavam, em comparação ao lenho tardio, comprimento e largura 9% menor, diâmetro do lume 55% maior e espessura da parede 75% menor. Outros trabalhos também demonstraram a grande variação das dimensões dos traqueídes em função da sua localização na árvore, com isso, se vê que a variação encontrada neste trabalho pode ser considerada normal e os valores encontrados para a dimensão dos traqueídes estão em consonância com os valores usualmente encontrados para a espécie considerada neste trabalho no Brasil.

Em relação aos índices calculados, se tem o índice de Runkel, o qual avalia o grau de colapso dos traqueídes durante o processo de produção de papel. Quanto mais baixo for o índice, maior será o grau de colapso, permitindo aos traqueídes uma maior superfície de contato, com isso estabelecendo um maior número de ligações entre eles, o que resulta em um papel com maior resistência à tração e ao estouro, ou seja, aquelas resistências que dependem de ligações entre os traqueídes são beneficiadas.

No Quadro 4 se tem a classificação proposta por Runkel (1952 apud PAULA; ALVES, 1997).

Grupo	Índice de Runkel	Classificação
I	<0,25	Excelente para a fabricação de papel
II	0,25 – 0,50	Muito boa para papel
III	0,50 – 1,00	Boa para papel
IV	1,00 – 2,00	Regular para papel
V	> 2,00	Inadequada para papel

Quadro 4 – Classificação de Runkel

Considerando-se o Quadro 4, o valor do índice de Runkel obtido para o material em questão, que foi de 0,507, permite classificá-lo no grupo III – material de boa qualidade para a produção de papel.

O coeficiente de flexibilidade, na prática tem o mesmo significado do índice de Runkel, pois indica o grau de colapso (achatamento) que sofrem os traqueídes durante o processo de produção de papel. Quanto maior o seu valor, maior será o grau de colapso (PAULA; ALVES, 1997).

Quanto ao índice de enfeltramento, o valor encontrado foi bastante elevado e segundo Moreschi (1975), um alto valor desta relação evidencia alta resistência da polpa ao rasgo.

2.3.2 PROCESSO DE POLPAÇÃO

2.3.2.1 Curva de cozimento

Na Figura 10 se tem a curva de cozimento relacionando o número kappa em função do álcali ativo aplicado, bem como da adição de antraquinona ao processo.

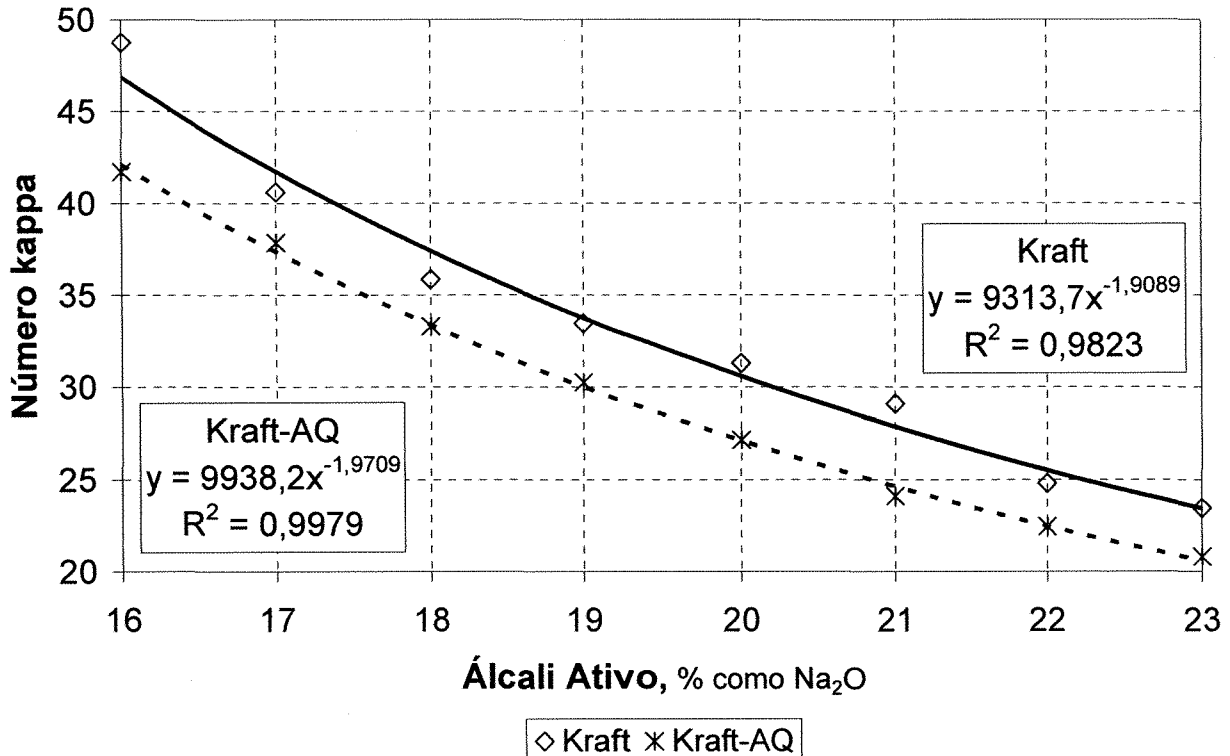


Figura 10 – Curva de cozimento kraft e kraft-AQ para *Pinus taeda* – número kappa x álcali ativo

Pode-se observar que a adição de antraquinona promoveu a redução do número kappa para uma mesma carga alcalina aplicada. Este efeito é devido ao fato da antraquinona atuar na quebra das ligações da lignina, resultando na maior fragmentação desta última.

As curvas ajustadas, tanto para as polpas kraft como para as polpas kraft-AQ (Figura 10) apresentaram um alto coeficiente de determinação (R^2) indicando a forte dependência do número kappa em função da carga alcalina aplicada, evidenciando que o álcali ativo é um importante parâmetro a se considerar na otimização de processos de polpação.

Com base nas equações obtidas para número kappa em relação a carga alcalina para a polpação kraft e kraft-AQ (Figura 10), estimou-se a carga alcalina necessária para obtenção de polpas branqueáveis (número kappa 28 ± 2) e não-branqueáveis (número kappa 58 ± 2). Para aqueles, tratamentos cuja carga alcalina estimada não proporcionou o número kappa estabelecido, foram realizados novos cozimentos para se atingir o grau de deslignificação desejado.

No intervalo de álcali ativo considerado e apresentado na Figura 10, as curvas correspondentes às polpas kraft e kraft-AQ são praticamente paralelas, mostrando que a eficiência da antraquinona foi independente da carga alcalina no intervalo estudado. Porém, trabalhos

anteriores indicam que a eficiência da antraquinona na deslignificação é maior em condições mais baixas de álcali. Gomide; Oliveira (1980) estudando o processo kraft e Gomide; Vivone; Marques (1987) o processo soda, encontraram que a ação da antraquinona foi mais pronunciada nos cozimentos realizados com álcali ativo mais baixo, o que, segundo esses autores, pode ser explicado pela alta concentração de íons OH^- nas cargas mais altas de álcali ativo, mascarando a ação da antraquinona. Assim, caso fosse utilizado mais valores abaixo de 16% de álcali ativo para a construção da curva de cozimento, provavelmente a mesma tendência seria observada, sendo que já no valor de 16% pode ser notada uma distância maior entre as médias do número kappa entre o processo kraft e kraft-AQ; contudo, como esse não era um dos objetivos do trabalho, não foram realizados novos cozimentos para se estender a amplitude dos dados.

2.3.2.2 Cozimentos testemunhas

Foram realizados cozimentos testemunhas visando se estabelecer às condições iniciais de polpação para o número kappa especificado neste trabalho (polpas não branqueáveis, número kappa de 58 ± 2 e polpas branqueáveis, número kappa de 28 ± 2), tanto para o processo SuperBatch™ como para o processo convencional.

2.3.2.2.1 Polpas não branqueáveis

Na Tabela 9 se têm os resultados para polpas não branqueáveis no processo SuperBatch™ e convencional, bem como, quando da adição de antraquinona.

Tabela 9 – Parâmetros determinados nas polpas não branqueáveis dos cozimentos testemunhas de *Pinus taeda*

Parâmetros/Processo		SuperBatch™		Convencional	
Carga AQ, % base madeira		0,00	0,10	0,00	0,10
Álcali ativo, % Na₂O		22,0	22,0	14,5	14,0
Fator H		1037	1037	2300	2300
Número Kappa	média	56,80	52,75	56,20	57,00
	s	0,57	1,63	0,28	2,69
	CV	1,00	3,08	0,50	4,71
Rendimento Bruto, % (RB)	média	57,79	54,15	55,38	56,74
	s	0,09	0,35	1,24	1,67
	CV	0,16	0,65	2,25	2,94
Rendimento Depurado, % (RD)	média	52,31	48,35	43,34	43,09
	s	0,41	0,07	0,15	1,23
	CV	0,78	0,15	0,34	2,86
Rejeitos, %	média	5,48	5,80	12,05	13,65
	s	0,32	0,28	1,39	2,90
	CV	5,81	4,88	11,56	21,24
Seletividade (RB/#kappa)	média	1,017	1,027	0,985	0,995
	s	0,009	0,038	0,027	0,017
	CV	0,84	3,74	2,75	1,66

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Conforme pode ser observado na Tabela 9, o processo de polpação modificado exige que uma maior quantidade de carga alcalina total seja aplicada ao processo. Essa maior adição de álcali em processos modificados também já foi observada em trabalhos anteriores. Bassa (2002) verificou uma necessidade de álcali ativo adicional de até 9,5 pontos percentuais no processo modificado comparativamente ao processo convencional mantendo-se o mesmo nível de deslignificação. Essa diferença ocorre fundamentalmente devido à distribuição do álcali ao longo do processo, mas não significa, necessariamente, que nesse processo haja um maior consumo de reagentes.

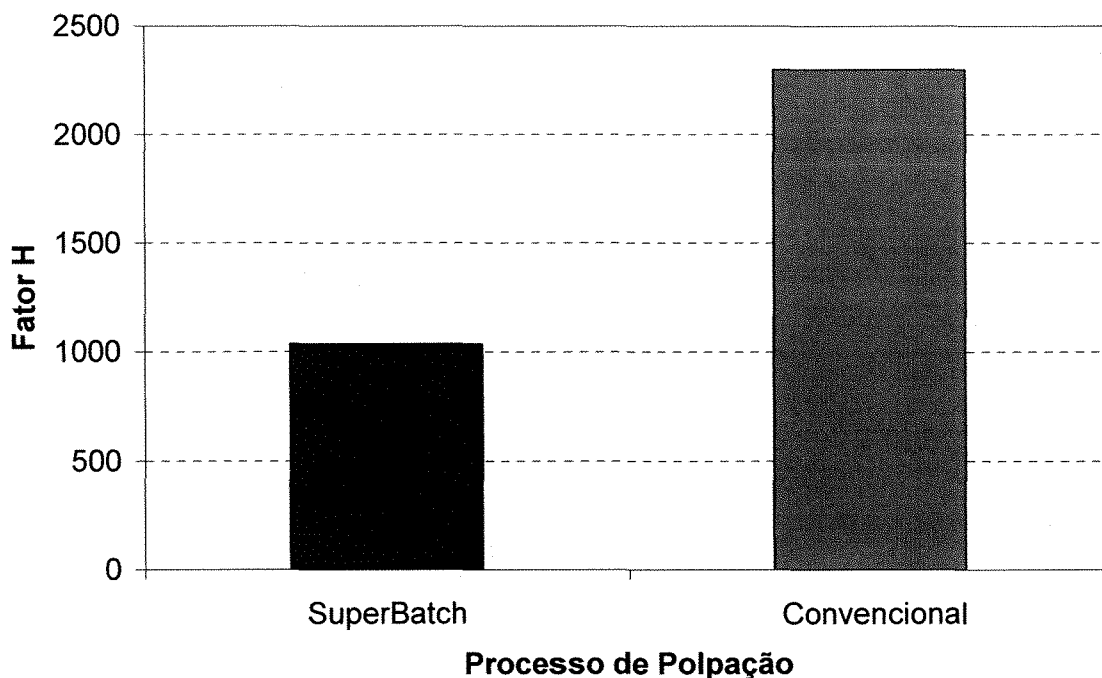


Figura 11 – Fator H dos cozimentos testemunhas nos processos SuperBatch™ e convencional para polpas não branqueáveis

Outro parâmetro em que os dois processos diferiram consideravelmente foi o fator H, enquanto no processo SuperBatch™ o fator H foi de 1037 no convencional esse valor foi de 2300.

Segundo Hakamäki; Kovasin (1991) a demanda por fator H para um determinado número kappa é maior nos cozimento convencionais em comparação ao SuperBatch™ e a fase de licor negro quente (LNQ) tem papel fundamental nessa diferença comportamental entre os dois processos. Esses mesmos autores mostram que quanto maior a temperatura na fase de LNQ no processo SuperBatch™ menor será o fator H requerido para um mesmo nível de deslignificação, sendo estudada uma temperatura máxima de 145°C nesta fase (LNQ).

Em relação ao número kappa, na Tabela 9 é possível observar que no processo convencional o número kappa manteve-se praticamente o mesmo, isso porque a adição de antraquinona permitiu que o álcali ativo aplicado fosse reduzido 0,5 pontos percentuais (base madeira) e com isso o número kappa manteve-se no mesmo patamar; caso não se reduzisse a carga alcalina inicial no processo convencional, provavelmente se observaria alguma redução do número kappa.

No processo SuperBatch™, onde não foram feitas quaisquer alterações nas condições iniciais do processo com a adição de antraquinona, foi observada uma redução de cerca de 4

pontos de número kappa, confirmando a sua ação sobre a degradação da lignina. Com isso, pode-se confirmar que o procedimento de dosar a antraquinona no início do processo é efetivo; contudo estudos visando a sua aplicação em outros pontos do processo, ou mesmo a sua distribuição em diferentes fases do cozimento podem ser realizados buscando-se a maximização dos seus efeitos. Adicionalmente, caso se queira manter o número kappa na faixa desejada, a adição de antraquinona permite flexibilizar o processo, permitindo alterações na carga alcalina, tempo e/ou temperatura.

Na produção de polpas não-branqueáveis, a quantidade de rejeitos produzida é maior, visto a menor deslignificação nesse tipo de polpa, com isso, nas unidades industriais que produzem polpas com um elevado número kappa, na maioria das vezes, se tem um sistema de desfibradores que são utilizados para processar os rejeitos, promovendo a individualização dos traqueídes mecanicamente.

Quando não se considera a adição de antraquinona ao processo de polpação kraft, o processo SuperBatch™ apresenta rendimento bruto maior em relação ao processo convencional. Já com a adição de antraquinona o rendimento bruto do processo SuperBatch™ cai cerca de 4 pontos; contudo, o número kappa da polpa SuperBatch™-AQ é menor e sabendo-se que o rendimento também está relacionado ao número kappa, justifica-se parcialmente, esse decréscimo observado, pois um menor teor de lignina na polpa por si só, já colabora para a redução do rendimento. Por outro lado, com a adição de antraquinona, pode ocorrer um excesso de álcali no processo o que terá como consequência um maior ataque aos carboidratos.

Segundo McDonough (1998), em polpas não branqueáveis, a retenção de lignina na polpa é uma alternativa a se considerar para o aumento do rendimento do processo, porém é necessário atenção, pois um aumento excessivo pode prejudicar consideravelmente as propriedades das polpas, aumento excessivo no teor de rejeitos ou até mesmo, não ser atingido o ponto de liberação dos traqueídes. Assim, espera-se que caso seja modificada as condições iniciais do processo SuperBatch™ com a adição de antraquinona, visando a maior retenção de lignina na polpa, também se verifique o aumento do rendimento.

No processo convencional, a adição de antraquinona e a redução do álcali ativo inicial promoveu o aumento do rendimento bruto em cerca de 2 pontos percentuais, porém esse aumento

está vinculado essencialmente ao acréscimo do teor de rejeitos, conforme pode ser observado na Tabela 9.

A redução do teor de rejeitos com a manutenção do rendimento bruto é desejável, já que o seu processamento consome grande quantidade de energia nos refinadores e os traqueídes obtidos a partir desse material podem resultar em uma polpa celulósica de menor resistência, visto que essa é submetida a um tratamento mecânico, que ocasiona maiores danos na mesma. Na Tabela 9 se tem que o processo SuperBatch™ gerou um teor de rejeitos consideravelmente menor em relação ao processo convencional, sendo esse considerado um efeito benéfico conforme discutido anteriormente. Esses resultados devem estar vinculados principalmente a uma melhor impregnação promovida pelo processo SuperBatch™. Weckroth; Hiljanen (1996) verificaram que o processo SuperBatch™ promove uma boa impregnação dos cavacos pelo licor negro de impregnação, fazendo com que seja possível, entre outros benefícios, a redução no teor de rejeitos, mesmo para valores elevados de número kappa.

Como reflexo do menor teor de rejeitos gerado pelo processo SuperBatch™, se têm nesse processo o maior rendimento depurado. O processo SuperBatch™ apresentou menor rendimento quando da adição de antraquinona devido ao seu menor número kappa, conforme já discutido e apesar deste menor nível de deslignificação, o processo SuperBatch™-AQ apresentou valores maiores de rendimento depurado em relação ao processo convencional, que foi muito afetado pelo alto teor de rejeitos produzido.

Também é possível confirmar que o aumento do rendimento bruto no processo convencional com a adição de antraquinona ocorreu devido ao maior teor de rejeitos no mesmo, uma vez que o rendimento depurado desse processo foi semelhante independentemente da aplicação de antraquinona.

O número kappa é um dos métodos que permitem determinar indiretamente o teor de lignina na polpa e o próprio rendimento do processo indica o quanto os carboidratos foram preservados/degradados para um dado nível de deslignificação. Assim, maior rendimento para um mesmo nível de deslignificação é sinal de um processo mais seletivo, da mesma forma que uma redução do teor de lignina residual, com a manutenção ou aumento do rendimento também indica maior seletividade do processo. A seletividade de um processo de polpação pode ser expressa como a sua capacidade de degradar a lignina sem ataque extensivo a fração de carboidratos e para

determiná-la é necessário reunir em um só indicador o teor de lignina residual e a quantidade de carboidratos na polpa. Com isso, uma das formas de se expressar a seletividade é dividindo o rendimento do processo pelo número kappa. A seletividade permite comparações diretas para diferentes níveis de deslignificação.

O processo SuperBatch™ apresentou-se um pouco mais seletivo em relação ao processo convencional, porém sendo essa diferença bastante pequena.

Um aspecto a se observar é que a adição de antraquinona ao processo SuperBatch™, promoveu a redução do número kappa e do rendimento do processo, mas quando se observa a seletividade, se tem que essa é equivalente quando da não adição de antraquinona ao processo SuperBatch™; assim conclui-se que a perda de rendimento, no caso da adição de antraquinona no processo SuperBatch™, foi devido tanto a perda de massa de lignina como de carboidratos, pois apenas se fosse observado um aumento da seletividade é que a redução do rendimento poderia ser atribuída somente a degradação da lignina, ou seja, seria observado um menor teor de lignina para um mesmo teor de carboidratos. Com isso se tem que a antraquinona foi efetiva na degradação da lignina, contudo não teve efeito benéfico na preservação dos carboidratos.

Adicionalmente, na análise do álcali residual ao fim do cozimento, ou ao fim de cada uma das fases considerando-se o processo SuperBatch™, pode trazer informações importantes sobre o processo.

Assim, na Tabela 10 se têm os valores de álcali ativo residual (g/L) nos dois processos considerados, com e sem a adição de antraquinona para polpas não branqueáveis. Os valores apresentados representam a média de duas repetições, com seu respectivo desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV).

Tabela 10 – Álcali ativo residual nos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas não branqueáveis

	kraft			kraft-AQ		
	AAR, g/L	s	CV	AAR, g/L	s	CV
SuperBatch™						
Impregnação – inicio.....	11,0	11,0
Impregnação – fim.....	7,9	0,2	2,3	8,7	1,3	14,5
LNQ – inicio.....	18,2	0,1	0,4	18,5	0,5	2,4
LNQ – fim.....	7,3	1,3	17,5	8,9	0,2	2,0
Cozimento – inicio.....	23,6	1,0	4,4	24,8	0,1	0,6
Cozimento – fim.....	14,9	2,3	15,4	14,6	1,5	10,3
Lavagem 1.....	5,6	0,8	14,7	5,2	1,0	19,8
Lavagem 2.....	3,7	0,7	18,4	3,1	0,8	24,1
Convencional						
Impregnação	29,0	28,0
Cozimento.....	7,7	0,2	2,1	7,7	0,2	2,4

AAR = Álcali Ativo Residual, g/L

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

Visando uma melhor interpretação dos dados apresentados na Tabela 10, se tem a Figura 12.

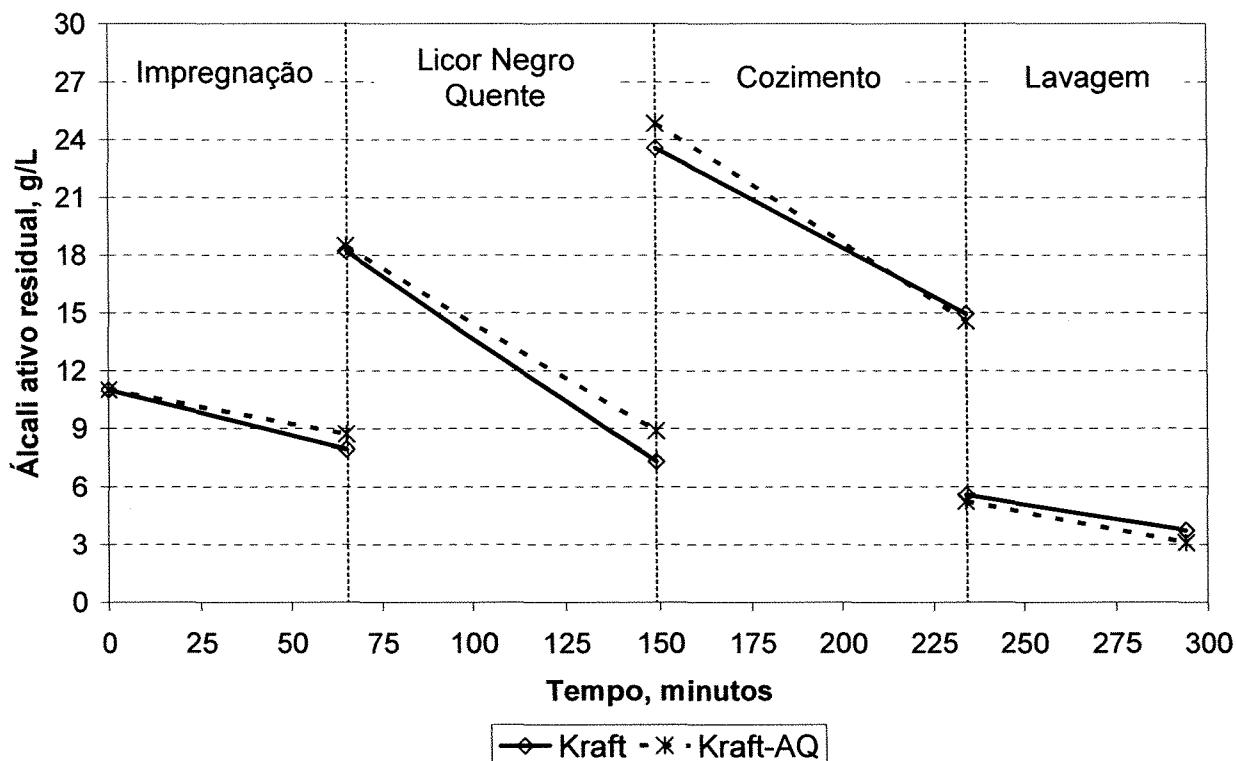


Figura 12 – Álcali ativo (g/L) nas diferentes fases do processo SuperBatch™, com e sem antraquinona para polpas não branqueáveis

No processo SuperBatch™, os valores de álcali ativo no início das fases de impregnação, licor negro quente e cozimento representam valores estimados com base nos volumes de licores injetados e/ou extraídos no sistema de cozimento entre cada uma das fases e suas respectivas concentrações (em g/L), enquanto que a concentração dos licores ao fim de cada fase refere-se a valores provenientes da análise do licor extraído. Com isso, na Figura 12 não foi considerado o tempo necessário para o deslocamento dos licores que deve ser o menor possível e na prática será função da capacidade das bombas.

Na Figura 12 é possível observar que no cozimento SuperBatch™ ocorrem picos de álcali, o que segundo Herschmiller (1998) é prejudicial ao processo, pois o perfil de carga alcalina ao longo do cozimento deve ser mantido estável, em particular, alta concentração de álcali no início do cozimento deve ser evitada. Concentrações altas de álcali ativo podem promover uma maior degradação dos carboidratos resultando em um menor rendimento. No processo convencional, se tem uma alta concentração de reagentes no início do cozimento, que supera o pico máximo do processo SuperBatch™ uma vez que toda a carga alcalina é aplicada no início do processo.

Na fase de impregnação do processo SuperBatch™ é mantida uma baixa concentração de reagentes, já que apenas 25% do álcali total é aplicado nesse momento, além de conduzir o cozimento a uma baixa temperatura (90°C), para se proporcionar uma boa impregnação dos cavacos.

Na fase seguinte (licor negro quente) mais 35% da carga alcalina total é aplicada e a temperatura elevada para 150°C; nessa fase grande parte da carga alcalina é consumida, visto o grande decréscimo da concentração do licor, que ao fim da fase, alcança níveis equivalentes ao fim da fase de impregnação. Pode-se ver também que com a aplicação de antraquinona, a quantidade de álcali ativo residual ao fim da fase de licor negro quente é ligeiramente maior, mostrando a possibilidade de se aplicar menor quantidade de reagentes nessa etapa, quando se adiciona antraquinona ao processo.

Na fase de cozimento, o álcali restante é aplicado (40%) e a temperatura elevada para 165°C, no caso da produção de polpas não branqueáveis; nessa fase ocorre o maior pico de concentração de reagentes, visto que a maior parte da carga alcalina é aplicada nesse momento. Apesar de um grande consumo de reagentes, ao fim dessa fase a concentração do licor ainda é alta, sendo essa característica de grande importância considerando-se o processo SuperBatch™, já

que o licor ao fim da fase de cozimento é encaminhado para um vaso acumulador, visando não perder calor (energia) para ser injetado como licor negro quente em um cozimento subsequente; assim é importante que sua concentração esteja próxima da necessária no próximo cozimento para que não seja preciso grandes correções de concentração, permitindo uma maior facilidade de operação.

Outra característica importante nos licores residuais refere-se a sulfidez dos mesmos, em especial no processo SuperBatch™ que prevê a reutilização de licor em cozimentos subsequentes; assim na Tabela 11 se têm os resultados de sulfidez dos licores residuais nos dois processos estudados com e sem a adição de antraquinona; os resultados são a média de duas repetições, além do desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV).

Tabela 11 – Sulfidez no licor residual dos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas não branqueáveis

	kraft			kraft-AQ		
	Sulfidez, %	s	CV	Sulfidez, %	s	CV
SuperBatch™						
Impregnação.....	64,6	7,0	10,8	75,6	9,7	12,8
Licor negro quente.....	78,6	2,9	3,7	81,4
Cozimento.....	41,3	13,2	31,9	47,4	0,3	0,6
Lavagem 1.....	32,5	42,9	0,1	0,1
Lavagem 2.....	44,4	21,1	5,5	26,0
Convencional						
Cozimento.....	35,1	1,13	3,22	39,2	11,8	30,1

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

Na Tabela 11, pode-se observar que a sulfidez no licor negro residual ao fim de cada uma das fases do processo SuperBatch™ é elevado de uma forma geral, este fato é de grande importância, uma vez que segundo Herschmiller (1998), nos processos modificados, a sulfidez deve ser a maior possível na fase de deslignificação inicial e no começo da fase da fase principal; isso é conseguido através da utilização de alta sulfidez nos licores iniciais (Tabela 4). O mesmo não ocorre com o processo convencional, onde a sulfidez inicial é de 25%, chegando a 35-40% ao fim do cozimento.

Assim, a alta sulfidez nos licores negros residuais no processo SuperBatch™ é benéfico a operação desse processo já que o licor negro aproveitado em cozimentos subsequentes requer alta sulfidez.

Tanto no processo SuperBatch™ como no convencional, com a utilização de antraquinona a sulfidez do licor residual tende a ser um pouco mais elevada, com exceção da etapa de lavagem 2 no processo SuperBatch™.

Visando complementar a análise em relação ao álcali ativo do processo se tem a Tabela 12, onde são apresentadas as quantidades de carga alcalina consumida em cada fase do processo, bem como o consumo total ao fim do cozimento. Também é apresentado o consumo em termos percentuais em cada fase do processo em relação a carga alcalina total aplicada.

Os cálculos foram baseados na quantidade de reagentes aplicados no início de cada fase, bem como a quantidade de reagentes restantes ao fim de uma determinada fase, além de utilizar-se dos volumes de licores injetados e/ou extraídos durante o cozimento. Na etapa de lavagem o consumo de reagentes foi considerado irrelevante, visto a baixa temperatura em que essa ocorre (80°C) e a baixa carga de álcali presente.

Tabela 12 – Álcali ativo consumido nos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem antraquinona para polpas não branqueáveis

	kraft				kraft-AQ			
	AA consumido		s	CV	AA consumido		s	CV
	%	g			%	g		
SuperBatch™								
Impregnação.....	7,0	19,9	1,2	5,8	5,2	14,9	8,2	55,1
Licor negro quente.....	24,8	70,8	7,9	11,2	21,8	62,4	1,8	2,8
Cozimento.....	19,6	56,1	8,2	14,6	23,3	65,8	10,7	16,0
Lavagem.....
TOTAL.....	51,4	146,8	17,2	11,7	50,4	144,1	4,2	2,9
Convencional								
Cozimento.....	73,6	138,8	1,0	0,8	73,1	135,5	3,4	2,5

AA = álcali ativo;

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Na Tabela 12, se tem que o consumo de reagentes na fase de impregnação é bastante baixo, independentemente da aplicação de antraquinona, estando por volta de 5-7% da carga alcalina total aplicada. Esses resultados evidenciam que essa fase do processo modificado não visa promover reações entre a madeira e os químicos do processo, mas tem como objetivo principal um pré-aquecimento dos cavacos e a impregnação dos mesmos pelo licor negro morno (impregnação), assim, com o início da fase de licor negro quente, quando a concentração de álcali ativo é elevada consideravelmente, a difusão dos reagentes da madeira pode ocorrer de maneira rápida e uniforme, proporcionando melhores condições para o processo.

No processo SuperBatch™, sem a adição de antraquinona, o consumo de álcali na fase de licor negro quente é superior a fase de cozimento, conforme a Tabela 12, apesar de ocorrer a temperaturas menores; esse consumo de álcali provavelmente está relacionado às reações com os carboidratos da madeira. Já com a adição de antraquinona, o consumo de reagentes nas duas fases é bastante semelhante.

Através da Tabela 12, também pode-se observar que comparativamente ao processo convencional, o processo SuperBatch™ consome quantidade semelhante de reagentes; isso porque no processo SuperBatch™ apenas cerca de 50% do álcali total aplicado é consumido, enquanto que no processo convencional esse valor está por volta de 73%. Assim, se tem que apesar da maior carga alcalina total aplicada no processo SuperBatch™, não significa necessariamente um maior consumo, sendo que o elevado álcali residual resultante ao fim da fase de cozimento é aproveitado em cozimentos subseqüentes.

2.3.2.2 Polpas branqueáveis

No Tabela 13 se têm os resultados para polpas branqueáveis no processo SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona.

Tabela 13 – Parâmetros determinados nas polpas branqueáveis dos cozimentos testemunhas de *Pinus taeda*

Parâmetros\Processo		SuperBatch™		Convencional	
Carga AQ, % base madeira		0,00	0,10	0,00	0,10
Álcali ativo, % Na₂O		27,0	27,0	20,0	19,5
Fator H		1503	1503	2300	2300
Número Kappa	média	26,05	25,85	28,77	29,5
	s	1,63	1,06	1,80	0,28
	CV	6,24	4,10	6,24	0,96
Rendimento Bruto, % (RB)	média	48,49	47,25	48,46	49,54
	s	0,95	0,21	0,21	2,74
	CV	1,95	0,45	0,44	5,52
Rendimento Depurado, % (RD)	média	47,4	46,3	47,0	47,23
	s	1,43	0,28	0,04	3,44
	CV	3,01	0,61	0,09	7,28
Rejeitos, %	média	1,09	0,95	1,49	2,31
	s	0,48	0,07	0,25	0,70
	CV	44,11	7,44	17,08	30,37
Seletividade (RB/#kappa)	média	1,824	1,793	1,636	1,602
	s	0,169	0,085	0,104	0,132
	CV	9,25	4,71	6,33	8,23

s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação.

A exemplo do que foi observado para as polpas não branqueáveis, o processo SuperBatch™ necessita por volta de 7 pontos percentuais a mais de álcali ativo em relação ao processo convencional, considerando-se mesmo patamares de número kappa.

O fator H necessário no processo SuperBatch™ foi inferior àquele observado no processo convencional, mostrando novamente que o processo modificado demanda um menor valor desse parâmetro em relação ao convencional para o nível de deslignificação considerado nesse caso.

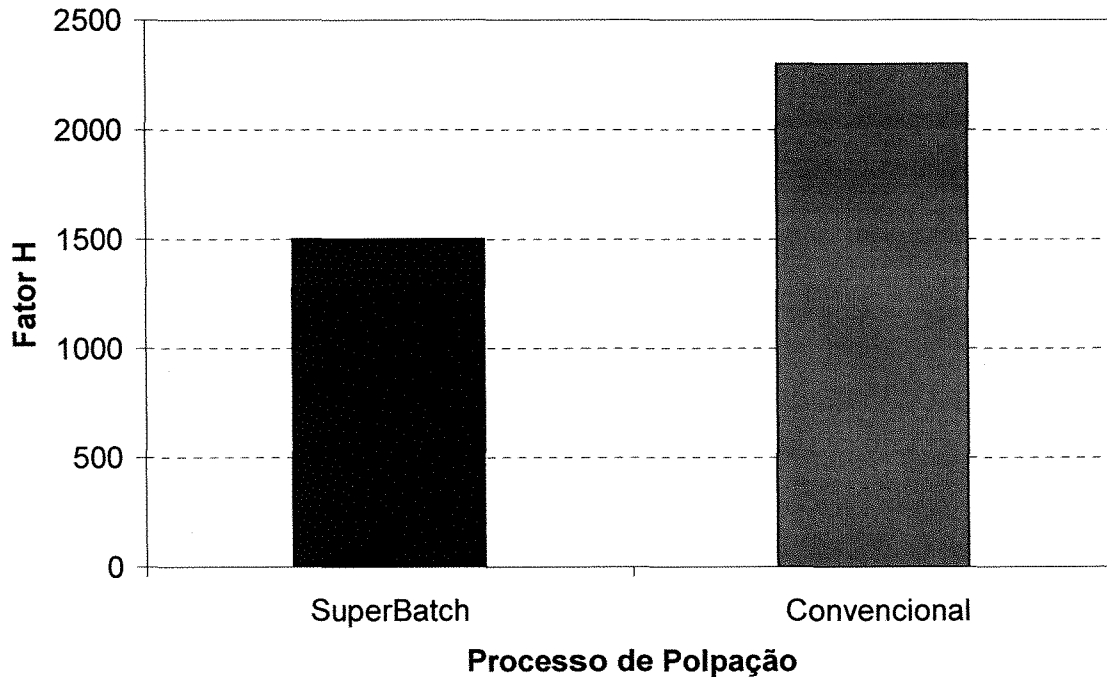


Figura 13 – Fator H dos cozimentos testemunhas nos processos SuperBatch™ e convencional para polpas branqueáveis

A adição de antraquinona ao processo SuperBatch™ ocorreu sem que qualquer mudança nas condições iniciais do processo fosse realizada, assim como ocorreu na produção de polpas não branqueáveis; mas diferentemente ao observado no caso anterior, quando houve uma redução de quatro pontos de número kappa, nas polpas que serão destinadas ao branqueamento, o número kappa não sofreu qualquer influência quando se adicionou antraquinona ao processo. Entre os possíveis motivos para não se verificar qualquer efeito desse aditivo sobre o processo, está à alta carga alcalina total aplicada no cozimento SuperBatch™.

Já para o processo convencional, quando se adicionou antraquinona foi possível reduzir o álcali ativo inicial em 0,5 pontos percentuais (base madeira), com isso mantendo-se um número kappa equivalente.

O processo SuperBatch™ tende a promover um menor teor de rejeitos, não se observando efeito com a adição de antraquinona; esse resultado provavelmente está vinculado a melhor impregnação promovida no processo SuperBatch™, conforme também foi verificado nesse trabalho quando se produziu polpa não branqueável. Contudo, a diferença entre os processos SuperBatch™ e convencional é bem menor quando se considera a produção de polpas branqueáveis, onde se utiliza elevada carga alcalina em ambos os processos de cozimento, o que faz com que deficiências de impregnação sejam compensadas pela alta carga de reagentes, mas que por outro lado pode vir a prejudicar o rendimento.

O processo SuperBatch™ apresentou maior seletividade em relação ao processo convencional devido ao menor número kappa obtido.

Na produção de polpas branqueáveis também foram realizadas análises da carga alcalina residual ao fim da polpação, bem como ao fim de cada uma das fases quando se considera o processo SuperBatch™. Na Tabela 14 se têm os resultados dessas análises e estimativas, assim como na Figura 14.

Tabela 14 – Álcali ativo residual no processo SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas branqueáveis

	kraft			kraft-AQ		
	AAR, g/L	s	CV	AAR, g/L	s	CV
SuperBatch™						
Impregnação – início.....	13,5	13,5
Impregnação – fim.....	7,1	0,9	12,9	6,9	0,0	0,6
LNQ – início.....	21,4	0,3	1,5	21,4	0,0	0,1
LNQ – fim.....	9,1	0,2	1,9	9,2	1,7	18,3
Cozimento – início.....	29,0	0,1	0,5	29,1	1,4	4,7
Cozimento – fim.....	17,3	0,5	2,6	17,8	0,4	2,0
Lavagem 1.....	5,6	1,1	20,2	4,5	0,2	4,1
Lavagem 2.....	3,2	1,5	42,5	1,9	0,0	1,2
Convencional						
Impregnação	40,0	39,0
Cozimento.....	15,9	0,1	0,4	15,7	0,4	2,3

AAR = Álcali Ativo Residual, g/L;

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação;

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

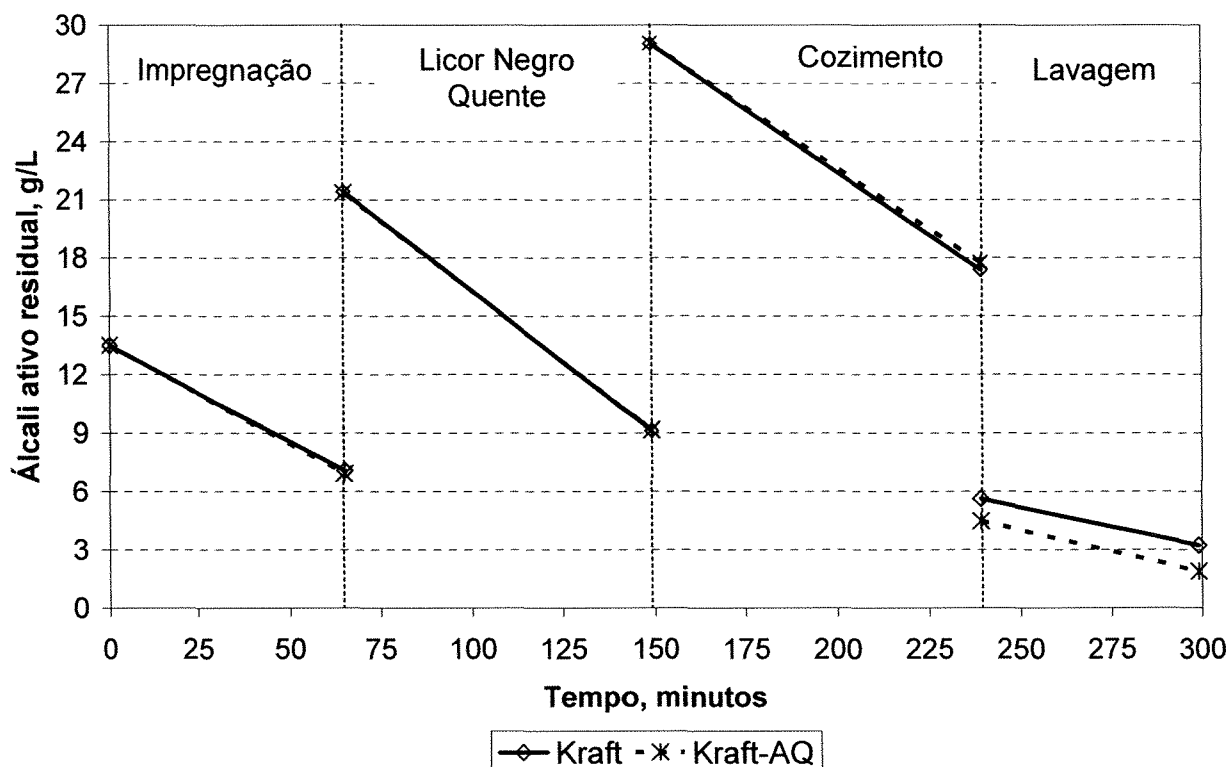


Figura 14 – Álcali ativo (g/L) nas diferentes fases do processo SuperBatch™, com e sem antraquinona para polpas branqueáveis

A distribuição da carga alcalina no processo SuperBatch™ para produção de polpas branqueáveis foi bastante semelhante à produção de polpas não branqueáveis, com a diferença de que nesse caso as concentrações foram maiores, visto que a distribuição do álcali nas diferentes fases do processo foi a mesma, mas com um maior álcali total aplicado.

No início da fase de cozimento, novamente se tem a maior concentração de reagentes durante todo o processo modificado, que foi cerca de 29g/L; no entanto esse valor é menor do que o encontrado para o processo convencional, que foi cerca de 39-40g/L.

Já no processo convencional, o álcali ativo residual, que foi por volta de 15,8 g/L, independente da aplicação de antraquinona, pode ser considerado como um valor elevado, abrindo a possibilidade de se diminuir a carga alcalina inicial aplicada e aumentar o fator H para se manter o mesmo nível de deslignificação, já que se tem um excesso de álcali nas condições estudadas.

A análise da sulfidez foi realizada na produção de polpas branqueáveis devido a sua importância, em especial no processo SuperBatch™ que prevê a reutilização do licor negro em cozimentos subsequentes; os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Sulfidez no licor residual dos processos SuperBatch™ e convencional, com e sem a adição de antraquinona para polpas branqueáveis

	kraft			kraft		
	Sulfidez, %	s	CV	Sulfidez, %	s	CV
SuperBatch™						
Impregnação.....	81,7	2,4	2,9	91,0	8,5	6,0
Licor negro quente.....	64,3	75,7	8,9	11,8
Cozimento.....	59,4	12,0	20,2	53,8	2,0	3,7
Lavagem 1.....	43,3	23,6	54,4	26,7	21,7	81,4
Lavagem 2.....	52,7	34,2	64,8	21,1
Convencional						
Cozimento.....	54,6	0,54	1,0	61,1	8,7	14,2

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

Na Tabela 15 pode-se ver que os resultados de sulfidez nos licores residuais, tanto no processo SuperBatch™ como no convencional foram altos, sendo que no processo modificado, visto que os licores iniciais da fase de impregnação e de licor negro também têm uma alta sulfidez (50 e 40% respectivamente), durante todo o processo de cozimento a sulfidez se apresenta alta, o que não ocorre no processo convencional, pois no licor inicial a sulfidez é de 25%.

A alta sulfidez ao fim da fase de cozimento é um aspecto importante do processo SuperBatch™ considerando a reutilização desse licor.

Nas fases de impregnação e licor negro quente, a adição de antraquinona resultou em uma maior sulfidez nos licores residuais, possibilitando a redução da sulfidez nessas fases do processo SuperBatch™, já que segundo Räsänen (1999) as principais emissões na atmosfera são vários compostos de enxofre tais como dióxido de enxofre e TRS (compostos de enxofre totalmente reduzidos) produzidos na polpação química kraft.

Visando uma análise complementar em relação a carga alcalina aplicada nos processos modificado e convencional se tem a Tabela 16, onde são apresentados os resultados do álcali consumido em cada fase do processo, bem como o consumo total ao fim do cozimento. Também é apresentado o consumo em termos percentuais em cada fase do processo em relação a carga alcalina total aplicada.

Os cálculos foram baseados na quantidade de reagentes aplicados no início de cada fase, bem como a quantidade de reagentes restantes ao fim de uma determinada fase, além de utilizar-

se dos volumes de licores injetados e/ou extraídos durante o cozimento. Na etapa de lavagem o consumo de reagentes foi considerado irrelevante, visto a baixa temperatura em que essa ocorre (80°C) e a baixa carga de álcali presente.

Tabela 16 – Álcali ativo consumido no processo SuperBatch™ e convencional, com e sem antraquinona para polpas branqueáveis

	kraft				kraft-AQ			
	AA consumido		s	CV	AA consumido		s	CV
	%	g			%	g		
SuperBatch™								
Impregnação.....	11,9	41,8	5,9	14,2	12,2	42,7	0,3	0,7
Licor negro quente.....	22,7	79,8	1,0	1,3	22,6	79,2	10,8	13,6
Cozimento.....	21,6	75,9	3,8	5,1	21,0	73,6	11,2	15,2
Lavagem.....
TOTAL.....	56,3	197,4	1,1	0,6	55,7	195,5	0,2	0,1
Convencional								
Cozimento.....	60,2	156,5	0,4	0,3	60,3	154,8	2,2	1,4

AA = álcali ativo;

s = desvio padrão;

CV = coeficiente de variação.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Na Tabela 16, se vê que o consumo de reagentes na fase de impregnação está em torno de 12% em relação ao álcali total aplicado e cerca de 20% do álcali consumido. Este consumo deve estar relacionado a degradação dos extrativos da madeira, que segundo Gullichsen (1999) estes, geralmente, são dissolvidos durante os primeiros minutos de cozimento, no caso das coníferas especificamente, dependendo, contudo, da acessibilidade dos reagentes a estes componentes da madeira; algumas reações com as hemiceluloses da madeira também podem ocorrer nessa fase. Contudo, o objetivo desta fase é, essencialmente, o aquecimento dos cavacos e impregnação dos mesmos para que nas fases seguintes do processo, a deslignificação possa ocorrer de forma homogênea nos cavacos.

Conforme verificado na Tabela 16, a adição de antraquinona pouco influenciou na quantidade de reagentes consumidos durante o processo; esses resultados estão em consonância com aqueles apresentados na Tabela 14, quando também foi verificado que a aplicação de antraquinona ao processo SuperBatch™ não exerceu qualquer influência sobre os resultados.

A carga alcalina total consumida no processo SuperBatch™ é cerca de 56%, independente da aplicação de antraquinona, sendo que os licores residuais apresentam quantidade de álcali

suficiente para que não ocorram reações indesejáveis no processo como re-precipitação da lignina.

Quanto ao processo convencional, diferentemente do que ocorreu na produção de polpas não branqueáveis, para as polpas branqueáveis o consumo de reagente foi menor em relação ao processo modificado, resultando em um elevado álcali ativo ao fim do cozimento, que pelas características desse processo, deverão ser encaminhados direto para os evaporadores e linha de recuperação; assim se tem que os valores de carga alcalina e fator H aplicado nesse processo podem ser otimizados.

2.3.2.3 Estudo do tempo de impregnação no processo convencional

A penetração das soluções de cozimento é muito mais rápida a temperaturas mais altas que a ambiente, assim, a penetração do licor de cozimento para o interior dos cavacos ocorre a medida que a temperatura vai se elevando e o ar vai sendo expulso; com isso, o procedimento usual no cozimento convencional é uma elevação gradual da temperatura até se atingir a máxima, quando os cavacos já deverão estar totalmente embebido pelo licor (FOELKEL; BUSNARDO, 1979). Esta etapa de aumento da temperatura é chamada de etapa de impregnação ou aquecimento.

O rápido aquecimento pode implicar em uma impregnação deficiente, por outro lado, um período excessivo de aquecimento pode provocar uma maior degradação dos carboidratos, refletindo em perda de rendimento e diminuição do ritmo de produção, visto que o tempo total de cada cozimento é prolongado nesta situação.

O estudo sobre a etapa de impregnação visou determinar qual tempo de aquecimento do sistema proporciona melhor impregnação dos cavacos resultando em um melhor desempenho do processo.

2.3.2.3.1 Polpas não branqueáveis

Na produção de polpas não branqueáveis o rendimento bruto é o mais importante parâmetro a ser analisado, pois conforme discutido anteriormente, nas unidades industriais que produzem este tipo de polpa celulósica, se tem a geração de uma elevada quantidade de rejeitos; contudo, devido a esta alta proporção, os rejeitos são processados mecanicamente, através de refinadores específicos, para que se complete a individualização dos traqueídes.

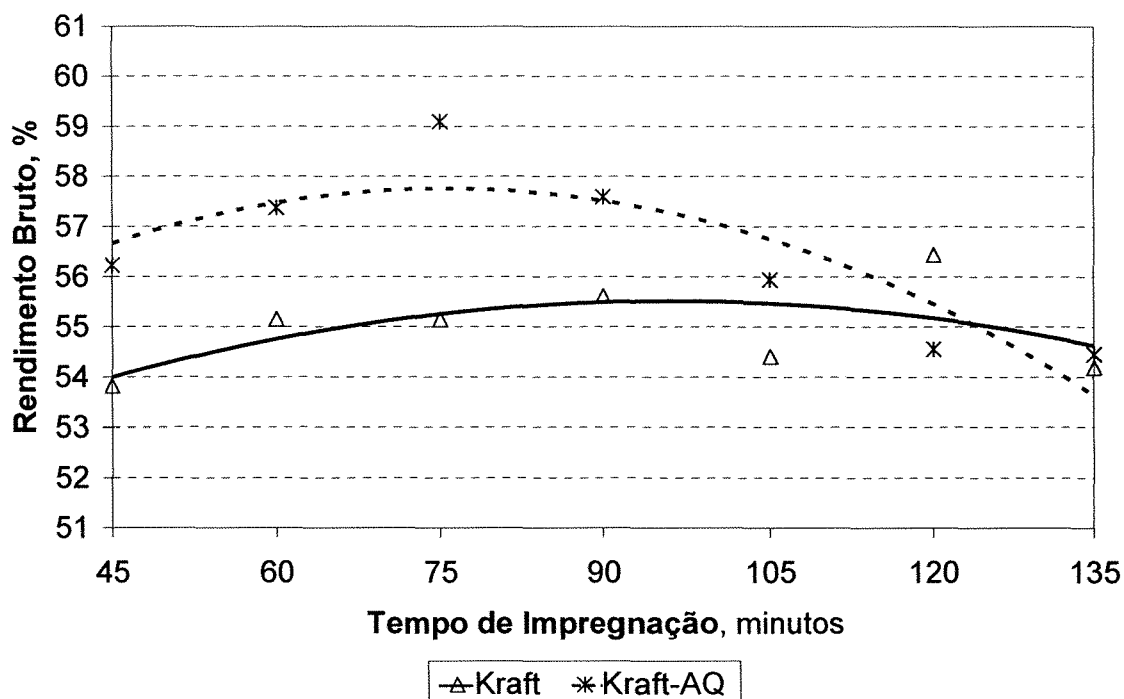


Figura 15 – Rendimento bruto – polpas não branqueáveis

Na Figura 15 se vê que na polpação kraft e kraft-AQ, inicialmente há uma tendência de se aumentar o rendimento bruto, para logo em seguida este decair, sendo que na polpação kraft-AQ este comportamento é mais pronunciado, ocorrendo assim um tempo ótimo de impregnação.

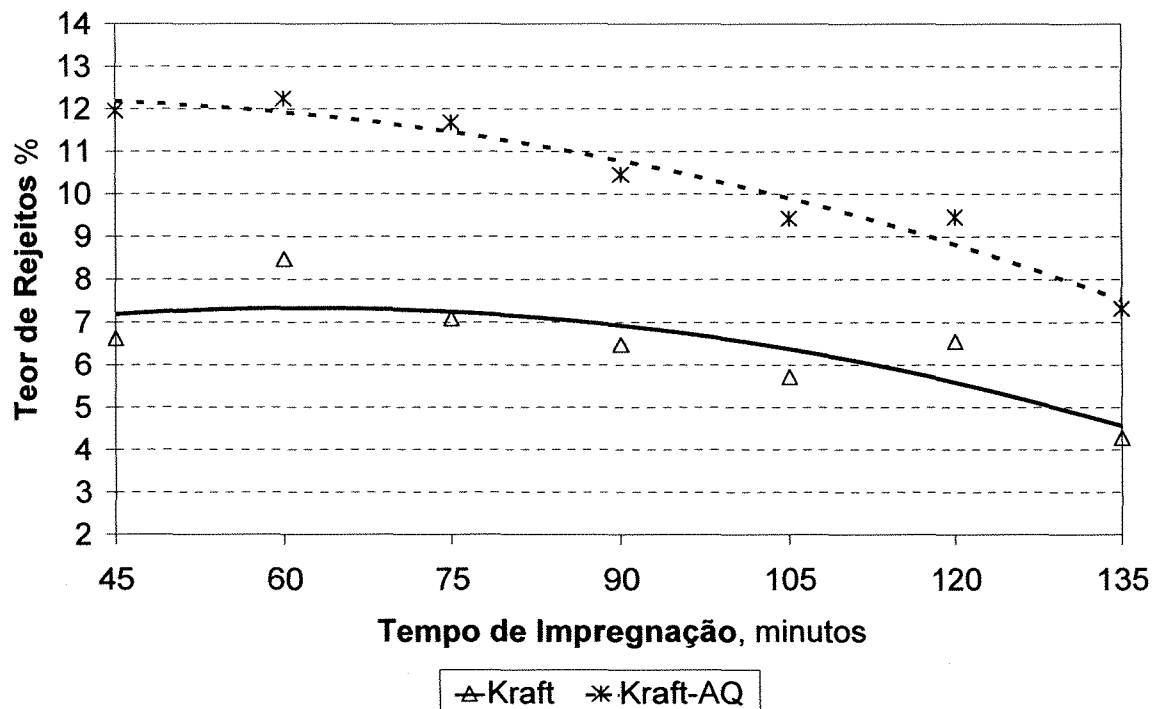


Figura 16 – Teor de rejeitos – polpas não branqueáveis

Tempo de impregnação mais curto gera maiores deficiências na impregnação da polpa, fato que pode ser confirmado pela Figura 16, onde o teor de rejeitos é maior nos menores tempos de polpação. O aquecimento dos cavacos sem que o mesmo esteja devidamente impregnado, promove a ocorrência de hidrólise ácida, fazendo com que uma maior proporção de carboidratos sejam degradados, resultando em um menor rendimento depurado como pode ser visto na Figura seguinte (Figura 17). Já nos maiores tempos de cozimento o menor rendimento bruto está relacionado principalmente à queda no teor de rejeitos, conforme a Figura 16. Desta forma, há um ponto em que ocorre um máximo de rendimento bruto, onde não se tenha uma degradação de carboidratos muito intensa e que a redução no teor de rejeitos não afete demasiadamente o rendimento bruto.

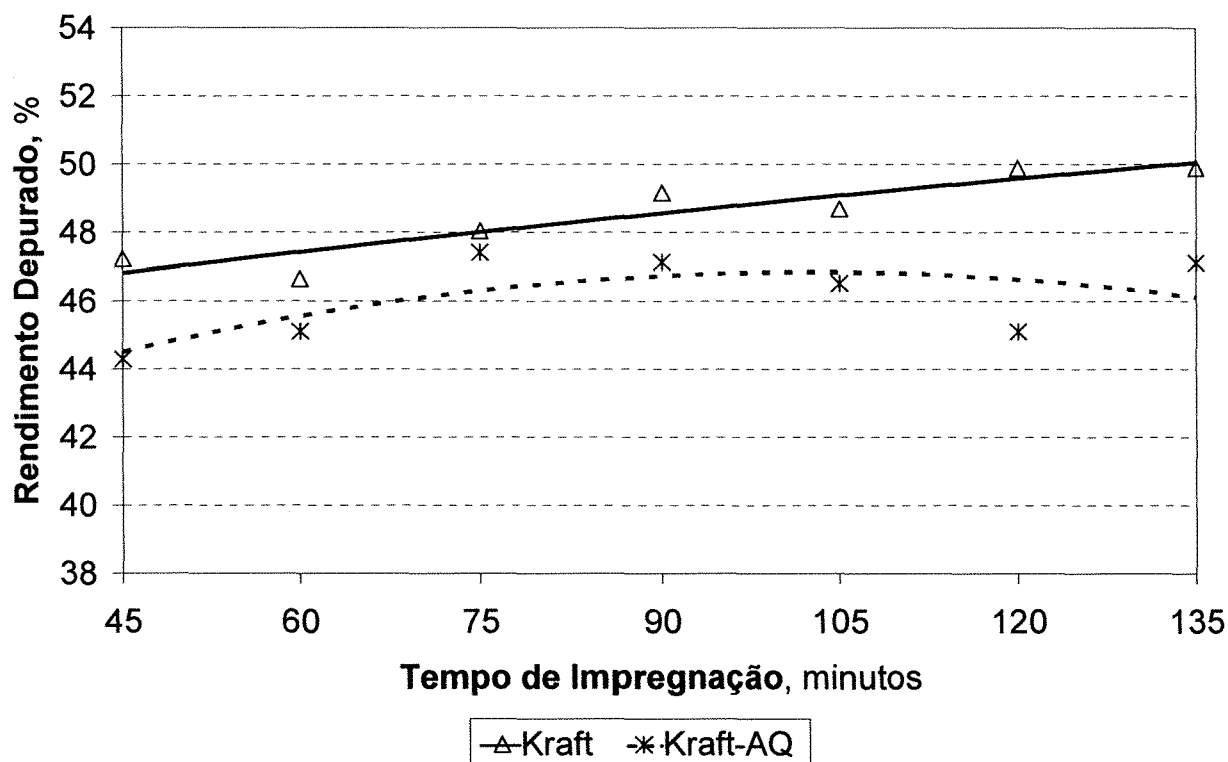


Figura 17 – Rendimento depurado – polpas não branqueáveis

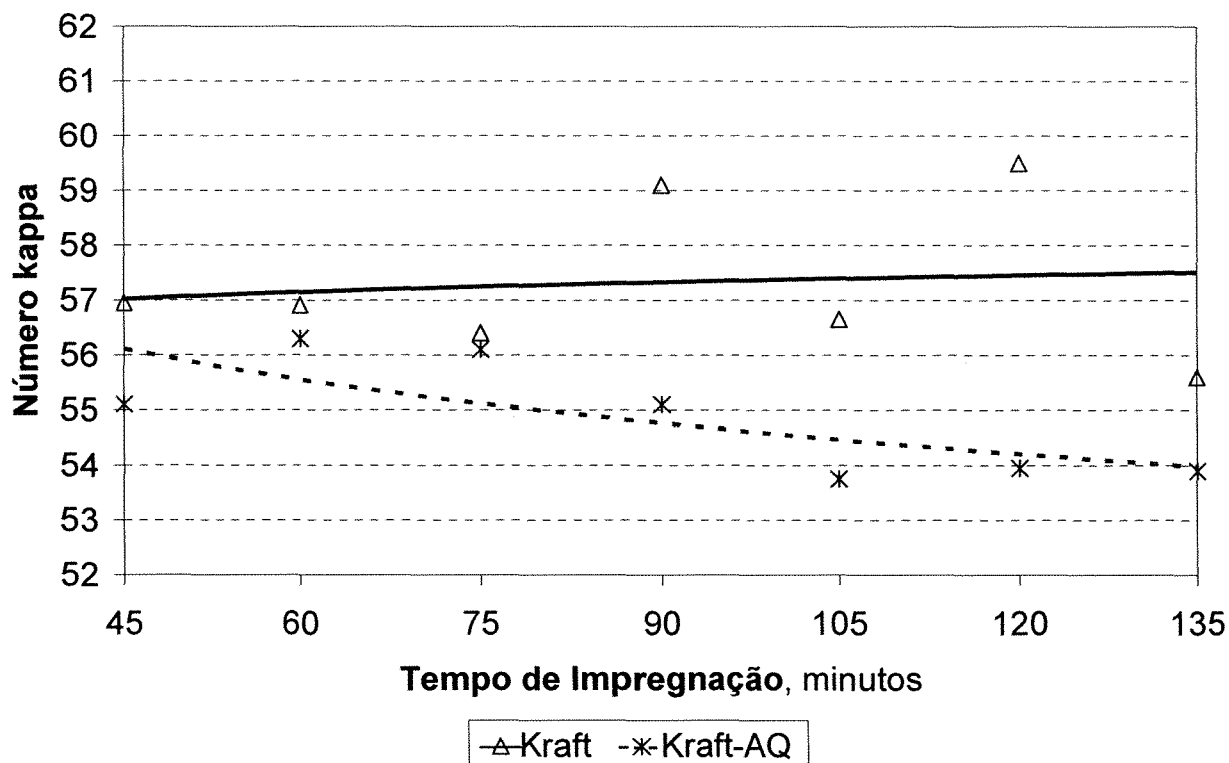


Figura 18 – Número kappa – polpas não branqueáveis

Adicionalmente, no caso do processo kraft-AQ, se observou que houve uma redução do número kappa com o aumento do tempo de impregnação, conforme a Figura 18, o que também colabora com a redução do rendimento bruto e rendimento depurado, visto que a perda de lignina na polpa por si só contribui para a perda de rendimento no processo. A redução do número kappa nos tempos de impregnação mais elevados gera a possibilidade de redução da carga alcalina aplicada no início do cozimento para se manter a faixa pré-estabelecida de número kappa (58 ± 2), tendo como prováveis conseqüências a elevação do teor de rejeitos, visto que estes já são altos em função da baixa carga de álcali disponível para reagir com a madeira e conseqüentemente o aumento do rendimento bruto.

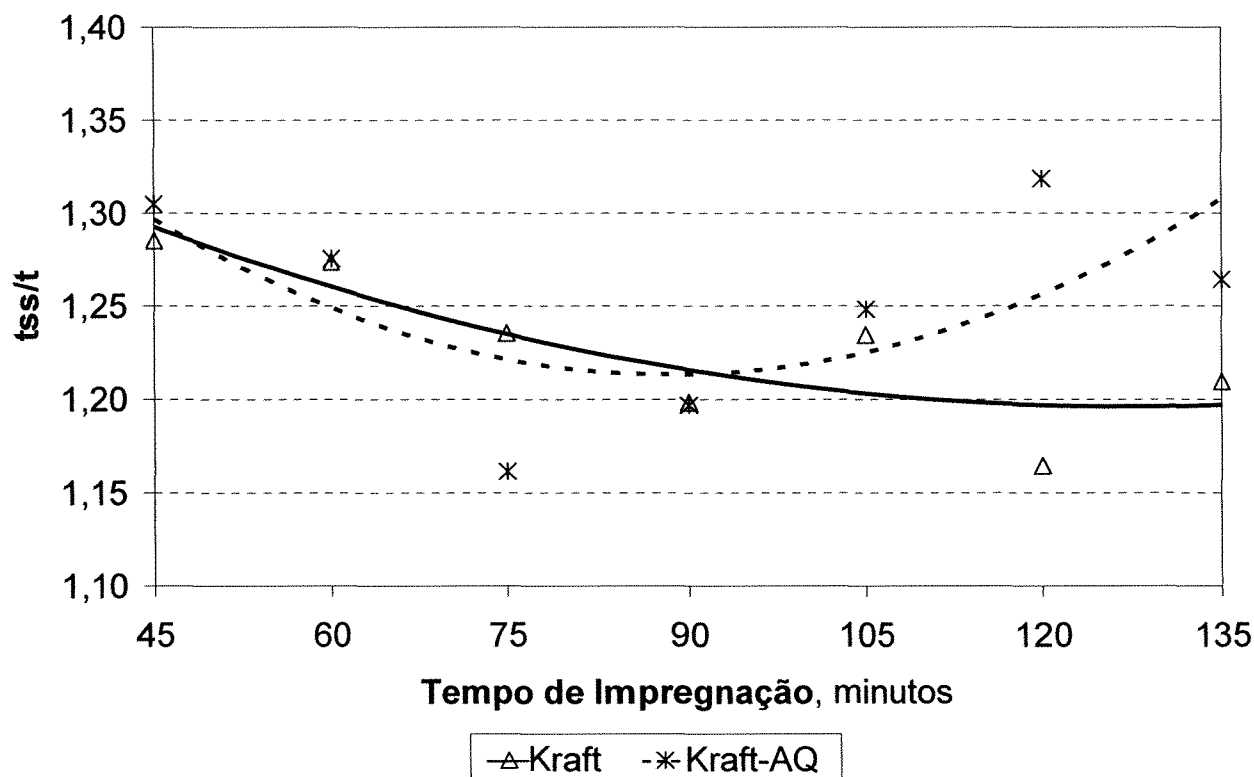


Figura 19 – Teor de sólidos secos gerados por tonelada de celulose (tss/t) – polpas não branqueáveis

No processo kraft o teor de sólidos secos por tonelada de celulose produzida (tss/t) foi menor conforme se aumentou o tempo de impregnação; este resultado está associado ao fato de que o rendimento depurado foi maior conforme se aumentou o tempo de impregnação. Assim, neste caso, o aumento do tempo de impregnação é um fator a ser considerado em fábricas que tenham como gargalo a caldeira de recuperação. Contudo, um maior tempo de impregnação tem como consequência um menor ritmo de produção da planta industrial, o que vai resultar em uma menor produção de polpa celulósica, sendo que esse fato já colabora para uma menor produção de sólidos para a caldeira de recuperação.

2.3.2.3.2 Polpas branqueáveis

Conforme discutido anteriormente no caso de polpas branqueáveis, o rendimento depurado é o de grande importância, visto que os rejeitos gerados na produção deste tipo de polpa devem ser retirados através do sistema de depuração, evitando-se um maior consumo de reagentes no branqueamento.

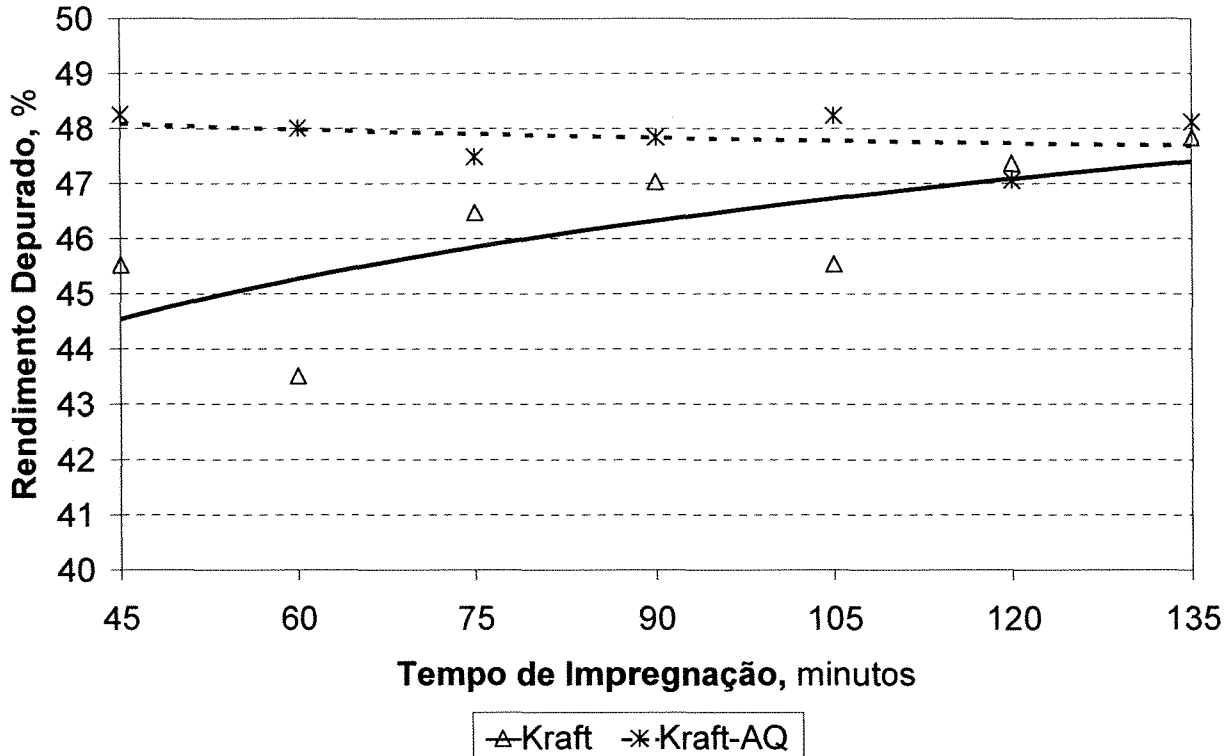


Figura 20 – Rendimento depurado – polpas branqueáveis

Na Figura 20 pode-se observar que na polpação kraft o rendimento tende a aumentar conforme se aumenta o tempo de impregnação, assim, o maior rendimento obtido foi com o tempo máximo de impregnação (135 minutos).

O maior tempo de aquecimento permite que, quando alcançada as temperaturas que promovem a degradação mais intensa da lignina, o licor de cozimento está totalmente impregnado nos cavacos, desta forma as reações de deslignificação ocorrem em todo o cavaco.

Entretanto, quando o tempo de aquecimento é muito curto, rapidamente se atinge as temperaturas mais altas de cozimento, ocorrendo intensas reações do licor com a madeira, e como o cavaco não está totalmente impregnado, há a ocorrência de hidrólise ácida, que faz com que uma maior quantidade de carboidratos seja degradada, resultando em um menor rendimento depurado.

Porém, quando se adicionou antraquinona ao processo, o rendimento depurado não sofreu qualquer influência do tempo de impregnação, sempre apresentando valores entre 47 e 48%. Isso provavelmente ocorreu devido a forma de atuação da antraquinona, que promove a fragmentação da lignina, acelerando a deslignificação da madeira e também atua na preservação dos carboidratos da madeira. Esta independência do rendimento depurado com a adição de

antraquinona em relação ao tempo de impregnação, evidencia que se atingiu um valor máximo de rendimento, considerando-se a espécie utilizada e as condições de cozimento definidas.

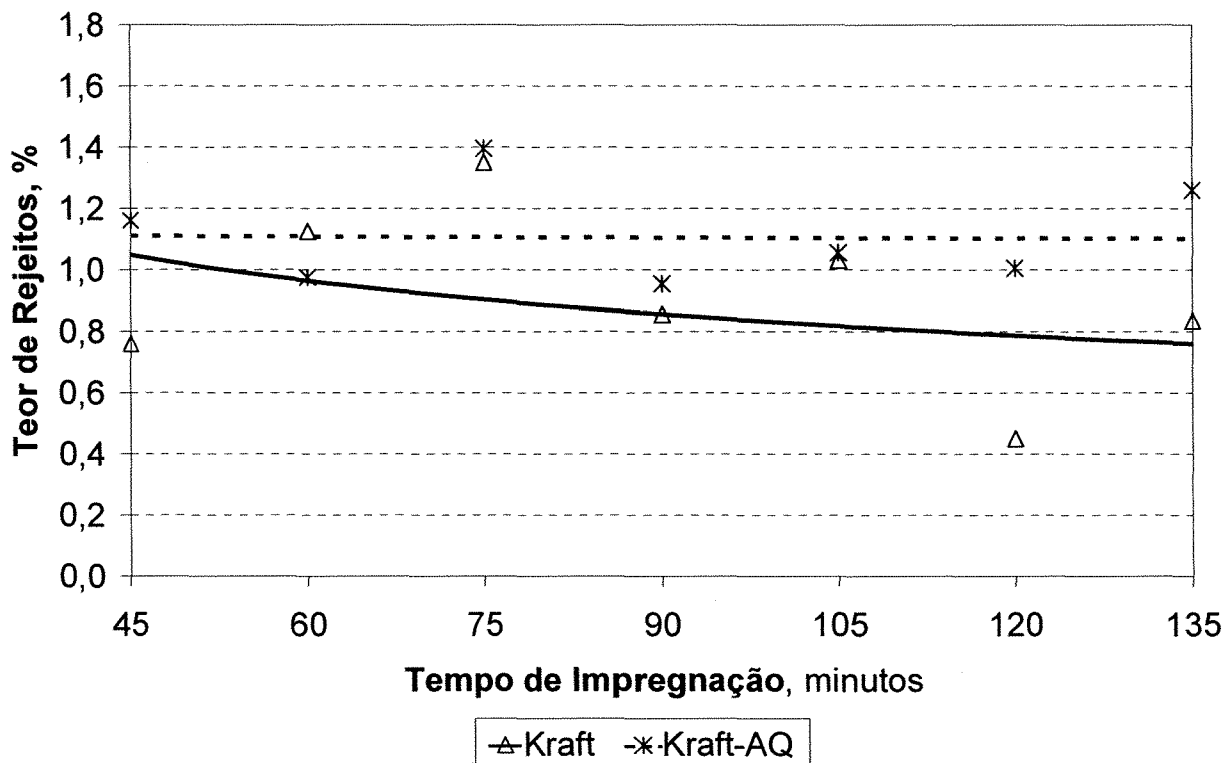


Figura 21 – Teor de rejeitos – polpas branqueáveis

O teor de rejeitos no processo kraft-AQ, a exemplo do rendimento depurado, não foi influenciado pelo tempo de impregnação, enquanto que nos cozimentos kraft se observa uma tendência de redução muito discreta. Estes resultados ocorreram em virtude do alto álcali ativo aplicado no início do cozimento, que compensou eventuais deficiências na impregnação.

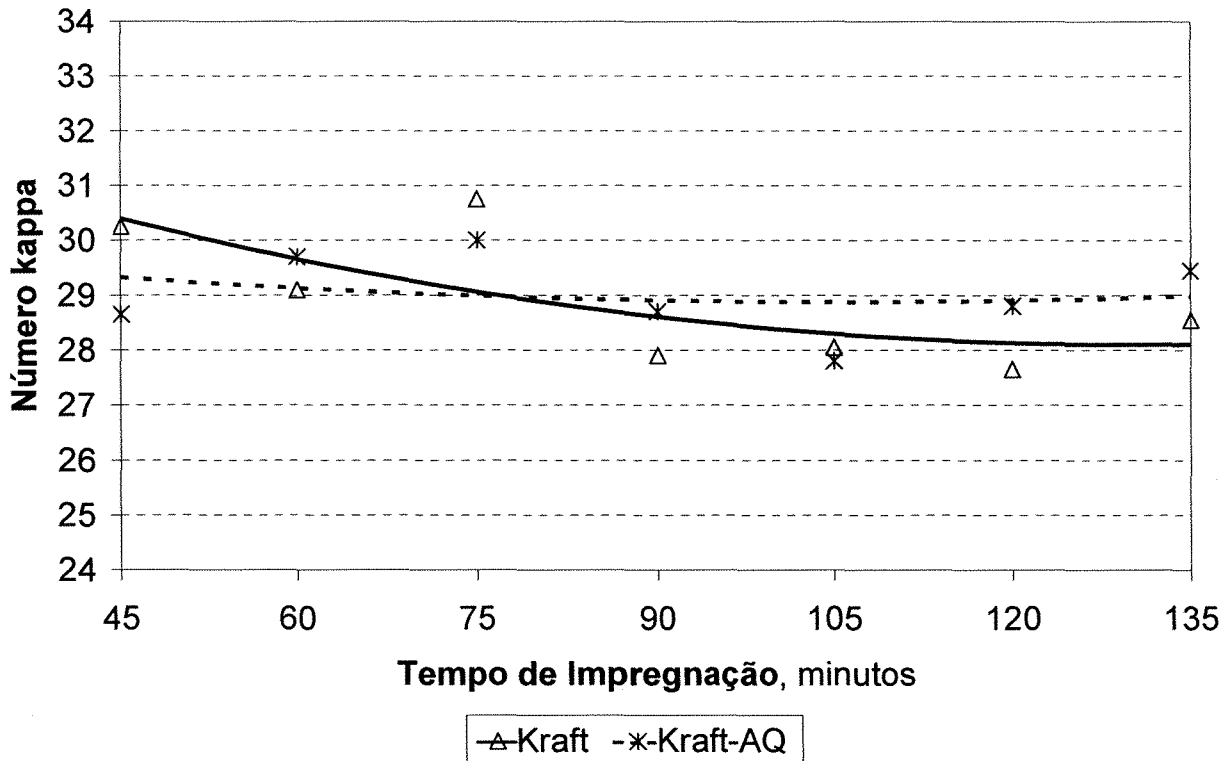


Figura 22 – Número kappa – polpas branqueáveis

Quanto aos resultados de número kappa do processo kraft, mostrados na Figura 22 pode-se concluir que com um tempo de impregnação muito curto, provavelmente não há a impregnação efetiva dos cavacos pelo licor de cozimento, resultando em uma menor deslignificação expressa em um maior número kappa. Com a elevação do tempo na fase de aquecimento, os cavacos foram melhor impregnados, ocorrendo uma redução de cerca de 2 pontos no número kappa; sendo que a partir do tratamento com 90 minutos de impregnação o número kappa se estabilizou. Novamente a alta carga alcalina aplicada no cozimento minimizou os impactos de deficiências na impregnação quando se considera o parâmetro número kappa, visto que quase todos os valores de número kappa se mantiveram na faixa pré-estabelecida (28 ± 2).

Para os cozimentos realizados com antraquinona, não se observou qualquer influência da etapa de impregnação sobre o desempenho do processo, decorrência dos efeitos benéficos desta.

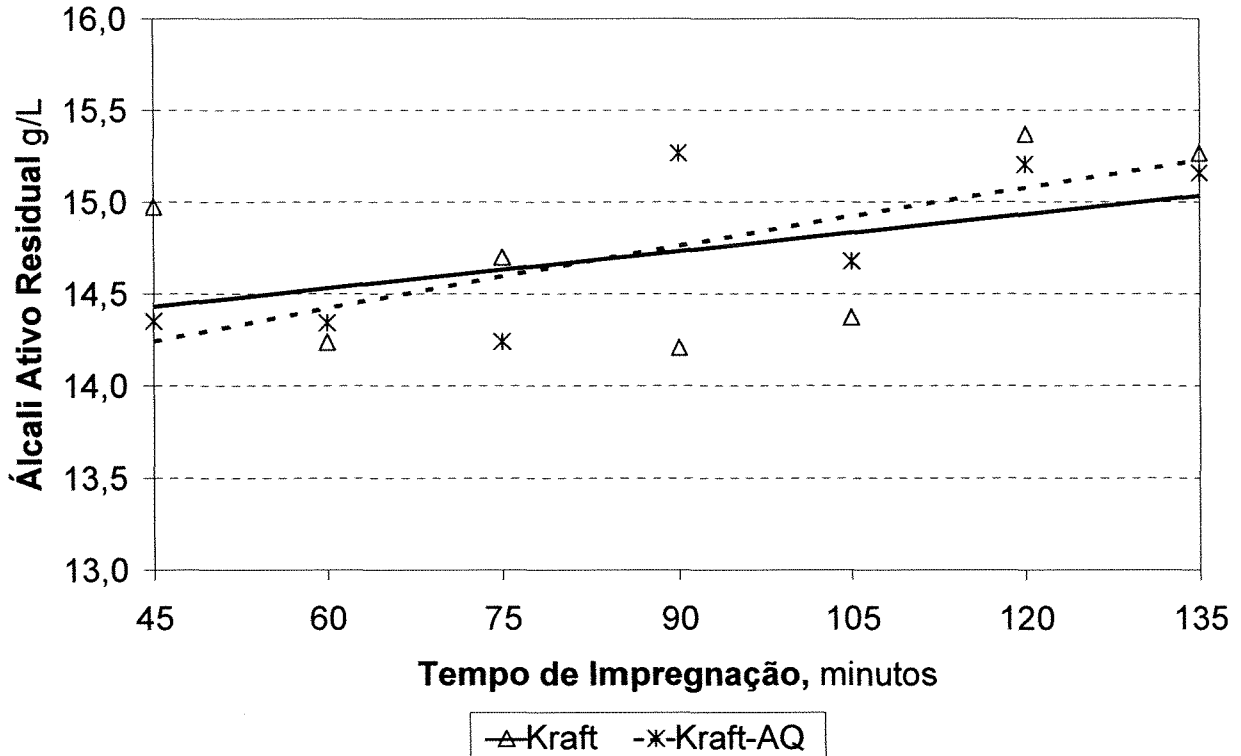


Figura 23 – Álcali ativo residual – polpas branqueáveis

Os resultados da Figura 23 mostram que houve um aumento do álcali ativo residual em função do tempo de impregnação, tanto para a polpação kraft como para a kraft-AQ.

No caso do cozimento kraft, o maior consumo de reagentes nos menores tempos de impregnação, ocorreu, provavelmente, devido a uma maior reação com os carboidratos da madeira, visto que o rendimento depurado também apresentou relação positiva com o tempo de impregnação, ou seja, maior rendimento para maior tempo de impregnação.

Também pode se ver que os resultados na Figura 23 estão em consonância com aqueles apresentados na Figura 21 (teor de rejeitos), onde se observou que no processo kraft eventuais deficiências de impregnação foram compensadas pela alta carga alcalina aplicada no início do cozimento, já que houve um maior consumo de reagentes em tempos mais curtos de impregnação, permitindo teores de rejeito equivalentes para qualquer tempo de impregnação.

A polpação kraft-AQ apresentou mesma tendência que a polpação kraft, sendo que as mesmas considerações, sobre a compensação de deficiências de impregnação em virtude da alta carga alcalina aplicada no início do cozimento, são válidas para a polpação kraft-AQ. Contudo, a principal diferença apresentada entre a polpação com e sem antraquinona, é que na kraft-AQ o

rendimento depurado foi praticamente o mesmo em todos os tratamentos, sendo que no processo kraft, para se atingir tais níveis de rendimento, foi necessário se adotar um maior tempo de impregnação; esta maior preservação dos carboidratos da madeira no processo kraft-AQ provavelmente está relacionada à ação da antraquinona no bloqueio das reações de despolimerização terminal, conseqüentemente, preservando uma maior fração de carboidratos, resultando assim, em maior rendimento de polpação, apesar do maior consumo de álcali nos menores tempos de polpação.

A Figura 24 evidencia a situação descrita anteriormente, visto que houve um maior consumo de antraquinona nos cozimentos com menor tempo de impregnação e vice-versa.

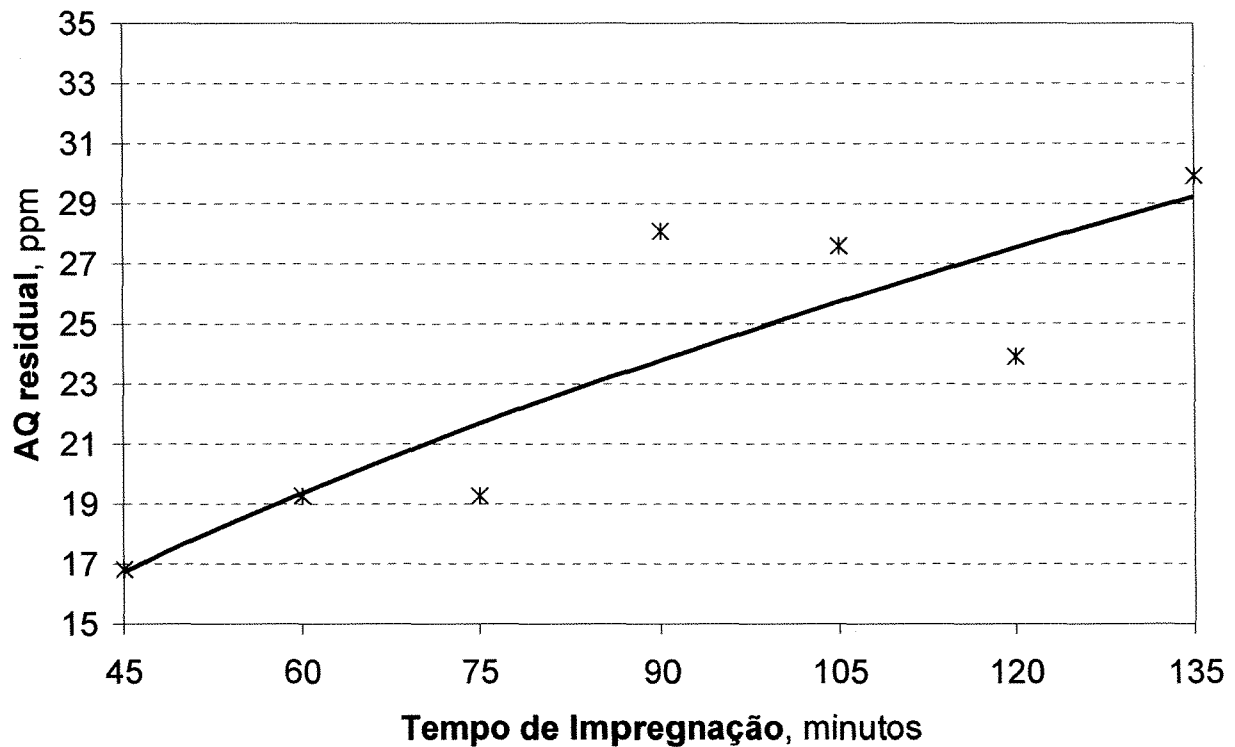


Figura 24 – Antraquinona residual no licor negro – polpas branqueáveis

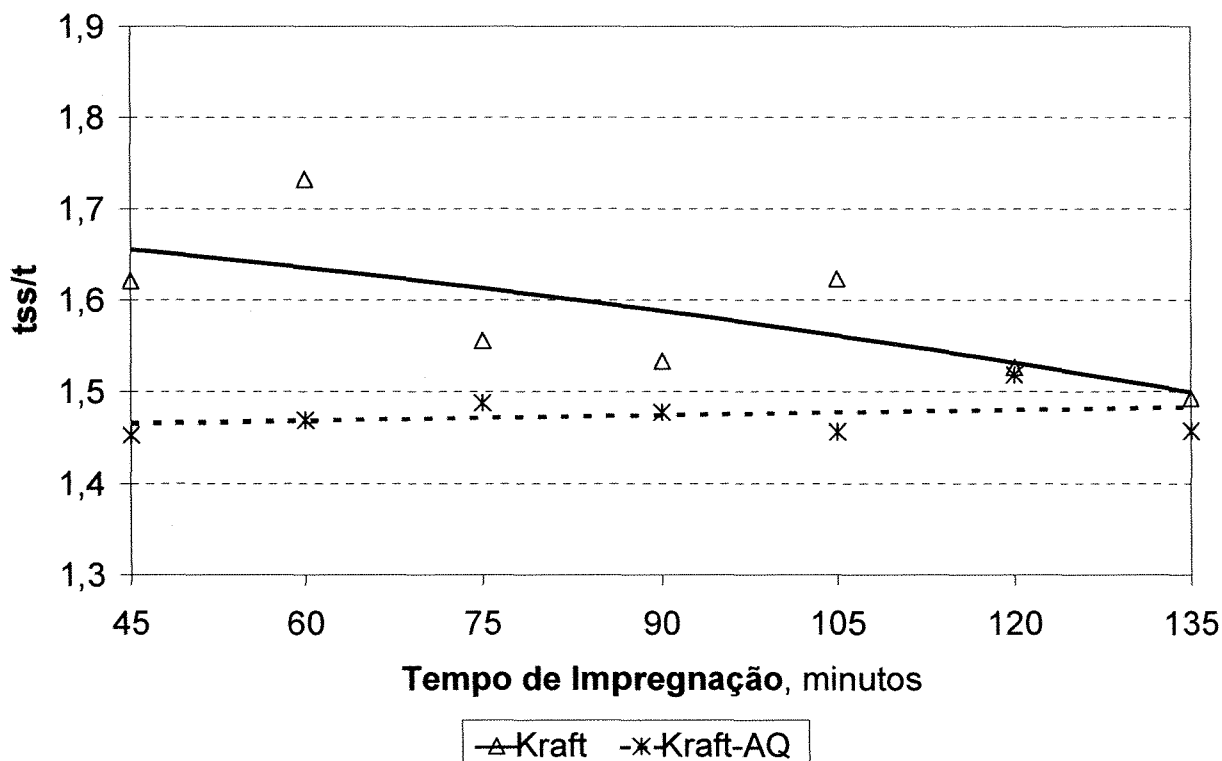


Figura 25 – Tonelada de sólidos secos gerados por tonelada de celulose (tss/t) – polpas branqueáveis

Ao fim do cozimento as características do licor negro resultante serão reflexo das condições de cozimento adotadas, sendo a matéria inorgânica proveniente da carga alcalina aplicada no processo e a matéria orgânica em função da quantidade de componentes da madeira solubilizados durante o cozimento, assim, quanto maior o rendimento, menor o teor de sólidos.

Na Figura 25 pode-se ver que no processo kraft-AQ o tss/t foi constante, o que já era esperado, visto que a carga alcalina aplica nos cozimentos sempre foi a mesma e o rendimento não mostrou relação com o tempo de impregnação, também mantendo-se constante. Já no processo sem a adição de antraquinona a tendência encontrada foi à inversa daquela observada para o rendimento depurado, uma vez que maiores rendimentos geram um menor teor de sólidos, conforme citado anteriormente. Com isso, se tem que com o aumento do tempo de impregnação no processo kraft, há a possibilidade de se diminuir a quantidade de sólidos gerados para a caldeira de recuperação, sendo este um fator muito importante a se considerar industrialmente, visto que este é o principal gargalo encontrado em fábricas de celulose.

Alternativamente, caso se deseje manter um maior ritmo de produção – visto que tempos menores de impregnação significam menor tempo total de cozimento – se tem a possibilidade da

adição de antraquinona a polpação kraft, transformando-a em kraft-AQ, visto que o tss/t no processo kraft-AQ com tempo de impregnação de 45 minutos é equivalente ao processo kraft com impregnação de 135 minutos.

Para as polpas não branqueáveis, conforme discutido anteriormente, o rendimento bruto foi o principal fator a ser considerado, assim para a polpação kraft o melhor desempenho foi obtido para o tempo de impregnação de 90 minutos. Em relação à polpação kraft-AQ, o melhor desempenho foi conseguido com 75 minutos de impregnação. Esses tempos de impregnação também apresentaram bons resultados para os demais parâmetros considerados.

No caso de polpas branqueáveis o principal parâmetro considerado foi o rendimento depurado, tanto no caso da polpação kraft como da kraft-AQ.

Desta forma, se tem que no cozimento kraft os melhores resultados foram obtidos com 135 minutos de impregnação, visto que neste processo o rendimento apresentou uma tendência de aumento conforme o tempo de impregnação fosse maior e as razões para tal comportamento foram discutidas nos itens pertinentes. Além disso, nessa condição de impregnação também houve outros benefícios, tais como número kappa menor ou equivalente quando comparado aos demais tempos de impregnação e menor teor de sólidos secos gerados para queima na caldeira de recuperação. Quando da adição de antraquinona nos cozimentos que visam produzir polpa branqueável, os resultados de rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa e tss/t não sofreram qualquer influência por parte dos diferentes tempos de impregnação adotados; desta forma, concluiu-se que o tratamento com o melhor desempenho foi aquele com o menor tempo de impregnação, ou seja, o cozimento que levou 45 minutos para atingir à temperatura máxima. Esta decisão é baseada no fato de que como o tempo de impregnação não exerceu influência sobre os principais parâmetros de cozimento, se optou por aquele que propiciasse o maior ritmo de produção, visto que nos menores tempos de impregnação o tempo de retenção é menor.

No Quadro 5 resume-se os cozimentos escolhidos para o estudo da degradação dos carboidratos durante o cozimento.

Tipo de Polpa	Processo	Impregnação minutos	Cozimento, minutos.	Tempo Total, minutos
Não Branqueáveis (número kappa 58 ± 2)	Kraft	90	128	218
	Kraft-AQ	75	132	207
Branqueáveis (número kappa 28 ± 2)	Kraft	135	117	252
	Kraft-AQ	45	132	177

Quadro 5 – Parâmetros dos melhores cozimentos convencionais

2.3.2.4 Deslignificação da madeira ao longo do processo kraft

Estabelecida às condições de iniciais no processo SuperBatch™ e convencional foi desenvolvido o estudo da deslignificação da madeira durante os processos de polpação, com e sem a adição de antraquinona para os diferentes tipos de polpa.

Com os dados de percentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina original na madeira em função do tempo, também em percentagem (%), ajustou-se um modelo matemático logístico.

$$\text{Lignina} = (100 - h) \frac{\alpha e^{\beta T}}{1 + \alpha e^{\beta T}} + h$$

O modelo logístico se ajustou bem a todos os oito conjuntos de dados e as estimativas dos parâmetros para cada tratamento estão na Tabela 17.

Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros

Polpa	Tratamento		Estimativa dos parâmetros		
	Processo	Antraquinona	α	β	h
Não Branqueável	SuperBatch™	Sem	1083,2	-0,1248	11,8391
Não Branqueável	SuperBatch™	Com	169,6	-0,1001	14,1328
Não Branqueável	Convencional	Sem	65,7	-0,0865	15,8277
Não Branqueável	Convencional	Com	313,5	-0,1269	20,9382
Branqueável	SuperBatch™	Sem	219,8	-0,1033	2,7630
Branqueável	SuperBatch™	Com	1512,8	-0,1387	6,6007
Branqueável	Convencional	Sem	1048,9	-0,1363	9,2144
Branqueável	Convencional	Com	75,0	-0,1389	7,8786

2.3.2.4.1 Polpas não branqueáveis

Nas Tabelas 18 e 19 se têm os principais parâmetros determinados no processo SuperBatch™, sem e com antraquinona respectivamente.

Tabela 18 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa não branqueável, sem antraquinona

	Tempo	Tempo	T	Lignina*			R. Bruto, %			Rejeitos, %		
	minuto	%	°C	m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação												
	0	0	85	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	20	7	90	106,3	3,8	3,6	100,0	0,0	0,0
	35	12	90	102,2	7,6	7,5	99,0	1,5	1,5
	50	17	90	95,9	6,6	6,8	95,1	0,2	0,2
	65	22	90	98,5	5,3	5,4	99,3	1,1	1,1
LNQ												
	83	28	120	92,1	0,1	0,1	92,0	1,2	1,3
	102	35	150	86,7	2,0	2,3	87,8	0,1	0,2
	117	40	150	83,6	1,8	2,1	86,0	1,8	2,1
	132	45	150	80,3	0,3	0,4	82,2	0,3	0,3
	149	51	150	72,5	2,2	3,0	81,0	0,4	0,4
Cozimento												
	164	56	165	65,7	8,4	12,7	76,8	5,9	7,7
	178	61	165	45,7	26,3	57,5	65,7	13,2	20,0
	192	65	165	25,2	4,5	17,9	58,6	2,4	4,1	35,2	13,3	38,0
	206	70	165	20,0	6,2	31,0	55,7	2,2	3,9	17,7	12,7	71,9
	220	75	165	15,9	2,1	13,5	55,9	1,5	2,7	9,3	2,6	27,4
	234	80	165	14,1	0,2	1,8	53,3	1,4	2,7	6,8	2,0	29,1
Lavagem												
	264	90	80	17,9	8,6	48,0	55,3	8,1	14,6	7,8	2,6	32,6
	294	100	80	16,6	4,3	25,8	57,8	0,1	0,2	5,5	0,3	5,8

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira;

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Tabela 19 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa não branqueável, com antraquinona

	Tempo	Tempo	T	Lignina*			R. Bruto, %			Rejeitos, %		
	minuto	%	°C	m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação	0	0	85	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	20	7	90	96,3	0,7	0,7	100,0	0,0	0,0
	35	12	90	97,5	2,9	2,9	100,0	0,0	0,0
	50	17	90	93,3	4,0	4,3	100,0	0,0	0,0
	65	22	90	99,2	8,1	8,1	100,0	0,0	0,0
LNQ	83	28	120	92,6	7,8	8,4	93,9	0,5	0,5
	102	35	150	84,1	1,4	1,7	88,5	2,1	2,3
	117	40	150	74,8	13,2	17,6	83,5	5,7	6,8
	132	45	150	67,3	3,7	5,5	81,1	3,0	3,8
	149	51	150	64,2	1,5	2,3	78,5	2,1	2,6
Cozimento	164	56	165	51,8	2,1	4,0	70,6	0,8	1,1
	178	61	165	38,5	7,4	19,1	65,7	4,3	6,6
	192	65	165	25,8	7,2	27,9	60,3	9,5	15,8	22,2	5,8	26,1
	206	70	165	20,4	1,1	5,3	55,9	0,4	0,8	15,5	4,7	30,7
	220	75	165	21,4	2,8	12,9	57,2	3,0	5,3	10,2	4,5	44,4
	234	80	165	16,9	1,6	9,3	54,9	0,4	0,8	5,1	2,1	41,6
Lavagem	264	90	80	18,4	2,0	10,9	54,1	1,3	2,4	4,9	0,8	16,0
	294	100	80	17,8	5,5	31,1	54,2	0,4	0,7	5,8	0,3	4,9

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Com base no modelo logístico e as estimativas dos parâmetros no processo SuperBatch™ se tem a Figura 26.

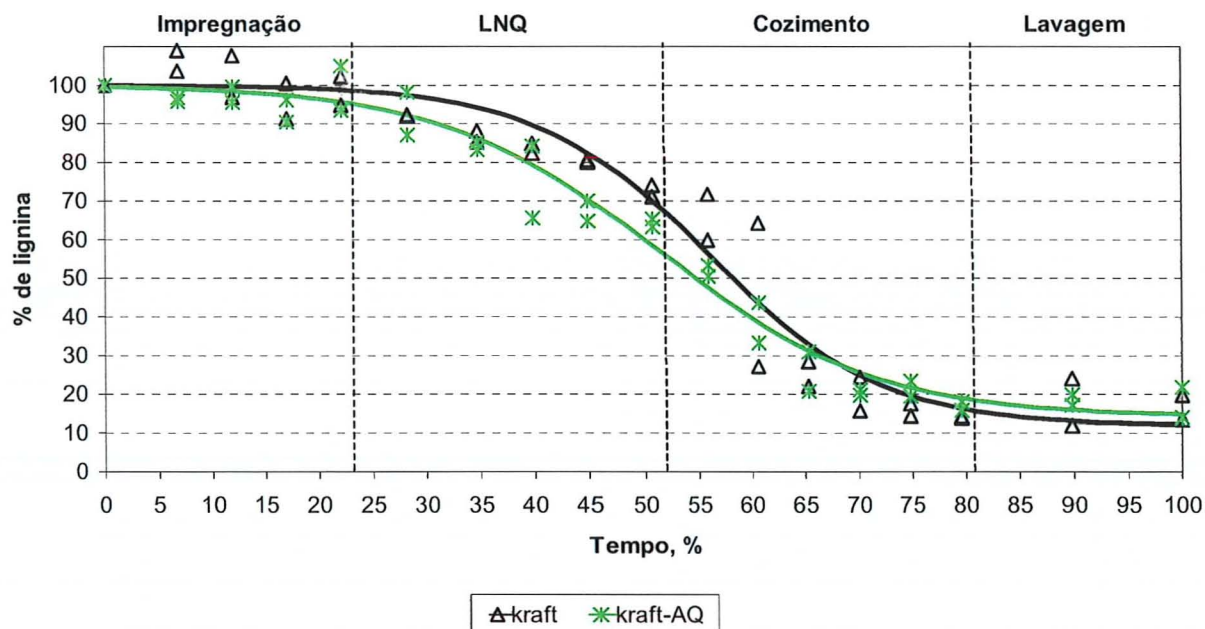


Figura 26 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – não branqueável, SuperBatch™

Diversos autores já demonstraram um padrão de deslignificação semelhante ao encontrado na Figura 26, contudo sempre trabalhando com o processo convencional. É possível identificar três fases distintas: uma fase inicial, quando a retirada de lignina é pequena; uma fase principal em que a deslignificação é mais pronunciada; e por fim uma fase residual onde a deslignificação passa a ocorrer de forma discreta.

A antraquinona mostrou ter um efeito catalítico neste caso, pois a intensidade de deslignificação durante a fase principal foi maior com a aplicação deste aditivo.

Durante a etapa de impregnação do processo SuperBatch™ praticamente não há remoção de lignina da madeira devido à baixa temperatura utilizada. Na etapa de licor negro quente (LNQ) se tem a elevação da temperatura e injeção de carga adicional de químicos, com isso as reações com a lignina começam a ocorrer e cerca de 25-30% é removida, sendo que nessa etapa ocorre a transição da fase inicial para principal. Na etapa de cozimento se atinge a temperatura máxima (165°C) e se tem o pico de concentração de reagentes, com isso a maior parte da lignina é dissolvida durante esta fase, equivalente a 50-55% da quantidade de lignina inicial presente na madeira; ao fim dessa etapa se tem a transição da fase principal para a residual. Por fim, na etapa de lavagem não há remoção de lignina, na qual se tem a maior parte da fase residual.

Segundo Foelkel (1977), por ponto de liberação dos traqueídes nos processos químicos de produção de celulose, entende-se o momento em que a madeira pode ser desfibrada sem a necessidade de energia mecânica. Este ponto varia de espécie para espécie e de processo para processo, normalmente ele passa a ocorrer a um rendimento de 60%, quando se tem na madeira de 20 a 25% da lignina original. Nas Tabelas 18 e 19 pode-se ver que a liberação dos traqueídes começa a acontecer com 65% do tempo decorrido (ponto em que começa a se ter rejeitos), quando se têm apenas 25% da lignina inicial e cerca de 60% de rendimento bruto.

Para efeito de comparação, também avaliou-se a deslignificação da madeira ao longo do processo convencional, sendo utilizadas as condições daqueles cozimentos que resultaram nos melhores resultados durante o estudo do tempo de impregnação.

Nas Tabelas 20 e 21 se têm os parâmetros para o processo convencional, sem e com antraquinona respectivamente.

Tabela 20 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa não branqueável, sem antraquinona

Fase do Cozimento	Tempo minuto	Tempo %	T °C	Lignina*			Rend. Bruto, %			Rejeitos, %		
				m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação												
	0	0	25	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	15	7	49	103,0	3,5	3,4	95,5	0,0	0,0
	30	14	73	95,9	7,3	7,6	95,5	0,0	0,0
	45	21	98	87,7	2,0	2,2	95,1	0,6	0,6
	60	28	122	85,4	1,2	1,4	87,4	0,8	1,0
	75	34	146	80,1	0,0	0,0	81,1	2,9	3,6
	90	41	170	71,4	3,5	4,9	83,0	1,3	1,6
Cozimento												
	105	48	170	60,8	1,5	2,5	73,3	0,2	0,3
	120	55	170	51,5	1,8	3,6	69,0	1,3	1,8
	135	62	170	29,1	8,8	30,3	61,1	3,2	5,2
	150	69	170	26,3	2,4	9,3	56,9	0,6	1,1
	165	76	170	23,1	0,5	2,0	52,6	0,8	1,5
	180	83	170	20,3	2,3	11,5	54,2	1,8	3,4	26,2	1,8	7,0
	195	89	170	16,5	0,2	1,2	53,0	0,6	1,1	23,8	4,7	19,6
	210	96	170	19,0	1,5	8,0	51,5	0,8	1,5	15,3	6,4	42,2
	218	100	170	18,0	3,0	16,4	52,0	0,0	0,0	12,1	1,3	11,1

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Tabela 21 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa não branqueável, com antraquinona

Fase do Cozimento	Tempo minuto	Tempo %	T °C	Lignina*			Rend. Bruto, %			Rejeitos, %		
				m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação												
	0	0	25	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	15	7	54	91,5	1,0	1,1	95,5	0,0	0,0
	30	14	83	96,6	0,1	0,1	95,5	0,0	0,0
	45	22	112	86,3	17,4	20,1	94,4	0,6	0,7
	60	29	141	92,7	1,6	1,7	95,2	0,4	0,4
	75	36	170	81,9	0,0	0,1	84,5	0,8	1,0
Cozimento												
	90	43	170	66,6	9,6	14,4	70,4	0,3	0,4
	105	51	170	53,0	3,2	6,0	72,4	2,3	3,1
	120	58	170	27,7	3,8	13,8	65,5	0,6	0,9
	135	65	170	23,8	1,3	5,4	56,0	1,8	3,2
	150	72	170	18,5	2,8	15,0	51,6	1,1	2,1
	165	80	170	24,4	1,0	4,0	54,1	0,0	0,0
	180	87	170	24,5	4,2	17,3	53,3	1,1	2,1	30,1	2,0	6,5
	195	94	170	22,4	1,1	4,8	53,8	0,5	0,9	25,1	3,5	14,1
	207	100	170	23,2	0,7	3,1	57,9	1,7	2,9	15,7	2,9	18,5

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Na Figura 27 se tem a curva logística para o processo convencional.

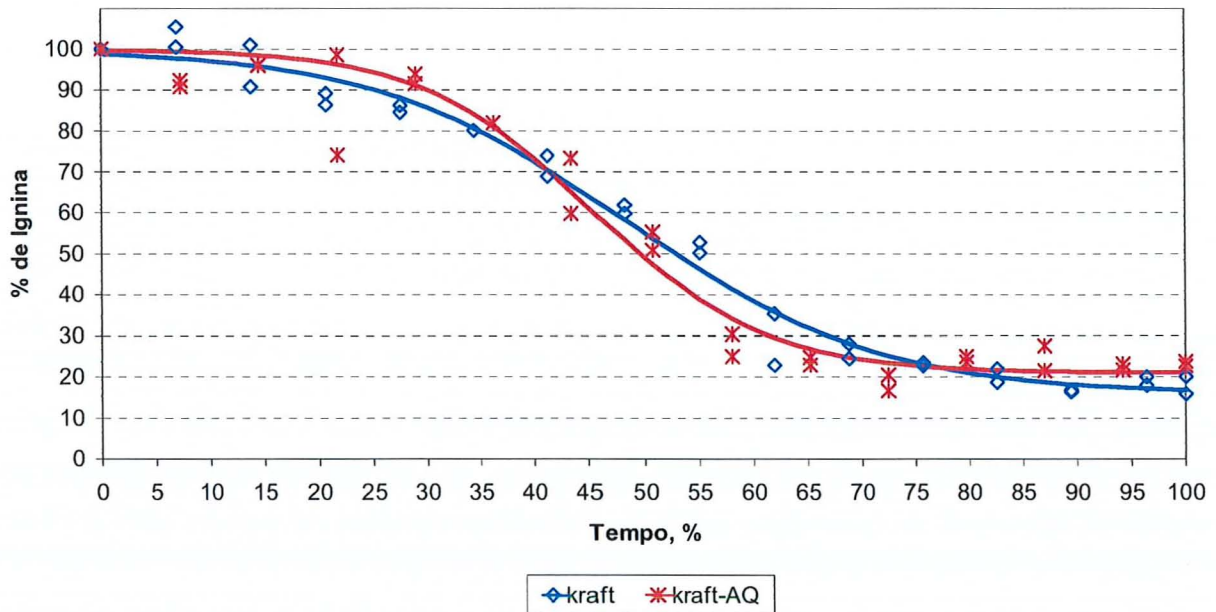


Figura 27 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – não branqueável, convencional

O padrão de deslignificação no processo convencional foi semelhante ao encontrado na Figura 26, para o processo SuperBatch™, com a presença das fases inicial, principal e residual.

Segundo Silva Júnior (1997) em termos industriais estas três fases correspondem efetivamente a duas etapas do processo: o patamar inicial corresponde ao processo de impregnação e aquecimento dos cavacos. As duas etapas seguintes correspondem efetivamente ao processo de cozimento.

Na fase inicial cerca de 20% da lignina foi removida da madeira, enquanto que praticamente todo o restante da deslignificação ocorre durante a fase principal, sendo a quantidade de lignina removida durante a fase residual mínima.

A fase residual de deslignificação ocorre por cerca de 30% do tempo total de cozimento, tal como no processo SuperBatch™, porém no caso do processo convencional toda a fase residual acontece em condições de temperatura máxima (170°C), sendo que o prolongamento desta fase pode levar a uma perda excessiva de carboidratos devido a alta temperatura, o que já não acontece no processo SuperBatch™, que tem uma pequena fase residual em condições mais severas de cozimento e grande parte desta fase ocorre na etapa de lavagem, onde a carga alcalina e a temperatura são baixas.

O ponto de liberação dos traqueídes no processo convencional começa a ocorrer somente por volta de 85% do tempo decorrido de cozimento. Nesse ponto se tem um teor de lignina residual entre 20-25% e um rendimento ao torno de 55%. Com isso, se vê que no processo convencional o ponto de liberação dos traqueídes demora a ocorrer considerando-se o tempo total do cozimento e quando ocorre já houve uma maior perda de rendimento, porém com teor de lignina semelhante ao processo modificado. Estes resultados podem ser explicados em função das melhores condições de impregnação geradas no cozimento SuperBatch™, que permite que os reagentes de cozimento cheguem com maior efetividade na lamela média propiciando a melhor individualização dos traqueídes; reflexo destes resultados é que o cozimento modificado gerou menor teor de rejeitos. Outro indício de que a etapa de impregnação é de grande importância quando se considera a produção de polpas não branqueáveis é que o teor de rejeitos é reduzido conforme se aumenta o tempo de impregnação no processo convencional, conforme estudo da etapa de impregnação. Estes resultados são um indicativo que quando se considera a produção de polpas que não serão destinadas ao branqueamento, a impregnação da madeira pelos reagentes de

cozimento é um fator chave para se reduzir o teor de rejeitos, sendo que no próprio processo SuperBatch™ há oportunidades para maiores estudos considerando-se este aspecto, visto que o teor de rejeitos final está em torno de 5-6%.

No processo convencional kraft-AQ não houve muitas diferenças em relação ao processo kraft, e o fato da fase de deslignificação principal se encerrar antes quando da adição de antraquinona se deve, em grande parte, que neste caso o tempo de impregnação foi menor, com isso a temperatura máxima de cozimento também é atingida antes, fazendo com que se inicie uma maior degradação da lignina.

2.3.2.4.2 Polpas branqueáveis

Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados os principais parâmetros determinados no processo SuperBatch™, sem e com antraquinona respectivamente.

Tabela 22 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa branqueável, sem antraquinona

Fase de Cozimento	Tempo	Tempo	T	Lignina*			R. Bruto, %			Rejeitos, %		
	minuto	%	°C	m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação												
	0	0	85	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	20	7	90	107,2	6,6	0,1	100,0	0,0	0,0
	35	12	90	96,0	4,6	0,0	100,0	0,0	0,0
	50	17	90	103,1	5,5	0,1	99,4	0,9	0,9
	65	22	90	96,3	0,8	0,0	97,8	3,2	3,2
LNQ												
	83	28	120	93,4	10,5	0,1	90,5	0,1	0,1
	102	34	150	74,5	3,4	0,0	80,5	6,4	7,9
	117	39	150	76,1	4,8	0,1	79,9	2,0	2,5
	132	44	150	67,0	4,4	0,1	78,4	7,8	10,0
	149	50	150	71,6	1,7	0,0	81,0	11,3	14,0
Cozimento												
	169	57	170	45,6	5,5	0,1	66,3	2,6	3,9
	183	61	170	25,1	1,4	0,1	66,4	2,7	4,1	18,43
	197	66	170	15,7	3,3	0,2	53,9	4,5	8,3	9,45	3,04	32,18
	211	71	170	14,4	4,6	0,3	50,6	2,3	4,5	3,82	1,16	30,36
	225	75	170	6,7	3,5	0,5	51,1	3,4	6,7	2,39	1,40	58,58
	239	80	170	5,9	0,4	0,1	47,5	2,6	5,6	2,96	0,93	31,53
Lavagem												
	269	90	80	7,0	3,1	0,4	48,3	0,9	1,9	1,40	0,42	30,30
	299	100	80	9,5	6,6	0,7	48,5	1,0	2,0	1,10	0,42	38,57

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Tabela 23 – Parâmetros no cozimento SuperBatch™ – polpa branqueável, com antraquinona

	Tempo	Tempo	T	Lignina*			R. Bruto, %			Rejeitos, %		
	minuto	%	°C	m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação	0	0	85	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	20	7	90	101,5	12,0	0,1	99,3	1,0	1,0
	35	12	90	106,8	5,4	0,1	100,0	0,0	0,0
	50	17	90	98,3	13,4	0,1	96,2	1,7	1,8
	65	22	90	96,9	9,1	0,1	97,8	0,5	0,5
LNQ	83	28	120	91,7	3,1	0,0	90,6	2,3	2,5
	102	34	150	88,2	6,7	0,1	86,9	1,2	1,4
	117	39	150	86,3	6,8	0,1	85,4	2,0	2,3
	132	44	150	73,1	8,4	0,1	80,1	1,3	1,6
	149	50	150	76,3	4,9	0,1	73,8	1,0	1,4
Cozimento	169	57	170	36,0	0,5	0,0	61,8	3,8	6,2
	183	61	170	24,2	3,0	0,1	57,3	1,8	3,1	12,1	3,9	32,4
	197	66	170	21,1	4,3	0,2	53,7	3,9	7,2	7,1	0,8	11,1
	211	71	170	7,8	2,8	0,4	50,5	1,0	2,1	3,6	1,7	45,5
	225	75	170	14,4	0,7	0,0	51,3	2,4	4,6	3,0	0,5	17,5
	239	80	170	9,9	2,0	0,2	49,1	1,3	2,7	1,8	1,1	59,7
Lavagem	269	90	80	8,7	1,0	0,1	49,2	2,9	6,0	3,1	0,3	8,3
	299	100	80	6,8	3,3	0,5	49,0	1,1	2,2	2,3	1,5	64,6

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Na Figura 28 se tem a evolução da deslignificação no processo SuperBatch™.

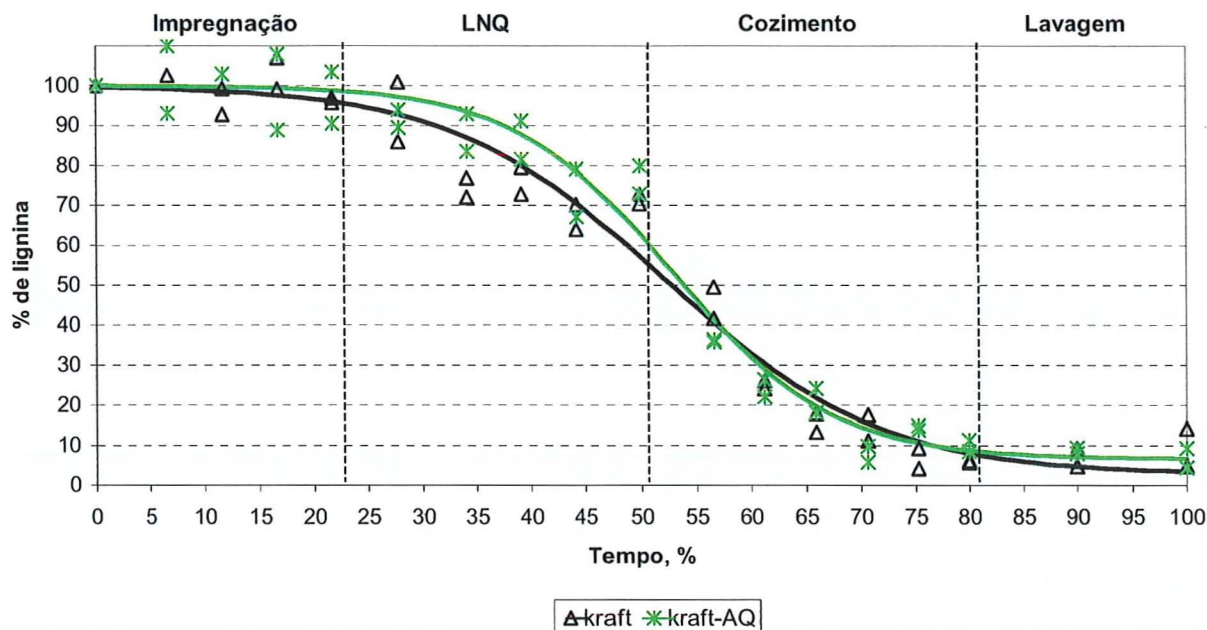


Figura 28 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – branqueável, SuperBatch™

A curva de deslignificação obtida no processo SuperBatch™ para produção de polpas branqueáveis é bastante semelhante àquela de polpas não branqueáveis, com a diferença que a remoção de lignina na etapa de cozimento ocorre de forma mais acentuada, devido a maior temperatura e carga alcalina aplicada, visto que o nível de deslignificação almejado é maior.

Conforme discutido anteriormente, a aplicação de antraquinona não gerou benefícios na produção de polpas branqueáveis no processo SuperBatch™ na análise dos cozimentos testemunhas, sendo que na Figura 28 é possível ver que a antraquinona não exerceu qualquer influência na taxa de remoção da lignina, sendo que durante a etapa de cozimento, onde ocorre a maior remoção de lignina a curva de deslignificação é praticamente a mesma.

Na etapa de impregnação a deslignificação da madeira é muito pequena, mostrando que mesmo com a aplicação de uma maior carga alcalina, agora na produção de polpas branqueáveis, as reações com a lignina são bastante dependentes da temperatura, que é de apenas 90°C nesta etapa. Com o início da fase de licor negro quente (LNQ) e conseqüentemente aumento da temperatura, começa a ocorrer uma maior remoção, sendo esta de 25-30%. Ao fim da etapa de LNQ, vendo os dados observados, é possível verificar que a remoção de lignina começa a diminuir no último ponto de amostragem, sendo que com o início da etapa de cozimento, a remoção de lignina aumenta rapidamente devido ao aumento da temperatura para 170°C e injeção

de carga alcalina, mantendo-se assim a característica de deslignificação. Assim, possivelmente há possibilidade de se reduzir o tempo na etapa de LNQ, com benefício de aumento do ritmo de produção, visto que a deslignificação é reduzida ao fim desta etapa do processo Superbatch™. Na etapa de cozimento, cerca de 60% da lignina é removida. A fase residual de deslignificação é quase inexistente no processo SuperBatch™, pois esta é muito curta durante a etapa de cozimento e durante a fase de lavagem não pode ser caracterizada como uma fase residual propriamente dita como se vê usualmente na literatura, onde os estudos são sobre o cozimento convencional em que a fase residual ocorre sobre condições de temperatura máxima; no processo SuperBatch™, a etapa de lavagem ocorre com a menor temperatura do processo (80°C) e menor carga alcalina.

O ponto de liberação das fibras no processo SuperBatch™ se inicia aos 61% do tempo total de cozimento, um pouco antes daquele observado na produção de polpas não branqueáveis; além disso o teor de rejeitos também já é bem menor, isso devido a maior intensidade de deslignificação na produção de polpas branqueáveis.

Novamente, para efeito de comparação, também se fez um estudo da evolução da deslignificação no processo convencional para aqueles cozimentos que apresentaram os melhores resultados no estudo da fase de impregnação.

Tabela 24 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa branqueável, sem antraquinona

Fase do Cozimento	Tempo minuto	Tempo %	T °C	Lignina*			Rend. Bruto, %			Rejeitos, %		
				m	s	CV	m	s	CV	m	s	CV
Impregnação												
	0	0	25	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
	15	6	41	100,6	0,2	0,2	100,0	0,0	0,0
	30	12	57	103,1	4,1	3,9	100,0	0,0	0,0
	45	18	73	99,3	8,8	8,9	100,0	0,0	0,0
	60	24	89	91,1	1,1	1,2	100,0	0,0	0,0
	75	30	106	89,6	2,8	3,2	95,4	1,0	1,0
	90	36	122	82,3	4,7	5,7	83,9	6,2	7,3
	105	42	138	80,2	10,4	13,0	84,9	1,3	1,6
	120	48	154	74,3	4,9	6,6	80,7	0,5	0,6
	135	54	170	52,8	0,5	0,9	68,9	0,7	1,0
Cozimento												
	150	60	170	40,6	6,5	16,0	62,6	2,8	4,5
	165	65	170	22,8	0,4	1,8	57,0	0,3	0,5	25,3	0,1	0,3
	180	71	170	15,7	0,3	2,1	54,6	0,1	0,1	5,7	0,4	6,3
	195	77	170	12,5	0,7	5,5	52,3	1,8	3,5	3,8	0,9	24,5
	210	83	170	10,1	0,4	3,6	50,0	1,3	2,7	1,7	1,1	64,3
	225	89	170	10,2	0,1	1,5	50,0	0,2	0,4	1,9	0,2	11,5
	240	95	170	10,2	0,7	7,1	48,6	0,3	0,6	1,0	0,3	28,3
	252	100	170	9,0	4,7	52,7	50,8	0,4	0,7	1,4	0,1	10,1

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Tabela 25 – Parâmetros no cozimento convencional – polpa branqueável, com antraquinona

Fase do Cozimento	Tempo minuto	Tempo %	T °C	Lignina*			Rend. Bruto, %			Rejeitos, %		
				m	s	cv	m	s	cv	m	s	cv
Impregnação												
	0	0	80	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	-	-	-
	15	8	110	94,7	3,1	3,3	94,5	0,4	0,4	-	-	-
	30	17	140	86,1	0,2	0,2	84,6	0,4	0,4	-	-	-
	45	25	170	74,8	1,4	1,9	78,9	0,3	0,4	-	-	-
Cozimento												
	60	34	170	44,5	11,5	25,8	66,3	1,0	1,5	-	-	-
	75	42	170	22,0	2,5	11,2	57,4	1,1	1,8	-	-	-
	90	51	170	16,3	0,1	0,7	51,5	3,2	6,2	15,0	1,4	9,4
	105	59	170	7,1	0,7	10,3	53,4	1,1	2,1	10,5	2,2	21,0
	120	68	170	3,4	4,8	141,4	51,2	1,1	2,2	6,3	0,9	14,7
	135	76	170	7,0	1,2	17,7	49,9	1,6	3,3	4,1	0,6	15,7
	150	85	170	8,7	0,5	6,0	49,1	1,4	2,9	4,8	1,6	34,2
	165	93	170	7,9	1,2	15,1	48,0	0,7	1,5	2,3	0,4	18,4
	177	100	170	9,4	1,6	16,6	49,3	1,4	2,9	1,6	0,5	31,9

* % de lignina em relação ao teor inicial na madeira.

m = média; s = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Na Figura 29 se tem a representação gráfica da deslignificação no processo convencional, com e sem a adição de antraquinona.

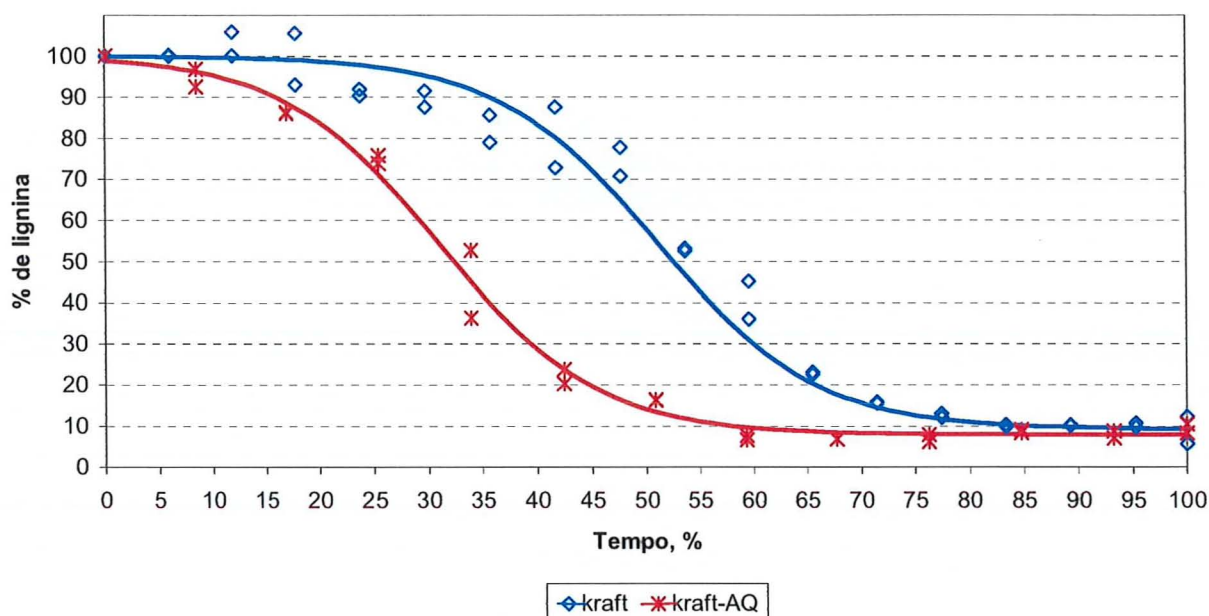


Figura 29 – Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento (%) – branqueável, convencional

No processo convencional, observa-se que sem a adição de antraquinona, onde o tempo de impregnação foi de 135 minutos, há uma longa fase inicial de deslignificação enquanto que com a adição de antraquinona, onde o tempo de impregnação foi o mais curto estudado (45 minutos), ocorre uma fase inicial bastante curta, sendo que a antraquinona foi capaz de compensar os efeitos maléficos de uma má impregnação da madeira conforme discutido no item de estudo da etapa impregnação. Pode ser visto a presença de uma fase residual bem característica, que ocorre sobre condições de temperatura máxima, diferentemente do observado no processo SuperBatch™, onde a fase residual sob condições severas de temperatura é mínima. Esses resultados possivelmente estão relacionados à dinâmica do processo SuperBatch™, que na etapa de cozimento, quando se alcança a temperatura máxima no processo, o que propicia a intensificação das reações com a lignina, se tem à injeção de 40% da carga alcalina total.

Nas Tabelas 24 e 25 pode-se ver que o ponto de liberação dos traqueídes começa a ocorrer aos 65% e 51% do tempo total decorrido para o processo convencional kraft e kraft-AQ respectivamente. No processo sem a adição de antraquinona, o teor de rejeitos praticamente se estabiliza em 83% do tempo total enquanto no processo kraft-AQ o teor de rejeitos diminuiu

progressivamente até o fim do cozimento; esses resultados provavelmente estão relacionados a melhor impregnação no processo kraft que permite que a lignina presente na lamela média seja alcançada rapidamente depois de atingida a temperatura máxima, enquanto que quando a etapa de impregnação é muito rápida a deslignificação, apesar de pequena na fase residual de cozimento deve ocorrer preferencialmente na lamela média permitindo maior individualização das fibras expressa em menor teor de rejeitos.

3 CONCLUSÕES

No estudo da deslignificação da madeira de *Pinus taeda* ao longo dos processos de polpação o modelo logístico se ajustou bem para todos os oito tratamentos estudados, sendo possível identificar 3 fases de deslignificação bem definidas: inicial, principal e residual.

Na produção de polpas não branqueáveis, no processo SuperBatch™ a antraquinona acelerou a remoção de lignina. Neste processo, foi possível verificar que durante a fase de impregnação praticamente não há a remoção de lignina; na etapa de licor negro quente (LNQ) foi removido 25-30% de lignina, na fase de cozimento 50-55% da lignina e na fase de lavagem as reações de deslignificação são cessadas. O ponto de liberação dos traqueídes inicia-se aos 65% do tempo total, enquanto que no processo convencional isso ocorre apenas aos 85% do tempo total.

Considerando-se a produção de polpas branqueáveis, na etapa de impregnação a deslignificação da madeira é pequena pois as reações dos reagentes com a lignina são bastante dependentes da temperatura; na fase de licor negro quente (LNQ) cerca de 25-30% da lignina é removida; na fase de cozimento 60% da lignina é dissolvida, sendo a fase residual de deslignificação praticamente inexistente; na fase de lavagem não ocorre deslignificação da madeira. O ponto de liberação dos traqueídes no processo SuperBatch™ se inicia aos 61% do tempo total de cozimento, quando 75% da lignina originalmente presente na madeira já foi removida. A antraquinona não foi efetiva na polpação SuperBatch™, enquanto que no processo convencional esta compensou eventuais deficiências de impregnação.

Nos cozimentos testemunhas, observou-se que o processo SuperBatch™ necessitou da aplicação de 7,5 pontos percentuais a mais de álcali ativo em relação ao processo convencional, independentemente do tipo de polpas produzida. Contudo, apesar da maior carga alcalina aplicada o consumo de reagentes foi o mesmo considerando-se a produção de polpas não branqueáveis; já na produção de polpas branqueáveis o consumo de álcali foi um pouco maior no processo SuperBatch™ comparativamente ao convencional.

O fator H requerido no processo SuperBatch™ foi menor em relação ao convencional. Enquanto que no processo convencional o fator H necessário foi de 2300 para os dois tipos de polpa, no processo SuperBatch™, para polpas não branqueáveis o valor foi de 1037 e para polpas branqueáveis foi de 1503.

Na produção de polpas não branqueáveis o resultado mais importante foi o menor teor de rejeitos produzidos no processo SuperBatch™. Além disso, a adição de antraquinona proporcionou a redução de 4 pontos de número kappa no processo SuperBatch™ e no processo convencional foi possível a redução do álcali ativo inicial em 0,5 pontos percentuais para que a faixa inicial de kappa fosse mantida.

Já na produção de polpas branqueáveis o processo SuperBatch™ se mostrou mais seletivo em relação ao processo convencional, contudo a adição de antraquinona não mostrou qualquer efeito benéfico no processo SuperBatch™ enquanto que no processo convencional a adição de antraquinona também permitiu a redução do álcali ativo inicial em 0,5 pontos percentuais.

No estudo da etapa de impregnação para o processo convencional, se teve que na produção de polpas não branqueáveis houve a redução do teor de rejeitos e aumento do rendimento depurado com o aumento do tempo de impregnação. Na produção de polpas branqueáveis o maior tempo de impregnação resultou em um maior rendimento depurado no processo kraft enquanto que quando se adicionou antraquinona ao processo não houve qualquer influência da etapa de impregnação nos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.M.; SILVA, D.J. Avaliação técnica do uso de antraquinona na polpação kraft e suas perspectivas econômicas. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 36., 2003, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABTCP, 2003. 1 CD-ROM.
- ANDRADE, J.O.M.; ZVINAKEVICIUS, C.; FOELKEL, C.E.B. Estudos sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto sobre a qualidade da celulose kraft correspondente. **O Papel**, São Paulo, v. 39, n. 10, p. 55-59, out. 1978.
- ARAÚJO, G.T. **Estudo físico-químico da *Mimosa hostilis Benth.*** 2000. 143 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A madeira de *Pinus taeda* como matéria-prima para a produção de celulose: influência dos teores de lenho. **Boletim Informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 18, p. 21-33, jul. 1978.
- BASSA, A. **Processos de polpação kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*).** 2002. 103 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- BRODERICK, G.; HÉROUX, Y.; CACCHIONE, E. The importance of distribution statistics in the characterization of the chip quality. In: PULPING CONFERENCE, 1996, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI Press, 1996. p. 535-549.
- BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A.F.; PINHO, M.R.R. Fator H – parâmetro válido para polpação de eucalipto? **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 3, p. 45-49, mar. 1979
- BUSNARDO, C.A.; FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I. Penetração In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 12., 1979, São Paulo. **Trabalhos técnicos...** São Paulo: ABCP, 1979. p. 75-82.
- COURCHENE, C.E. The tried, the true and the new – getting more pulp from chips – modifications to the kraft process for increased yield. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceeding...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 11- 20.
- D’ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais. In. SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** São Paulo: SENAI;IPT, 1981. v. 1, cap. 3, p. 43-98.
- FOELKEL, C.E.B. **A penetração de licores de cozimento no interior da madeira.** Viçosa: UFV, CENIBRA, 1977. 7 p.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos de determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, Piracicaba, n. 213, p. 65-74, 1971.

FOELKEL, C.E.B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: SBS;SBEF, 1990. p. 719-728.

GIERER, J. Chemical aspects of Kraft pulping. **Wood Science and Technology**, New York, v.14, p. 241-266, 1980.

GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: UFV, 1979. 50 p.

GOMIDE, J.L. Antraquinona: um eficiente aditivo para a polpação alcalina de Madeiras. **Boletim Técnico da Sociedade de Investigações Florestais**, Viçosa, n. 6, p. 1-27, 1980.

GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 41, n. 1, p. 67-72, 1980.

GOMIDE, J.L.; VIVONE, R.R.; MARQUES, A.R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 20., 1987, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABCP, 1987. p. 35-54.

GULLICHSEN, J. Fiber line operations. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.-J. (Ed.). **Chemical pulping**. Jyväskylä: Gummerus Printing, 1999. chap.2, p. A18-A243. (Papermaking Science and Technology).

GULLICHSEN, J.; KOLEHMAINEN, H.; SUNDQVIST, H. On the nonuniformity of the kraft cook. **Paperi Ja Puu**, Helsinki, v. 74, n. 6, p. 486-490, 1992.

HAKAMAKI, H; KOVASIN, K. Super batch cooking: a modern way to improve pulp quality and reduce environmental load. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., 1991, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABTCP, 1991. p.179-192.

HERSCHMILLER, D.W. Kraft cooking with split sulfidity – a way to break the yield barrier? In: **BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM**, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 59-68.

KLEPPE, P.J. Kraft pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 53, n. 1, p. 35-47, 1970.

LANDUCCI, L.L. Quinones in alkaline pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 63, n. 7, p. 95, 1980.

- LARSSON, P. Instalação flexível da tecnologia SuperBatch™. **Fiber & Paper Express**, Pori, n. 1, p. 3, 2004.
- LI, J.; MUI, C. Effect of lignin diffusion on kraft delignification kinetics as determined by liquor analysis. Part I: an experimental study. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 25, n. 11, p. 373-377, Nov. 1999.
- MACIEL, P.S.G. **Estudo sobre otimização da deslignificação da madeira de eucalipto em digestor contínuo**. 1996. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.
- MANFREDI, V. **Variação do rendimento em celulose sulfato ao longo do tronco do *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus saligna* Smith**. 1985. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.
- MARCOCCIA, B.S.; STROMBERG, B.; PROUGH, J. R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids® cooking: a study in progress. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 79-89.
- MARQUES, A.R.; FOELKEL, C.E.B.; OLIVEIRA, L.M. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 12, p. 161-71, dez. 1979.
- McDONOUGH, T.J. Kraft pulp yield basics. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 1-9.
- MERA, F.E.; CHAMBERLIN, J.L. Extended delignification: an alternative to conventional kraft pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 71, n. 1, p. 132-136, 1988.
- MILANEZ, A. Utilização de antraquinona na polpação kraft: uma experiência em escala piloto e industrial. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE DE EUCALIPTO, 1., 2003, Viçosa. **Trabalhos apresentados...** Viçosa: UFV, 2003. p. 103-135.
- MIRANDA, C.R.; BARRICHELO, L.E.G. Celulose de madeira de *Eucalyptus citriodora*: influência do tamanho dos cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 23., 1990, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABTCP, 1990. p. 1-34.
- MORESCHI, J.C. **Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de *Pinus elliotti* nos estados do Sul do Brasil**. 1975. 181 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1975.

OLM, L.; SANDSTRÖM, P; TEDER, A. Cinética da polpação kraft e um modelo matemático para deslignificação com base para polpação kraft modificada. **O Papel**, São Paulo, v. 49, n. 2, p. 25-32, fev. 1988.

OLM, L.; TORMUND, D.; JENSEN, A. Kraft pulping with sulfide pretreatment. Part 1. delignification and carbohydrate degradation. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 15, n. 1, p. 62-69, 2000.

PAULA, J.E.; ALVES, J.L.H. **Madeiras nativas: anatomia, dendrologia, dendrometria, produção, uso**. Brasília: Fundação Mokiti Okada, 1997. 541 p.

PINHO, M.R.R.; CAHEN, R. Polpação química. In. SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: SENAI/IPT, 1981. v. 1, cap. 6, p. 180.

RÄSÄNEN, H. **Comparison of air emission assessment methods in a Finnish and a Swedish pulp mill**. 1999. 131 p. Thesis (M. Sc. in Engineering) – Department of Energy Technology, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1999.

RYDHOLM, S.A. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965. 1269 p.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971. 916 p.

SHIMOYAMA, V.R.S.; BARRICHELO, L.E.G. Influências de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de Eucalyptus. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., São Paulo, 1991. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABTCP, 1991. p. 23-36

SILVA JÚNIOR, F.G. **Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9,10-dihidroxi antraceno) para madeira de eucalipto**. 1994. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

SILVA JÚNIOR, F.G. **Polpação kraft de eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. 184 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SILVA JÚNIOR, F.G.; BARRICHELO, L.E.G. Conversion of the kraft process in soda-DDA (disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene) for eucalyptus. In: PULPING CONFERENCE, 1995, Chicago. **Proceedings...** Chicago, 1995. v. 2, p. 757.

SILVA JÚNIOR, F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids de eucalipto: efeito do ritmo de produção. **O Papel**, São Paulo, v. 63, n. 1, p. 69-81, jan. 2002.

SILVA JÚNIOR, F.G.; DURAN, N.; MEI, L. I. Avaliação do efeito da antraquinona e surfactante sobre a polpação kraft de *Eucalyptus* sp. **O Papel**, São Paulo, v. 59, n. 5, p. 60-65, 1998.

SILVA JÚNIOR, F.G.; RESENDE, A.; TONELLI, E.; SANTOS, J.T.; ZOLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Trabalhos Apresentados...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 191-204.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 235 p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publications, 1994. 419 p.

TALTON, J.H. Jr.; CORNELL, R.H. Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 70, n. 3, p. 115-118, 1987.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: Tappi Press, 1998.

UUSITALO, P. New SuperBatch-K. **Fiber&Paper**, Jyväskylä, v. 4, n. 2, p. 22-25, 2002.

UUSITALO, P.; SVEDMAN, M. Batch cooking applications In. GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.-J. (Ed.). *Chemical pulping*. Jyväskylä: Gummerus Printing, 1999. chap. 5, p. A493-A511. (Papermaking Science and Technology).

VARMA, V.; KRISHNAGOPALAN, G.A. Kinetics of extended delignification using alkali profiling and on-line liquor analysis. **Appita Journal**, Carlton, v. 51, n. 1, p. 50-56, 1998.

WECKROTH, R; HILJANEN, S. SuperBatch™ cooking: from innovation to experience. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW AVAILABLE TECHNIQUES, 5., 1996, Stockholm. Stockholm, 1996. pt. 1, p. 449-474.

WEHR, T.R.; BARRICHELO, L.E.G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, São Paulo, v. 54, n. 5, p. 33-41, maio 1993.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Determinação Simultânea de Extrativos Totais, Lignina e Holocelulose

Laboratório de Química, Celulose e Energia

Departamento de Ciências Florestais

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Universidade de São Paulo

1. Pesar o equivalente a 1g absolutamente seco (a.s.) de serragem e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a serragem do saquinho para erlenmeyer de 250mL;
6. Adicionar 100mL de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo com um copo de 50mL;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após três horas filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar (descontinuamente) o cadinho com 250mL de água quente (quase fervendo);
10. Mantê-lo na estufa até peso constante (normalmente deixa-se de um dia para o outro);
11. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar;
12. Calcular a percentagem de “Extrativos Totais” através da expressão:

$$\% \text{ ET} = (1 - \text{peso a.s. da serragem}) \times 100$$

13. Pesar 300mg da serragem livre de extrativos e transferir para erlenmeyer de 250mL;
14. Adicionar 3mL de H₂SO₄ 72% (resfriado a 10–12°C);
15. Manter em banho-maria a 30 ± 2°C durante 1 hora, misturando freqüentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84mL de água destilada quente;
17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, e regular para 118°C (27psi) durante 50 minutos;

18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;
19. Lavar com 700mL de água quente;
20. Não descartar o filtrado para determinação da lignina solúvel;
21. Levar os cadinhos em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até peso constante;
22. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar, com isso calcular a percentagem de lignina insolúvel conforme a seguinte expressão:

$$\% \text{ lignina insolúvel} = (\text{Peso seco final} / 300\text{mg}) \times 100$$

23. Do filtrado obtido, transferir para balão volumétrico de 1000mL e completar o volume com água destilada;
24. Preparar prova em branco, diluindo 3mL de ácido sulfúrico 72% para 1000mL;
25. Utilizando cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em 0 de absorbância no comprimento de onda 215nm e 280nm;
26. Prosseguir com a leitura dos filtrados
27. Calcular a percentagem de lignina insolúvel através da seguinte expressão:

$$\% \text{ de lignina solúvel} = \frac{(4,53 \times (\text{leit. 215} - \text{branco})) - (\text{leit. 280} - \text{branco})}{(300 \times \text{peso a.s. inicial em gramas})} \times 100$$

28. Calcular a percentagem de lignina total somando-se a percentagem de lignina insolúvel e solúvel;
29. Calcular o valor de holocelulose através da expressão:

$$\% \text{ Holocelulose} = 100 - \% \text{Lignina total} - \% \text{extrativos totais}$$