

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

POLPAÇÃO KRAFT DO EUCALIPTO COM ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA, POLISSULFETOS E SURFACTANTE

Autor: Francides Gomes da Silva Júnior

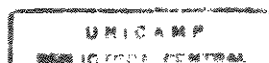
Orientador: Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Duran Caballero

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química

SETEMBRO - 1997

63071036



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	17171717
V.	32546
PREÇO	395/98
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	14/01/98
N.º CPD	

CM-00105021-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38p

Silva Júnior, Francides Gomes da
Polpação kraft do eucalipto com adição de
antraquinona, polissulfetos e surfactante. /
Francides Gomes da Silva Júnior.--Campinas, SP:
[s.n.], 1997.

Orientadores: Lúcia Helena Innocentini Mei,
Nelson Eduardo Duran Caballero

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Indústria de celulose. 2. Polpação alcalina por
sulfato. 3. Antraquinonas. 4. Agentes ativos de
superfícies. 5. Eucalipto. 6. Madeira - Química. I.
Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Duran Caballero,
Nelson Eduardo. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Agradecimentos

Aos professores Lúcia Helena Innocentini Mei e Nelson Eduardo Duran Caballero pela orientação, apoio, amizade e confiança.

Ao professor Luiz Ernesto George Barrichelo pelas enriquecedoras sugestões ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao professor José Otávio Brito pelas inúmeras manifestações de incentivo.

Ao professor José Ferreira Carvalho pelo apoio nas análises estatísticas.

A Votorantim Celulose e Papel, pelo apoio e auxílio na parte experimental.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para realização deste trabalho

Sumário

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Resumo	xii
Summary	xiv
1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	04
2.1. O processo kraft de produção de celulose	04
2.2. Utilização de aditivos aos processos kraft de polpação	10
2.3. Utilização da antraquinona em processos alcalinos de produção de celulose	13
2.4. Utilização de polissulfetos em processos alcalinos de produção de celulose	22
2.5. Utilização de surfactantes em processos alcalinos de produção de celulose	24
2.6. Espectroscopia de Fotoelétrons para Análise Química (ESCA/XPS) aplicada a produção de celulose	25
3. Material e Métodos	28
3.1. Material	28
3.1.1. Madeira	28
3.1.2. Antraquinona	28
3.1.3. Surfactante	28
3.1.4. Polissulfetos	29
3.2. Métodos	29
3.2.1. Caracterização do material	29
3.2.1.1. Dimensões dos cavacos	29
3.2.1.2. Densidade básica	30
3.2.1.3. Composição química	30
3.2.1.4. Caracterização morfológica de fibras	30

3.2.2. Delineamento Experimental	31
3.2.3. Cozimentos experimentais	31
3.2.3.1. Condições de cozimento	32
3.2.4. Parâmetros determinados para cada cozimento	32
3.2.4.1. Determinação de rendimento e número kappa	32
3.2.4.2. Viscosidade	33
3.2.4.3. Teor de sólidos do licor negro	33
3.2.4.4. Teor de matéria-orgânica do licor negro	33
3.2.4.5. Álcali ativo residual do licor negro	34
3.2.5. Evolução da deslignificação em função do tempo de polpação	34
3.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons	34
4. Resultados e Discussão	36
4.1. Caracterização do material	36
4.1.1. Dimensões de cavacos	36
4.1.2. Densidade básica	42
4.1.3. Composição química	43
4.1.4. Dimensões de fibras	43
4.2. Avaliação do desempenho de aditivos ao processo kraft de polpação	45
4.2.1. Cozimentos	45
4.2.2. Rendimento depurado	47
4.2.3. Teor de rejeitos	50
4.2.4. Número kappa	53
4.2.5. Relação rendimento depurado/número kappa	56
4.2.6. Viscosidade	59
4.2.7. Características dos licores negros	60
4.2.8. pH do licor negro	62
4.2.9. Álcali ativo residual no licor negro	63
4.2.10. Teor de sólidos	66

4.3. Inter-relações entre número kappa, rendimento depurado, rendimento bruto e teor de rejeitos	68
4.4. Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	69
4.5. Evolução da deslignificação ao longo do processo de polpação	74
4.5.1. Polpação kraft	74
4.5.2. Polpação kraft-AQ	76
4.5.3. Ajuste do modelo matemático	78
4.6. Espectroscopia de fotoelétrons	83
5. Conclusões	96
6. Bibliografia	99
7. Apêndice I - Espectroscopia de fotoelétrons	110
8. Apêndice II - Determinação Simultânea de Extrativos Totais, Lignina e Holocelulose	114
9. Apêndice III - Principais Trabalhos Publicados e Trabalhos Aceitos para Publicação	117

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Dimensões de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	37
Tabela 2.	Composição química dos cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	43
Tabela 3.	Valores médios das dimensões das fibras de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	44
Tabela 4.	Parâmetros do processo de polpação e características das polpa	46
Tabela 5.	Análise de variância para rendimento depurado	48
Tabela 6.	Análise de variância para teor de rejeitos	51
Tabela 7.	Análise de variância para número kappa	53
Tabela 8.	Análise de variância para relação rendimento depurado/número kappa	57
Tabela 9.	Análise de variância para viscosidade da polpa	59
Tabela 10.	Características do licor negro obtido em cada tratamento	61
Tabela 11.	Análise de variância para pH do licor negro	62
Tabela 12.	Análise de variância para álcali ativo residual	64
Tabela 13.	Análise de variância para teor de sólidos no licor negro	66
Tabela 14.	Parâmetros do processo de polpação kraft	75
Tabela 15.	Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft	76
Tabela 16.	Parâmetros do processo de polpação kraft-AQ	77
Tabela 17.	Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft-AQ	78
Tabela 18.	Quantidades relativas (em porcentagem) das contribuições ao pico de carbono 1s	94

Lista de Figuras

Figura 1.	Fórmula molecular da antraquinona	13
Figura 2.	Representação esquemática do mecanismo de ação da antraquinona em processo alcalinos de polpação	15
Figura 3.	Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de comprimento de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> .	39
Figura 4.	Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de largura de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> .	40
Figura 5.	Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de espessura de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	41
Figura 6.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o rendimento depurado	49
Figura 7.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o teor de rejeitos	51
Figura 8.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o número kappa	54
Figura 9.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre a relação rendimento depurado/número kappa	58
Figura 10.	Efeito da carga de polissulfetos sobre o pH do licor negro	63
Figura 11.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o álcali ativo residual no licor negro	65
Figura 12.	Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o teor de sólidos no licor negro	67

Figura 13.	Correlações entre rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos e número kappa para polpa kraft the <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	68
Figura 14.	Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> sobre o rendimento bruto	70
Figura 15.	Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> sobre o rendimento depurado	71
Figura 16.	Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> sobre o teor de rejeitos	71
Figura 17.	Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> sobre o número kappa	72
Figura 18.	Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> sobre a relação rendimento bruto/número kappa	73
Figura 19.	Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento	80
Figura 20.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento	84
Figura 21.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento	84
Figura 22.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 60 minutos de cozimento	85
Figura 23.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 60 minutos de cozimento	85
Figura 24.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 100 minutos de cozimento	86
Figura 25.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 100 minutos de cozimento	86
Figura 26.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 140 minutos de cozimento	87
Figura 27.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 140 minutos de cozimento	87

Figura 28.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 180 minutos de cozimento	88
Figura 29.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 180 minutos de cozimento	88
Figura 30.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento	89
Figura 31.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento	89
Figura 32.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 60 minutos de cozimento	90
Figura 33.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 60 minutos de cozimento	90
Figura 34.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 100 minutos de cozimento	91
Figura 35.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 100 minutos de cozimento	91
Figura 36.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 140 minutos de cozimento	92
Figura 37.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 140 minutos de cozimento	92
Figura 38.	Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 180 minutos de cozimento	93
Figura 39.	Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída com diclorometano após 180 minutos de cozimento	93

POLPAÇÃO KRAFT DO EUCALIPTO COM ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA, POLISSULFETOS E SURFACTANTE

Autor: Francides Gomes da Silva Júnior

Orientador: Prof. Dra Lúcia Helena Innocentini Mei

Resumo

Neste trabalho avaliou-se o efeito de três aditivos químicos sobre o processo kraft de polpação de cavacos do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*: antraquinona, surfactante e polissulfetos, bem como suas possíveis interações.

Os resultados obtidos indicam que a eficiência do surfactante pode estar ligada às características da matéria-prima e dimensões dos cavacos. A eficiência dos polissulfetos está ligada a modificações substanciais nos parâmetros do processo kraft requerendo modificação de instalações industriais. A antraquinona comprovou sua eficiência no processo kraft independente das características da madeira e parâmetros do processo sendo efetivamente classificada como aditivo ao processo.

A cinética de deslignificação dos processos kraft e kraft-AQ para cavacos do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* apresentaram duas fases típicas para o processo, ou seja, deslignificação principal e deslignificação residual. Os modelos matemáticos desenvolvidos para a deslignificação kraft e kraft-AQ apresentaram ajuste com elevado grau de confiabilidade. A raiz derivada segunda destes modelos mostra que a mudança de fases de deslignificação do processo kraft-AQ ocorre aos 55,55 minutos de cozimento enquanto que para o processo kraft a mudança ocorre aos 58,35 minutos.

A intensidade de deslignificação do processo kraft-AQ, medida através do número kappa é superior ao do processo kraft, com números kappa de 16,7 e 18,0 respectivamente.

As análises dos espectros de fotoelétrons mostram que as polpas kraft e kraft-AQ não apresentam diferenças químicas entre si significativas que possam justificar dificuldades no processo de branqueamento da polpa.

KRAFT PULPING OF EUCALYPTUS WITH ANTHRAQUINONE, POLISSULFIDE AND SURFACTANT

Author: Francides Gomes da Silva Júnior

Adviser: Prof. Dra Lúcia Helena Innocentini Mei

Summary

In this research the effect of three chemical additives over the kraft pulping process of chips of hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*: anthraquinone, surfactant and polissulfide and their possible interactions.

The results point to the fact that the efficiency of the surfactant may be related to the wood characteristics and chips dimensions. The efficiency of the polissulfide is related to the significative modifications of the pulping parameters that can lead to modifications of mill installations. The anthraquinone proved its efficiency on the kraft process independently to the wood characteristics and pulping process parameters and can be effectively classified as kraft pulping additive.

The kinetic of delignification of the kraft and kraft-AQ process for the chips of hybrid of *E. grandis* x *E. urophylla* showed two typical phases for the process, main delignification and residual delignification. The mathematical models developed for the kraft and kraft-AQ delignification showed a high confidence level. The root of second derivative of these models shows that the phases change occurs at 55,55 minutes for the kraft-AQ process and at 58,35 minutes for the kraft process.

The delignification level for the kraft-AQ process, measured by the kappa number, is superior to the kraft process, with kappa numbers of 16,7 and 18,0 respectively.

The analysis of the X-ray photoelectrons spectra shows that the pulps kraft and kraft-AQ are similar in respect to surface composition and should not present differences in the bleaching process.

POLPAÇÃO KRAFT DO EUCALIPTO COM ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA, POLISSULFETOS E SURFACTANTE

1. Introdução

O setor celulósico mundial, nos últimos 10 anos, tem apresentado uma evolução tecnológica acentuada devido basicamente as pressões no sentido de reduzir o impacto ambiental causado por unidades de produção de celulose kraft. Essas pressões se concentram na remoção do cloro elementar e compostos clorados usados no branqueamento da polpa.

Atualmente, tecnologias para produção de celulose ECF (elemental chlorine free) e TCF (total chlorine free) já estão disponíveis comercialmente. No entanto, o custo de investimento e o custo dos insumos envolvidos nestes processos ainda representam um obstáculo à sua implantação.

A implementação de novas seqüências de branqueamento trouxeram o conceito de deslignificação intensiva como fator determinante da eficiência das referidas seqüências de branqueamento.

A necessidade do aumento na eficiência de deslignificação no processo de polpação levou ao desenvolvimento dos conceitos de polpação atualmente conhecidos como cozimentos modificados. Estes processos estão

baseados em uma melhor distribuição de carga alcalina durante o processo de polpação.

Os cozimentos modificados tem por principal objetivo aumentar a deslignificação da polpa. Entre os processos de deslignificação estendida estão o Sistema de Cozimento Contínuo Modificado e o Sistemas Batch Modificados (Rapid Displacement Heating e Super Batch) (GRIFFIN et al., 1995).

A eficiência dos cozimentos modificados no que diz respeito a deslignificação já foi comprovada industrialmente por várias unidades de produção.

Os processos de cozimento modificado apresentam como grande desvantagem um menor rendimento em celulose e, conseqüentemente, uma maior geração de sólidos por tonelada de celulose. Estes dois fatores apresentam impactos econômicos diretos sobre o processo de polpação; o primeiro por aumentar o custo da celulose, uma vez que a madeira é o seu principal componente de custo; o segundo por limitar a produção de celulose da unidade, pois o sistema de recuperação apresenta capacidade limitada de queima de sólidos.

Dentro deste panorama, devem ser concentrados esforços no sentido de melhorar a eficiência do processo kraft de polpação, não só no aspecto de deslignificação como também de rendimento.

A utilização de aditivos que aumentem a eficiência das reações de polpação é uma alternativa que apresenta potencial técnico (GOMIDE, 1987). Uma das maiores dificuldades em desenvolver aditivos para os processos de polpação é que muitos compostos de interesse não são estáveis nas condições de polpação (Wright & Fullerton, 1984 citados por SILVA JÚNIOR, 1994).

Entre os aditivos que apresentam potencial técnico para utilização em escala industrial no processo de polpação estão a antraquinona, os polissulfetos e os surfactantes.

Estes aditivos já são utilizados, individualmente, por algumas fábricas de celulose tanto no Brasil como em outros países.

O uso conjunto destes aditivos é um aspecto que deve ser avaliado, tanto do ponto de vista técnico como econômico, pois estes aditivos apresentam funções distintas no processo de polpação. O seu uso conjunto pode trazer efeitos sinérgicos benéficos para o processo de produção de celulose como um todo.

A modificação do processo kraft pelo uso de aditivos representa uma alternativa bastante interessante para as unidades produtoras de celulose e em especial para as empresas brasileiras.

O Brasil se destaca como sendo o maior produtor mundial de celulose de eucalipto (ANFPC, 1995). Tal fato deve-se basicamente ao desenvolvimento da tecnologia dos processos de produção, fazendo com que a celulose produzida a partir desta matéria-prima atingisse padrões internacionais de qualidade e, conseqüentemente, conquistasse mercados até então fechados para a celulose de fibra curta de eucalipto.

A importância do Brasil, neste particular, deve se consolidar uma vez que estão sendo implantadas novas unidades de produção e as unidades já existentes estão ampliando a sua capacidade de produção.

O desenvolvimento de tecnologias de polpação de eucalipto que permitam uma melhor eficiência das reações de polpação através de uma maior intensidade de deslignificação, bem como melhor rendimento do processo é de grande importância competitiva para a polpa de eucalipto, seja pela melhoria da sua qualidade, seja pela redução do seu custo de produção.

Considerando-se o apresentado anteriormente, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do uso de aditivos químicos no processo de polpação da madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*, bem como conhecer a evolução das reações de deslignificação ao longo do processo de polpação.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1. O processo kraft de produção de celulose

O desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1884, quando o processo foi efetivamente patenteado. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, Dahl introduziu o sulfato de sódio. O sulfato 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)

O processo kraft apresenta várias vantagens sobre outros processos de polpação como: alta qualidade da polpa, eficiência de recuperação de reagentes químicos e de energia e a possibilidade de utilizar praticamente todos os tipos de madeira. Entretanto, apesar dessas características, seus baixos rendimentos, juntamente com fatores econômicos e ambientais têm constituído grandes desafios para o desenvolvimento de processos mais vantajosos ou para a modificação do atual. O simples aumento de 3 - 5% no rendimento constituiria substancial melhoria econômica do atual processo kraft (GOMIDE, 1980).

Uma desvantagem do processo kraft consiste na ineficiente utilização do álcali. Apenas 30% do álcali empregado no processo são utilizados na degradação e solubilização da lignina, sendo o restante consumido na solubilização de polissacarídeos e neutralização dos ácidos orgânicos formados. O uso ineficiente do álcali resulta na necessidade de utilização de elevada carga alcalina no digestor, o que por sua vez, requer grande capacidade dos equipamentos de recuperação, aumentando significativamente o custo total do capital investido (GOMIDE, 1980).

Vários novos processos de polpação estão sendo desenvolvidos. Ao mesmo tempo o processo kraft ainda está em desenvolvimento e ainda mais competitivo quando comparado aos processos alternativos de polpação. Os principais motivos para se considerar a substituição do processo kraft de polpação são de cunho ambiental: diminuir a emissão de compostos de enxofre ou obter polpas mais deslignificadas que requerem menor carga química para branqueamento (TEDER & AXEGÅRD, 1995)

O processo kraft de polpação é um mosaico de fenômenos físicos e químicos, que tem por objetivo básico a dissolução da lamela média e a conseqüente individualização das fibras.

O comportamento do processo de polpação 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 deste comportamento incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo a fração de carboidratos da madeira (RYDHOLM, 1965)

As relações referidas anteriormente representam a cinética de polpação kraft. A compreensão da cinética de polpação é fundamental para a realização de desenvolvimentos que objetivem modificar e otimizar os processos existentes ou até mesmo desenvolver novos processos.

De acordo com MIMMS et al. (1993) a cinética de polpação kraft, devido a sua complexidade, pode ser subdividida em etapas para melhor compreensão dos fenômenos e variáveis envolvidas, bem como as relativas velocidades de reação. De forma simplificada, a cinética de polpação kraft pode ser assim esquematizada:

- transporte de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos;
- difusão dos íons para o interior dos cavacos;
- reações químicas entre os íons e os componentes da madeira;
- difusão dos produtos das reações para o exterior dos cavacos;
- transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento.

No processo industrial, cada uma destas etapas corresponde a uma série de operações. No processo de polpação, a eficiência de cada uma das operações envolvidas na produção de celulose contribui de forma significativa para a eficiência do processo. Por esta razão, desde a sua invenção, o processo kraft vem sofrendo várias modificações.

No processo kraft de polpação, as reações químicas com a madeira são do tipo que necessitam um contato entre fases. Para garantir uma reação uniforme, é vital que todas as fibras na madeira recebam a mesma quantidade de reagentes e energia. Deficiências neste aspecto levam a uma elevação da quantidade de rejeitos no final do processo de polpação, a um maior teor de lignina para um mesmo rendimento e ainda a dificuldades na etapa de polpação. A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um período de tempo curto é de fundamental importância para qualidade das polpas químicas (RYDHOLM, 1965).

A polpação é um complexo de reações topoquímicas e a difusão dos reagentes dentro dos cavacos é de grande importância na uniformidade da polpa. Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa

de deslignificação e minimiza a não uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento de suas cargas (PARTHASARATHY et al., 1996).

A estrutura da madeira é um complexo sistema de capilares, que apresenta diferenças entre folhosas e coníferas, cerne e alburno, lenho juvenil e lenho tardio, lenho de reação e madeira normal, diferenças entre espécies, entre árvores de uma mesma espécie e diferenças entre diferentes partes de uma mesma árvore. De uma forma geral, as madeiras destinadas a polpação consistem de 50-75% de espaços vazios preenchidos com água ou ar. Estes espaços consistem, com exceção de rachaduras mecânicas na estrutura da madeira, em lumes das células, incluindo vasos, canais resiníferos, e outros espaços intercelulares (HYDHOLM, 1965).

Em madeira de folhosas, a penetração ocorre rapidamente através dos vasos, mas a penetração na direção transversal praticamente não existe devido ao fato das membranas das pontuações não serem porosas e impedirem a passagem de líquidos. Em coníferas a penetração do licor de cozimento se dá apenas através do lume dos traqueídes (apresentam pontuações permeáveis ao licor de cozimento), uma vez que estas madeiras não apresentam vasos (RYDHOLM, 1965).

O álcali efetivo utilizado em cozimentos alcalinos apresenta efeito sobre a composição de carboidratos na polpa celulósica. O aumento do álcali efetivo leva à redução do teor de α e δ -celuloses e a um aumento do teor de β -celulose em licores soda e kraft sem diferença significativa entre os dois processos. Este aumento no teor de β -celulose reflete a degradação de carboidratos de cadeia longa e tem como consequência a redução da resistência à tração expressa através do zero-span (EACHUS, 1983).

No processo kraft cerca de 20% dos polissacarídeos da madeira são degradados. Esta perda é especialmente alta para glucomanana (a qual

está presente na madeira de eucalipto na forma de galactoglucomanana) bem como para a celulose. A degradação dos polissacarídeos da madeira inicia-se pela redução dos grupos terminais das cadeias (despolimerização terminal primária). Novos grupos redutores são gerados após hidrólise alcalina das cadeias de polissacarídeos e inicia-se então a despolimerização terminal secundária. Estas reações de degradação acontecem principalmente durante o período de aquecimento do digestor. A degradação dos polissacarídeos leva a formação de uma mistura complexa de ácidos não voláteis bem como ácido acético e ácido fórmico (GOMIDE, 1979).

As perdas de celulose devidas às reações de despolimerização terminal (cerca de 65 monômeros) podem ser consideradas pequenas tendo em vista o alto grau de polimerização da celulose nativa (8.000 - 10.000); no entanto, a hidrólise das ligações glucosídicas resulta no fracionamento das cadeias de polissacarídeos, exercendo desta forma, forte influência sobre o grau de polimerização dos carboidratos. Deve-se ressaltar que as reações de hidrólise das ligações glucosídicas ocorrem principalmente nas temperaturas máximas de cozimento, ou seja, entre 160 e 180°C (GOMIDE, 1979).

KUBES et al. (1984) observaram que a viscosidade da polpa celulósica é determinada por 3 parâmetros: álcali efetivo, tempo e temperatura de cozimento, sendo o primeiro o mais importante. Com este trabalho os autores concluíram que a viscosidade é altamente dependente da carga alcalina e não da espécie de madeira.

Em todos os processos químicos de produção de celulose para papel, 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 et al., 1979).

Estas variáveis se relacionam de forma inversa, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento, e vice-versa. Na tentativa

de se relacionar o tempo e a temperatura de cozimento em uma única variável foi desenvolvido o fator H.

Segundo BUGAJER et al. (1979), o fator H é uma variável que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento, tendo sido desenvolvido por Vroom em 1957 e desde então tem sido utilizado pelas indústrias de produção de celulose. O seu valor representa a área sob a curva obtida pela velocidade relativa de reação de deslignificação em função do tempo. Para o cálculo do fator H, utilizam-se valores de velocidade relativas obtidas para *Picea* sp, pois o valor da energia de ativação para a reação de deslignificação, que é utilizada no cálculo da velocidade relativa, foi obtida em experimentos com esta espécie.

Leon (1977) e Pacini (1979) citados por BUGAJER et al. (1979) indicaram em seus trabalhos que o limite de deslignificação para *Eucalyptus saligna* com 6 anos de idade é atingido com fator H de aproximadamente 700.

MARQUES et al. (1979) em seus experimentos concluíram que celuloses kraft branqueáveis de eucalipto podem ser obtidas com maiores rendimentos depurados e maiores resistências à tração quando a deslignificação for conduzida a temperaturas mais baixas (160°C) por mais longo tempo à temperatura máxima de cozimento.

No processo kraft, fundamentalmente destrutivo, a separação da celulose é conseguida por dissolução da lignina e de boa parte das hemiceluloses, resultando em uma perda total de aproximadamente 50% da matéria-orgânica que forma o licor negro em conjunto com os reagentes químicos utilizados no processo (REDKO & SILVA, 1979).

Embora de importância inquestionável, pois quase metade do vapor das modernas fábricas de celulose kraft e mais de 95% do álcali empregado são recuperados do licor negro, este é relativamente pouco conhecido no que diz respeito as suas características (ZVINAKEVICIUS et al., 1979).

Em suas pesquisas com licor negro kraft de *Eucalyptus* spp., ASSUMPÇÃO et al. (1983) observaram que a quantidade de álcali ativo residual variou de 3,0 a 6,0% sobre sólidos secos.

Atualmente o principal objetivo do setor celulósico mundial é a produção de polpa com alta qualidade com preços competitivos e com mínimo impacto ambiental. A forma de se atingir este objetivo é melhorar a seletividade da etapa de deslignificação, maximizando o rendimento (DANIELSSON et al., 1996).

Dentro desta ótica várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft. Estas modificações se enquadram basicamente em duas categorias:

1 - melhoria das propriedades da polpa produzida

2 - 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 consequentemente os custos de produção.

Modificações do processo kraft, ou um novo processo, só poderão realmente desafiar a atual superioridade desse processo se proporcionarem redução do custo de capital, eliminação de compostos de enxofre, bons rendimentos, polpa de alta qualidade e, finalmente, compatibilidade com os atuais equipamentos e operações, de tal modo que a conversão possa ser realizada com um mínimo de modificações industriais (GOMIDE, 1980).

2.2. Utilização de aditivos nos processo kraft de polpação

Uma das alternativas que tem sido bastante considerada para modificação do processo kraft visando aumento de rendimento diz respeito ao uso de aditivos na operação de polpação. Os aditivos representam uma

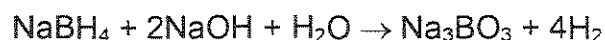
alternativa interessante, pois, de uma forma geral, implicam em baixo custo de instalação para que se torne possível a sua utilização. Uma das maiores dificuldades em desenvolver aditivos para os processos de polpação é que muitos compostos de interesse não são estáveis nas condições de polpação (Wright & Fullerton, 1984, citados por SILVA JÚNIOR, 1994).

Segundo GOMIDE et al. (1987) o uso de aditivos que aumentem a eficiência das reações de polpação, possibilitando a diminuição da carga alcalina, sem causar poluição odorífica é uma alternativa que apresenta potencial técnico.

O uso de vários aditivos tem sido pesquisado e os melhores resultados para aumento de rendimento tem sido alcançados com a adição de antraquinona e polissulfetos (GRIFFIN et al, 1995).

Geralmente os reagentes considerados eficazes para melhoria do rendimento kraft, como o boroidreto de sódio e a hidrazina, não são comercialmente aconselháveis em razão de seu alto custo (GOMIDE, 1980).

Nas temperaturas altas de cozimentos alcalinos utilizando-se boroidreto de sódio ocorre uma reação lateral de decomposição:



Com isso há uma perda de boroidreto que é um produto caro, há formação de hidrogênio, que eleva a pressão no digestor e se constitui em perigo pois é explosivo (FOELKEL, 1978).

Segundo FOELKEL et al. (1980) o boroidreto de sódio no cozimento kraft de *Eucalyptus urophylla* levou a um ganho de rendimento acima de 2%, base madeira.

NOMURA (1974) pesquisou 26 diferentes compostos com características potenciais para utilização como aditivo na polpação kraft. A escolha do aditivo mais eficaz foi baseada em dois critérios: potencial redox do

aditivo e presença de estrutura enediol. Nessa pesquisa foi verificado que a hidroxiantraquinona, a dihidroxiantraquinona, a tetraidroxiantraquinona e o diidroxiantraceno, com potenciais redox inferiores ao da antraquinona, apresentam ligeira superioridade sobre a antraquinona na deslignificação e no rendimento e os mesmos resultados na resistência das polpas.

HOLTON (1978) estudou cerca de 300 compostos como aditivos a processos de polpação e, de uma forma geral, o autor concluiu que os compostos quinônicos se constituem em aditivos bastante efetivos em cozimentos alcalinos. Segundo o autor, as benzoquinonas produzem efeito negativo e as naftoquinonas se revelam eficientes, porém, menos que as antraquinonas.

Bach & Fiehn (1972) citados por BARBADILLO & POTTI (1982) verificaram que a adição de pequenas quantidades (menos de 1 - 2% base madeira) de antraquinona monossulfato de sódio (AMS) em cozimentos soda e kraft de Pinus resultavam em aumento do rendimento, decréscimo do teor de rejeitos e melhoria de deslignificação, sem causar nenhum efeito adverso sobre as propriedades de resistência das polpas. Foi verificado que a AMS não apenas protegia os polissacarídeos contra as reações de degradação alcalina, como também reagia com a lignina, causando deslignificação mais intensa e mais rápida. Entretanto a AMS apresenta alguns inconvenientes, tais como o seu elevado custo, o que torna proibitivo seu uso em escala industrial e ainda a introdução de uma certa quantidade de enxofre no sistema produtivo, com o que não se evitaria os problemas de odor.

O uso de aditivos tem sido pesquisado e os melhores resultados para aumento de rendimento tem sido alcançados com a adição de antraquinona e polissulfetos (GRIFFIN et al., 1995).

2.3. Utilização da antraquinona em processos alcalinos de produção de celulose

A antraquinona é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, com coloração amarela, cristalina com agulhas rombiformes, temperatura de fusão de 286°C, temperatura de ebulição de 379,8°C (760 mm Hg) e densidade de 1,438 g/cm³. Sua fórmula molecular é C₁₄H₈O₂ (PENALBER, 1983).

A descoberta do uso da antraquinona como aditivo ao processo soda ou kraft de produção de celulose abriu novas oportunidades tecnológicas tais como melhoria da qualidade da polpa, aumento do rendimento do processo de polpação e ainda a possibilidade de redução de compostos de enxofre no licor de cozimento (LIEBERGOTT & VAN LIEROP, 1981).

Como resultado de um número sempre crescente de estudos, a antraquinona é hoje considerada como o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático tanto no aspecto industrial como comercial, para polpação alcalina (GOMIDE, 1980).

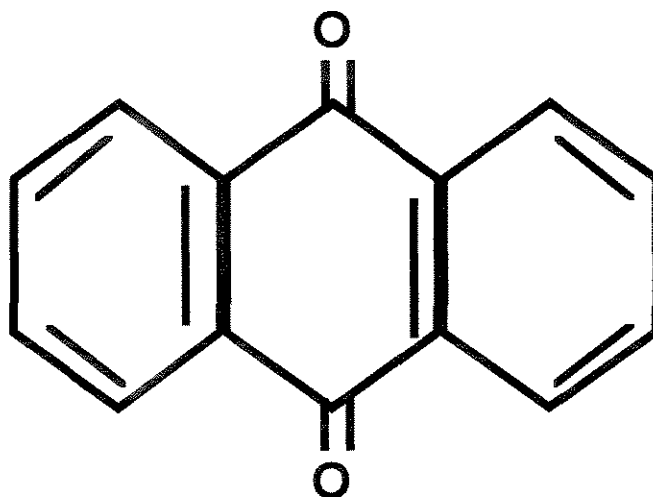


Figura 1. Fórmula molecular da antraquinona

Em suas pesquisas FALK et al. (1984) observaram que na polpação soda-AQ há uma distribuição irregular da antraquinona nos estágios iniciais do cozimento, se depositando principalmente na região superficial dos cavacos enquanto que o álcali penetra no mesmo. Ainda segundo estes autores, com o aumento do tempo de cozimento e da temperatura, a concentração de antraquinona na região superficial dos cavacos diminui marcadamente. Este fato pode ser devido ao fenômeno de redução da antraquinona para antrahidroquinona, a qual é solúvel em meio alcalino. Esta diferença de penetração da antraquinona e da carga alcalina no cavaco na fase inicial do cozimento implica em um cozimento soda-antraquinona superficial dos cavacos enquanto que a parte central dos mesmos é submetida a um cozimento soda convencional.

Quando a temperatura de cozimento atinge 90 - 100°C, ocorre rápida redução e dissolução da antraquinona causada pela sua reação com os carboidratos da madeira (GOMIDE, 1980).

CUERVO (1983) avaliando o comportamento da antraquinona como aditivo em cozimentos alcalinos, enfatiza que os dois mais importantes mecanismos de ação da antraquinona são:

- 1 - estabilização das cadeias de celulose mediante a oxidação terminal hemiacetal à ácido aldônico;

- 2 - aumento da velocidade de deslignificação. Existem pelo menos três interpretações diferentes, porém todas coincidem com o ataque do derivado quinônico à ligação β -O,4 éter do modelo de lignina, conduzindo a formação de guaiacol e 2-metoxi-4-vinilfenol.

Em suas pesquisas DIMMEL et al. (1985) afirmam que um dos possíveis mecanismos de deslignificação da madeira é através de reações de transferência de elétrons e a antraquinona provavelmente atua desta forma.

Em linhas gerais, é aceito o princípio básico de que a antraquinona funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos

carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias de degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e menor número kappa.

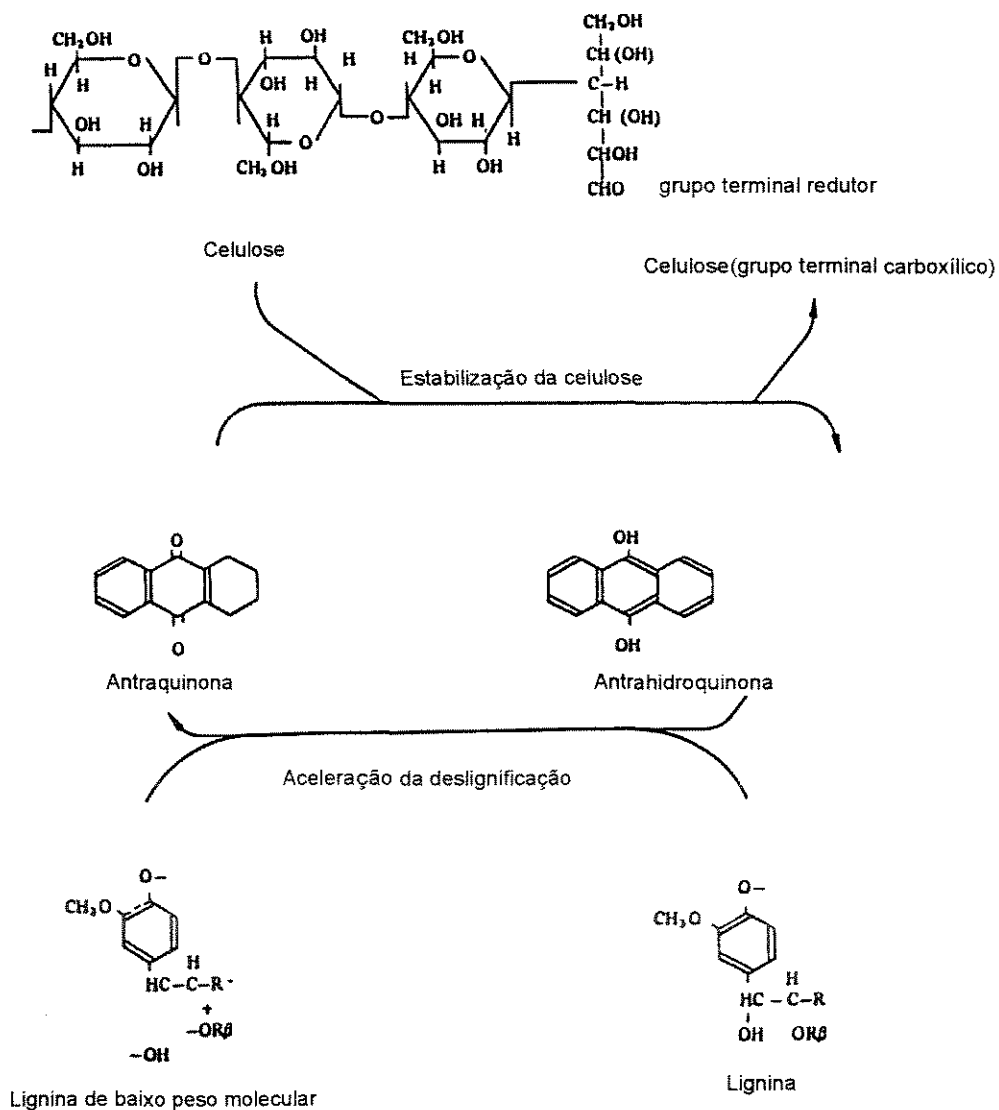


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de ação da antraquinona em processos alcalinos de polpação.

Em pesquisas realizadas com cozimentos soda-AQ de cavacos de *Eucalyptus* spp., GOMIDE et al. (1987) constataram que a ação da antraquinona foi mais pronunciada nos cozimentos realizados com álcali ativo

mais baixo, o que pode ser explicado pela alta concentração de íons OH^- nas cargas mais altas de álcali ativo, mascarando a ação da antraquinona.

Em cozimentos kraft NELSON & IRVINE (1992) afirmam que a presença de íons HS^- em grande quantidade no licor de cozimento é mais eficaz na deslignificação da madeira do que pequenas quantidades de antraquinona empregadas em cozimentos soda-AQ.

Segundo HOLTON (1978) existe uma relação inversa entre quantidade de antraquinona e sulfidez, ou seja, os efeitos da antraquinona são mais perceptíveis em cozimentos com baixa sulfidez.

VAN ALLEN et al. (1981) em pesquisa realizada com madeira de *Picea glauca* afirmam que o efeito da adição de pequenas quantidades de antraquinona como aditivo para produção de celulose é mais pronunciada em processos sem enxofre.

PARTHASARATHY et al. (1983) afirmam que para produção de celulose kraft a partir da mistura de cavacos de *E. tereticornis* e *P. roxburghii* (70:30), a adição de 0,05% de antraquinona permite a utilização de uma sulfidez de 10%, uma redução de 20% no fator H e de 5,4 unidades no número kappa sem que haja redução no rendimento, quando comparado com um cozimento kraft convencional (sulfidez de 25%, fator H de 1050).

Em seus estudos, BIERMANN & DUTTA (1989) concluem que a antraquinona apresenta efeitos positivos sobre o rendimento do processo de produção de celulose.

Blain (1978), citado por GOMIDE (1980), estudou a eficiência da antraquinona na polpação alcalina de madeira de folhosas, em níveis de sulfidez que variaram de 0 a 25%. Os resultados indicaram que em qualquer sulfidez, dentro desse limite, a presença de antraquinona proporcionou benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, maiores rendimentos e viscosidades das polpas mais elevadas.

Em cozimentos soda-AQ de *Quercus nigra*, a adição de 0,05% de antraquinona reduz a quantidade de rejeitos para cerca de 1% (GOSH et al., 1977).

NELSON & IRVINE (1992) afirmam que a taxa de deslignificação em cozimentos soda-AQ pode ser aumentada com adição de doses maiores de antraquinona mas o rendimento e a resistência ao rasgo serão aumentados em escala bem menor.

Segundo HOLTON (1978) a quantidade de antraquinona a ser utilizada em um determinado processo depende do objetivo da aplicação, da madeira empregada no processo e dos efeitos desejados. No entanto, com o uso de pequenas doses de antraquinona o benefício econômico é maior em folhosas do que em coníferas.

Em cozimentos soda de *Eucalyptus* spp., a substituição de parte da carga alcalina por antraquinona resultou em significativa elevação da viscosidade da polpa celulósica (52%), quando a carga alcalina de 21,8% foi substituída por 17% com a adição de 0,105% de antraquinona. Esses resultados demonstram a ação protetora da antraquinona sobre os carboidratos, tanto pela menor carga alcalina requerida para o cozimento, como pela ação direta sobre os grupos terminais redutores dos carboidratos, minimizando as reações de despolimerização terminal (GOMIDE et al., 1987).

Segundo Basta & Samuelson (1978), citados por BARBADILLO & POTTI (1982), a influência da antraquinona sobre o grau de despolimerização terminal da celulose é pequena quando comparada com sua influência na deslignificação.

HALDAR & BHATTACHARYA (1987) em pesquisas com produção de celulose de madeiras da Índia, verificaram o efeito benéfico da antraquinona sobre o rendimento e sobre a deslignificação. Este aumento no rendimento deve-se basicamente a estabilização dos carboidratos em oposição a degradação progressiva, na forma de reação de “descascamento”.

A antraquinona causa a oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal (reação de descascamento). Essa estabilização resulta na proteção dos carboidratos contra reações de degradação e solubilização e, conseqüentemente, num aumento de rendimento. A ação da antraquinona sobre a lignina é explicada pela aceleração da reação de hidrólise das ligações β -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor peso molecular, o que resulta numa intensificação da taxa de deslignificação (GOMIDE, 1980).

Em estudo sobre a viscosidade de polpas alcalinas de madeira KUBES et al. (1984) observaram que agentes aceleradores de deslignificação como a antraquinona e o sulfeto de sódio não tem efeito sobre a viscosidade da polpa quando os demais parâmetros do processo (álcali efetivo, tempo e temperatura de cozimento) são mantidos constantes.

Em suas pesquisas GHOSH et al. (1977) observaram que o aumento da temperatura de cozimento (160-170°C) com cargas alcalinas baixas (10%, base madeira) leva a uma redução do rendimento em cerca de 5% independentemente da carga de antraquinona empregada. Os autores observaram que este efeito é menor em cozimentos soda-AQ com cargas alcalinas altas (13% base madeira) e de antraquinona elevadas (0,1% ou mais).

O branqueamento de polpas, segundo Lachenal et al. (1979) citado por GOMIDE (1980) reduz as diferenças entre as características mecânicas das polpas kraft e soda-AQ, que apresentam, depois do branqueamento, as mesmas qualidades.

GHOSH et al. (1977) observaram que o tratamento da celulose soda-AQ de *Quercus nigra* com oxigênio assegura uma alta seletividade na remoção de lignina (número kappa aproximadamente 10) com aumento de rendimento da ordem de 4 - 5%.

VIRKOLA (1981) em suas pesquisas mostra que o uso da antraquinona permite um aumento de produtividade sem contudo aumentar a produção de licor negro; este fato reveste-se de grande importância quando se considera que o sistema de recuperação de licor negro representa um ponto de estrangulamento à diversas indústrias de celulose.

No processo de polpação alcalina com o uso de antraquinona como catalisador, observa-se um importante problema, o qual corresponde a perda deste catalisador durante a polpação. Segundo LANDUCCI & RALPH (1984) esta perda é especialmente séria no processo kraft-AQ onde o controle das variáveis de processo, como a carga de antraquinona, é essencial para o balanço técnico e econômico do processo. Estes autores observaram que após o cozimento, 50-60% da antraquinona está ligada quimicamente a resíduos de lignina; 15% foi convertida em derivados solúveis de antraquinona tais como o antraceno e dihidroantraceno, isolados do licor negro de cozimentos soda-AQ; 5-10% da carga de antraquinona é perdida na polpa e não é extraível por solventes orgânicos; no máximo cerca de 20% da carga de antraquinona é recuperada intacta.

No processo soda-AQ, a antraquinona é removida do sistema de forma irreversível devido a reações com carboidratos e com a lignina. Em suas pesquisas com cozimentos soda-AQ de madeira de coníferas EACHUS (1983) afirma que ao final de 70 minutos de cozimento, existiam no sistema de polpação apenas 30% da quantidade original de antraquinona.

Em suas pesquisas, Currah (1979) citado por GOMIDE (1980) determinou o teor residual de antraquinona em polpas, papéis e licores residuais e obteve os seguintes resultados médios:

- polpa não lavada: 100 a 1000 ppm
- polpa lavada: 0,5 - 80 ppm
- papelão: 5 - 30 ppm
- polpa branqueada: menos de 0,1 a 5 ppm

- papéis brancos: não detectada
- licor residual: 10 - 100 ppm

Em utilização industrial de antraquinona na polpação kraft de *Eucalyptus* spp SILVA JÚNIOR & TONELLI(1996) observaram que a polpa obtida após o branqueamento apresentava 0,3 ppm de antraquinona; quanto ao efluente, os autores relatam que este apresenta um teor de antraquinona residual de 3 ppb.

A possibilidade de se utilizar antraquinona na redução do nível de estrangulamento em alguns pontos na unidade de produção de celulose tem despertado interesse (BLAIN & HOLTON, 1983). Segundo estes autores, os principais gargalos das indústrias de celulose são:

- caldeira de recuperação
- digestor - alimentação e ciclo de cozimento
- recuperação - forno de cal

Ainda segundo BLAIN & HOLTON (1983) os problemas descritos acima podem ser resolvidos através da aquisição de novos equipamentos, o que requer grandes investimentos e tempo; no entanto o emprego da antraquinona pode aumentar a capacidade de produção dos principais gargalos das indústrias de celulose, com um mínimo de investimento de capital ou perda de tempo.

A adição de antraquinona ao processo soda para produção de celulose de *Eucalyptus* spp resultou na maior facilidade de refino, em uma diminuição de 3,3% no álcali ativo de cozimento, correspondendo a 15,1% de economia de soda, e considerável melhoria das resistências da celulose, possibilitando melhoria da qualidade do papel, e provavelmente, uma maior velocidade da máquina de papel e menor frequência de “quebras” do papel na máquina formadora (GOMIDE et al., 1987).

SILVA JÚNIOR & TONELLI (1996) relatam que a polpa kraft-antraquinona branqueada obtida a partir de *Eucalyptus* spp quando processada

para produção de papel resultou em redução do consumo de energia no processo de refino da ordem de 7% e o papel produzido não apresentou alterações em suas especificações técnicas quando comparado com os obtidos a partir de polpa kraft branqueada convencional.

DIAS (1979) em suas pesquisas, concluiu que a adição de antraquinona em cozimentos kraft produz celulose com maior facilidade de refino. Este autor observou que enquanto as propriedades da polpa são afetadas consideravelmente pela adição de antraquinona, há uma economia de energia no refino de cerca de 40% com relação a polpa kraft convencional.

A resistência ao rasgo da polpa soda de *Eucalyptus urophylla*, expressa pelo índice de rasgo, apresentou um aumento da ordem de 32% com a adição de antraquinona, ultrapassando a do processo kraft; a resistência ao arrebentamento apresentou notável acréscimo da ordem de 60%; no processo kraft, o acréscimo correspondente foi da ordem de 6%. A resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, foi a que apresentou os menores efeitos benéficos da adição de antraquinona, cerca de 3% para o processo soda e 1% para o kraft (GOMIDE & OLIVEIRA, 1980).

Em suas pesquisas EACHUS (1983) conclui que, para um mesmo número kappa, a celulose soda-AQ apresenta resistências mecânicas inferiores a polpa kraft.

A presença de antraquinona em cozimento soda aumentou os teores de α e δ -celuloses indicando a estabilização de glucose e glucomanana (Lowendahl & Samuelson, 1978 citados por EACHUS, 1983).

Zanella et al. (1979) citados por GOMIDE (1980) realizaram estudos sobre a toxidez e tratabilidade dos efluentes soda, soda-AQ, kraft e kraft-AQ. Os efluentes soda e kraft, com e sem antraquinona, foram tratados em escala laboratorial, com lodo ativado, não tendo sido detectadas diferenças causadas pela antraquinona na tratabilidade ou nas características dos efluentes. Teste de toxidez dos efluentes, realizados com a utilização de

pequenos peixes (*Pimephales promelas*) e de crustáceos (*Daphnia magna*) indicaram que a presença de antraquinona não causa diferença na toxidez dos efluentes soda e kraft.

2.4. Utilização de polissulfetos em processos alcalinos de produção de celulose

No processo kraft convencional para produção de celulose, os cavacos são cozinhados em uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio em temperatura de aproximadamente 170°C por um período de tempo necessário para obtenção do grau de deslignificação desejado (HALPERN, 1975).

No processo de polpação com polissulfetos, o cozimento é realizado na presença de íons polissulfetos que são obtidos pela adição de polissulfeto de sódio ou enxofre elementar ao licor de cozimento (HALPERN, 1975).

O uso de polissulfetos no processo kraft de polpação data de 1943 através de uma patente americana registrada por Fuller e Woodside. Nesta patente sugere-se a substituição de metade do sulfeto de sódio normalmente presente no licor de cozimento (HOUGH, 1985).

A utilização de polissulfetos na polpação inicialmente se deu pela adição de enxofre no licor branco (NISHIJIMA et al., 1995).

O polissulfeto aumenta o rendimento em celulose sem afetar a taxa de deslignificação (GRIFFIN et al, 1995).

No processo de polpação com polissulfetos acredita-se que ocorrem pelo menos duas reações que competem para o consumo de íons polissulfetos: reação dos íons polissulfetos com o grupo terminal redutor dos polissacarídeos levando a produção de polissacarídeos oxidados, os quais são

mais estáveis no licor de cozimento; reação dos íons polissulfetos com os íons hidroxilas do licor de cozimento produzindo íons hidrossulfeto e tiosulfato. Esta última reação é indesejável pois destrói os íons polissulfetos sem nenhum benefício para o processo de polpação consumindo-se álcali e consequentemente mais álcali deve ser adicionado de forma a atingir o grau de deslignificação desejado (HALPERN, 1975).

O cozimento kraft com polissulfetos é uma ferramenta para reduzir o consumo específico de madeira e/ou aumentar a capacidade de produção de uma fábrica, com mínimas mudanças na qualidade da polpa e nenhum impacto nas máquinas de papel (NISHIJIMA et al., 1995).

Segundo HALPERN (1975), o processo de polpação em um único estágio com polissulfetos apresenta uma série de problemas, sendo o principal a necessidade de aumento da carga alcalina uma vez que os íons hidroxila são consumidos pela decomposição dos íons polissulfetos.

Estudos sobre corrosão em digestores conduzido pelo Instituto Norueguês de Pesquisa em Celulose e Papel mostra que os polissulfetos podem ser uma das causas de corrosão (HOUGH, 1985)

Os benefícios do uso de polissulfetos se dão na fase de impregnação (NISHIJIMA et al., 1995).

Visando superar a dificuldade existente no cozimento com polissulfetos em um único estágio foram propostos cozimentos em 2 estágios, sendo o primeiro, dedicado a impregnação. No estágio de impregnação os cavacos são adequadamente impregnados com licor alcalino de cozimento (licor kraft) em temperaturas entre 70 e 90°C por um período de tempo de 0,5 a 2 horas sob pressão atmosférica (HALPERN, 1975). O autor afirma que a decomposição de polissulfetos é bastante significativa em temperaturas superiores a 100°C na presença de íons hidroxila.

A utilização desses aditivos nas indústrias brasileiras deverá resultar em benefícios de ordem econômica e ambiental, uma vez que a

utilização de antraquinona e polissulfetos quando adicionados tanto isolada como conjuntamente no processo kraft, possibilita a redução significativa da utilização de reagentes químicos e, conseqüentemente, minimiza a descarga de resíduos no meio ambiente (ROBLES, 1996)

A antraquinona e polissulfetos podem ser tanto utilizados para reduzir o número kappa sem perda de rendimento como para aumento de rendimento a um determinado número kappa. Estas duas alternativas são importantes para o cenário de indústrias limitadas na capacidade de queima da caldeira de recuperação. A combinação destes compostos com processos de deslignificação estendida permitirão a produção de polpas com baixo número kappa sem redução de rendimento (GRIFFIN et al, 1995).

GRIFFIN et al. (1995) mostram que a adição de antraquinona e polissulfetos no processo kraft de polpação de folhosas leva a um aumento de rendimento de cerca de 2% a um mesmo número kappa.

2.5. Utilização de surfactantes em processos alcalinos de polpação

A etapa de impregnação do ponto de vista conceitual é bastante complexa devido a própria complexidade estrutural da madeira, seja do ponto de vista anatômico, seja do ponto de vista químico. Por esta razão, a análise do fenômeno de penetração do licor de cozimento nos cavacos sob a ótica da mecânica dos fluidos torna-se também bastante complexa. No entanto, algumas relações definidas para penetração de fluidos em estruturas capilares podem ser utilizadas para estudos de impregnação de cavacos no processo de polpação.

A polpação é um complexo de reações topoquímicas e a difusão dos reagentes dentro dos cavacos é de grande importância na uniformidade da polpa. Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa

de deslignificação e minimiza a não uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento da carga de reagentes (PARTHASARATHY et al., 1996).

Considerando-se a importância da operação de impregnação dos cavacos com o licor de cozimento para o sucesso do processo de polpação, compostos surfactantes tem sido considerados como possíveis aditivos, favorecendo uma melhor penetração do licor no interior dos cavacos.

O uso de aditivos que alterem a tensão superficial do licor de cozimento bem como o ângulo de contato entre o licor e a madeira e que não interfiram nas reações de polpação, podem contribuir de forma significativa para melhoria do processo de penetração do licor de cozimento nos cavacos. O ângulo de contato é resultante do fenômeno de natureza complexa, a tensão superficial (VENNARD et al., 1978).

PARTHASARATHY et al. (1996) relatam que em aplicações industriais de surfactantes não-iônicos como aditivos ao processo de polpação houve melhor penetração do licor de cozimento nos cavacos e também melhoria na branqueabilidade da polpa. O uso desses compostos teve como consequência a redução da carga alcalina em cerca de 6%.

2.6. Espectroscopia de Fotoelétrons para Análise Química (ESCA/XPS) aplicada a produção de celulose

As novas tecnologias de cozimento, lavagem e branqueamento empregados na produção de polpa celulósica tem demonstrado a necessidade de uma melhor compreensão de como as características químicas da superfície da fibra afetam as propriedades finais do papel (LAINE et al., 1994).

Através da técnica ESCA - Espectroscopia de Fotoelétrons para Análise Química - mede-se a distribuição de energia dos elétrons emitidos por

uma amostra quando excitada por raios-X. A técnica teve origem com o Prof. Kay Siegbahn na Universidade de Uppsala, Suécia, nos anos 70.

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica de análise útil para avaliação de característica de superfícies de diferentes materiais (TORR et al., 1996).

As regiões de ligação entre átomos na superfície da madeira e na lignina isolada podem ser determinadas utilizando XPS (TORR et al., 1996).

Em celulose pura, os únicos átomos analisáveis por XPS são o carbono e o oxigênio (LAINE et al., 1994).

Os átomos de carbono presentes nos componentes da madeira podem ser divididos em quatro grandes classes: átomos de carbono ligados unicamente a átomos de carbono ou oxigênio (C_1), átomos de carbono ligados através de simples ligação a átomos de oxigênio (C_2), átomos de carbono ligados tanto a dois átomos de oxigênio ou a oxigênio carbonílico (C_3) e átomos de carbono ligados a oxigênio carbonílico ou não-carbonílico (C_4) (TORR et al., 1996).

A área de um pico em espectrograma em XPS é função da concentração elementar na superfície da amostra e da profundidade de escape dos foto-elétrons ejetados. Concentrações relativas dos elementos em diferentes ambientes eletrônicos podem ser calculadas a partir das áreas dos diferentes picos (Doris and Gray, 1978 citados por TORR et al., 1996).

Teoricamente as relações O/C e teores relativos de carbono com diferentes graus de oxidação podem ser calculados para carboidratos, lignina e extrativos a partir de suas fórmulas empíricas. A quantidade de carbono alquil (C-C) nestes componentes da polpa diminuem na seguinte ordem: extrativos>lignina>carboidrato; logo, é possível monitorar a quantidade de lignina na superfície da fibra através da determinação da relação O/C e do teor de carbono alquil (C-C) (LAINE et al., 1994).

TORR et al. (1996) citam que a relação O/C para celulose pura é teoricamente 0,83. Em suas pesquisas estes autores encontraram uma relação de 0,74 para celulose em papel de filtro, indicando uma possível contaminação. Dey et. al. (1992) citados por TORR et al. (1992) utilizou XPS para caracterizar a biodeslignificação de palha de arroz e observou que a perda de lignina e polissacarídeos poderia estar correlacionada com o espectro de carbono C (1s) e O(1s). Deslignificação corresponde a redução em CH₂ e/ou C=C, um aumento marginal em C-OH e/ou C-O e aumento substancial em C=O e/ou O-C-O e carboxilato.

3. Materiais e Métodos

3.1. Material

3.1.1. Madeira

Na realização deste trabalho foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de árvores híbridas *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade cedidos pela Votorantim Celulose e Papel (Luiz Antônio - SP).

3.1.2. Antraquinona

Nos cozimentos com antraquinona utilizou-se o produto comercial em pó fornecida pela ZENECA Chemicals.

3.1.3. Surfactante

Nos cozimentos com surfactante utilizou-se produto comercial conhecido como auxiliar de cozimento produzido pela CONTECH.

3.1.4. Polissulfetos

Para geração de polissulfetos no licor de cozimento utilizou-se enxofre elementar, sendo este adicionado ao licor de cozimento aquecido a 80°C e mantido sob agitação até completa dissolução. Após esta etapa o licor foi resfriando até temperatura ambiente (20°C) para subsequente realização de cozimentos.

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização do Material

3.2.1.1. Dimensões dos cavacos

Para determinação das dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura) foram preparadas 3 amostras de cavacos com 250 gramas. 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 determinado a porcentagem em peso de cada classe de cavacos na amostra analisada.

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

3.2.1.2. Densidade básica

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade (FOELKEL, BRASIL & BARRICHELO, 1975), tomando-se 5 amostras de aproximadamente 20 g de cavacos cada.

Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 5 amostras.

3.2.1.3. Composição química

Dos cavacos foram retiradas pequenos fragmentos até integralizar 50 g.

Para o material em estudo foi determinado o teor de extrativos totais e o teor de lignina conforme a metodologia utilizado nos laboratórios do Setor de Química, Celulose e Energia (SQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP.

3.2.1.4. Caracterização morfológica de fibras

Dos cavacos foram retiradas 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 fibras fossem individualizadas. Após o término do tratamento, lavou-se o material 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 fibras. Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 100 medições efetuadas para cada dimensão medida.

3.2.2. Delineamento experimental

Na avaliação do efeito dos aditivos foi empregado o delineamento fatorial:

Fator 1: carga de antraquinona - foram utilizadas as cargas de 0, 0,025 e 0,05% (base madeira absolutamente seca)

Fator 2: carga de surfactante - foram utilizadas as cargas de 0, 0,025 e 0,05% (base madeira absolutamente seca)

Fator 3: carga de polissulfetos - foram utilizadas as cargas de 0, 1,5 e 3,0% (base madeira absolutamente seca)

O delineamento experimental apresentado representa 27 tratamentos (3x3x3). Para cada tratamento foram realizadas duas repetições.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente de forma a se determinar o efeito isolado de cada fator bem como o efeito sinérgico deste sobre os parâmetros usuais do processo kraft.

3.2.3. Cozimentos experimentais

Para realização dos cozimentos foi utilizado um digestor de circulação forçada modelo M&K com dois reatores individuais de 10 litros cada. Para cada cozimento foi utilizada massa equivalente a 500 g de cavacos absolutamente secos por tratamento.

3.2.3.1. Condições de cozimento

Os cozimentos experimentais foram realizados sob as seguintes condições:

Parâmetro

carga alcalina (% como Na ₂ O):	14
sulfidez (%):	25
carga de antraquinona (% base madeira absolutamente seca):	0 - 0,025 - 0,05
carga de surfactante (% base madeira absolutamente seca):	0 - 0,025 - 0,05
carga de polissulfetos (% base madeira absolutamente seca):	0 - 1,5 - 3,0
temperatura máxima (°C):	166
tempo de aquecimento (min.):	60
tempo de cozimento (min):	120
relação licor/madeira:	4/1

3.2.4. Parâmetros determinados para cada cozimento

3.2.4.1. Determinação de rendimento e número kappa

Para cada amostra de celulose foi determinado o peso absolutamente seco de celulose produzida. A relação percentual entre o peso

absolutamente seco de celulose e o peso absolutamente seco de madeira utilizada forneceu o rendimento bruto de cada tratamento.

Após a determinação do rendimento bruto, as amostras de celulose foram depuradas em depurador laboratorial com fenda de 0,2 mm. Os rejeitos foram secos em estufa. A relação percentual entre peso seco de rejeitos e peso seco de madeira forneceu o teor de rejeitos. O rendimento depurado foi obtido por diferença entre o rendimento bruto e o teor de rejeitos.

Para determinação do número kappa utilizou-se a norma TAPPI T236cm-85.

3.2.4.2. Viscosidade

Para cada amostra de celulose foi determinada a viscosidade de acordo com a norma TAPPI TM206.

Com os valores de viscosidade e número kappa foi determinada a relação viscosidade/número kappa para cada tratamento.

3.2.4.3. Teor de sólidos do licor negro

O teor de sólidos do licor negro de cada cozimento foi determinado de acordo com a norma TAPPI T650.

3.2.4.4. Teor de matéria-orgânica do licor negro

O teor de matéria-orgânica do licor negro de cada cozimento foi determinado de acordo com a norma TAPPI T625.

3.2.4.5. Álcali ativo residual do licor negro

O álcali ativo residual do licor negro de cada cozimento foi determinado de acordo com a norma TAPPI T625.

3.2.5. Evolução da deslignificação em função do tempo de polpação

Após análise estatística do experimento fatorial, foi determinado o tratamento que apresentou potencialidade técnica para aplicação industrial.

Para realização desta etapa do trabalho, o processo de polpação foi interrompido a cada 20 minutos. Em cada etapa determinou-se o rendimento bruto e o teor de lignina residual.

Determinou-se também o teor de sólidos, o pH, o álcali ativo residual no licor de cozimento.

Com base nos resultados obtidos realizou-se análise estatística para determinar o melhor modelo matemático que descreveu o processo de polpação.

Para efeito de comparação realizou-se os mesmos tratamento para cozimento kraft convencional.

3.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons (ESCA/XPS)

A análise das amostras de polpa de celulose foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS/ESCA), empregando espectromicroscópio de superfícies modelo KRATOS XSAM HS, disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

Foi empregada como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia de 1253,6 eV e potência de 225W, dada pela voltagem de 15 kV e emissão de 15 mA. Foram obtidos os espectros exploratórios (faixa de energia de ligação de 0 a 1100 eV) e os espectros de alta resolução de C 1s e O 1s. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a contribuição à linha fotoelétrica C 1s de carbono associado a C_xH_y . O ajuste dos picos foi feito utilizando-se programa de computador fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas, subtração de *backgrounds* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

Foram analisadas as seguintes amostras:

- polpa kraft e kraft-AQ extraídas em diclorometano obtidas em diferentes tempos de cozimento (20, 60, 100, 140 e 180 minutos)

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do material

Os processos químicos de produção de celulose são relativamente simples do ponto de vista conceitual. Porém quando estes são analisados detalhadamente, verifica-se que existem variáveis que os afetam das mais diversas formas. Estas variáveis podem ser divididas em dois grandes grupos:

- variáveis relacionadas à matéria-prima
- variáveis relacionadas ao processo

No que diz respeito às variáveis relacionadas à matéria-prima, pode-se destacar como principais:

- densidade básica
- composição química
- dimensões de fibras
- dimensões de cavacos

4.1.1. Dimensões de cavacos

Couto (1979) citado por MIRANDA & BARRICHELO (1990), afirma que variações no álcali ativo, temperatura e tamanho de cavacos afetam significativamente o rendimento e o número kappa da celulose.

Os cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* foram analisados com respeito as suas dimensões e os resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Dimensões de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*

	comprimento (mm)	largura (mm)	espessura (mm)
número de observações	653	596	612
valor mínimo observado	3,06	1,32	0,23
valor máximo observado	63,52	52,74	9,84
média aritmética	25,40	23,20	4,39
desvio-padrão	0,93	0,51	0,21
coeficiente de variação (%)	3,66	2,20	4,78

Dentre as variáveis do processo de polpação destaca-se a dimensão dos cavacos como viável de ser alterada (MIRANDA & BARRICHELO, 1990).

Na maioria dos processos de polpação é importante que os cavacos apresentam certas características, especialmente no que diz respeito às suas dimensões (UHMEIER, 1995)

Durante muito tempo o comprimento dos cavacos foi considerado a dimensão mais importante na produção de celulose. Porém mais recentemente, foi constatado que a espessura era a dimensão responsável pela maior homogeneidade da polpa, quando o processo de deslignificação era o kraft (Andrade et al., 1978 citado por MIRANDA & BARRICHELO, 1990).

A média como parâmetro estatístico apresenta como inconveniente o fato ser influenciada por valores extremos. Considerando-se este fato para análise das dimensões de cavacos, tem-se que a análise de resultados médios das dimensões de cavacos apresenta limitações no

que diz respeito ao controle de processo de polpação em escala industrial uma vez que a média não expressa a quantidade de cavacos subdimensionados nem superdimensionados. Elevado teor de cavacos subdimensionados podem provocar entupimentos nas peneiras de extração de digestores contínuos ou batelada com circulação do licor de cozimento, além de serem intensivamente atacados por este, contribuindo para redução do rendimento do processo e aumento o teor de sólidos no licor negro. Já os cavacos superdimensionados apresentam problemas de impregnação contribuindo para o aumento de rejeitos e número kappa podendo provocar problemas no sistema de depuração e necessitar de uma maior agressividade das condições de polpação, implicando em perda de rendimento e qualidade da polpa.

A análise da distribuição de cavacos por classes de comprimento, largura e espessura representa uma importante ferramenta para análise do comportamento do sistema de processamento de cavacos (picador e peneiras classificatórias), para determinação da estratégia ideal de polpação, bem como para avaliação da qualidade da polpa obtida após o processo de polpação.

Nas figuras 3, 4 e 5 são apresentadas as distribuições de porcentagem em peso e porcentagem acumulada para comprimento, largura e espessura de cavacos.

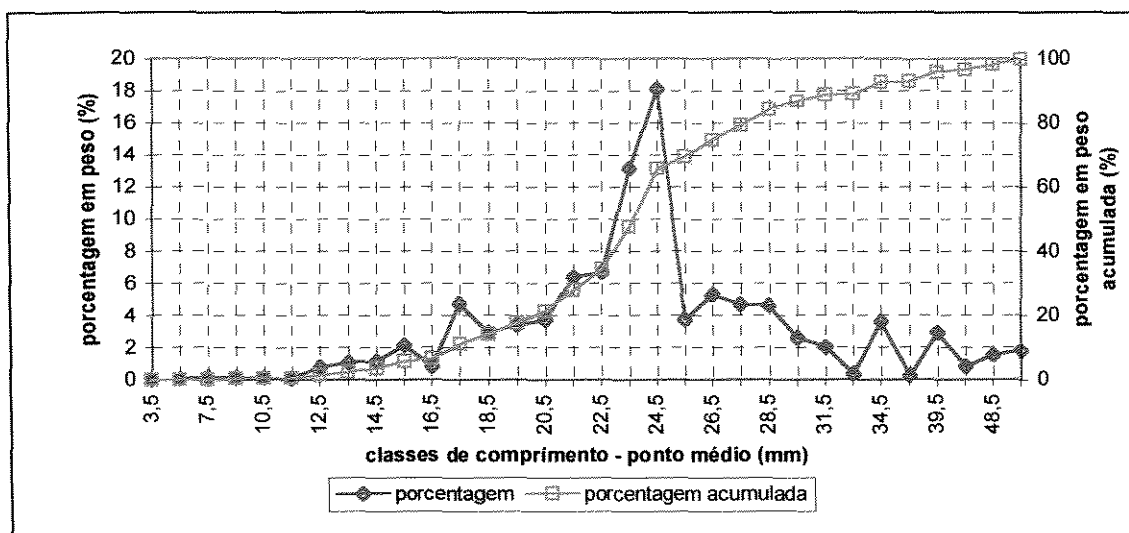


Figura 3. Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de comprimento de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*.

A análise dos resultados apresentados na figura 3 mostra que o comprimento de cavacos apresenta distribuição relativamente normal com pico definido sendo que a maioria dos cavacos se concentra entre 18,5 e 28,5 mm.

O comprimento de cavacos não é uma dimensão que apresenta restrição ao processo sendo determinada basicamente pelas características dos equipamentos de processamento, picador e peneiras classificatórias, bem como pelas suas condições de operação tais como ângulo e altura de facas no picador. Entretanto FOELKEL (1978) afirma que deve-se atentar para o comprimento dos cavacos pois a velocidade de penetração do licor no sentido longitudinal ocorre mais rapidamente. Desta forma, cavacos curtos podem ser impregnados mais rapidamente.

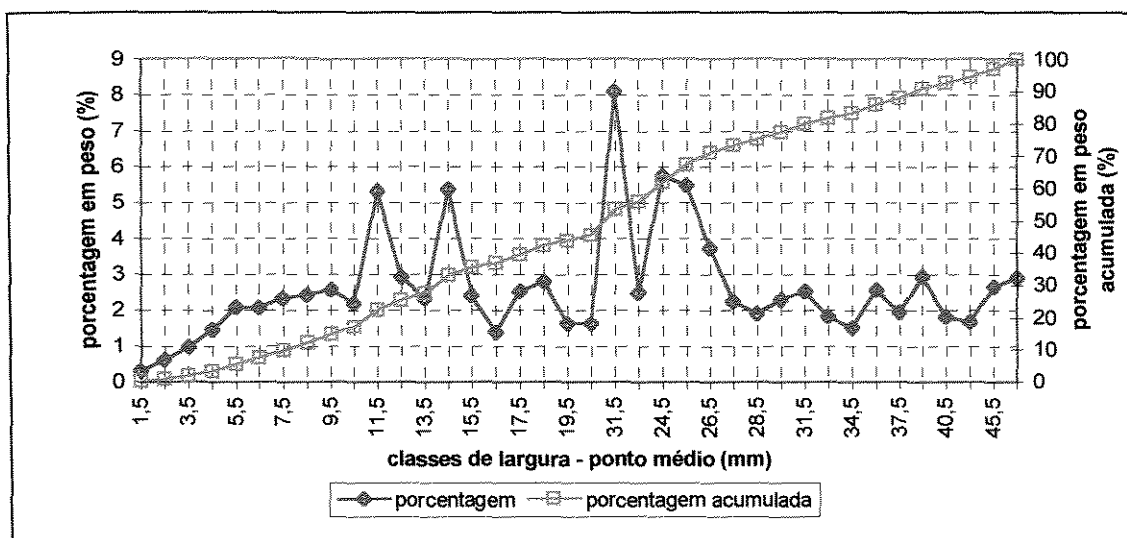


Figura 4. Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de largura de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Com relação à largura dos cavacos não se observa nenhum padrão de distribuição, havendo uma distribuição bastante homogênea entre as classes.

Stonis (1971), citado por MIRANDA & BARRICHELO, 1990, estudando as relações entre o tamanho de cavacos e o cozimento de eucalipto pelo processo kraft, observou que para se obter celulose sem rejeitos, o comprimento e a largura dos cavacos não tem influencia.

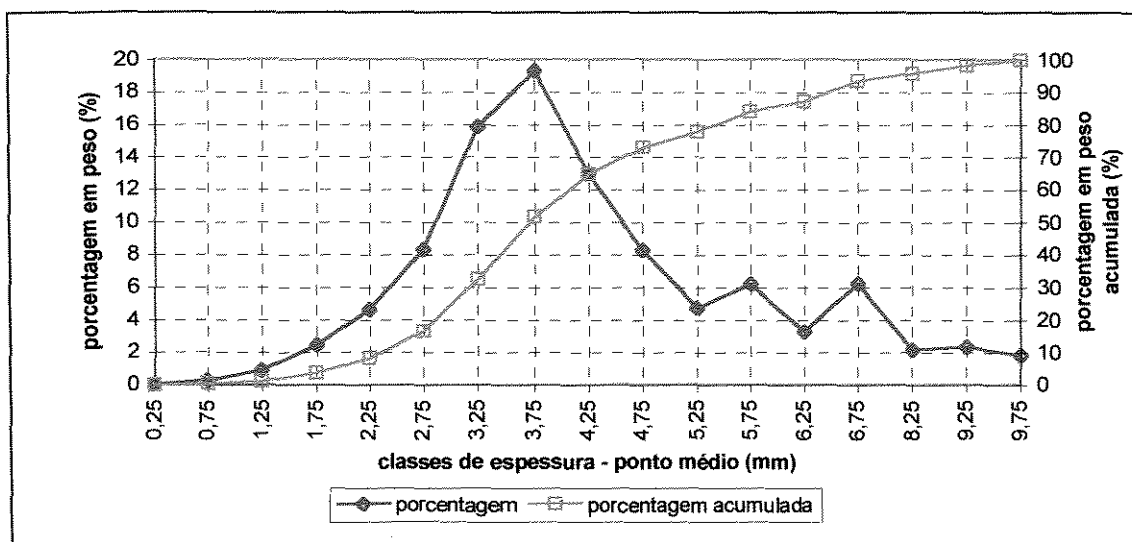


Figura 5. Distribuição de porcentagem em peso e porcentagem em peso acumulada para classes de espessura de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*.

A impregnação de cavacos com o licor de cozimento é de fundamental importância para o desempenho do processo de polpação. A impregnação dos cavacos é obtida através da penetração e da difusão. No caso de folhosas a penetração ocorre rapidamente através dos vasos.

Na direção transversal a impregnação dos cavacos se dá através da difusão uma vez que as membranas das pontuações não são porosas e impedem a passagem de líquidos. Por esta razão a espessura dos cavacos é um parâmetro restritivo ao processo de impregnação.

Observa-se na figura 5 que para espessura dos cavacos há uma tendência a distribuição normal por classes de espessura, com a maioria dos cavacos estando entre 3 e 6mm. Estes valores são considerados altos para madeira de *Eucalyptus* spp, especialmente quando se considera a densidade básica da madeira, que no caso em questão é relativamente alta.

4.1.2. Densidade básica

Na caracterização de matérias-primas destinadas ao processamento industrial a densidade básica é de fundamental importância. Pelas inúmeras facilidades que apresenta para sua determinação, e pelas excelentes relações que mostra com as utilizações da madeira, a densidade básica tem-se constituído em um índice universal para avaliar a qualidade da mesma, que no entanto, deve ser analisado com critério para não se cometer erros e exageros (FOELKEL, 1990).

Na utilização de madeiras como matéria-prima para produção de celulose, à título de exemplificação, a densidade básica tem influência sobre parâmetros de processo tais como rendimento, teor de rejeitos, consumo de reagentes, entre outros, como consequência da sua relação com a composição química da madeira (SILVA JÚNIOR, 1994).

A densidade básica média para os cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* foi de **0,607 g/cm³** sendo o desvio padrão e o coeficiente de variação respectivamente 0,007 g/cm³ e 1,19%.

Os valores de densidade básica dos cavacos utilizados neste trabalho são considerados relativamente altos, porém são similares aos valores relatados por SILVA JÚNIOR et al. (1995) para a região de Luiz Antônio - SP.

Ainda segundo estes autores a região de Luiz Antônio - SP destinada a plantios de eucalipto caracterizam por solos arenosos e com déficit hídrico o que implica em uma baixa produtividade florestal; sob estas condições edafo-climáticas a madeira de *Eucalyptus* spp tende a apresentar valores altos para densidade básica em função do menor ritmo de crescimento.

4.1.3. Composição química

A composição química da madeira de *Eucalyptus* spp destinada a produção de celulose é de grande importância para a eficiência do processo de polpação.

Os resultados dos teores de holocelulose, lignina e extrativos totais dos cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Composição química dos cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*

parâmetro	média	desvio-padrão	coeficiente de variação (%)
holocelulose (%)	70,09	0,4614	9,21
lignina (%)	24,90	0,4389	1,76
extrativos totais (%)	5,01	0,7490	1,06

Os resultados apresentados na tabela 2 mostram que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* apresenta valores muito semelhantes ao da madeira de *E. urophylla*, indicando predominância genética desta espécie sobre a composição química da madeira do híbrido em questão. Dentro desta ótica os valores obtidos na análise de composição química podem ser considerados normais conforme resultados obtidos por BARRICHELO & FOELKEL (1975a, 1975b), BARRICHELO & BRITO (1977) e FOELKEL (1978).

4.1.4. Dimensões de fibras

Para uma completa caracterização de matérias-primas destinadas a produção de celulose faz-se necessário a determinação das

dimensões de suas fibras. Tal fato se justifica pois as propriedades físico-mecânicas da polpa obtida são em grande parte determinadas pelas características das fibras.

Para polpa de *Eucalyptus* spp, as principais dimensões das fibras são a largura da fibra e a espessura da parede. Tais dimensões estão relacionadas com características da polpa tais como densidade aparente, drenabilidade, resistência a passagem de ar, resistência ao rasgo, bem como eficiência de máquinas de papel que utilizam exclusivamente polpa de eucalipto.

Na tabela 3 são apresentados os resultados da análise de dimensões de fibras de *E. grandis* x *E. urophylla* realizada em material dissociado montado em lâminas histológicas.

Tabela 3. Valores médios das dimensões das fibras de *E. grandis* x *E. urophylla*

parâmetro	média	desvio-padrão	coeficiente de variação
comprimento (mm)	0,982	0,1262	12,86
largura (μm)	16,40	1,312	17,19
diâmetro do lume (μm)	7,25	3,2439	44,74
espessura da parede (μm)	4,58	0,8977	19,60

Os resultados apresentados na tabela 3 reforçam as hipóteses levantadas a partir das análises da composição química, mostrando que as fibras do híbrido em questão apresentam maior semelhança em termos de qualidade de madeira com o *E. urophylla*.

Os valores das dimensões de fibras podem ser considerados

normais conforme resultados obtidos por BARRICHELO & FOELKEL (1975a, 1975b), BARRICHELO & BRITO (1977) e FOELKEL (1978).

4.2. Avaliação do desempenho de aditivos ao processo kraft de polpação

4.2.1. Cozimentos

Na tabela 4 são apresentados os resultados médios (2 repetições) relacionados aos parâmetros do processo de polpação e características das polpas obtidas nos diversos tratamentos.

Tabela 4. Parâmetros do processo de polpação e características da polpa

Trat	AQ (%)	Surfac (%)	PS (%)	R.B. (%)	R.D. (%)	Rejeitos (%)	kappa	Viscosidade (cP)	RD/kappa
1	0	0	0	49,51	49,25	0,26	18,65	47,00	2,64
2	0	0	1,5	54,09	48,25	5,84	36,30	65,25	1,33
3	0	0	3	58,98	42,14	16,83	71,95	39,88	0,59
4	0	0,025	0	49,31	49,00	0,31	19,20	51,80	2,55
5	0	0,025	1,5	52,60	51,04	1,56	24,45	63,00	2,09
6	0	0,025	3	57,55	47,03	10,53	54,85	47,65	0,86
7	0	0,05	0	50,08	49,65	0,43	19,85	48,45	2,50
8	0	0,05	1,5	51,98	50,76	1,23	23,80	59,95	2,13
9	0	0,05	3	57,09	45,93	11,16	54,45	45,75	0,84
10	0,025	0	0	50,52	50,34	0,18	16,90	44,45	2,98
11	0,025	0	1,5	52,50	50,47	2,03	25,55	62,65	1,98
12	0,025	0	3	57,35	46,81	10,54	47,60	42,25	0,98
13	0,025	0,025	0	51,30	51,11	0,19	17,75	44,45	2,88
14	0,025	0,025	1,5	52,54	50,76	1,78	23,85	57,20	2,13
15	0,025	0,025	3	55,61	48,17	7,44	46,90	47,50	1,03
16	0,025	0,05	0	50,04	49,69	0,35	17,55	46,10	2,83
17	0,025	0,05	1,5	52,68	50,94	1,74	22,75	55,55	2,24
18	0,025	0,05	3	56,34	46,16	10,18	46,65	52,60	0,99
19	0,05	0	0	49,40	48,89	0,51	17,60	42,90	2,78
20	0,05	0	1,5	52,31	50,60	1,71	22,10	56,40	2,29
21	0,05	0	3	56,63	47,23	9,41	43,10	53,00	1,10
22	0,05	0,025	0	49,99	49,49	0,50	17,40	46,60	2,84
23	0,05	0,025	1,5	51,75	50,30	1,45	20,60	57,90	2,44
24	0,05	0,025	3	57,44	43,64	13,80	48,80	52,55	0,89
25	0,05	0,05	0	49,55	49,14	0,41	17,40	42,00	2,82
26	0,05	0,05	1,5	52,44	50,97	1,48	22,85	50,40	2,23
27	0,05	0,05	3	57,42	48,73	8,69	45,95	50,15	1,06

AQ - carga de antraquinona
 Surfac - carga de surfactante
 PS - carga de polissulfetos

R.B. rendimento bruto
 R. D. rendimento depurado

Considerando-se o delineamento fatorial do experimento, os dados obtidos nos cozimentos foram tratados estatisticamente visando detectar os efeitos da carga de antraquinona, da carga de surfactante e da carga de polissulfetos bem como de suas interações sobre os parâmetros de processo e características da celulose.

Para efeito de avaliação foram adotados níveis de significância superiores a 95%.

Os resultados relativos ao rendimento bruto não foram considerados para fim de análise estatística uma vez que em operações industriais de polpação este parâmetro é de importância desprezível e geralmente não é controlado pela área de controle de processo.

4.2.2. Rendimento depurado

O rendimento depurado do processo de polpação é de grande importância econômica para a indústria produtora de celulose, uma vez que a madeira é o principal item de custo da celulose. Outro fator importante está relacionado com a capacidade de queima de sólidos, uma vez que a madeira não convertida em celulose transforma-se em sólidos no licor negro que é queimado na caldeira de recuperação. No entanto a capacidade de queima das caldeiras de recuperação é limitada e quanto maior o teor de sólidos no licor negro por tonelada de celulose obtida, menor a capacidade de produção de celulose da unidade.

Na tabela 5 encontra-se o resultado da análise de variância para rendimento depurado.

Tabela 5. Análise de variância para rendimento depurado

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	144.340.259	72.170.130	9.03	0.0010
SURFAC	2	80.465.037	40.232.519	5.04	0.0139
PS	2	1.823.445.481	911.722.741	114.10	0.0001
AQ*SURFAC	4	278.652.296	69.663.074	8.72	0.0001
AQ*PS	4	56.983.519	14.245.880	1.78	0.1614
SURFAC*PS	4	39.935.407	0.9983852	1.25	0.3139
AQ*SURFAC*PS	8	306.633.259	38.329.157	4.80	0.0009

Os resultados da análise de variância para rendimento depurado mostram que a antraquinona, o surfactante e o polissulfeto, nas dosagens empregadas, apresentam efeitos isolados sobre a variável em questão. Observa-se também a existência de interação entre carga de antraquinona e carga de surfactante e entre os três aditivos.

Com o objetivo de determinar o efeito detectados na análise de variância realizou-se análises de regressão polinomial para as causas de variação que apresentam valores significativos.

Para facilitar a análise dos efeitos dos aditivos individualmente bem como de suas interações a figura 6 foi elaborada e a carga de antraquinona foi plotada no eixo das abcissas.

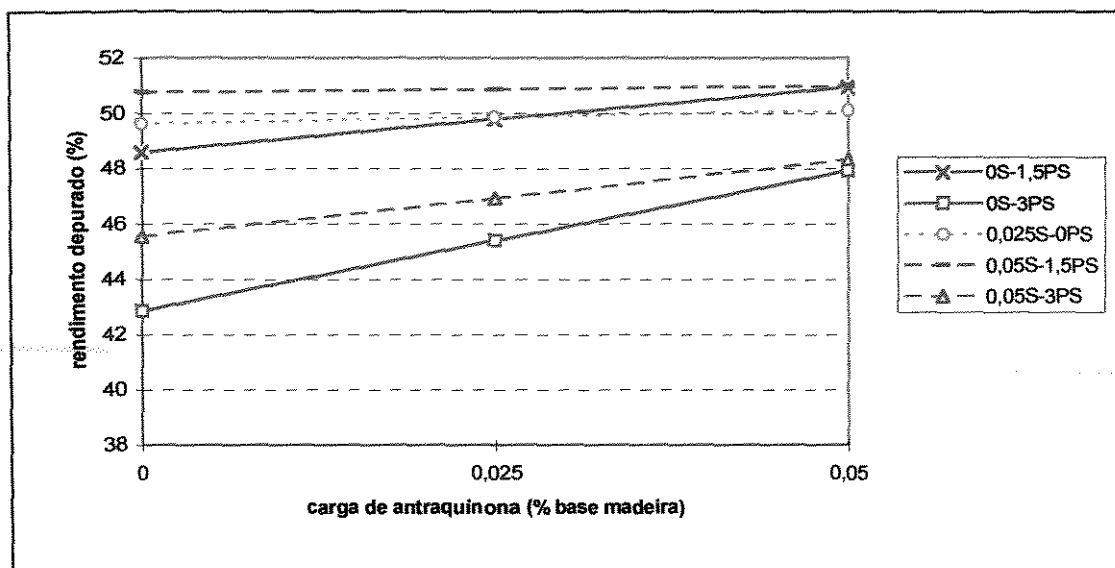


Figura 6. Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o rendimento depurado

A análise da figura 6 mostra que a carga de antraquinona associada a aplicação de polissulfetos traz benefícios em relação ao rendimento depurado. No entanto a utilização de polissulfetos provoca uma redução significativa do rendimento depurado, chegando a níveis inaceitáveis para polpa de *Eucalyptus* spp.

Considerando-se o modo de ação dos surfactantes no processo de polpação, observa-se um aumento do rendimento depurado com a adição de surfactante e este aumento é significativo inclusive quando se considera a aplicação conjunta de polissulfetos.

Considerando-se exclusivamente o rendimento depurado observa-se que a aplicação de 0,05% de antraquinona, 0,05% de surfactante e 1,5% de polissulfetos proporciona os melhores rendimentos para a polpação kraft de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*.

No entanto deve-se ressaltar que a avaliação do rendimento depurado por si só, é de pouco significado pois é extremamente

dependente do grau de deslignificação, o qual determina a estratégia de branqueamento da polpa.

4.2.3. Teor de rejeitos

O teor de rejeitos da polpa é de fundamental importância para processo industrial podendo causar impactos de ordem operacional e de ordem econômica.

Elevados teores de rejeito na polpa significam redução no rendimento depurado do processo; tal fato é de grande importância econômica conforme discutido anteriormente.

Do ponto de vista operacional, o elevado teor de rejeitos na polpa pode implicar em uma sobre carga do sistema de depuração podendo provocar paradas no processo, significando perda de produção, desgaste acelerado de equipamentos e até mesmo necessidade de redução do ritmo de produção.

Na tabela 6 apresenta-se a análise de variância para o teor de rejeitos da polpa obtida em função da carga de antraquinona, surfactante e polissulfetos bem como suas interações.

Tabela 6. Análise de variância para teor de rejeitos

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	22.566.033	11.283.017	11.39	0.0003
EZE	2	17.368.411	8.684.206	8.76	0.0012
PS	2	1.164.383.478	582.191.739	587.56	0.0001
AQ*EZE	4	44.343.356	11.085.839	11.19	0.0001
AQ*PS	4	20.134.856	5.033.714	5.08	0.0035
EZE*PS	4	10.048.544	2.512.136	2.54	0.0633
AQ*EZE*PS	8	45.301.856	5.662.732	5.71	0.0003

Com o objetivo de determinar o efeito dos aditivos e suas interações sobre o teor de rejeitos da polpa, realizou-se análises de regressão polinomial. Os resultados significativos estão plotados no gráfico da figura 7.

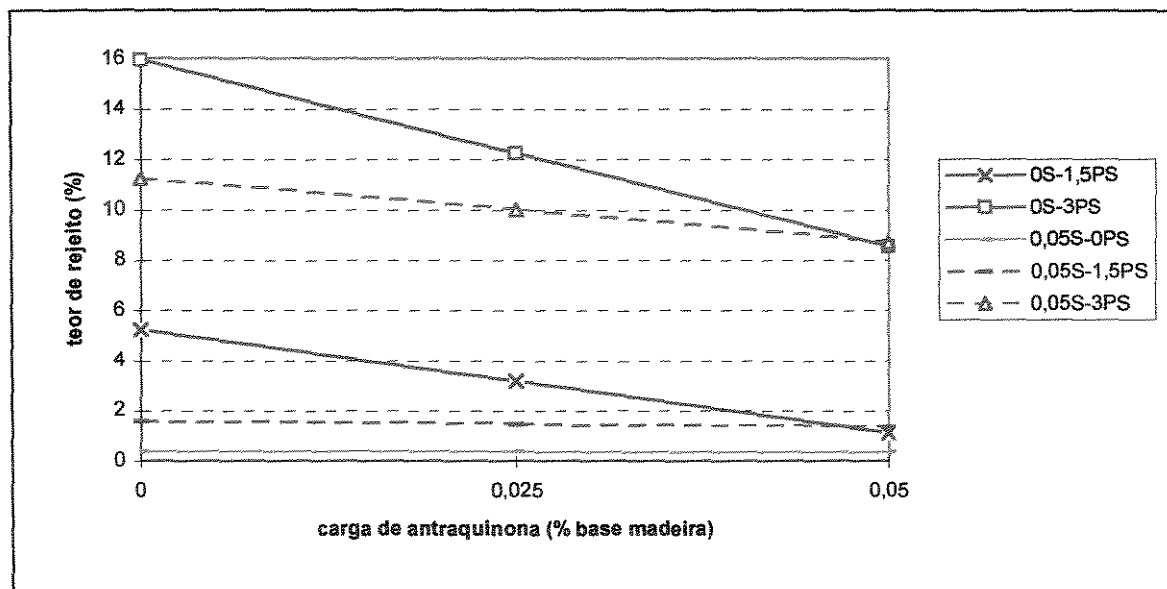


Figura 7. Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o teor de rejeitos

No processo de polpação o teor de rejeitos é função das características da matéria-prima e das condições de polpação empregadas.

Entre as características da matéria-prima ressalta-se a densidade básica, o teor de lignina e a espessura dos cavacos. Neste trabalho a matéria-prima utilizada apresenta densidade básica e teor de lignina elevados e ainda cavacos com espessura relativamente alta. Estes fatos por si só, implicam em uma maior tendência de geração de rejeito no processo de polpação.

Com relação aos parâmetros de processo, o álcali ativo, o tempo e temperatura de cozimento são os que apresentam maior efeito sobre a geração de rejeitos.

Os teores de rejeitos obtidos nos tratamentos onde foi aplicado polissulfetos são extremamente altos. Tal fato pode estar ligado ao consumo de álcali ativo do licor de cozimento quando da decomposição dos polissulfetos (temperaturas acima de 100°C). No entanto, observa-se que a adição de antraquinona reduz o teor de rejeitos, indicando que existe um melhor aproveitamento da carga alcalina.

Com relação a aplicação de surfactantes observa-se que o efeito deste aditivo só foi significativo em aplicações de 0,05%. Neste nível, a aplicação de surfactante contribui significativamente para redução do teor de rejeitos e este efeito é melhorado quando associa-se a aplicação de antraquinona, especialmente nos tratamentos sem polissulfetos. A eficiência do surfactante também pode estar associada as características da madeira utilizada, uma vez que o híbrido em questão, por apresentar predominância genética, em termos de qualidade da madeira, de *E. urophylla*, deve apresentar dificuldades de impregnação.

4.2.4. Número kappa

Em escala industrial, o número kappa da polpa obtida após o processo de polpação é um parâmetro de controle de processo extremamente importante, pois determina toda a estratégia de branqueamento da polpa, influenciando a carga de químicos aplicada, tempo de reação, capacidade de produção de polpa branqueada bem como a qualidade desta.

No processo industrial, as variáveis relacionadas ao processo de polpação geralmente são manipuladas de forma a manter o número kappa da polpa dentro de uma faixa pré-estabelecida, evitando grandes variações nesta característica da polpa

Na tabela 7 apresenta-se a análise de variância para número kappa em função das cargas de antraquinona, surfactante e polissulfetos bem como de suas interações.

Tabela 7. Análise de variância para número kappa

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	59.565.778	29.782.889	132.24	0.0001
SURFAC	2	11.053.000	5.526.500	24.54	0.0001
PS	2	1.103.794.111	551.897.056	2450.46	0.0001
AQ*SURFAC	4	26.246.889	6.561.722	29.13	0.0001
AQ*PS	4	31.971.111	7.992.778	35.49	0.0001
SURFAC*PS	4	7.721.222	1.930.306	8.57	0.0001
AQ*SURFAC*PS	8	19.602.222	2.450.278	10.88	0.0001

A análise de variância mostra que o número kappa é bastante influenciado pelos aditivos avaliados bem como por suas interações.

Visando determinar o efeito dos aditivos e suas interações realizou-se análises de regressão polinomial, cujos resultados são apresentados na figura 8.

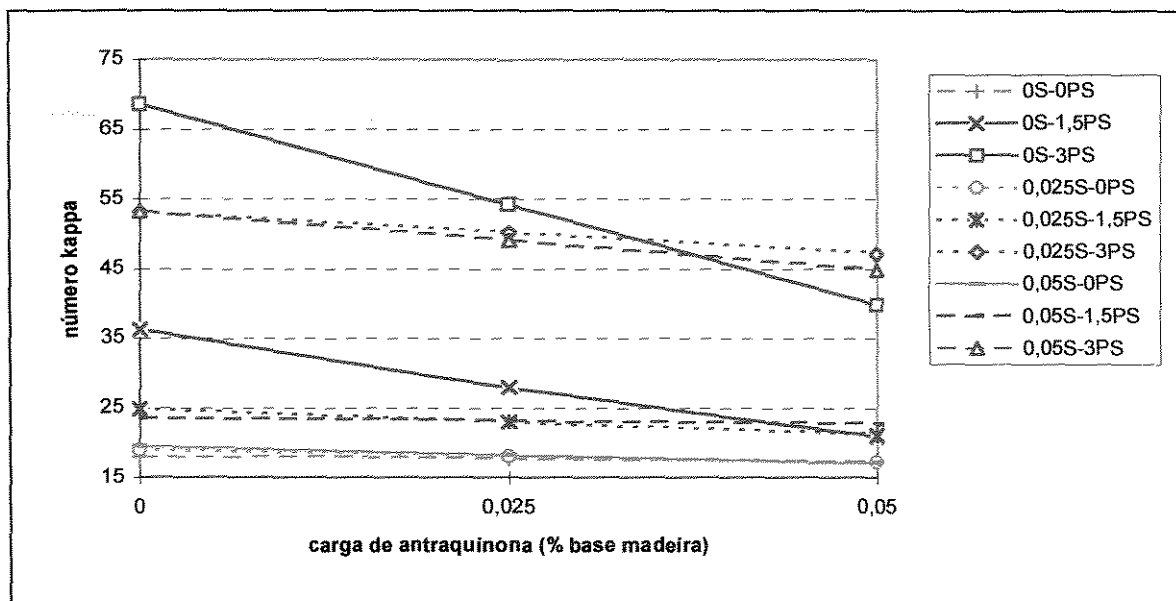


Figura 8. Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o número kappa

A análise da figura 8 mostra claramente a existência de 3 padrões distintos para número kappa. Esta diferença entre padrões é determinada pela carga de polissulfetos.

Conforme citado por HALPERN (1975), no processo de polpação em um único estágio com polissulfetos há um consumo de álcali ativo na reação de degradação dos polissulfetos, que é especialmente alta em temperaturas superiores a 100°C. Desta forma, para manter-se um mesmo grau de deslignificação torna-se necessário um aumento da carga alcalina.

A redução da carga de álcali ativo devido as reações de degradação de polissulfetos tem como consequência uma menor

intensidade nas reações de deslignificação que se reflete através do número kappa da polpa.

Na figura 8 observa-se que a adição de polissulfetos nas condições de polpação adotadas provoca um aumento significativo do número kappa, independentemente da carga de antraquinona e de surfactante. Tal resultado traz como consequência a necessidade de aumento da carga alcalina para se manter o nível de deslignificação do processo kraft convencional.

Considerando-se os níveis de polissulfetos isoladamente, observa-se que o aumento da carga de antraquinona provoca uma redução no número kappa, mostrando um efeito sinérgico entre antraquinona e polissulfetos. Dentro desta ótica, a aplicação de polissulfetos e antraquinona com simultâneo aumento da carga alcalina pode ser uma alternativa viável do ponto de vista técnico, porém com grandes implicações à nível industrial, especialmente os relacionados à sobrecarga do sistema de recuperação, podendo significar um gargalo de produção.

Em complemento as considerações anteriores, o uso de polissulfetos pode trazer benefícios ao processo kraft de polpação desde que seja implementado um sistema auxiliar de impregnação com licor de cozimento rico em polissulfetos com tempo e temperatura controlados, para um posterior cozimento kraft convencional. O uso direto de polissulfetos como aditivo ao processo kraft tradicional não é recomendado pelos vários fatores já observados.

Para o surfactante, o efeito sobre o número kappa é pouco significativo, uma vez que a função deste composto no processo de polpação é facilitar a impregnação dos cavacos pelos licor de cozimento.

Considerando-se que para produção de celulose branqueada de eucalipto o número kappa após o processo de polpação deve estar entre 16 e 20, observa-se que a adição de 0,05% de antraquinona colabora para

redução do número kappa e que a adição de polissulfetos não é recomendada para a situação avaliada.

4.2.5. Relação rendimento depurado/número kappa

Conforme já citado anteriormente a análise isolada do rendimento depurado e do número kappa são de significado relativamente restrito, uma vez que estas variáveis são interdependentes e se relacionam de forma inversa. Este fato é especialmente importante para polpa de *Eucalyptus* spp.

As polpas de *Eucalyptus* spp, são quase que exclusivamente destinadas à produção de papéis para impressão, escrita e para fins sanitários. Tais papéis apresentam como principal especificação a necessidade da polpa ser branqueada a altos níveis de alvura.

Considerando-se os aspectos acima associados ao fato de que o número kappa da polpa após o cozimento é determinante para a estratégia de branqueamento, observamos que a análise da relação rendimento kappa é de fundamental importância para avaliação de processos de polpação de *Eucalyptus* spp.

Na tabela 8 apresenta-se a análise de variância para a relação rendimento depurado/número kappa.

Tabela 8. Análise de variância para relação rendimento depurado/número kappa

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	1.1051469	0.5525734	87.4032	0.0001
SURFAC	2	0.1591024	0.0795512	12.5830	0.00029
PS	2	31.0334143	15.5167072	2454.3517	0.0001
AQ*SURFAC	4	0.2411201	0.0602800	9.5348	0.00015
AQ*PS	4	0.1598422	0.0399606	6.3208	0.00128
SURFAC*PS	4	0.3509867	0.0877467	13.8793	0.00002
AQ*SURFAC*PS	8	0.3718244	0.0464781	7.3517	0.00011

Dada a relação matemática existente entre os fatores que compõe a relação rendimento depurado/número kappa observa-se que existe efeito significativo, para a variável em questão, de todos os aditivos e ainda de suas interações.

Este efeito é mais facilmente visualizável na figura 9, que por sua vez apresenta o mesmo padrão da figura 8.

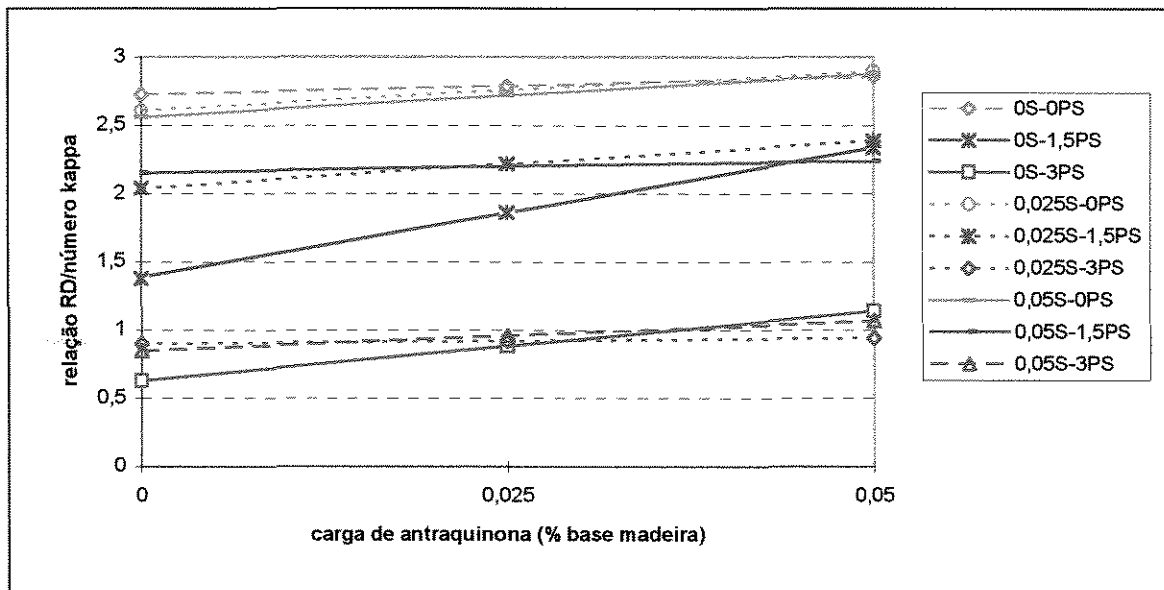


Figura 9. Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre a relação rendimento depurado/número kappa.

Os resultados apresentados na figura 9 mostram a existência de três padrões distintos de comportamento para relação rendimento depurado/numero kappa em função da carga de antraquinona. Estes padrões são determinados pela carga de polissulfetos.

A análise da relação rendimento depurado/número kappa evidencia que quanto maior o valor obtido para este parâmetro maior a eficiência do processo de deslignificação empregado. Sob esta ótica observa-se que os cozimentos sem polissulfetos e com carga de antraquinona de 0,05% destacam-se dos demais.

4.2.6. Viscosidade

A viscosidade da polpa celulósica é considerada um parâmetro relacionado com a qualidade da polpa, muito embora exista muita divergência a respeito de sua real influência sobre a mesma.

Na tabela 9, apresenta-se os resultados da análise de variância para viscosidade.

Tabela 9. Análise de variância para viscosidade da polpa

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	39.926.204	19.963.102	7.69	0.0023
SURFAC	2	40.187.870	20.093.935	7.74	0.0022
PS	2	1.691.461.759	845.730.880	325.88	0.0001
AQ*SURFAC	4	83.707.963	20.926.991	8.06	0.0002
AQ*PS	4	405.499.074	101.374.769	39.06	0.0001
SURFAC*PS	4	177.652.407	44.413.102	17.11	0.0001
AQ*SURFAC*PS	8	78.862.593	9.857.824	3.80	0.0042

A avaliação da viscosidade de polpas celulósicas não branqueadas deve ser bastante criteriosa. A própria metodologia utilizada na análise laboratorial estabelece limites para número kappa devido a interferência da lignina residual na polpa sobre a acuracidade da análise. No caso de valores de número kappa superiores a 35 a norma prevê um tratamento com clorito de sódio.

Considerando-se que as polpas obtidas neste trabalho apresentaram números kappa bastante distintos e as divergências a respeito da real influencia da viscosidade sobre as propriedades físico-

mecânicas da polpa celulósica, especialmente as não branqueadas, não foi avaliada o efeito de carga aditivo e suas interações sobre a viscosidade.

As diferenças observadas na análise de variância podem ser creditada aos fatores já discutidos anteriormente.

4.2.7. Características dos licores negros

Na tabela 10 encontram-se sumarizados os resultados obtidos a partir da análise dos licores negros obtidos em cada tratamento, sendo os resultado apresentados a média das 2 repetições realizadas para cada tratamento.

Tabela 10. Características do licor negro obtido em cada tratamento

Trat	AQ (%)	Surfac (%)	PS (%)	pH	AAR g/l	AT g/l	T.S. (%)	MO (%)	MI (%)
1	0	0	0	11,90	13,40	25,85	18,25	64,30	35,70
2	0	0	1,5	10,75	9,96	22,28	16,14	39,85	60,15
3	0	0	3	10,80	10,54	23,15	15,76	36,01	63,99
4	0	0,025	0	11,85	13,20	24,95	17,05	62,95	37,05
5	0	0,025	1,5	10,90	8,80	22,27	16,95	46,39	53,61
6	0	0,025	3	10,70	10,57	21,29	14,95	53,71	46,29
7	0	0,05	0	11,80	12,65	24,10	16,70	52,85	47,15
8	0	0,05	1,5	10,95	13,16	24,20	17,10	45,74	54,26
9	0	0,05	3	10,80	11,87	23,22	15,95	36,66	63,34
10	0,025	0	0	12,05	13,35	26,05	18,05	62,20	37,80
11	0,025	0	1,5	10,90	11,09	22,22	17,00	42,87	57,13
12	0,025	0	3	11,05	11,95	25,07	16,90	38,22	61,78
13	0,025	0,025	0	11,95	13,05	25,25	17,25	60,95	39,05
14	0,025	0,025	1,5	11,00	12,44	25,02	17,35	39,23	60,77
15	0,025	0,025	3	10,80	11,42	23,71	15,85	43,78	56,22
16	0,025	0,05	0	11,30	10,10	22,15	17,20	63,50	36,50
17	0,025	0,05	1,5	10,95	11,60	23,11	16,20	61,81	38,19
18	0,025	0,05	3	10,85	11,08	23,33	16,05	36,30	63,70
19	0,05	0	0	11,65	13,75	26,25	17,35	42,25	57,75
20	0,05	0	1,5	11,05	10,62	22,62	16,10	51,74	48,26
21	0,05	0	3	10,75	10,48	22,87	15,60	46,86	53,14
22	0,05	0,025	0	11,75	12,20	24,35	16,95	50,70	49,30
23	0,05	0,025	1,5	11,05	11,62	24,03	16,40	59,04	40,96
24	0,05	0,025	3	10,75	10,59	23,10	15,80	59,42	40,58
25	0,05	0,05	0	11,75	12,15	24,40	16,70	48,55	51,45
26	0,05	0,05	1,5	10,90	12,02	24,23	16,70	50,40	49,60
27	0,05	0,05	3	10,70	11,09	23,03	15,85	39,87	60,13

AQ - carga de antraquinona
 Surfac - carga de surfactante
 PS - carga de polissulfetos
 A.T. álcali total
 M.O. matéria-orgânica

R.B. rendimento bruto
 R. D. rendimento depurado
 A.A.R. álcali ativo residual
 T.S. teor de sólidos
 M.I. matéria-inorgânica

4.2.8. pH do licor negro

O pH do licor negro kraft é uma variável importante para avaliar a ocorrência de possíveis fenômenos no processo de produção de celulose.

No processo kraft de produção de celulose, quando o pH do licor negro atinge patamares inferiores a 11,5, tem início um processo de reprecipitação da lignina dissolvida sobre a fibra; tal fato é totalmente indesejável, especialmente em polpas destinadas a branqueamento, devido ao efeito da lignina sobre a eficiência desta etapa do processo.

O fator citado anteriormente justifica ainda a carga elevada de álcali ativo empregada no cozimento, visto que segundo GOMIDE (1980), cerca de 2/3 da carga alcalina é utilizada para neutralização de ácidos orgânicos oriundos das reações existentes no processo de polpação, sendo 1/3 efetivamente utilizado nas reações de deslignificação.

Tabela 11. Análise de variância para pH do licor negro

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	0,0310471	0,0155236	0,823	0,57162
SURFAC	2	0,1032692	0,0516346	2,9346	0,06879
PS	2	10,0743861	5,0371931	286,2874	0,0001
AQ*SURFAC	4	0,2022855	0,0505714	2,8742	0,04132
AQ*PS	4	0,17111752	0,0427938	2,4322	0,07116
SURFAC*PS	4	0,1956191	0,0489048	2,7795	0,04637
AQ*SURFAC*PS	8	0,3554923	0,0444365	2,5255	0,03385

Os resultados obtidos a partir da análise de variância para pH do licor negro mostram que apenas os polissulfetos apresentam efeito sobre este parâmetro.

Após análise de regressão polinomial o efeito da carga de polissulfetos sobre o pH do licor negro pode ser visualizado na figura a seguir.

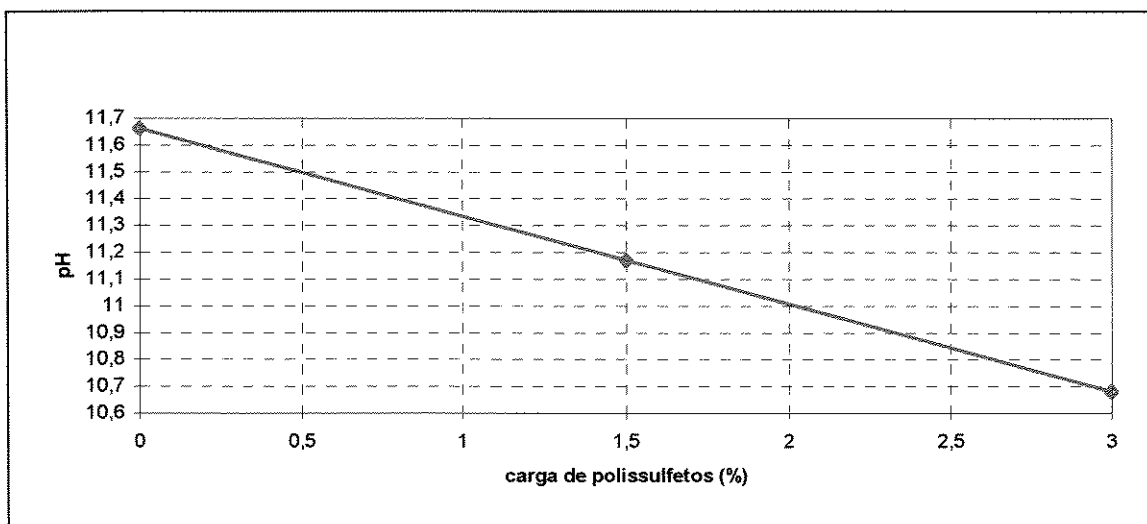


Figura 10. Efeito da carga de polissulfetos sobre o pH do licor negro

O aumento da carga de polissulfetos leva a uma redução do pH do licor negro conforme observado na figura 10. Este fato reforça as afirmações anteriores de que, em temperaturas superiores a 100°C inicia-se a decomposição dos polissulfetos com consumo de álcali, reduzindo-se assim a disponibilidade de reagentes para as reações de deslignificação.

4.2.9 Álcali ativo residual no licor negro

O álcali ativo residual no licor negro é um fator interessante para avaliação de diferentes modificações no processo kraft pois fornece indicação da efetiva utilização da carga alcalina durante o processo de

polpação. Para comparação de diferentes processos, o valor de álcali ativo pode sinalizar com a possibilidade de redução da carga alcalina. Em escala industrial, a redução da carga alcalina tem como efeito direto a redução do teor de sólidos no licor negro possibilitando maior produção de celulose. Tal afirmação se justifica quando se considera que o sistema de recuperação apresentada capacidade de queima de sólidos limitada.

Tabela 12. Análise de variância para álcali ativo residual

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	0,4654939	0,2327469	2,7172	0,08254
SURFAC	2	0,3943043	0,19711522	2,3017	0,11774
PS	2	26,9897611	13,4948805	157,5469	0,00001
AQ*SURFAC	4	15,9267373	3,9816843	46,4844	0,0001
AQ*PS	4	7,5320530	1,8830132	21,9834	0,0001
SURFAC*PS	4	20,5978101	5,1494525	60,1176	0,0001
AQ*SURFAC*PS	8	7,6875845	0,9609481	11,2187	0,0001

Os resultados da análise de variância para álcali ativo residual mostram que a utilização de polissulfetos apresenta efeito sobre o álcali ativo residual do licor negro. Observa-se também que existe interação entre os aditivos sobre o parâmetro em questão.

Os efeitos detectados na análise de variância são apresentados na figura 11.

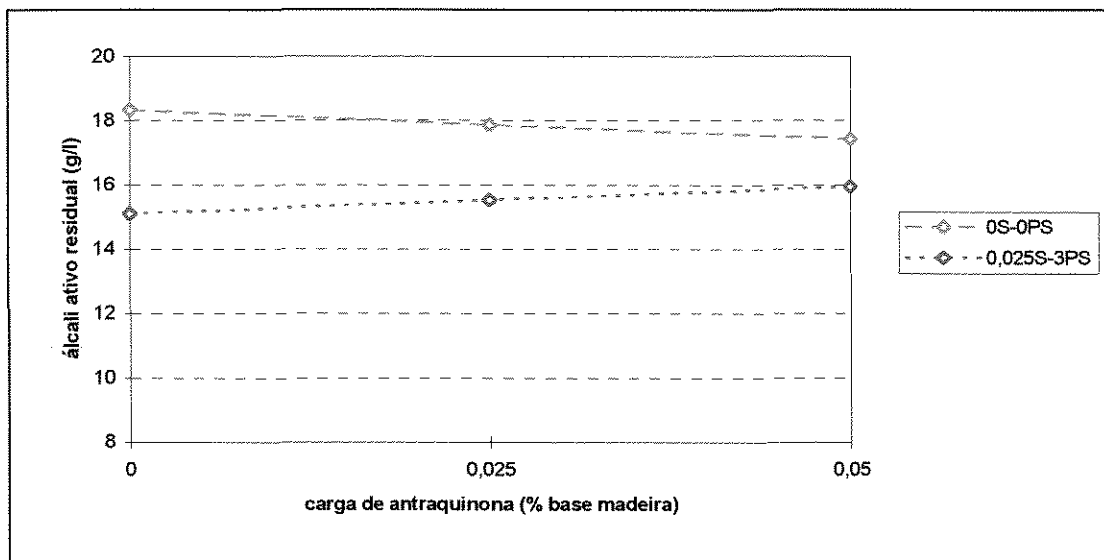


Figura 11. Efeito da carga de antraquinona, de surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o álcali ativo residual no licor negro

A análise da figura 11 mostra claramente que existe efeito da antraquinona sobre o álcali ativo residual. Tal fato pode ter como explicação o fato de que com a antraquinona aumenta-se a velocidade das reações de deslignificação. Esta hipótese é reforçada quando se observa que com a aplicação de antraquinona obtém-se maior rendimento e menor número kappa.

Os resultados analisados até este ponto tem mostrado que a utilização de polissulfetos em cozimento kraft tem como inconveniente o consumo de álcali ativo. Este comportamento é reforçado mais uma vez quando se analisa o álcali ativo residual.

4.2.10. Teor de sólidos

O teor de sólidos no licor negro é de fundamental importância para operação de unidades de produção de celulose bem como para elaboração de projetos para novas unidades produtoras. Esta importância está relacionada com o dimensionamento da caldeira de recuperação a qual tem uma capacidade de queima de sólidos definida, determinando, em conjunto com as dimensões dos digestores, a capacidade de produção de celulose de uma determinada planta.

Tabela 13. Análise de variância para teor de sólidos no licor negro

Causa de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Pr > F
AQ	2	2,2472733	1,1236366	13,0504	0,00024
SURFAC	2	1,0377137	0,5188569	6,0262	0,00701
PS	2	18,2943032	9,1471516	106,2390	0,00001
AQ*SURFAC	4	1,5809601	0,3952400	4,5905	0,00608
AQ*PS	4	0,8171143	0,2042786	2,3726	0,07665
SURFAC*PS	4	4,1066734	1,0266684	11,9242	0,00005
AQ*SURFAC*PS	8	2,5121497	0,3140187	3,6471	0,00554

A análise de variância para teor de sólidos mostra que existe efeito dos aditivos bem como interação entre eles sobre o teor de sólidos. Estes efeitos são representados na figura 12.

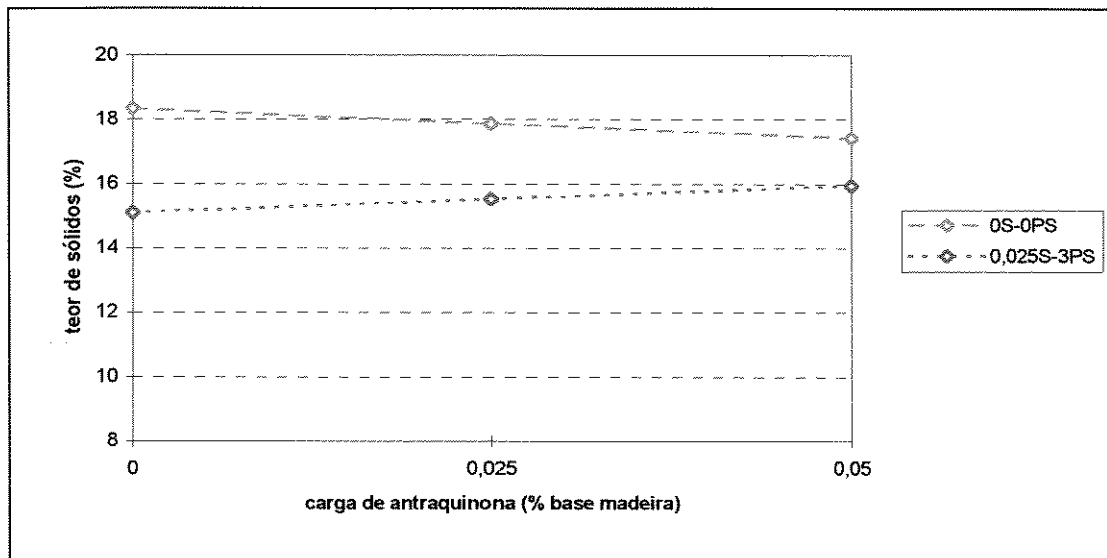


Figura 12. Efeito da carga de antraquinona, do surfactante e polissulfetos e suas interações sobre o teor de sólidos no licor negro

Os sólidos presentes no licor negro podem ser divididos em:

- sólidos orgânicos: oriundos da degradação dos carboidratos e lignina da madeira

- sólidos inorgânicos: são representados pelos reagentes presentes no licor de cozimento

As diferenças entre os teores de sólidos observados nos tratamentos avaliados neste trabalho são devidos as diferentes composições dos licores de cozimento, em especial à carga de polissulfetos e as diferenças entre as cinéticas de polpação destes tanto em função da intensidade de deslignificação como nível de preservação de carboidratos.

4.3. Inter-relações entre número kappa, rendimento depurado, rendimento bruto e teor de rejeitos

Conforme discutidos nos tópicos anteriores, os rendimentos do processo kraft de produção de celulose bem como teor de rejeitos encontram-se fortemente correlacionados com o grau de deslignificação a que polpa foi submetida, podendo este ser expresso através do teor de lignina residual que pode ser indicado pelo número kappa.

Considerando-se a ampla faixa de rendimentos e números kappa obtidos nos diversos tratamentos realizados neste trabalho, determinou-se as correlações entre estes parâmetros. Estas correlações podem ser visualizadas na figura a seguir.

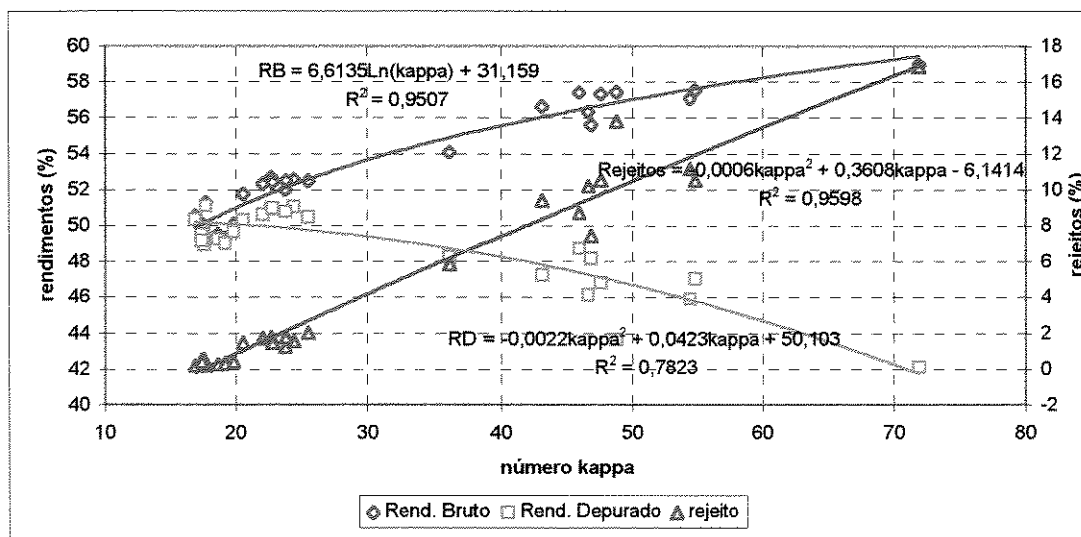


Figura 13. Correlações entre rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos e número kappa para polpa kraft de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Os resultados apresentados na figura 13 mostram de forma clara as correlações entre rendimentos e número kappa, confirmando conforme já discutido anteriormente que, para comparação de diferentes

parâmetros do processo kraft de produção de celulose, a avaliação isolada de rendimentos, teor de rejeitos e número kappa não permite a obtenção de informações conclusivas.

4.4. Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*

Conforme resultados apresentados e discutidos anteriormente, observou-se que quando da utilização de polissulfetos em cozimentos kraft houve redução da intensidade de deslignificação, tendo este fato se refletido nos rendimentos do processo, no teor de rejeitos e lignina residual das polpas.

Este fato pode ter sido devido a redução do álcali ativo disponível para as reações do processo de polpação, através da decomposição dos polissulfetos, em que é consumido álcali ativo conforme descrito por HALPERN (1975).

Com o objetivo de confirmar este efeito realizou-se, adicionalmente, cozimentos com carga alcalina de 16 e 18% e cargas de polissulfetos de 0, 1,5 e 3,0%, sendo as demais variáveis de processo constantes.

Os resultados desta avaliação podem ser visualizados na figuras a seguir.

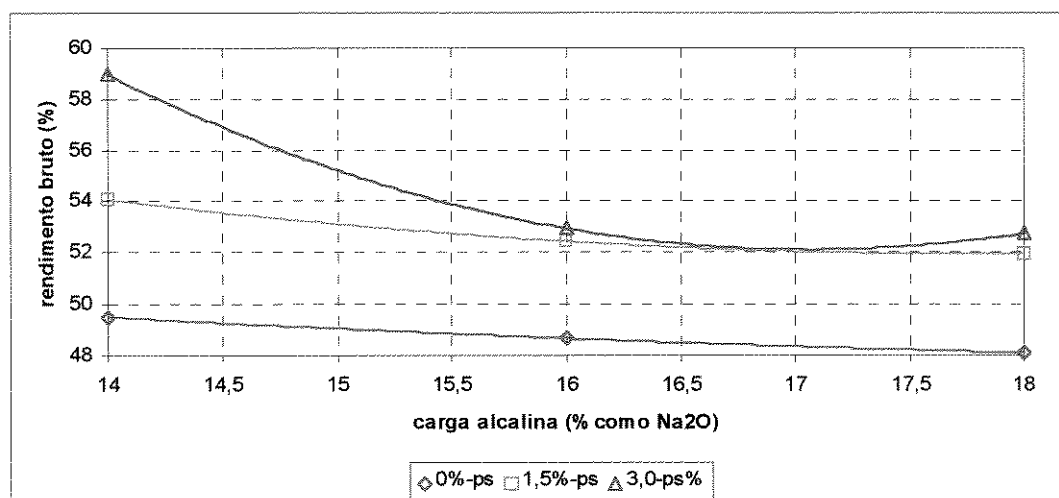


Figura 14 . Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* sobre o rendimento depurado.

Na figura 14, observa-se o efeito da carga alcalina e da carga de polissulfetos sobre o rendimento bruto.

No processo kraft de polpação a carga alcalina não apresenta total especificidade sobre a lignina o que implica em reações de degradação dos carboidratos, que por sua vez contribuem para redução do rendimento do processo. O aumento da carga alcalina leva a um aumento da intensidade das reações do processo de polpação e consequentemente a uma redução de rendimento. Este fato pode ser facilmente constatado através da análise da figura a seguir.

Da figura 14 depreende-se o efeito benéfico dos polissulfetos sobre o rendimento bruto do processo de polpação. Observa-se um aumento de rendimento proporcional a carga de polissulfetos independente da carga alcalina utilizada. Ressalta-se novamente que a análise de rendimento deve ser acompanhada da análise do teor de lignina residual da polpa.

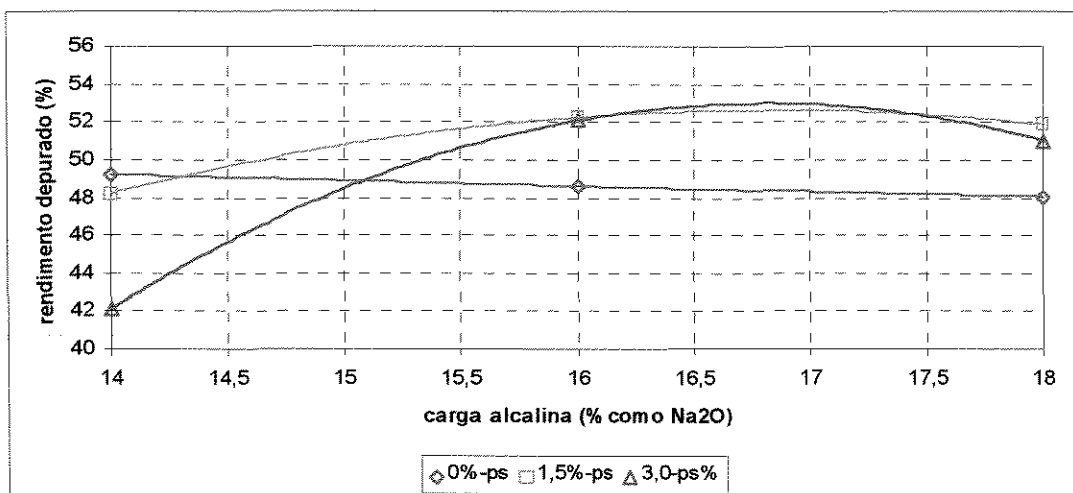


Figura 15. Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* sobre o rendimento depurado.

Na figura 15 observa-se que existe pequena diferença entre 1,5 e 3,0% de polissulfetos em relação ao rendimento depurado, indicando que a dosagem ótima de polissulfetos para as condições testadas pode ser igual ou inferior a 1,5%.

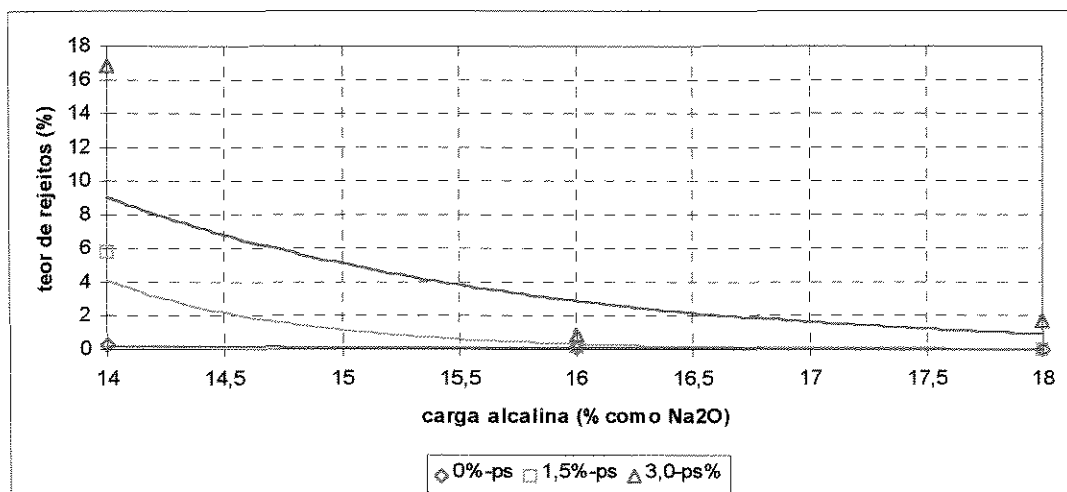


Figura 16 . Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* sobre o teor de rejeitos.

A análise da figura 16 mostra de forma clara o efeito da carga alcalina sobre o teor de rejeitos em cozimentos com polissulfetos, uma vez que para o cozimento kraft convencional o teor de rejeitos é praticamente nulo independentemente da carga alcalina.

Os resultados apresentados na figura 16 mostram que a utilização de polissulfetos leva a um aumento do teor de rejeitos que é especialmente significativo para cargas de 3,0% polissulfetos, sendo as cargas alcalinas avaliadas neste trabalho insuficientes para reduzir este efeito ao patamar observado para o processo kraft convencional.

Com relação ao teor de rejeitos, a utilização de 1,5% de polissulfetos associada a carga alcalina de 16% leva valores similares ao processo kraft convencional.

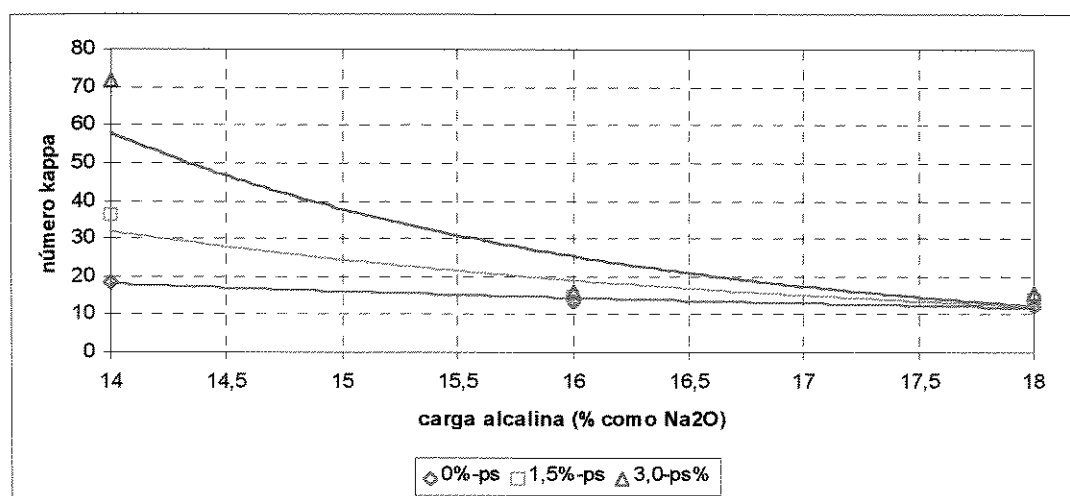


Figura 17. Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* sobre o número kappa.

O aumento da carga alcalina aumenta a intensidade das reações de deslignificação o que leva a uma redução do número kappa. Na figura 17 observa-se o efeito isolado da carga alcalina bem como sua interação com a carga de polissulfetos; as diferenças observadas com

relação a número kappa entre os cozimentos com polissulfetos são proporcionais a carga de polissulfeto empregada. Este efeito é tanto mais significativo quanto menor a carga alcalina

Em cargas alcalinas elevadas as diferenças entre número kappa para os níveis de polissulfetos é praticamente desprezível.

Deve-se ressaltar que para obtenção de polpa de *Eucalyptus* spp branqueável o número kappa da polpa obtida no processo de cozimento deve estar entre 15 e 18, visando obter os melhores resultados tanto a nível de qualidade da polpa como de custos de produção.

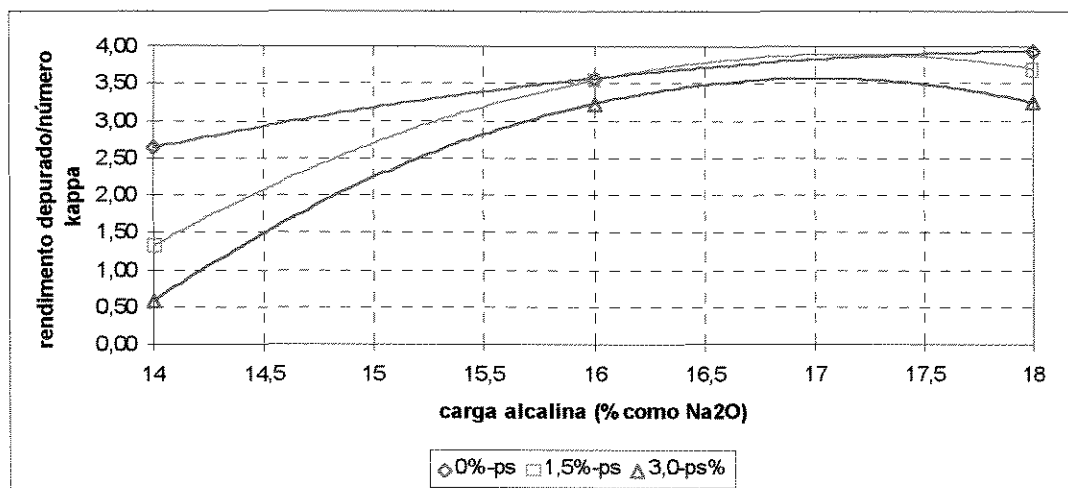


Figura 18 . Efeito da carga alcalina em cozimentos kraft-polissulfetos de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* sobre a relação rendimento depurado/número kappa

Os resultados apresentados na figura 18 podem ser considerados como uma síntese dos tópicos já discutidos anteriormente.

Na figura 18 observa-se que cozimentos kraft com 1,5% de polissulfetos e elevadas cargas alcalinas apresentam comportamento comparáveis ao do processo kraft convencional.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho mostram que a utilização de 3,0% de polissulfetos em cozimentos kraft, mesmo com

elevadas cargas alcalinas não representam uma alternativa para o processo de produção seja tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo.

4.5. Evolução da deslignificação ao longo do processo de polpação

Na segunda etapa deste trabalho avaliou-se a cinética de deslignificação do cozimento kraft-AQ com 0,05% de antraquinona para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, uma vez que este tratamento apresenta potencial para utilização industrial.

Os resultados obtidos nos cozimentos kraft-AQ com 0,05% de antraquinona apresentaram os resultados mais consistentes e com menor dependência das propriedades da matéria-prima.

Para efeito de comparação avaliou-se também a evolução da deslignificação ao longo do processo de polpação kraft convencional para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

4.5.1. Polpação kraft

Os resultados da avaliação da evolução da deslignificação kraft de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 14. Parâmetros do processo de polpação kraft

Tempo de Cozimento	Rend. Bruto (%)	Número Kappa	Lignina Residual (%)
20	94,4	nd	25,46
40	86,4	nd	24,56
60	75,3	nd	16,43
80	56,9	43,8	8,81
100	53,9	31,6	3,56
120	52,9	24,4	2,50
140	51,9	21,6	1,78
160	51,4	19,4	1,22
180	51,3	18,0	0,93

Os resultados apresentados na tabela 14 foram utilizados para calcular a massa de lignina residual em cada polpa bem como a relação entre a massa de lignina na polpa e o teor de lignina na madeira; estes resultados encontram-se apresentados na tabela 15.

Tabela 15. Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft

Tempo de Cozimento	Massa de Lignina na Polpa (g)	% de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira
0	124,5	100,0
20	120,2	96,5
40	106,1	85,2
60	61,9	49,7
80	25,1	20,1
100	9,6	7,7
120	6,6	5,3
140	4,6	3,7
160	3,1	2,5
180	2,4	1,9

4.5.2. Polpação kraft-AQ

Os resultados da avaliação da cinética de deslignificação kraft-AQ de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros do processo de polpação kraft-AQ.

Tempo de Cozimento	Rend. Bruto (%)	Número Kappa	Lignina Residual (%)
20	94,7	nd	24,82
40	86,0	nd	24,67
60	66,9	nd	15,19
80	54,8	38,7	5,67
100	51,6	27,5	2,84
120	52,7	20,7	2,59
140	52,3	20,8	1,39
160	50,9	17,4	1,29
180	50,4	16,7	0,87

Os resultados apresentados na tabela 16 foram utilizados para calcular a massa de lignina residual em cada polpa bem como a relação entre a massa de lignina na polpa e a massa de lignina na madeira; estes resultados encontram-se apresentados na tabela 17.

Tabela 17. Massa de lignina remanescente na polpa e porcentagem de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira para cozimento kraft

Tempo de Cozimento	Massa de Lignina na Polpa (g)	% de lignina na polpa em relação a massa de lignina na madeira
0	124,5	100,0
20	117,5	94,4
40	106,1	85,2
60	50,8	40,8
80	15,5	12,5
100	7,3	5,9
120	6,8	5,5
140	3,6	2,9
160	3,3	2,6
180	2,2	1,8

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho foram tratados estatisticamente de forma a se definir um modelo matemático que representasse a evolução da deslignificação nos processos kraft e kraft-AQ de produção de celulose a partir de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*

4.5.3. Ajuste de modelo matemático

A análise estatística dos resultados de deslignificação (tabela 15 e 17) mostra que uma curva logística invertida explica bem o processo de deslignificação. Esta curva pode ser assim representada:

$$\lambda = \gamma \frac{\alpha e^{-\beta t}}{1 + \alpha e^{-\beta t}}$$

Considerando-se o ajuste através da curva logística, a deslignificação obtida no processo kraft convencional (D_{kraft}) pode ser representado pela equação:

$$D_{\text{kraft}} = 100,00 \frac{0,8932107e^{-0,0645658(t-60)}}{1 + 0,8932107e^{-0,0645658(t-60)}}$$

A deslignificação kraft-antraquinona ($D_{\text{kraft-AQ}}$) pode ser representada pela seguinte equação:

$$D_{\text{kraft - AQ}} = 100,00 \frac{0,6937317e^{-0,0808847(t-60)}}{1 + 0,6937317e^{-0,0808847(t-60)}}$$

Os desvios padrões estimados dos erros das processos kraft e kraft-AQ foram respectivamente 0,944 e 0,691, demonstrando um bom ajuste dos modelos aos valores observados experimentalmente.

Comparando as duas equações anteriores observamos que o parâmetro β da curva kraft-AQ é superior (considerando-se sua característica exponencial) ao da curva kraft indicando que a velocidade de deslignificação no processo kraft-AQ é superior à do processo kraft.

Este resultado estatístico demonstra a ação catalítica da antraquinona conforme já demonstrado experimentalmente por vários autores.

A evolução da deslignificação kraft e kraft-AQ são melhores visualizáveis quando se analisa a figura a seguir:

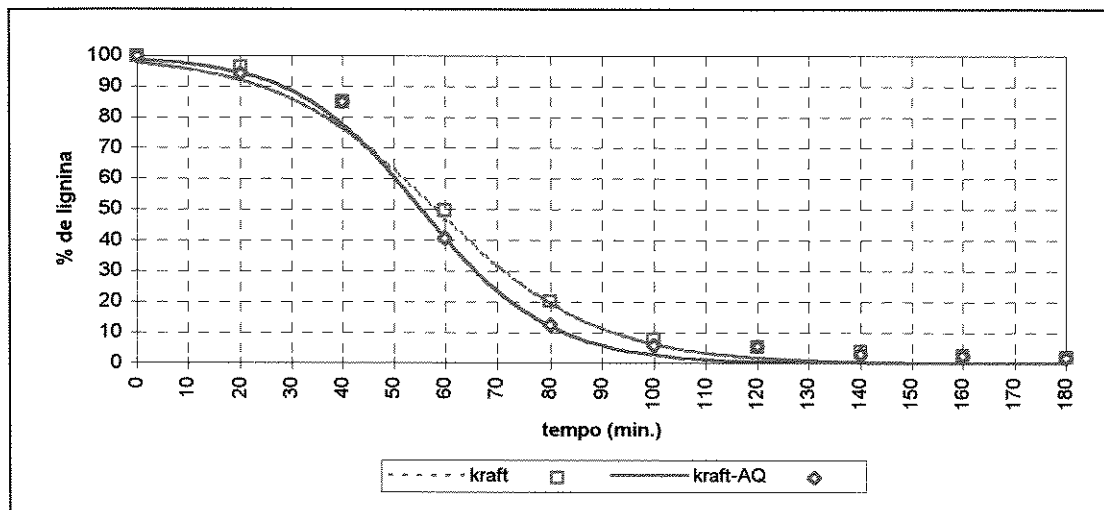


Figura 19. Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento

Em seus trabalhos com madeira de abeto, Hagglung (1949) citado por GOMIDE (1979) mostra um padrão de deslignificação semelhante aos observados na figura 19, consistindo de um patamar inicial, uma fase de deslignificação intensiva e uma fase de deslignificação residual.

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; neste etapa as reações de deslignificação são praticamente desprezíveis. As duas fases seguintes correspondem efetivamente ao processo de cozimento.

Segundo GOMIDE (1979) durante a polpação kraft, nos estágios iniciais do cozimento a lignina é preferencialmente removida da parede celular. Quando cerca de 50% da deslignificação é atingida, a lamela média e as áreas dos cantos das células, que são altamente

lignificadas, são fortemente atacadas, permanecendo, no final do cozimento, uma lignina residual na parede secundária e na lamela média.

O processo de deslignificação, durante a polpação kraft, consiste numa fase rápida, denominada **Deslignificação Principal**, quando a maior parte da lignina é removida, e numa fase lenta, denominada, **Deslignificação Residual**. Essas fases, demonstradas por Hagglund (1949) citados por GOMIDE (1979) também são observadas para os processos kraft e kraft-AQ de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* apresentados na figura 19.

Considerando-se as equações apresentadas para exprimir o teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento, temos que a raiz da derivada segunda destas equações representam o limite entre as duas fases de deslignificação citadas por Hagglund (1949), a principal e a secundária.

A derivada segunda do modelo matemático empregado para expressar o teor de lignina residual na polpa em função do tempo é expressa pela seguinte equação:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{2\alpha^3 \beta^2 \gamma}{e^{3\beta(-60+t)} \left(1 + \frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)^3} - \frac{3\alpha^2 \beta^2 \gamma}{e^{2\beta(-60+t)} \left(1 + \frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)} + \frac{\alpha \beta^2 \gamma}{e^{\beta(-60+t)} \left(1 + \frac{\alpha}{e^{\beta(-60+t)}}\right)}$$

As raízes da derivada segunda para as equações do teor de lignina residual na polpa oriunda dos processos kraft e kraft-AQ são respectivamente 58,35min e 55,55min. O fato do processo kraft-AQ completar a deslignificação principal antes do processo kraft demonstra mais uma vez o efeito catalítico da antraquinona.

A fase de deslignificação residual de polpas kraft é especialmente importante para polpas destinadas ao processo de

branqueamento, como é o caso da maior parte das polpas de *Eucalyptus* spp já discutido anteriormente.

A análise da figura 19 não mostra a diferença entre o teor de lignina residual entre as polpas kraft e kraft-AQ após o final do processo de polpação. Esta diferença é melhor visualizada avaliando o teor de lignina residual e número kappa das polpas em questão nas tabelas 14 e 16.

A polpa kraft atinge, ao final do processo de polpação, número kappa de 18, enquanto de a polpa kraft-AQ atinge número kappa de 16,7. Em termos industriais esta diferença é bastante significativa, podendo levar a uma redução no consumo de reagentes químicos no processo de branqueamento da polpa kraft-AQ ou ainda suavização das condições de cozimento visando obtenção de número kappa compatível com as especificações do processo de branqueamento visando assim maior preservação de carboidratos o que pode trazer como consequência aumento de rendimento e de capacidade produtiva da unidade de produção de celulose.

4.6. Espectroscopia de Fotoelétrons

As análises por XPS são feitas em ambiente de ultra vácuo (pressão na faixa de 10^{-9} Torr). Nesta técnica, raios-X com energia $h\nu$ incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, E_c , dada pela relação de Einstein: $E_c = h\nu - E_L$, onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios-X é bem definida, os fotoelétrons ejetados tem uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor.

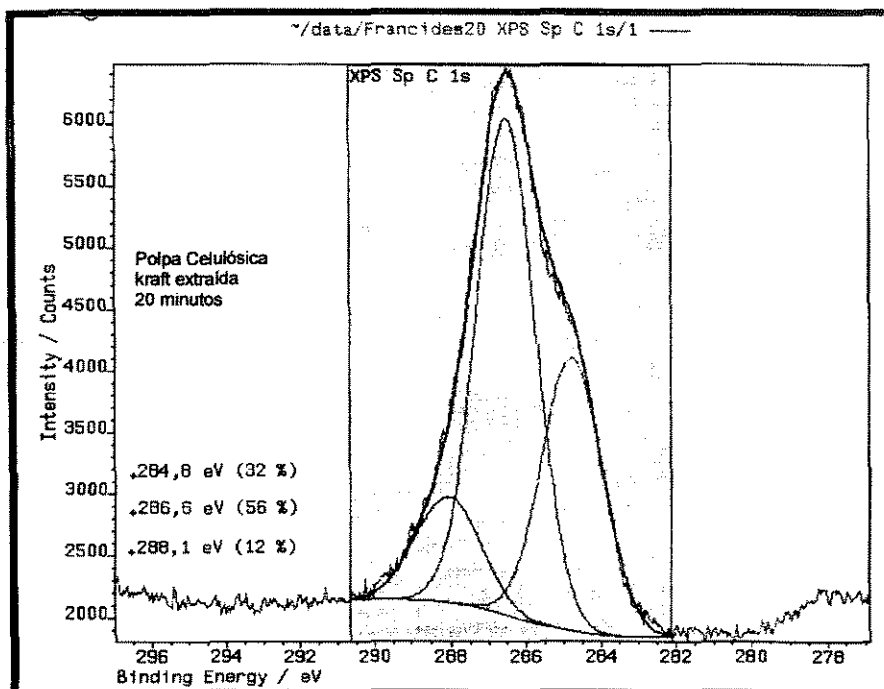


Figura 20. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento

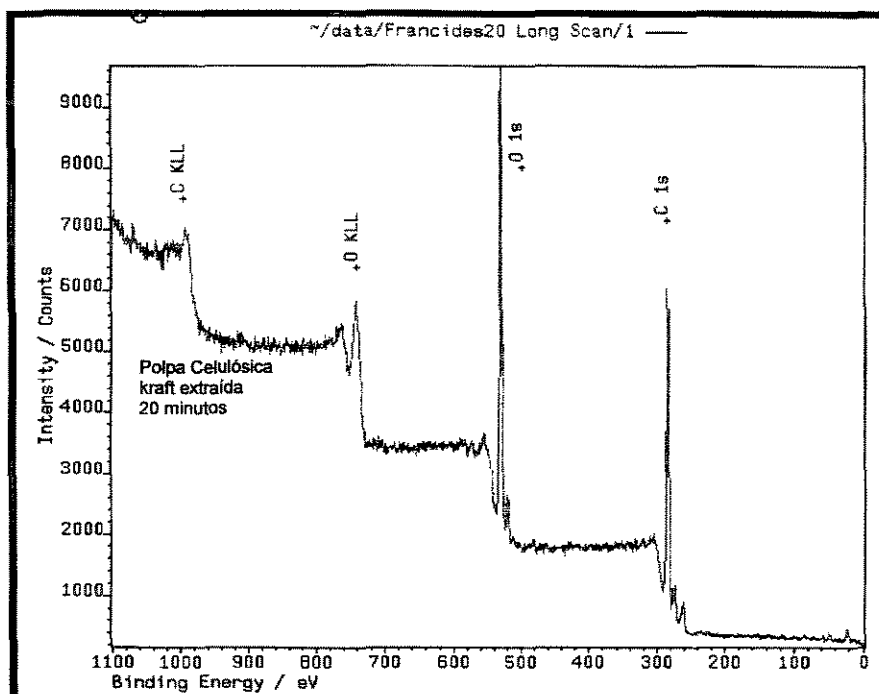


Figura 21. Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída com diclorometano após 20 minutos de cozimento

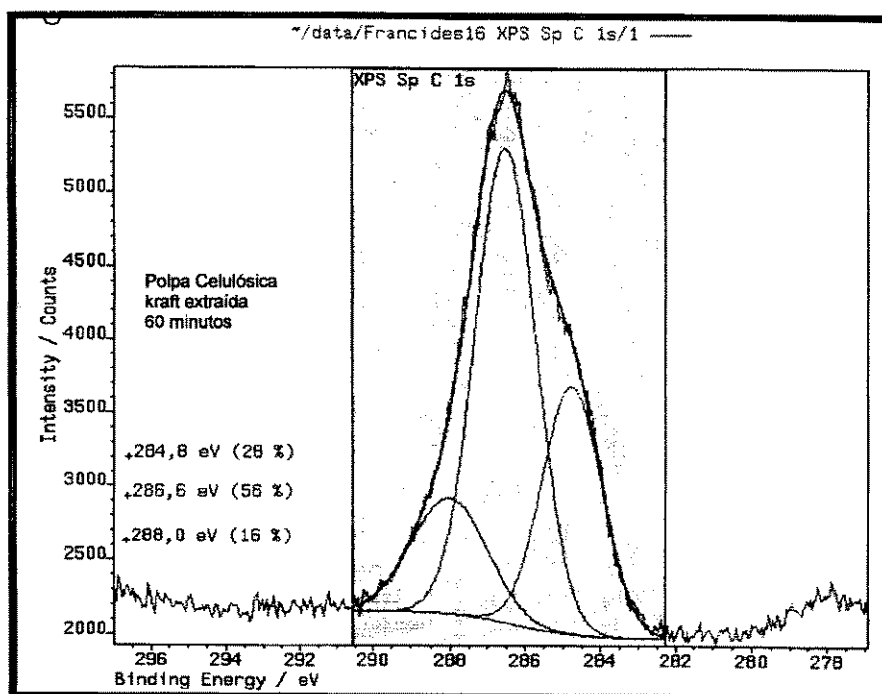


Figura 22. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída com diclorometano após 60 minutos de cozimento

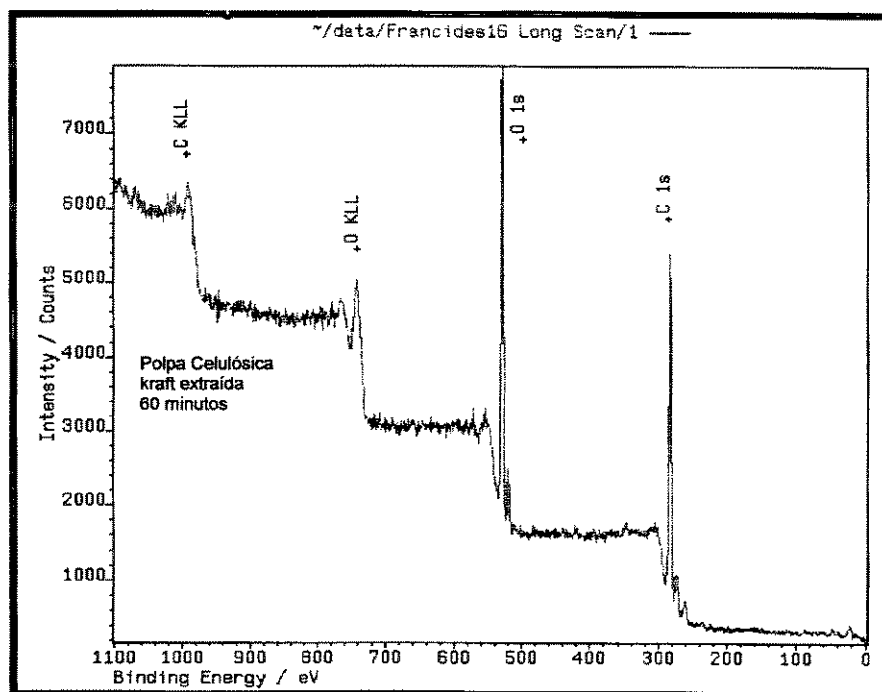


Figura 23. Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída em diclorometano após 60 minutos de cozimento

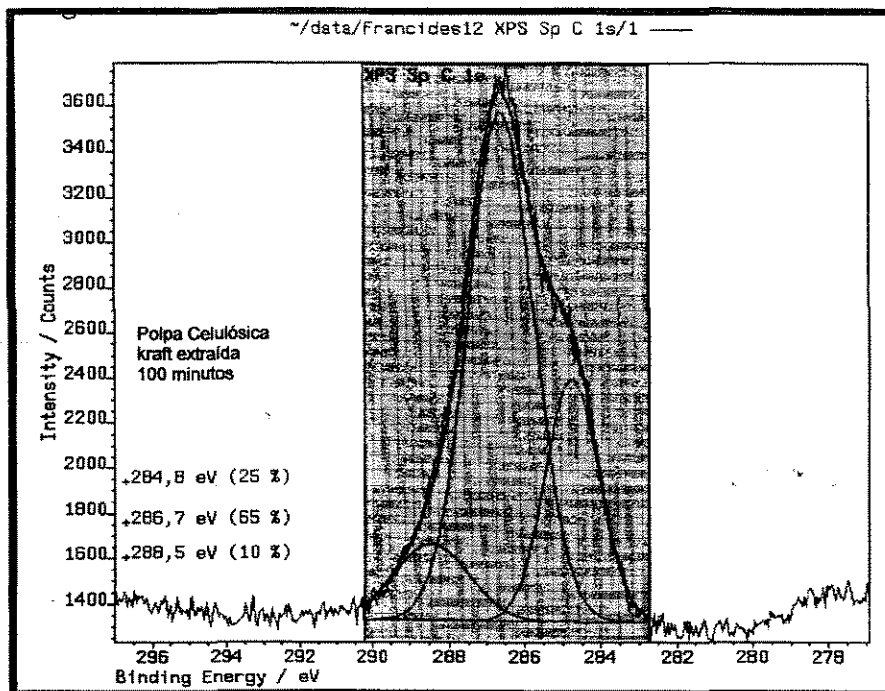


Figura 24. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída em diclorometano após 100 minutos de cozimento

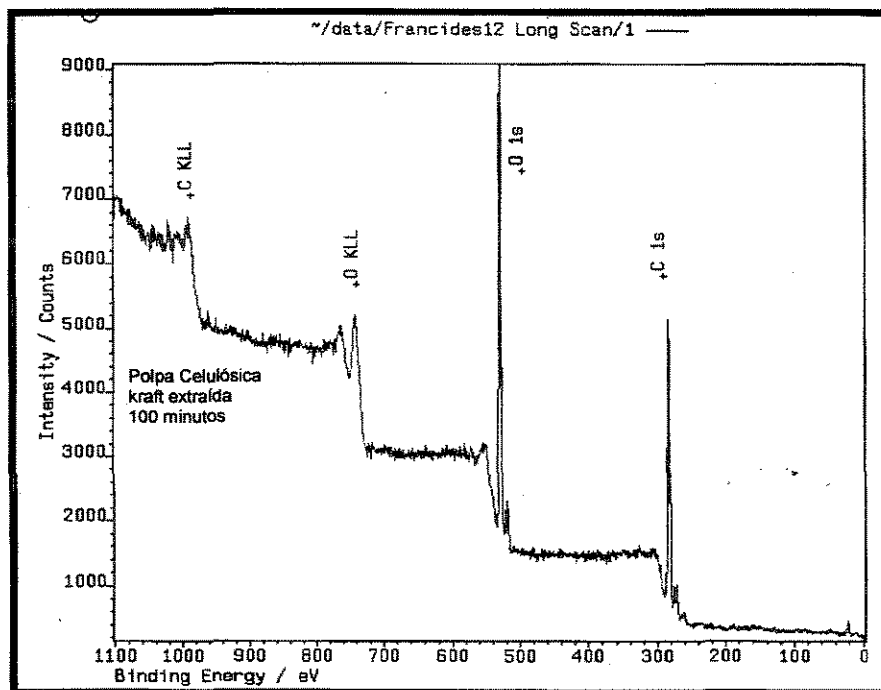


Figura 25. Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída em diclorometano após 100 minutos de cozimento

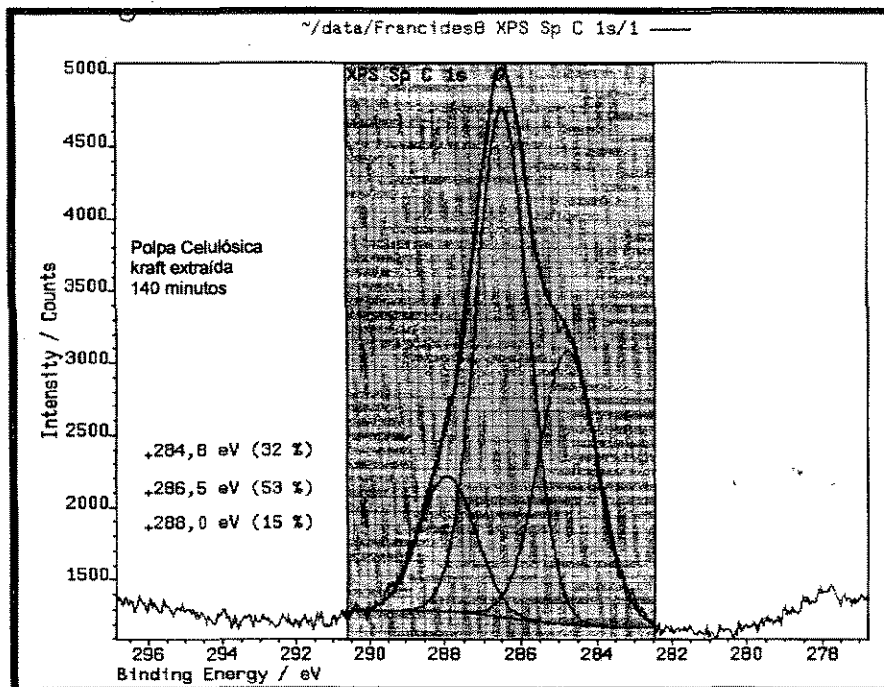


Figura 26. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída em diclorometano após 140 minutos de cozimento

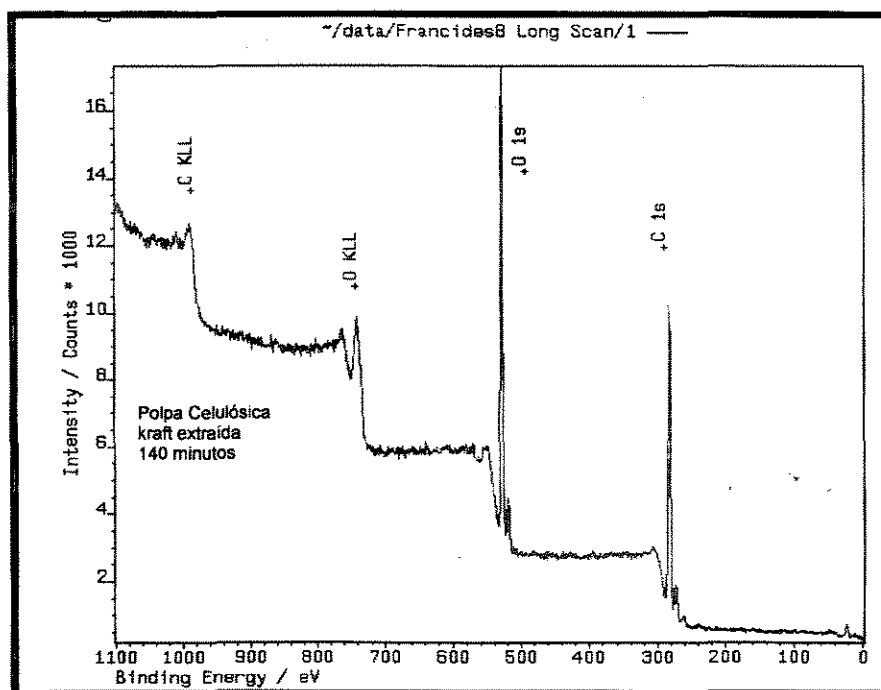


Figura 27. Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída em diclorometano após 140 minutos de cozimento

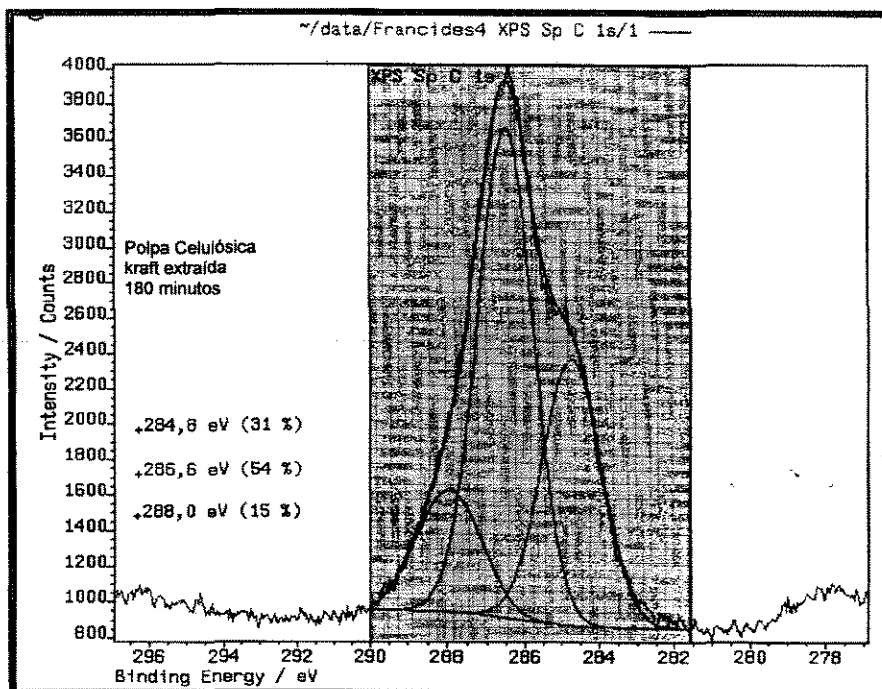


Figura 28. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft extraída em diclorometano após 180 minutos de cozimento

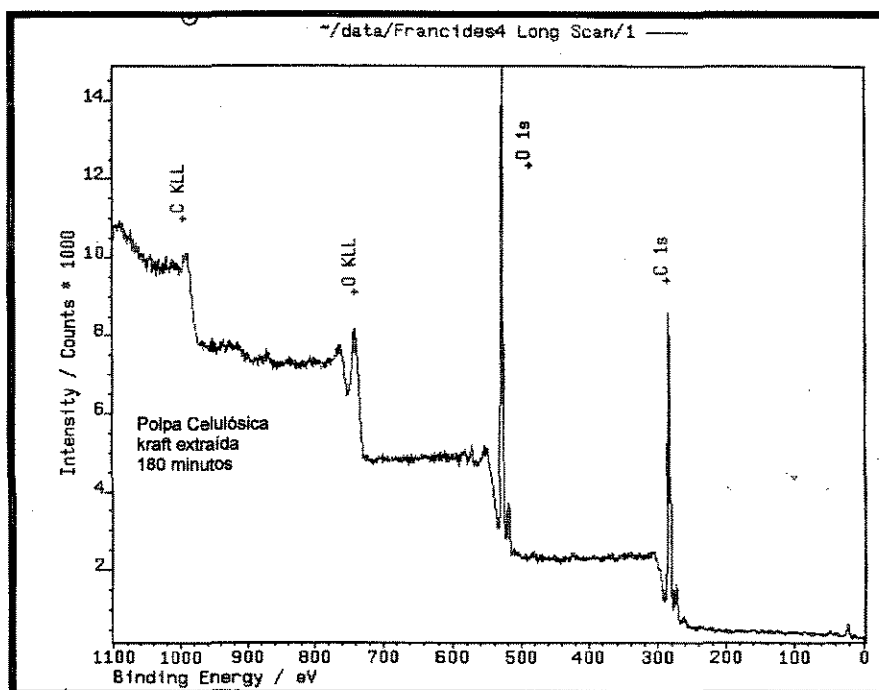


Figura 29. Espectro XPS exploratório da polpa kraft extraída em diclorometano 180 minutos de cozimento

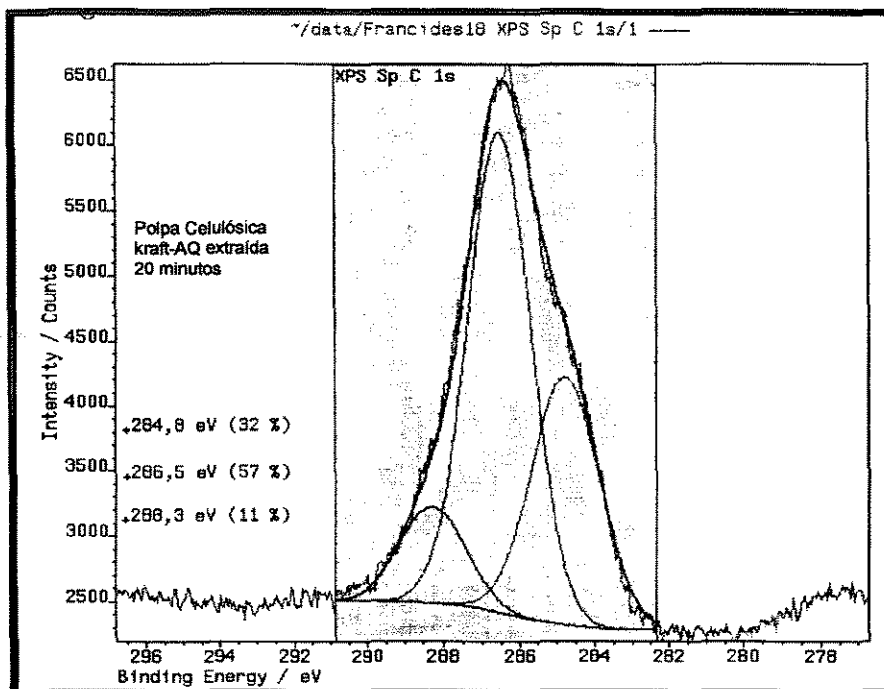


Figura 30. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 20 minutos de cozimento

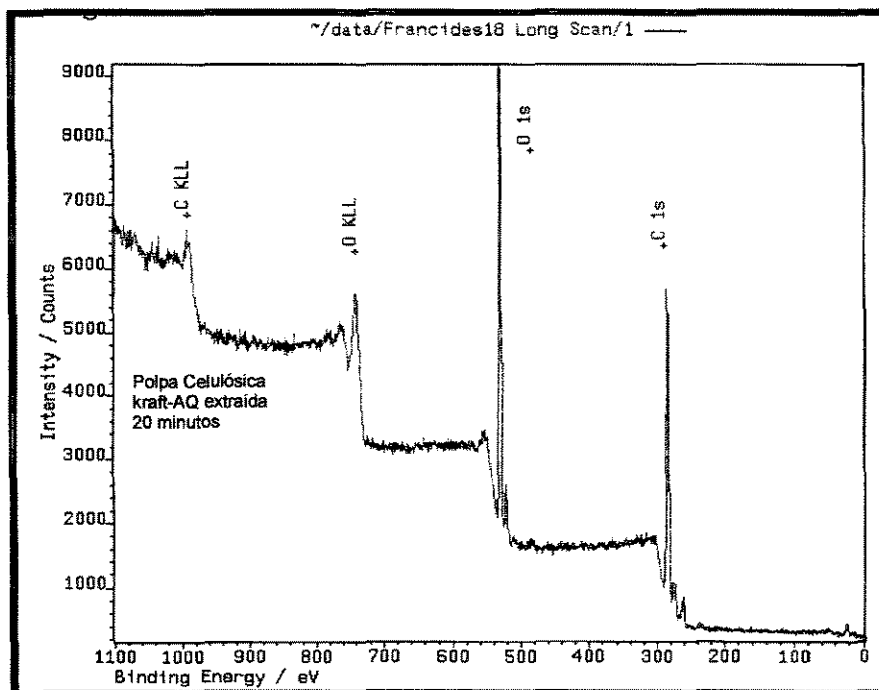


Figura 31. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 20 minutos de cozimento

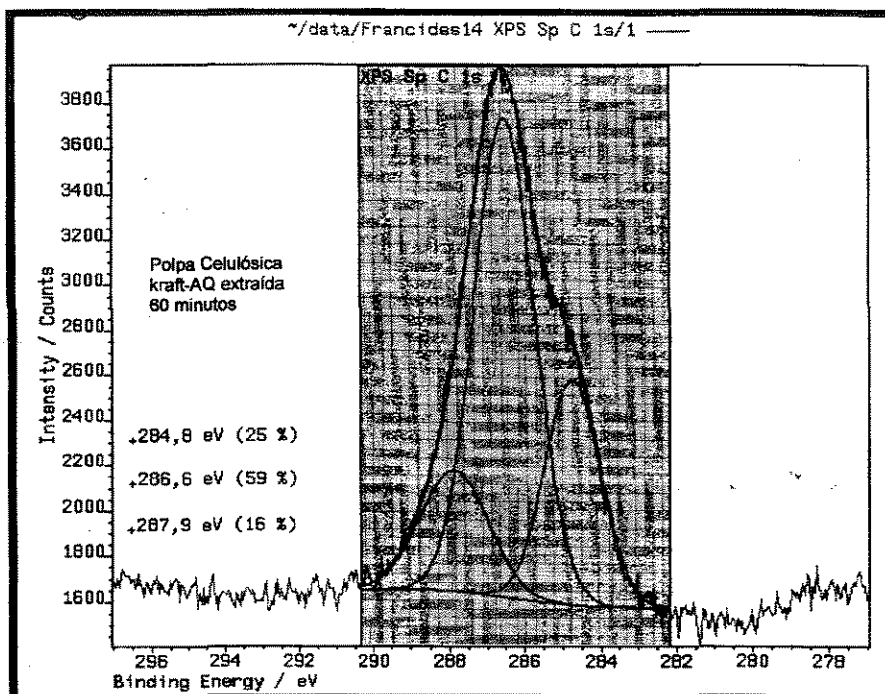


Figura 32. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 60 minutos de cozimento

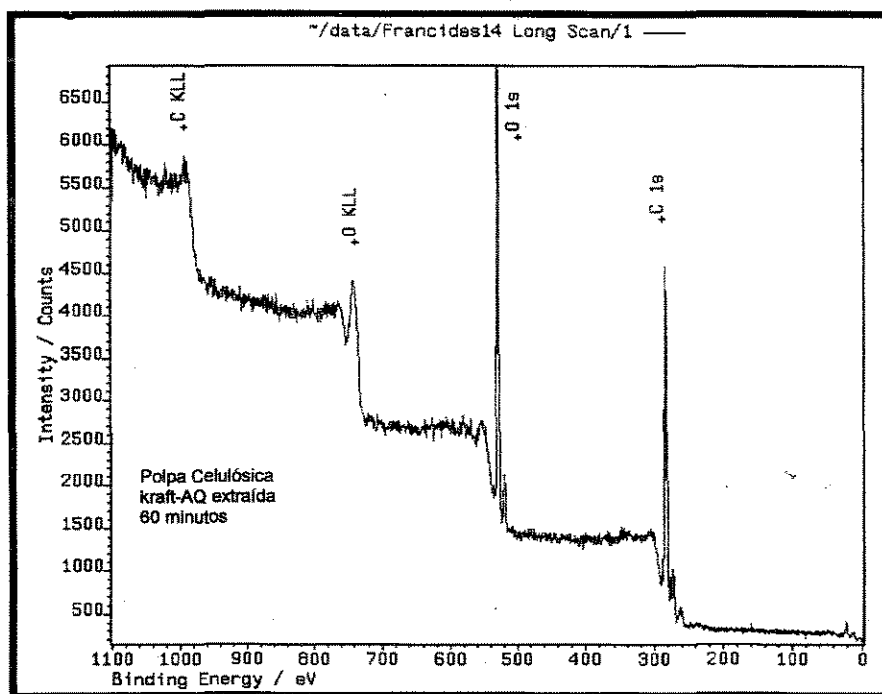


Figura 33. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 60 minutos de cozimento

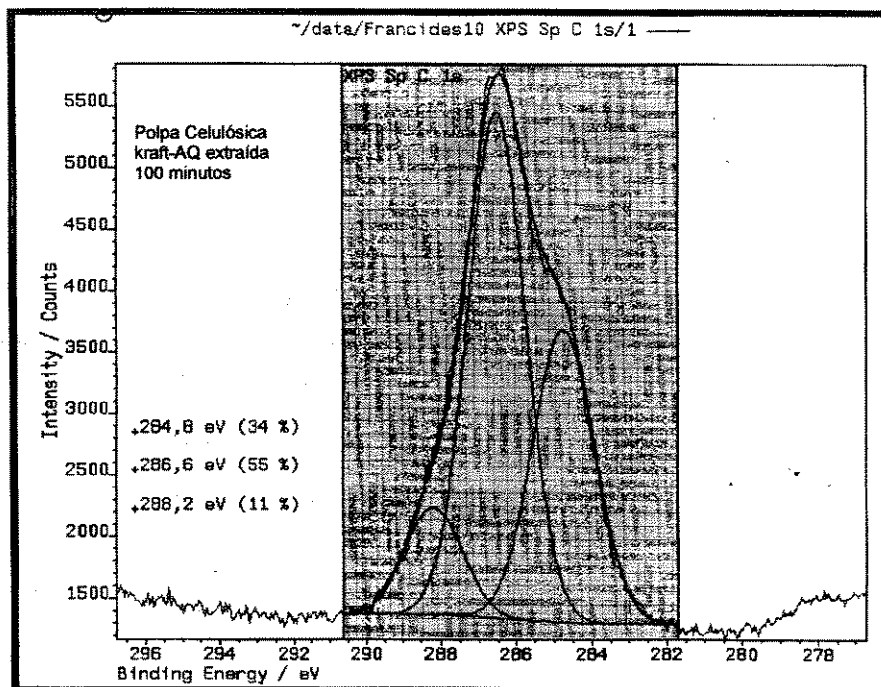


Figura 34. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 100 minutos de cozimento

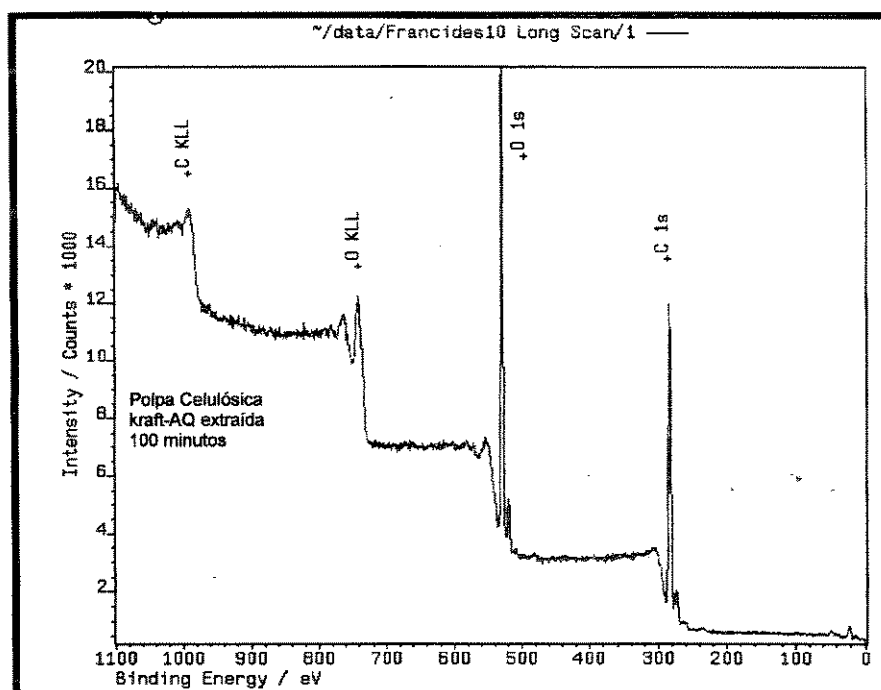


Figura 35. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 100 minutos de cozimento

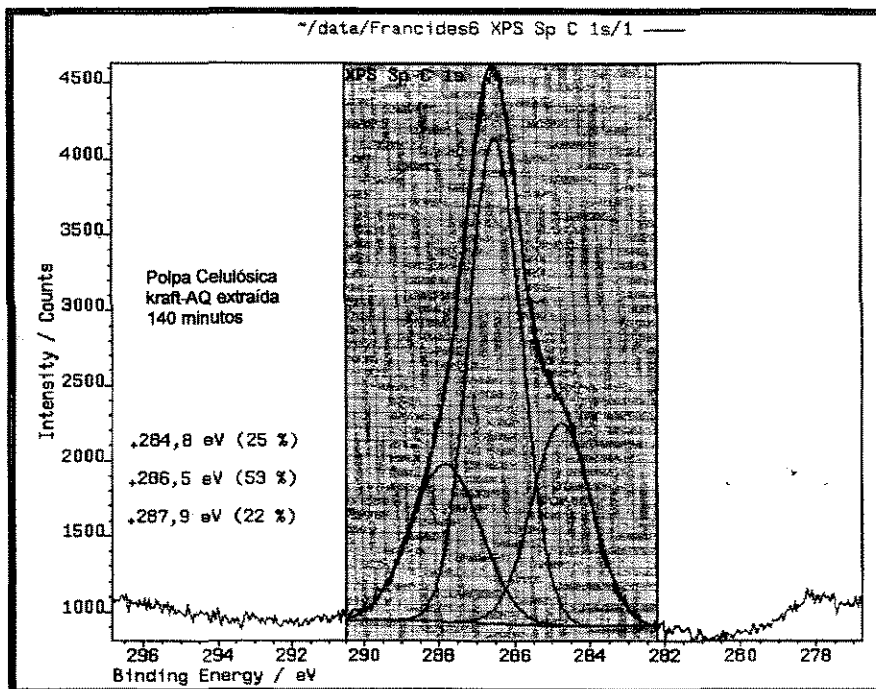


Figura 36. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 140 minutos de cozimento

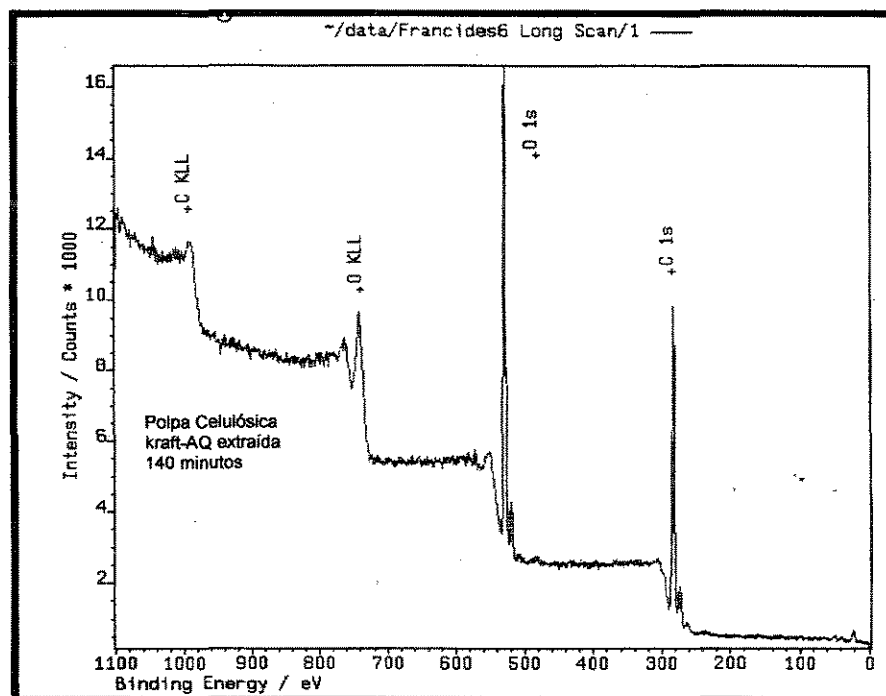


Figura 37. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 140 minutos de cozimento

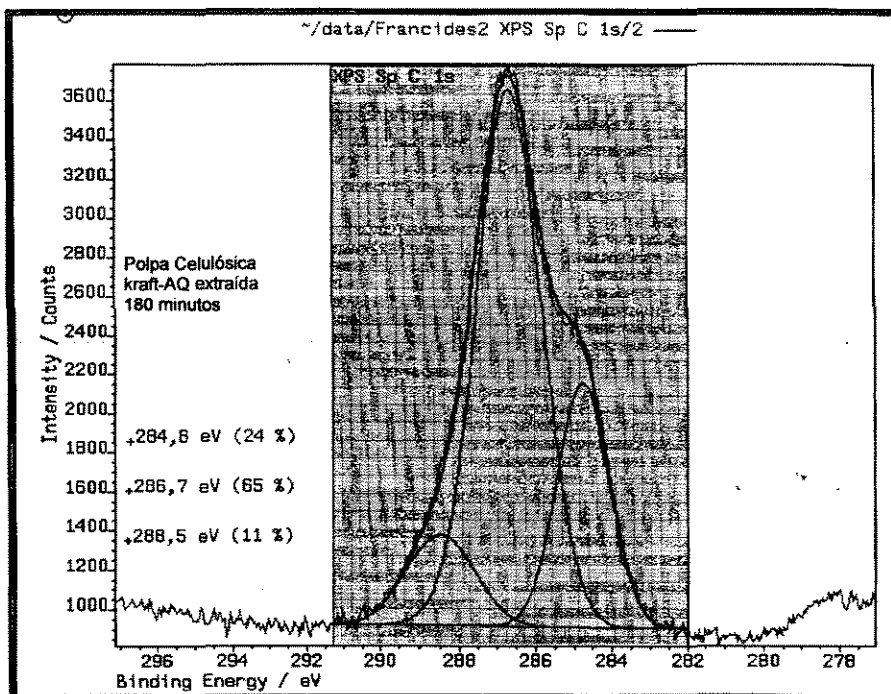


Figura 38. Espectro XPS de C 1s da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 180 minutos de cozimento

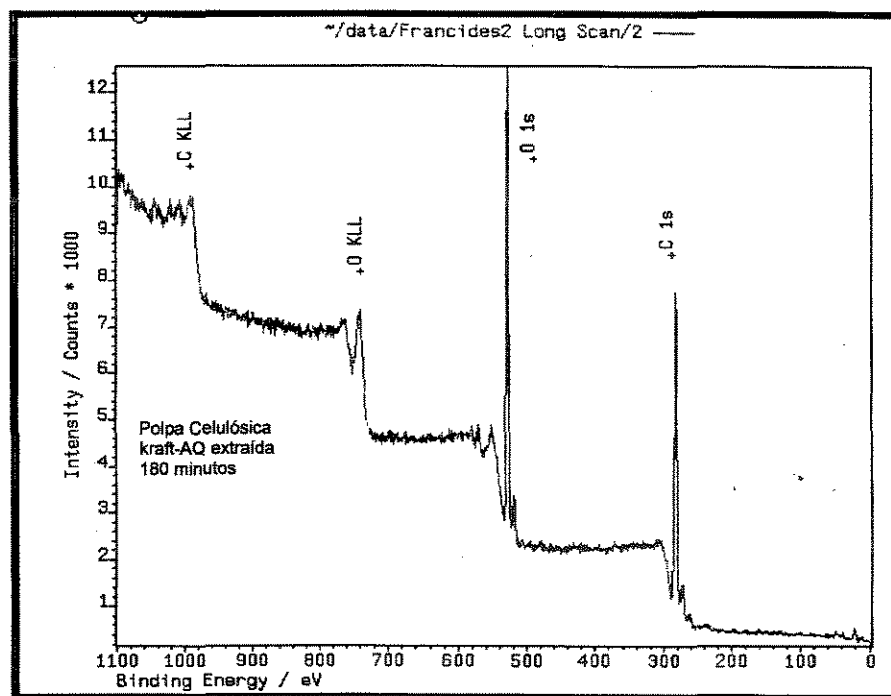


Figura 39. Espectro XPS exploratório da polpa kraft-AQ extraída em diclorometano após 60 minutos de cozimento

A avaliação dos espectros apresentados podem ser sumarizados na seguinte tabela, contendo as razões atômicas de O/C e as quantidades relativas (% atômica) das três contribuições ao pico de carbono identificadas: uma em 284,8 eV, correspondendo a C-C ou C-H (C_1 na tabela 18), outra na faixa de 286,4 a 286,7 eV, associada a C-O (C_2 na tabela 18) e uma terceira na faixa de 297,9 a 288,5 eV referente a O-C-O ou C=O (C_3 na tabela 18). O pico O 1s tem apenas um componente, em aproximadamente 533,0 eV (na faixa de 532,8 a 533,2 eV).

Tabela 18. Quantidades relativas (em percentagem atômica) das contribuições ao pico de carbono 1s

tempo de cozimento	$C_1(\%)$		$C_2(\%)$		$C_3(\%)$	
	kraft	kraft-AQ	kraft	kraft-AQ	kraft	kraft-AQ
20	32	32	56	57	12	11
60	34	28	56	59	16	16
100	28	25	65	55	10	11
140	32	25	53	53	15	12
180	31	24	54	65	15	11

A espectroscopia de fotoelétrons em polpas celulósicas não branqueadas é especialmente importante para comparação de possíveis modificações químicas que possam ocorrer na superfície da fibra; tais alterações podem ser responsáveis por alterações na eficiência dos processos de branqueamento a que as polpas podem ser submetidos.

BUCHERT et. al.(1996) demonstram que o carbono C_1 presentes em polpas kraft submetidas à extração em diclorometano correspondem aos carbonos da lignina.

A análise dos resultados apresentados na tabela 18 reforça a maior eficiência da antraquinona na deslignificação em relação ao processo convencional.

O teor dos carbonos C_2 e C_3 nas polpas kraft e kraft-AQ praticamente não apresentam diferenças significativas.

Com base nos tópicos discutidos anteriormente observa-se que a utilização de antraquinona no processo kraft de polpação não deve trazer dificuldades nas etapas posteriores de branqueamento.

5 - Conclusões

A antraquinona, o surfactante e o polissulfeto apresentam efeitos sobre a polpação kraft de cavacos do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

Os polissulfetos apresentaram efeito benéfico sobre o rendimento depurado do processo kraft associado porém com aumento do número kappa a níveis proibitivos para polpas que deverão ser submetidas ao branqueamento.

Para utilização de polissulfetos em cozimentos kraft faz-se necessário aumentar a carga alcalina de forma a se obter polpas com teor de lignina residual de tal forma a permitir o branqueamento da polpa. Com o aumento da carga alcalina, 1,5% de polissulfetos apresentam os melhores resultados

Para um aproveitamento do efeito benéfico que os polissulfetos podem trazer ao processo kraft faz-se necessários instalação de um sistema de impregnação específico para este componente; desta forma o polissulfetos não se caracteriza efetivamente como um aditivo ao processo kraft convencional.

O emprego de surfactante na polpação kraft de *E. grandis* x *E. urophylla* apresentou efeito benéfico sobre o processo de polpação kraft, porém os resultados obtidos indicam ser a eficiência deste tipo de substância ligada as características da madeira e dimensões de cavacos

A antraquinona apresentou efeito benéfico sobre o processo de polpação kraft de cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla*, não mostrando ser dependente nem da matéria-prima nem dos principais parâmetros do processo de polpação; desta forma a antraquinona pode ser efetivamente classificada como aditivo.

O uso conjunto de antraquinona, polissulfetos e surfactantes apresentam interações em diferentes níveis para os diferentes fatores avaliados neste trabalho.

Os compostos utilizados neste trabalho representam alternativas interessantes, seja de forma isolada seja de forma conjunta, para produção de celulose kraft de *E. grandis* x *E. urophylla*, seja em instalações fabris existentes seja para desenvolvimento de projetos de novas unidades produtoras.

A cinética de remoção de lignina dos processos kraft e kraft-AQ apresentam duas fases; deslignificação principal e deslignificação residual. O teor de lignina residual na polpa em função do teor de lignina da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, para os processos kraft e kraft-AQ podem ser representado pelas seguintes equações, respectivamente:

$$D_{\text{kraft}} = 100,00 \frac{0,8932107e^{-0,0645658(t-60)}}{1 + 0,8932107e^{-0,0645658(t-60)}}$$

$$D_{\text{kraft - AQ}} = 100,00 \frac{0,6937317e^{-0,0808847(t-60)}}{1 + 0,6937317e^{-0,0808847(t-60)}}$$

O processo kraft-AQ apresenta maior intensidade deslignificação quando comparado ao processo kraft de *E. grandis* x *E. urophylla*, apresentando kappa de 16,7 e 18,0 respectivamente.

As análises espectroscópicas de fotoelétrons confirmam o menor teor de lignina residual na polpa kraft-AQ de *E. grandis* x *E. urophylla* em comparação ao processo kraft convencional. Estas mesmas análises mostram que a composição química da superfície das fibras das polpas kraft e kraft-AQ não apresentam diferenças significativas que possam justificar qualquer mudança na branqueabilidade da polpa.

6 - Bibliografia

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; LIMA, A. F.; PARK, S. W.; JORDÃO, M. C. S. & YOJO, L. M. Propriedades de engenharia do licor negro sulfato de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 3, São Paulo, ABCP, 1983, 1v., p.643-659. Congresso Latino-americano de Celulose y Papel-São Paulo - 1983.

BARBADILLO, P & POTTI, J. J. Estado actual de los processos de coción alcalinos en presencia de antraquinona. an. INIA/Ser. Florestal/ n.6. Madrid. 1982.

BARRICHELO, L. E. G. & FOELKEL, C. E. B. Estudos para produção de celulose sulfato de seis espécies de eucalipto. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO FLORESTA-INDÚSTRIA, Piracicaba, 1975. *Anais*, Piracicaba, ESALQ/IPEF, 1975. p.5-33.

BARRICHELO, L. E. G. & BRITO, J. O. Variações nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10. São Paulo, 1977. *Anais*, São Paulo, ABCP, 1977, p.41-46.

- BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. & BRASIL, M. A. M. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. *IPEF*, Piracicaba (2/3):65-74. 1977.
- BENTVELZEN, J. M.; MCKEAN, W. T. & GRATZL, J. S. Methyl mercaptan, dimethyl sulfide and sodium sulfide reactions during black liquor oxidation, *TAPPI Journal*, Atlanta, 58(1):130-133, 1976.
- BIERMANN, C. J. & DUTTA, T. Kraft pulping of Douglas-fir with 1,4-dihydro-9,10-dihydroxi anthracene. *Tappi Journal*, Atlanta, 72(2):175-177. 1989.
- BLAIN, T. J. & HOLTON, H. H. Economics of AQ pulping: The net value of increased production. *Pulp & Paper Canada*, 84(6):58-63, 1983.
- BUGAGER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A. F. & PINHO, M. R. R. Fator H - parâmetro válido para polpação de eucalipto? *O Papel*, São Paulo, 40(3):35-49, 1979.
- BUGAGER, S. Cinética das reações do processo de polpação sulfato de eucalipto. São Paulo, 1984. 90p. (Tese de Doutorado - Escola Politécnica/USP).
- BURAZIN, M. A. & MCDONOUGH, T. J. Building a mechanistic model of kraft-pulping kinetics, *TAPPI Journal*, Atlanta, 3:165-169, 1988.
- CARLSON, T. A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Stroudsburg. 1978. 341p.

CASEY, J. P. Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology. Vol I. 3 ed. John Wiley and Sons. new York, 1980.

CLARK, J. Pulp Technology and treatment for paper. 2 ed. Miller Freeman Publications Inc. San Francisco. 1985. 878p.

CUERVO, J. J. P. Influência de la antrahidroquinona como aditivo en cocciones alcalinas. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 3, São Paulo, 1983. Anais, São Paulo, ABCP, 1983. 1v., p. 983-998. Congresso Latino-Americano de Celulose y Papel - São Paulo - 1983.

D'ALMEIDA, M. L. O. Formação de compostos malcheirosos durante o processo de polpação sulfato. *O Papel*, São Paulo, 8:65-68, 1985.

D'ALMEIDA, M. L.. O . Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. IPT, São Paulo, 2ª ed., v.1, 1988.

DIAS, R. L. V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito - fatores para redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, São Paulo, 1979. Trabalhos Publicados. São Paulo, 1979. p.133-140.

DIMMEL, D. R. Electron transfer reactions in pulping systems (I): Theory and applicability to anthraquinone pulping. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 5(1)1-14, 1983.

- DIMMEL, D. R.; PERRY, L. F.; PALASZ, P. D. & CUM, H. Electron transfer reactions in pulping systems (II): Electron-chemistry of anthraquinone/lignin model quinomethides. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 5(1):15-36, 1985.
- EACHUS, S. W. Effect of soda-anthraquinone pulping on holocelulose fibers, *TAPPI Journal*, Atlanta, 66(2):85-88, 1983.
- ERIKSSON, K. E. L.; BLANCHETE, R. A. & ANDER, P. Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components. Springer-Verlag. Berlin, 1990. 407p.
- ERISMANN, N. M. Processos alternativos de deslignificação de *Eucalyptus grandis*. Tese de Doutorado - IQ-USP. São Paulo, 1992.
- EVANS, R., HENDERSON, V. T., NELSON, P. F. & VANDERHOEKN. The soda-AQ semichemical pulping process. *APPITA*, 37(1):60-64. 1983.
- FALK, L. E.; SARKO, P.; BERGER, M. I. & DENCE, C. W. The effect of anthraquinone and anthrahydroquinone penetration on delignification in the soda pulping of norway spruce. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4(1):35-59, 1984.
- FENGEL, D. & WEGENER, G. Wood Chemistry - Ultrastructure Reactions. Walter de Gruyter, New York, 1984. 613p.
- FERGUNSON, I. F. Auger Microprobe Analysis. Adam Hilger. Bristol. 1989.456p.

- FOELKEL, C. E. B. Análise de licores kraft e soda. Viçosa, UFV/CENIBRA, 1977. 5p.
- FOELKEL, C. E. B. Análises em licores negros. Viçosa UFV/CENIBRA, 1977. 6p.
- FOELKEL, C. E. B. & COUTO, L. C. Celulose kraft de cavacos em forma de fitas para eucalipto. *CENIBRA*, Belo Horizonte, 1978.
- FOELKEL, C. E. B. & MILANEZ, A. F. O uso do boroidreto de sódio como aditivo no cozimento kraft. *O Papel*, São Paulo, 8:69-72, 1980.
- 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, Campos do Jordão, 1990. Anais do Congresso, Campos do Jordão. p. 719-728.
- GHOSH, K. L.; VENKATESH, V.; CHIN, W. J. & GRATZL, J. S. Quinone additives in soda pulping of hardwoods. *TAPPI Journal*, Atlanta, 60(11):127-131, 1977.
- GIERER, J. The chemistry of delignification. *Holzforchung*, 36:43-64. 1982.
- GOMIDE, J. L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. *O Papel*, São Paulo, 11:119-128, 1979.

- GOMIDE, J. L. Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. Boletim Técnico nº 6. Viçosa, 1980. 27p.
- GOMIDE, J. L. & OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. *O Papel*, São Paulo, 41(1):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 DA ABCP, 20, São Paulo, 1987. Trabalhos Publicados. São Paulo, 1987. p. 35-42.
- GRIFFIN, C. W.; KUMAR, K. R.; GRATZL, J. & JAMEEL, H. Effects of adding anthraquinone and polysulfide to the modified continuous cooking (MCC) process. In: Proceedings of 1995 Pulping Conference, p 19-30 Vol 1. Chicago, 1995.
- HALDAR, R. & BHATTACHARYA, P. K. Studies on kraft and soda-anthraquinone pulping of Indian mixed hardwoods. TAPPI Journal, Atlanta, 7(6):129-132, 1987.
- HALPERN, M. G. Pulp Mill Process. Noyes Data Corporation. New Jersey. 1975. 403p.
- HOLTON, H. H. Better cooking with anthraquinone. *Pulp & Paper International*, 8:49-52, 1978.
- HOLTON, H. H. AQ: unconventional thinking triumphs. TAPPI Journal, Atlanta, 64(6)8:11. 1981.

HOUGH, G. Chemical Recovery in Alkaline Pulping Process. Tappi Press, Atlanta, 1985. 312p.

IPT, Tecnologia de Fabricação da pasta celulósica, São Paulo, SENAI/IPT, 2ª Edição, 1988.

KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD. Technical bulletin of quinone compounds for non-pollution delignification process. Research & Development Dept. 1979. 38p.

KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD. Modern feature of cooking with quinone additive. *Japan Pulp & Paper*, 24(1):59-68, 1986.

KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD. New trend of cooking with quinone additive. Research & Development Dept. 1990. 51p.

KETTUNEN, J.; RELHAMMA, I. & RUHANEN, M. A case study-converting a kraft mill into a NSAQ mill. *TAPPI Journal*, Atlanta, 65(12):63-67, 1982.

KUBES, G. & FLEMING, B. I. Viscosities of unbleached alkaline pulps. III Wood species. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4(4):459-464, 1984.

LAI, Y. Z. & HE, P. Influence of sulfite on the effectiveness of anthraquinone in soda pulping. *TAPPI Journal*, Atlanta, 69(12):89-90, 1986.

LANDUCCI, L. L. & RALPH, J. Anthraquinone losses during alkaline pulping. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 4(2):149-161, 1984.

- LIEBERGOTT, N. & VAN LIEROP, B. Ozone delignification of black spruce and hardwood kraft, kraft-anthraquinone and soda-anthraquinone pulps. *Tappi Journal*, Atlanta, 64(6):95-99. 1981.
- LIMA, A. F.; TURQUETTI, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J. W. & SILVEIRA, P. R. P. Antraquinona para redução de emissões de TRS: a experiência da Riocell. In: Anais do XXVI Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. 777-783. São Paulo, 1993.
- MACLEOD, J. M. et al. Soda-anthraquinone-ethylenediamine pulping. *TAPPI Journal*, 64(6):77-80. 1981.
- MACLEOD, J. M. & CYR, N. Soda-AQ pulps from hardwoods - physical properties and bleachability. *Pulp & Paper Canada*, 84(4):29-32, 1983.
- MACLEOD, J. M. & FLEMING, B. I. Delignification rates of alkaline-AQ process. *TAPPI Journal*, Atlanta, 66(12):81-82, 1983.
- MALACHOWSKI, P. S.; PONIATOWSKI, S. E. & WALKINSAW, J. W. The effects of anthraquinone on the reaction rate of the kraft pulping of northeastern white pine. *TAPPI Journal*, Atlanta, 6:2307-209, 1983.
- MIMMS, A.; KOCUREK, M. J.; PYATTE, J. A. & WRITTE, E. E. Kraft Pulping - A Compilation of Notes. Tappi Press, Atlanta, 1993, 181p.
- MIRANDA, C. R. & BARRICHELO, L. E. G. Celulose de madeira de *E. citriodora*: Influência do tamanho de cavacos. In: Anais do XXIII Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 01-34, São Paulo, 1990.

- NIMZ, H. H. Birch Lignin - Proposal of a constitutional scheme. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13:313-321. 1974.
- NISHIJIMA, H.; SMITH, M. & INABA, R. Review of polysulfide/AQ pulping to date in Japanese kraft mills and the impact on productivity. In: *Proceedings of 1995 Pulping Conference*, p 31-40 Vol 1. Chicago, 1995.
- NOMURA, Y. Quinone additive cooking-sulphate pulping with addition of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene. Central research Lab. Honshu Paper Co. Ltd. Tokyo, 1974.
- PARTHASARATHY, V. R., SINGH, B., CHANDRA, S., SAKSENA, U. L. & CHOWDRARY, L. N. Low sulphidity-AQ pulping of hardwood and softwood mixtures (*Eucalyptus tereticornis*: *Pinus roxburghii* [70:30]). *APPITA*, 37(1):70-72. 1983.
- PARTHASARATHY, V. R.; GRYGOTIS, R. C.; WAHOSKE, K. W. & BRYER, D. M. A sulfur-free, chlorine-free alternative to kraft pulping. *Tappi Journal*, 79(6):189-198. 1996.
- PENALBER, A. M. C. Estudos tecnológicos de polpação de *Eucalyptus grandis*, pelo processo sulfito neutro, com e sem adição de antraquinona. Viçosa, 1983. 114p. (Tese - Mestrado - UFV).
- ROBLES, Y. A. M.; GOMIDE, J. L. OLIVEIRA, R. C. & COLODETTE, J. L. Utilização de antraquinona e polissulfeto como aditivos do processo kraft para produção de celulose de *Eucalyptus*. In: *Anais do XXIX Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP*. 267-282. São Paulo, 1996.

RYDHOLM, S. A. Pulping Process, Ed. John Wiley & sons, New York, 1965. 1269p.

SIDAWAY, S. The availability and use of eucalyptus pulps. TAPPI Journal, Atlanta, 71(12):47-51, 1988.

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. Tese de Mestrado. ESALQ/USP. Piracicaba, 1994. 172p.

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: *Proceedings of the 1995 Pulping Conference*, Vol. 2, 757, Chicago, 1995.

SILVA JÚNIOR, F. G. & TONELLI, E. Teste industrial com antraquinona na Votorantim Celulose e Papel - Unidade Luiz Antônio. Relatório Técnico. Luiz Antônio, 1996.

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

TAPPI TEST METHODS, Atlanta, TAPPI PRESS, 1977.

TEDER, A. & AXEGÅRD, P. Recent development in pulping and bleaching chemistry and technology. In: *Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, vol I:37-55, Helsinki, 1995.

- TORR, K. M.; DAWSON, B. S. W.; EDE, R. M. & SINGH, J. Surface changes on acetylation and exposure to ultraviolet radiation of *Pinus radiata* using X-ray photo-electron spectroscopy. *Holzforschung*, 50(5):449-456. Berlin, 1996.
- UHMEIER, A. Some fundamentals aspects of wood chipping. *TAPPI Journal*, Atlanta, 78(10):79-87 . 1995.
- VAN ALLEN, N. J.; HATTON, J. V. & GEE, W. Y. Effect of sulfidity in alkaline pulping of white spruce with anthraquinone. *TAPPI Journal*, Atlanta, 64(6):51-53. 1981.
- VENNARD, J. K.. & STREET, R. L. Elementos de mecânica dos fluidos, Ed. Guanabara Dois, 1978, 687p.
- VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? *TAPPI Journal*, Atlanta, 64(6):51-53. 1981
- WALL, M. B.; NOËL, Y.; FRITZ, A.; IVERSON, S. & FARRELL, R. Biopulping with *O. pilifereum* improves chemical pulping efficiency. In: Procedures 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Vienna. 1995.

APÊNDICE I

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

Descrição da Máquina

O equipamento para análises ESCA pode ser assim dividido:

1 - **fonte de raios-x**: a fonte de raios-x, situada na câmara de amostras é constituída por um filamento de tungstênio emissor de elétrons e o ânodo aterrado, refrigerado a água.

Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados para o ânodo colidindo com os elétrons deste. Se a colisão for tal que a energia transferida é uma grande fração da energia do elétron incidente, um elétron da camada interna do átomo, fortemente ligada ao núcleo, pode ser arrancado. Um outro elétron de um nível mais externo vem ocupar essa vacância e, para haver conservação de energia, um fóton de raio-x é emitido. A frequência desse fóton é determinada pelo espaçamento entre a camada externa e a interna ocupada pelo buraco.

Em ESCA, os dois ânodos mais usados são o de magnésio e o de alumínio.

Para o alumínio, a diferença entre os níveis 1s e 2p é de 1486,6 eV que é, portanto, a energia do fóton Al $K\alpha$.

Os fótons K β_1 , β_2 vão causar o aparecimento de satélites no espectro. Esses satélites menos intensos surgem no lado de menor energia de ligação das linhas resultantes da excitação de elétrons por $K\alpha$.

O filamento emissor de elétrons fornece corrente de até 50 MA que pode sofrer uma diferença de potencial de até 20 KV.

A resolução da técnica, que é da ordem de 2 eV, é limitada pelas larguras das linhas dos raios-X: 1 eV para alumínio e 0,8 eV para magnésio.

Essas larguras estão relacionadas com o princípio da incerteza. O tempo de vida de um estado mede o tempo em que determinado sistema quântico ocupa esse estado. Pelo princípio da incerteza, as energias desses estados podem apenas ser determinadas dentro de uma certa precisão. Se a energia é incerta, a frequência correspondente a uma transição entre dois desses níveis, será alargada.

2 - **analisador**: o analisador consiste em duas secções esféricas concêntricas de raio médio: 36 cm e espaçamento de 8 cm. Quando uma diferença de potencial é aplicada nas esferas, elétrons de uma dada energia forma um trajeto entre as placas. Um par de fendas na entrada e saída do analisador completam o monocromador de energia.

A resolução do analisador é de 0,02% da energia analisada, isto é, a 100 eV, resolução de 0,02 eV. O intervalo de energia em que trabalha vai de 0 a 4.4 KeV com espaçamento mínimo entre cada ponto de energia de 0,0004 eV.

3 - **sistema de detecção**: o sistema de detecção compreende:

- um detetor de elétrons;
- um pré-amplificador;
- um contador de elétrons que dá o número de contagens por unidade de tempo;
- um mostrador de energia cinética que é calibrado a partir da saída da fonte de alimentação das esferas.

4 - **sistema de vácuo**: para evitar que os elétrons emitidos pela amostra sofram perda de energia por colisões, a câmara de amostra e o analisador devem estar sob uma pressão de, no mínimo, da ordem de 10^{-6} Torr. Esse vácuo é mantido por uma bomba criogênica que funciona como um dedo frio.

5 - **coleta de dados**: o sistema de coleta de dados é compreendido por:

- um computador PDP-8 de 8K de memória;
- um teletipo;
- um traçador de gráficos;
- um osciloscópio.

Toda a operação é controlada pelo computador. O operador determina o intervalo de energia que quer analisar fazendo uma escolha conveniente de número de canais ou pontos de energia e o espaçamento entre esses pontos. Escolhe também o intervalo de tempo entre cada canal. Essas informações são transmitidas ao computador pelo teletipo.

O computador converte a energia na voltagem que deve ser aplicada às esferas:

$$\Delta E = K \Delta V \text{ onde:}$$

k = constante do aparelho, determinada por calibração.

O computador, então, comanda a fonte de alimentação das esferas que, a partir de uma voltagem inicial, vai fazendo a varredura de energia em passos escolhidos pelo operador.

A qualquer momento, o espectro é mostrado no osciloscópio e o gráfico pode ser traçado pela registradora. Dados podem ser armazenados em fitas de papel para posterior manipulação.

APÊNDICE II

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE EXTRATIVOS TOTAIS, LIGNINA E HOLOCELULOSE

SETOR DE QUÍMICA, CELULOSE E ENERGIA

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Determinação Simultânea de Extrativos Totais, Lignina e Holocelulose

1. Pesar o equivalente a 1 g absolutamente seco (a.s.) de serragem e transferir para saquinho de papel de 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 250 ml.
6. Adicionar 100 ml de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo com um becker de 50 ml.
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos
8. Após 3 horas filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho
9. Lavar (descontinuamente) o cadinho com 250 ml de água quente (quase fervendo)
10. Mantê-lo na estufa até peso constante (normalmente deixa-se de um dia para outro)
11. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar.
12. Calcular a percentagem de “Extrativos Totais” através da expressão:
$$\%ET = (1 - \text{peso a. s. serragem}) \times 100$$
13. Utilizando-se a mesma serragem do cadinho transferi-la para becker de 50 ou 100 ml.
14. Resfriar o H₂SO₄ 72% a 10 - 12°C.
15. Adicionar 15 ml de H₂SO₄ 72% para o becker e mantê-lo no banho de água a 18 - 20°C.
16. Agitar e manter no banho durante 2 horas. Homogeneizar periodicamente e manter o bastão de vidro dentro do becker.

17. Após 2 horas transferir para erlenmeyer de 1 litro usando 560 ml de água destilada
18. Ferver durante 4 horas mantendo constante o nível do erlenmeyer por adição periódica de água destilada.
19. Após 4 horas deixar a lignina sedimentar totalmente (equivale a deixar de um dia para outro).
20. Filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, fazendo uma camada no fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho.
21. Lavar o erlenmeyer com água quente (quase fervendo).
22. Lavar (descontinuamente) a lignina do cadinho com 25° ml de água quente (quase fervendo)
23. Mantê-lo em estufa até peso constante (normalmente deixa-se de um dia para outro).
24. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar
25. Calcular a porcentagem de lignina através da expressão:
$$\% L = \text{peso a. s. de resíduo} \times 100$$
26. Calcular a porcentagem de holocelulose através da expressão:
$$\% H = 100 - \%ET - \%L$$

APÊNDICE III

Principais Trabalhos Publicados e Trabalhos Aceitos para Publicação

CONVERSION OF THE KRAFT PROCESS IN SODA-DDA (DISODIUM SALT OF 1,4-DIHYDRO-9,10-DIHYDROXY ANTHRACENE) FOR EUCALYPTUS

F. G. Silva Júnior
Research Engineer
Votorantim Pulp & Paper
Luiz Antônio, SP 14210-000
Brazil

L. E. G. Barrichelo
Titular Professor
University of São Paulo
Piracicaba, SP 13418-900
Brazil

ABSTRACT

In this research the possibility of converting the kraft pulping process of *Eucalyptus grandis* in soda process by the addition of disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene (DDA) was investigated. Besides the reduction/elimination of sulfidity, the objective was to attain the reduction of the alkaline charge and energy consumption without affecting the process parameters and pulp quality.

0.04%(w/w) of DDA was the charge that showed the best results for the process variables and also for the pulp; it was thus possible to reduce the active alkali from 14 to 13% (approximately 7%).

After having fixed the levels of DDA and active alkali, a reduction in the H factor of nearly 20% was reached without affecting the pulp quality and process characteristics.

The effect of sulfidity was also evaluated on *Eucalyptus grandis* cookings with 0.04% of DDA, active alkali of 13% and H factor of 522. The sulfidity had a beneficial effect, specially for the pulp viscosity; however, the ideal sulfidity level was between 5 and 10%.

DDA shows good effects in soda and kraft pulping process of *Eucalyptus grandis* chips allowing the reduction of chemical charge (especially sulfidity) and energy consumption during cooking without damaging the pulp quality or process characteristics.

Brazil is the one of the biggest eucalyptus pulp producers in the world. The development of pulping process technologies lead to the production of eucalyptus pulp with international quality patterns and reaching markets closed to short fiber pulps of eucalyptus.

In relation to eucalyptus pulp, the Brazilian position in the world scene should be reinforced since new mills are being built and some of the existing ones are expanding their production capacities.

Production and environmental protection are the main challenge of pulp industries and the use of chemical additives that increase the efficiency of pulping reactions is a line of research that can be useful to achieve this goal.

The additives that have been showing the best performances are the quinonic compounds. In most of the researches with quinonic compounds as pulping additives the conclusion is that in general, this kind of compounds are very effective in alkaline pulping process (1-5). Anthraquinone is the most common quinonic compound and is in industrial use in some countries such as United States, Japan, Finland, Brazil and others. The main inconvenience of anthraquinone is its low solubility in the cooking liquor, making it necessary to develop industrial systems that allow the uniform distribution of this additive in digesters, which is very important for the efficiency of anthraquinone.

Another quinonic compound that presents a great potential as a pulping additive is the disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy

anthracene (DDA), that is liquid and soluble in the cooking liquor, making its distribution in digesters easier. Despite the large use of DDA in Japan, for hardwood pulping a few studies have been done with this compound (6,7).

The mechanism of DDA is quite similar to that of anthraquinone. DDA has a redox potential of -0.13V, compared to 0.15V for anthraquinone. Therefore, the redox cycle for DDA starts with the reduction of lignin, whereas the cycle for anthraquinone starts with the oxidation of carbohydrates (6-8).

The main objective of this research was to convert the kraft pulping process of *Eucalyptus grandis* in soda-DDA process. Besides the reduction/elimination of sulfidity, the reduction of alkaline charge and energy consumption without loss in the pulp quality was aimed at.

MATERIALS AND METHODS

Chips from 7-years-old *Eucalyptus grandis* trees were used in this research.

The research was conducted in 4 stages:

1. DDA charge
2. alkaline charge
3. H factor
4. sulfidity

The cookings were conducted in a stainless steel 20 L rotative digester. On the table below the cooking conditions evaluated in this research are summarized.

I. Summary of cooking conditions

Condition	DDA charge (%)	Active alkali (% as Na ₂ O)	H factor	Sulfidity (%)
1	—	14	677	—
2	—	14	677	—
3	0.04	14	677	—
4	0.06	14	677	—
5	0.08	14	677	—
6	0.10	14	677	—
7	0.04	12	677	—
8	0.04	13	677	—
9	0.04	14	677	—
10	0.04	15	677	—
11	0.04	13	215	—
12	0.04	13	369	—
13	0.04	13	522	—
14	0.04	13	522	5
15	0.04	13	522	10
16	0.04	13	522	15
17	0.04	13	522	20
18	0.04	13	522	25

The following parameters were the same for all conditions:

temperature: 170°C

time to temperature: 60 min.

liquor/wood ratio: 4/1 (L/kg)

For each condition 2 cookings were made and the results are presented as an average of them.

Analytical Methods

After each cooking the pulp was washed and the following parameters were determined:

- total pulp yield: relation between pulp weight (o.d.) and wood weight (o.d.)
- screened pulp yield: relation between screened pulp weight (o.d.) and wood weight (o.d.)
- kappa number - TAPPI T 236 cm-85
- viscosity - TAPPI T 254 cm-85

From each cooking a pulp sample was prepared for refining in a PFI mill according to TAPPI T 248 cm-85. The preparation of handsheets and the determination of strength properties were carried out according to TAPPI T 220 om-83.

RESULTS

The cooking conditions 1 and 2 represent traditional kraft and soda cookings and were used as references in this research.

II. Kraft and soda pulp characteristics

	kraft	soda
total pulp yield (%)	56.1	58.5
screened pulp yield (%)	56.1	58.4
kappa number	19.3	48.7
viscosity (cP)	52.3	30.3

The results on table II show the superiority of the kraft process over the soda. The kraft process was characterized, as expected, by a good screened pulp yield, relatively low kappa number and high viscosity.

The figures 1 to 4 show the results of the strength properties

Fig. 1. Tensile index for soda and kraft pulps

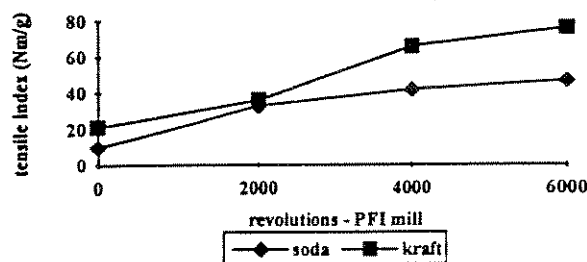


Fig. 2. Burst index for soda and kraft pulps

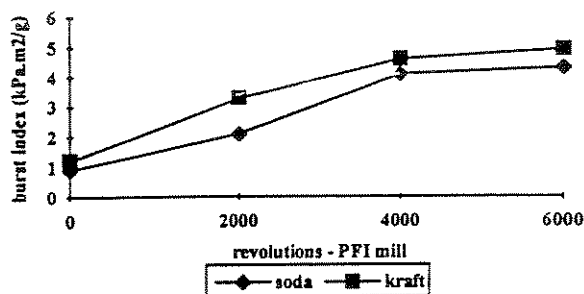


Fig. 3. Tear index for soda and kraft pulps

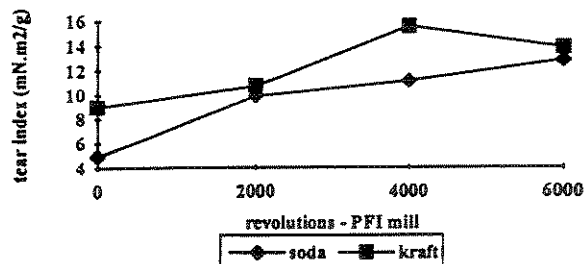
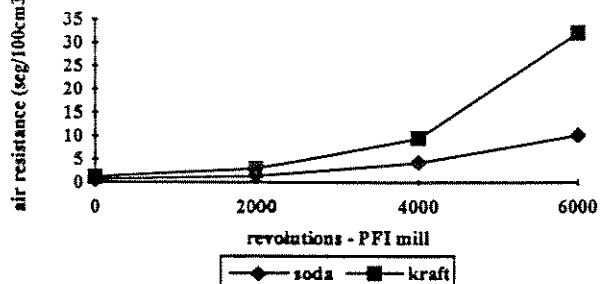


Fig. 4. Air resistance for soda and kraft pulps



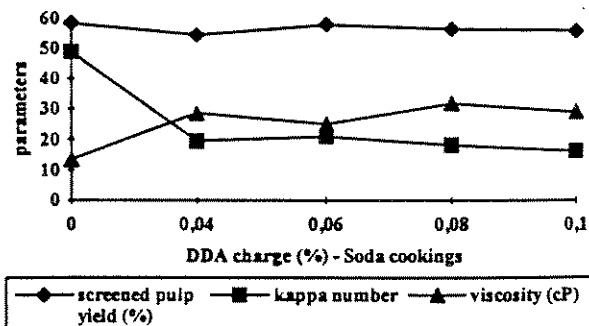
Also in the strength properties the kraft pulps is much superior to soda pulp.

DDA Charge

To determine the best level of the DDA charge, the kappa number and viscosity were considered.

In figure 5 the results of screened pulp yield, kappa number and viscosity are shown.

Fig. 5. Screened pulp yield, kappa number and viscosity for soda-DDA cookings

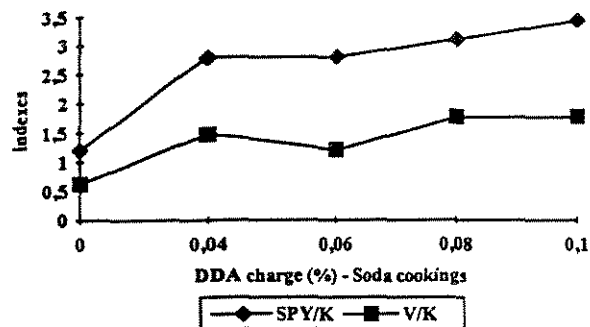


From this figure we can see that DDA has a pronounced effect at charge of 0.04%; the reduction in kappa number is very sharp and there is a significant increase in viscosity. These facts agree with the mechanism proposed for quinonic compounds, increase of delignification rate and carbohydrate protection.

The analysis of the kappa number of the pulps obtained by soda-DDA process show that 0.04% of DDA conducted to a reduction of approximately 50%, making the process similar to kraft in this topic; however, the addition of larger charges of DDA lead to a decrease in kappa number but in a shorter scale. The efficiency of DDA, despite its chemical reaction mechanism, is also related to its solubility in the cooking liquor and its greater capacity to penetrate into the chips, being more readily in the reaction site.

Screened pulp yield, kappa number and viscosity are parameters that are strongly related.; the analysis of these parameters should not be done isolatedly and is important to evaluate indexes such as screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity(V)/kappa number (K). In this research such indexes were used as comparative tools.

Fig. 6. Screened pulp yield (SPY)/kappa number(K) and viscosity (V)/kappa number (K) indexes for soda-DDA cookings



The kappa number reduction lead to an increase in the screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) index in the same scale, since the effect of DDA on the screened pulp yield was relatively small.

The addition of DDA to soda cookings led to an increase in viscosity but inferior to kraft pulps. The protection effect of DDA over the carbohydrates is inferior to the sodium sulfide. The association of these two compounds, DDA and sodium sulfide, can lead to great gains in pulp quality and environmental protection, in relation to a typical kraft process.

The figures 7 to 10 show that the use of DDA in a soda cooking improve the pulp strength properties, leading to results very similar to traditional kraft pulps.

Fig. 7. Tensile index for soda-DDA pulps

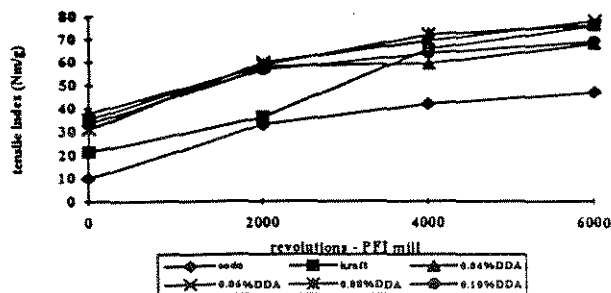


Fig. 8. Burst index for soda-DDA pulps

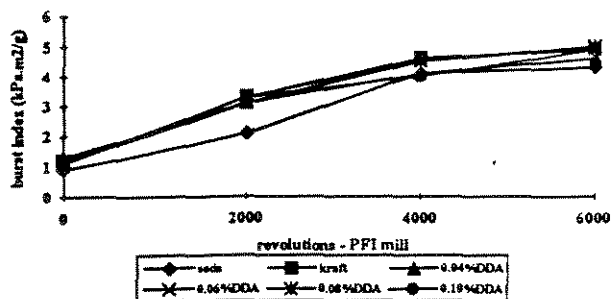


Fig. 9. Tear index for soda-DDA pulps

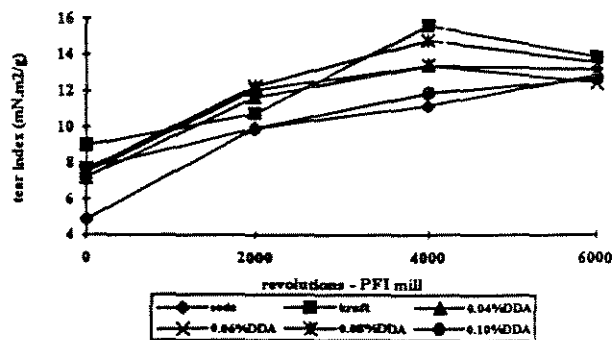
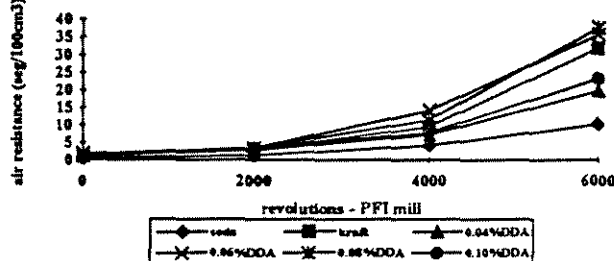


Fig. 10. Air resistance for soda-DDA pulps



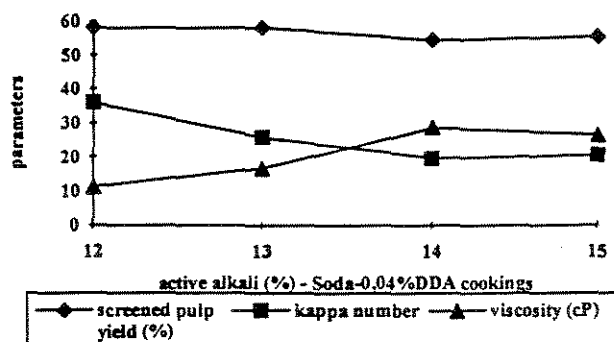
The results of this stage of the research and the economical aspects involved in the use of DDA lead to the conclusion that among the charges tested, 0.04% of DDA was the best.

Alkaline Charge

After having fixed the best level of DDA (0.04%) the objective of the following stage of the research was to evaluate the effect of active alkali in a soda-0.04% DDA cooking of *E. grandis* chips.

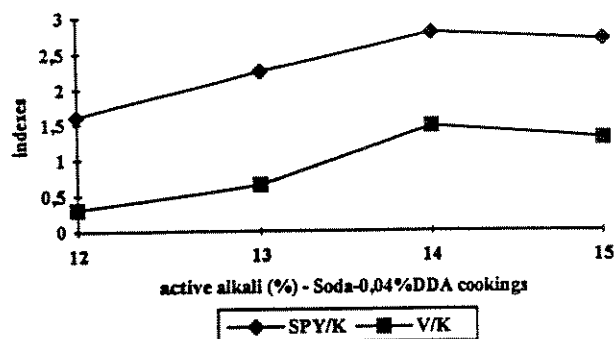
In the figure 11 the results of the effect of active alkali on screened pulp yield, kappa number and viscosity are shown; the screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity (V)/kappa number (K) indexes are on figures 12.

Fig. 11. Effect of active alkali on screened pulp yield, kappa number and viscosity for soda-0.04%DDA cookings



The active alkali has a pronounced effect on the pulp quality, specially for residual lignin, expressed as kappa number. As shown in this chart, the increase in the active alkali reduces the kappa number and the screened pulp yield.

Fig. 12. Effect of active alkali on screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity (V)/ kappa number (K) for soda-0.04%DDA cookings



As a consequence of the kappa number reduction, there is an increase in the values of the screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) index as the active alkali decreases.

Figures 13 to 16 show the strength properties of soda-DDA pulps with different levels of active alkali.

Fig. 13. Effect of active alkali on tensile index of soda-0.04%DDA pulps

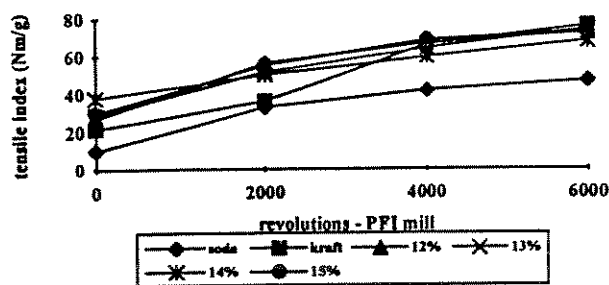


Fig. 14. Effect of active alkali on burst index of soda-0.04%DDA pulps

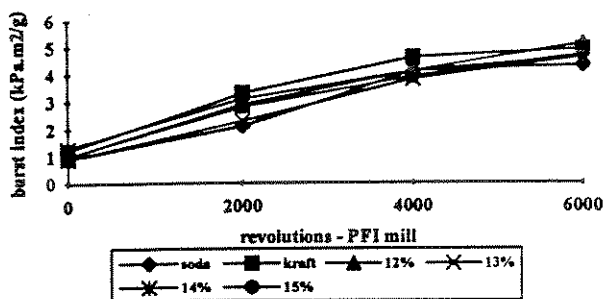


Fig. 15. Effect of active alkali on tear index of soda-0.04%DDA pulps

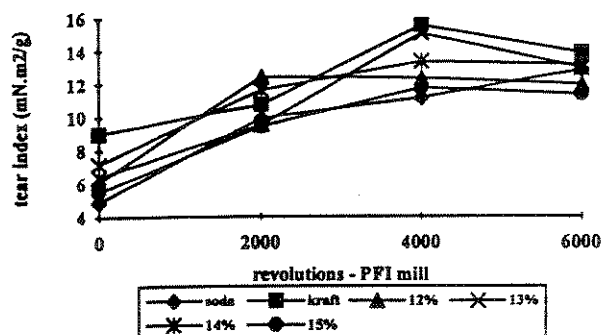
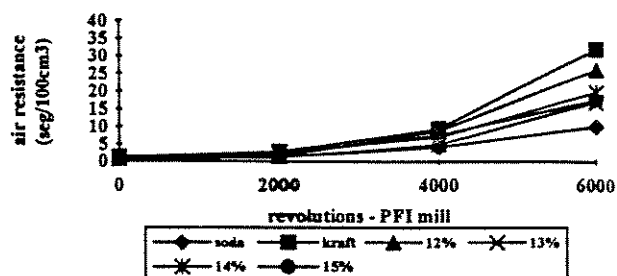


Fig. 16. Effect of active alkali on air resistance for soda-0.04%DDA pulps



The previous figures show that active alkali have a short effect on the pulp characteristics, but the superiority of soda-DDA pulps on traditional soda cooking is noted.

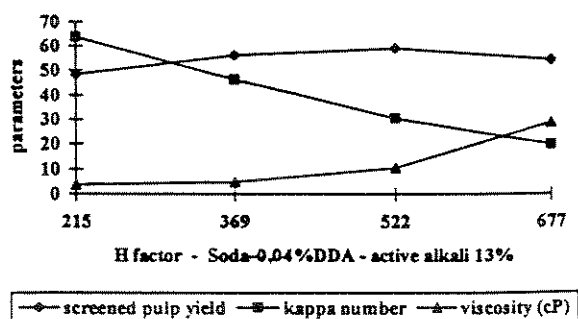
The results of this stage show that the best level of active alkali for soda-0.04%DDA cooking is between 13 and 14%. With the objective of optimizing the pulping process and obtaining an economy in chemicals, was decided to continue this research with 13% of active alkali.

H Factor

The H factor is an index that can be useful to evaluate the energy consumption in a pulping process. It is related to time and delignification rate that, by its time, is related with temperature.

On the figure below the effect of H factor on screened pulp yield, kappa number and viscosity is shown.

Fig. 17. Effect of H factor on screened pulp yield, kappa number and viscosity for soda-0.04%DDA cookings (active alkali - 13%)

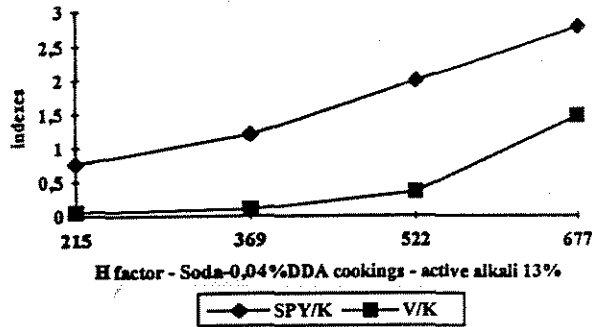


In this figure it can be observed that the increase in H factor leads to an increase in screened pulp yield and a reduction in kappa number. These facts are results of the increase of the delignification reactions which have as a consequence the reduction of rejects and a greater removal of lignin.

We can also observe in figure 17 an increase in viscosity. At this point some considerations should be made: the pulp obtained with low H factor (215) show characteristics of semichemical pulps as

high yield and kappa number. For these reasons such analysis of viscosity do not make sense.

Fig. 18. Effect of H factor on screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity (V)/kappa number (K) indexes for soda-0.04%DDA cookings (active alkali - 13%)



The increase in H factor conduct to an increase in the screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) index.

At this stage the influence of H factor on the pulp strength properties was also evaluated.

Fig. 19. Effect of H factor on tensile index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13%)

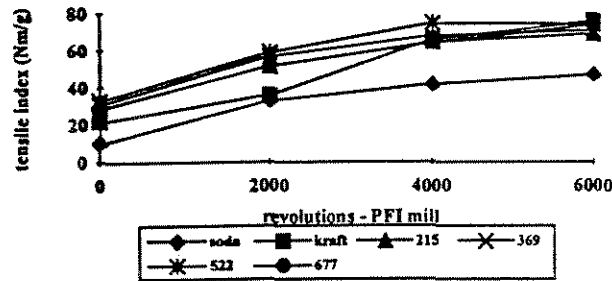


Fig. 20. Effect of H factor on burst index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13%)

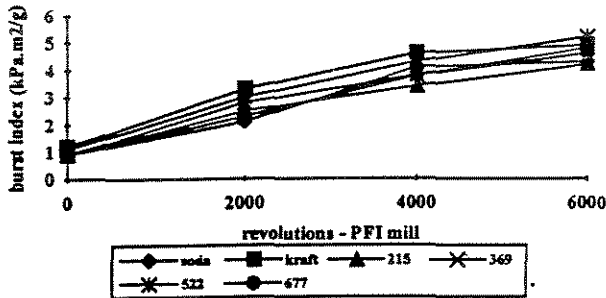


Fig. 21. Effect of H factor on tear index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13%)

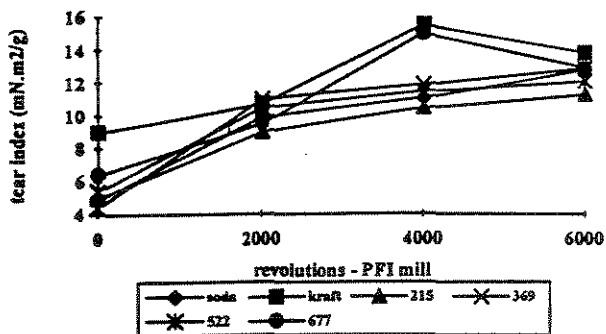
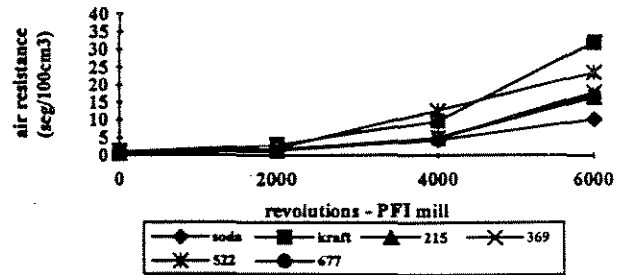


Fig. 22. Effect of H factor on air resistance for soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13%)



The variation of the H factor had low effect on the pulp tensile and burst indexes. The tear index was the pulp property that was directly influenced by the H factor.

Considering the aspects related to pulp quality, specially strength properties, the reduction of H factor to a level around 500 in soda-0.04%DDA cookings with active alkali of 13% of *E. grandis* chips, have low effect on the pulp quality.

At the transition from one stage to another the possibility of chemical and energy economy has been considered. In this aspect and considering the results obtained, the best H factor for soda-0.04%DDA pulping with 13% of active alkali of *E. grandis* is 522.

Sulfidity

At the last stage of the research the effect of sulfidity on the soda-0.04%DDA process (active alkali = 13% and H factor = 522) for *E. grandis* chips was evaluated.

The total elimination of sulfur compounds is very difficult according to LIMA (10) since the oil that feeds the lime kiln has sulfur compounds in its composition.

It should also be taken into consideration that in traditional kraft mills, the reduction of sulfidity can make the lime kiln a bottleneck in the production process. This situation can be explained by the fact that with the reduction of sodium sulfide, the sodium hydroxide part is increased in the cooking liquor. The sodium hydroxide is recovered in the stage of the recovery cycle called recauticizing that involves the addition of calcium hydroxide to the green liquor to convert sodium carbonate into sodium hydroxide. Therefore, an increase in the sodium hydroxide part in the white liquor will lead to an increase of the formation of calcium carbonate in the green liquor, that by its time will demand more calcium hydroxide. The lime mud from the recauticizing stage, feeds the lime kiln. As a consequence of the sulfidity reduction, an increase in sodium hydroxide leads to a production of a greater amount of lime mud, that can surpass the lime kiln burning capacity.

Fig. 23. Effect of sulfidity on screened pulp yield, kappa number and viscosity for soda-0.04%DDA cookings (active alkali - 13% and H factor - 522)

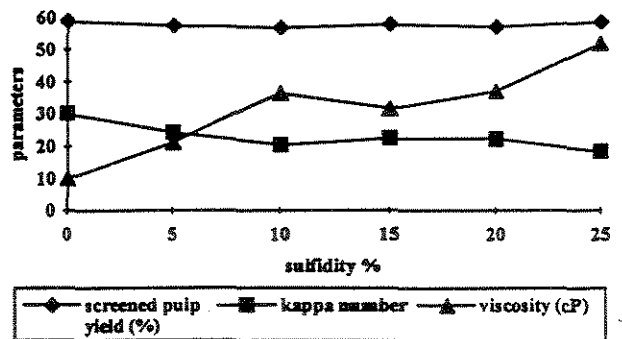
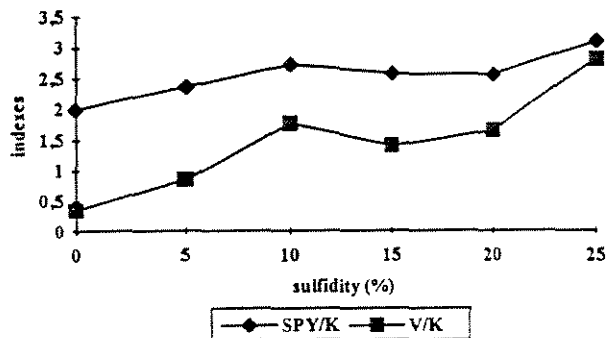


Figure 23 shows that sulfidity had no effect on the screened pulp yield. On the other hand, the effect of the sulfidity is clear in the reduction of kappa number and increase of pulp viscosity. This result shows the specificity of sodium sulfide for lignin degradation and that its use joined to DDA can be an effective alternative for pulp production.

Fig. 24. Effect of sulfidity on screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity (V)/kappa number (K) for soda-0.04%DDA cookings (active alkali - 13% and H factor - 522)



There is an increase in the screened pulp yield (SPY)/kappa number (K) and viscosity (V)/kappa number (K) indexes as a consequence of the reduction in kappa number and increase in pulp viscosity.

The sulfidity showed a good effect at levels between 5 and 10% for the pulping characteristics, specially kappa number and viscosity.

Also at this stage the soda pulp was inferior to the other pulps tested for strength properties

Fig 25. Effect of sulfidity on tensile index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13% and H factor 522)

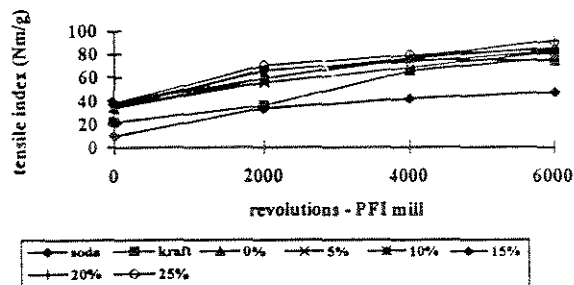


Fig. 26. Effect of sulfidity on burst index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13% and H factor 522)

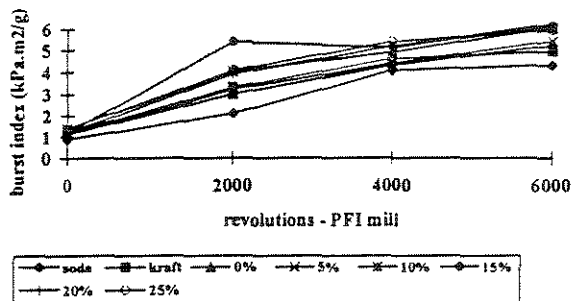


Fig. 27. Effect of sulfidity on tear index of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13% and H factor - 522)

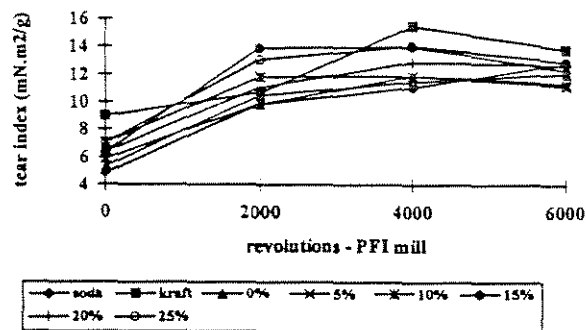
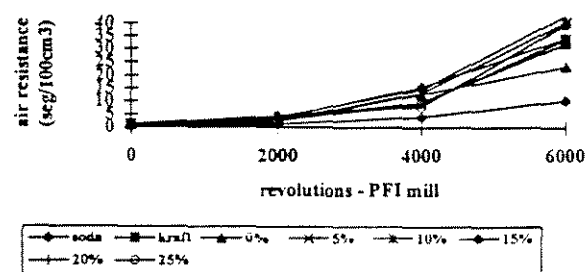


Fig. 28. Effect of sulfidity on air resistance of soda-0.04%DDA pulps (active alkali - 13% and H factor 522)



In these figures, it can be observed that the addition of sodium sulfide to soda-DDA cookings increase the air resistance, tensile and burst indexes of the pulps, when compared to traditional soda cooking, making the pulp very similar to a kraft pulp.

CONCLUSIONS

The addition of DDA to soda pulping process of *E. grandis* chips lead to the production of pulps with quality similar to kraft process.

Linking the technical aspects to the economic ones and considering the DDA charges tested in this research, for *E. grandis* soda-DDA pulping, the best charge of DDA is 0.04% (oven dry wood).

The use of 0.04% of DDA in soda cookings of *E. grandis* chips allow a reduction of approximately 7% on the active alkali (14 to 13%).

The use of 0.04% of DDA in soda cookings with 13% of active alkali of *E. grandis* chips allow the reduction of the H factor in approximately 23% without damage the pulp quality.

For the cooking conditions tested in this research the sulfidity between 5 and 10% allow the production of pulps with characteristics similar or superior to kraft pulps.

In kraft cooking the use of DDA allows the reduction of sulfidity in more than 60% without damage to the process yields and pulp quality.

DDA can be considered as a "process flexibilizer agent", because shows effects over the pulping process, that can be explored individually, such as, the improvement of pulp quality, the increase of pulp yield, reduction of sulfidity, chemical and energy economy among others.

LITERATURE CITED

1. Holton, H. H., *Pulp & Paper International*, "Better cooking with anthraquinone," 8:49-52 (1978).
2. Holton, H. H., *TAPPI Journal*, "AQ: unconventional thinking triumphs," 64(6):8-11(1981).
3. Blain, T. J., and Holton, H. H., *Pulp & Paper International*, "Economics of AQ pulping: The net value of increased production," 84(6):58-63 (1983).
4. Ghosh, K. L., Venkatesh, V., Chin, W. J., and Gratzl, J. S., *TAPPI Journal*, "Quinone additives in soda pulping of hardwoods," 60(11):127-131(1977).
5. Haldar, R., and Bhattacharya, P. K., *TAPPI Journal*, "Studies on kraft and soda-anthraquinone pulping of Indian mixed hardwoods," 7(6):129-132 (1987).
6. Biermann, C. J., and Dutta, T., *TAPPI Journal*, "Kraft cooking of Douglas-fir with 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene," 72(2):175-177 (1989).
7. Kawasaki Kasei Chemicals Ltd, *Japan Pulp & Paper*, "Modern feature of cooking with quinone additive," 24(1):59-68 (1986).
8. Macleod, J. M., and Fleming, B. I., *TAPPI Journal*, "Delignification rates of alkaline-AQ processes," 66(12):81-82.
9. TAPPI Test Methods, TAPPI PRESS, Atlanta, 1988.
10. Lima, A. F., Turquetti, A., Barreto, F., Ventura, J. W., and Silveira, P. R. P., "Antraquinona para redução das emissões de TRS: a experiência da Riocell," *XXVI Brazilian Pulp and Paper Congress Proceedings*, (1993).

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank São Paulo State Research Support Foundation for the financial support.

ECF BLEACHING SEQUENCES FOR EUCALYPTUS

João Carlos Gil Muner
Pulp Manager
Votorantim Pulp & Paper
Jacarei, SP 123000-000
Brazil

Francides Gomes da Silva Junior
Research & Development Engineer
Votorantim Pulp & Paper
Luiz Antônio, SP 14210-000
Brazil

Luiz Nascimento dos Santos
Process Coordinator
Votorantim Pulp & Paper
Luiz Antônio, SP 14210-000
Brazil

Alberto Resende
Process Assistant
Votorantim Pulp & Paper
Luiz Antônio, SP 14210-000
Brazil

Eduardo Tonelli
Process Assistant
Votorantim Pulp & Paper
Luiz Antônio, SP 14210-000
Brazil

The increasing number of environmental and marketing constraints are leading the pulp mills to change their bleaching sequences in order to reduce the impact over environment, specially the amount of chlorinated organics produced in the bleach plant.

Votorantim Pulp and Paper (VCP) is business group that have two pulp mills where are produced bleached eucalyptus pulp (610.000 adt/year) for paper for printing and writing using a C/D Eop D bleaching sequence. This bleaching sequence leads to a bleached eucalyptus pulp with brightness 88 - 90 ISO.

In order to continue attending the needs of its costumer and to keep aligned with the modern technologies VCP is changing its conventional bleaching sequence to a ECF bleaching one.

Considering its actual sequence (C/D Eop D) the substitution of the C/D stage to a total D stage would be the most feasible choice.

Nowadays, at the VCP pulp mills, there is a limitation in chlorine dioxide generation in order to allow the production of ECF bleached pulp with 89 ISO brightness. Considering the increasing pulp production capacity projects (880.000 adt/year in 1997), the brightness required for the pulp and determination of do not increase the chlorine dioxide generation a research were developed in order to establish alternative bleaching sequences involving stages with ozone, oxygen, atmospheric and pressurized hydrogen peroxide, chelant and acidification. In this research were evaluated 20 different bleaching sequences.

I. Alternative bleaching sequences for eucalyptus pulp.

Sequence	ClO ₂ kg/adt	H ₂ O ₂ kg/adt	O ₂ kg/adt	O ₃ kg/adt	MgSO ₄ kg/adt
D-Eo-D	13.7	---	5.0	---	---
D-Eop-D(1)	17.5	5.0	5.0	---	---
D-Eop-D(2)	21.3	10.0	5.0	---	---
D-Eop-D-P _p (1)	9.0	6.5	4.0	---	4.5
D-Eop-D-P _p (2)	9.0	6.5	4.0	---	---
D-Eop-D-Q-P _p	9.0	6.5	4.0	---	---
D-Ep _p -D	9.0	9	---	---	---
D-Q-Ep _p -D	9.0	9	---	---	---
P-D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
P _p -D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
Q-P-D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
q-P-D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
q-P _p -D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
Q-P _p -D-Eop-D	9.0	10.5	4.0	---	5.0
Q-PO-ZD	8.8	5.0	4.0	2.9	5.0
QP-ZQ-D	6.5	5.0	---	3.0	---
DZ-EOP-D	10.6	2.0	4.0	2.8	3.0
D-Eop _p -D	9.0	10.0	5.0	---	5.0
Q-D-Eop _p -D	9.0	10.0	5.0	---	5.0
DQ-Eop _p -D	9.0	10.0	5.0	---	5.0

On the previous table the symbols mean:

D - chlorine dioxide stage

E/Eo/Eop/Eop_p - extraction stage reinforced with oxygen (Eo), with oxygen and hydrogen peroxide (Eop) and also in a pressurized situation (Eop_p);

P_p - pressurized hydrogen peroxide stage;

Q - chelating stage;

q - semi-chelating stage (conducted in not ideal conditions);

Z - ozone stage

For the development of ECF sequences some topics were considered:

- do not increase the ClO₂ generation capacity
- easy transformation of the existing bleaching plant
- easy conversion for TCF bleaching sequence
- final brightness 88-89 ISO and high pulp quality
- economic viability for the transformation at low production costs

Considering the pulp production capacity (digester) and ClO₂ generation capacity, there is disposability of 9 kg of ClO₂/adt of pulp. For achieve the quality parameters established, the Eop stage should be reinforced with a greater charge of hydrogen peroxide.

The sequence D Eop D, with higher charges of peroxide lead to the production of bleached pulp with characteristics desired. On the other hand, this sequence can not be easily transformed to a TCF sequence.

In order to reach the topics established for the ECF project, some alternative bleaching sequences were evaluated.

The pulps obtained after each bleaching sequence showed distinct characteristics specially final brightness (from 88.1 to 90.5 ISO) and viscosity (from 11 to 23.8 cP).

II. Brightness and viscosity of eucalyptus ECF bleached pulps

Sequence	Brightness (%ISO)	Viscosity (cP)
D-Eo-D	88.1	13.5
D-Eop-D(1)	89.1	13.2
D-Eop-D(2)	89.8	12.6
D-Eop-D-P _p (1)	90.2	15.7
D-Eop-D-P _p (2)	89.3	11.0
D-Eop-D-Q-P _p	90.5	19.8
D-E _p -D	88.1	15.7
D-Q-E _p -D	88.8	16.3
P-D-Eop-D	88.1	23.1
P _p -D-Eop-D	88.4	21.3
Q-P-D-Eop-D	89.7	21.4
q-P-D-Eop-D	88.5	23.8
q-P _p -D-Eop-D	88.7	23.6
Q-P _p -D-Eop-D	90.4	22.8
Q-PO-ZD	88.5	16.0
QP-ZQ-D	89.0	16.5
DZ-EOP-D	89.0	13.6
D-Eop _p -D	88.6	13.5
Q-D-Eop _p -D	88.8	14.4
DQ-Eop _p -D	87.1	14.3

Among the sequences evaluated, the sequence DZ Eop D was the one that best fit to topics established for the ECF project: it can easily transformed to a TCF bleaching sequence (Z Eop P) and the pulp have a high quality.

In order to improve the DZ Eop D bleaching sequence efficiency, the oxygen pre-bleaching stage (O) was also modified to a two stage pre-delignification - a single oxygen stage (O) and a oxygen reinforced with pressurized hydrogen peroxide (PO).

Considering the ECF bleached pulp characteristics, the existing bleaching plants, feasibility for TCF bleached pulp production and the economics aspects involved the ECF bleaching sequence adopted by Votorantim Pulp and Paper was O-PO-DZ-Eop-D.

References

GELLERSTEDT, G. & PETTERSSON, I. Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. Part II - The bleaching of kraft pulps. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2(3), 231-250, 1982.

LIEBERGOTT, N. & VAN LIEROP, B. Tappi 64(6) 95, 1981.

LINDHOLM, C. A. Cellulose Chem. Technol. 23:307, 1989.

JACOBSON, B.; LONDBLAD, P. & NILVEBRANT, N. International Pulp Bleaching Conference Proceedings, SPCI, Stockholm, vol. 2 p. 45, 1991.

BOUCHARD, J.; NUGENT, H. M. & BERRY, R. M. The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. TAPPI.



Influência dos cavacos de *Eucalyptus dunnii* sobre o processo de produção de celulose kraft de *Eucalyptus grandis*

Francides Gomes da Silva Júnior*

Introdução

A utilização da madeira de espécies de *Eucalyptus* spp. como fonte de matéria-prima para indústrias de celulose já é uma prática consagrada mundialmente. Entretanto, no Brasil, dentre as várias espécies do gênero *Eucalyptus* apenas algumas são utilizadas para esse fim, destacando-se o *E. grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla*.

O *E. grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla* são espécies que apresentam grande plasticidade ecológica, desenvolvendo-se bem em grande extensão do território nacional, embora sujeitas aos efeitos nocivos das geadas (Golfari et al., 1959, citado por Monteiro, 1990).

Monteiro (1990) afirma que, na região Sul do Brasil, as baixas temperaturas e as geadas criam grandes restrições à ampla utilização das terras para o cultivo do eucalipto, e entre as espécies que apresentam maior tolerância ao frio nesta região está o *E. dunnii*. Com base nesta característica, algumas empresas têm elaborado programas de pesquisas de avaliação silvicultural e de melhoramento para essa espécie.

Considerada de baixa durabilidade, com densidade básica ao redor de 0,610 g/cm³ e de qualidade inferior à de *E. saligna* e *E. microcorys*, a madeira de *E. dunnii*, oriunda de povoamentos natu-

rais, tem sido utilizada para construções leves e para serraria (Bootle, 1983, citado por Pereira, et al., s.d.).

Carpim & Barrichelo (1983) relatam que a madeira de *E. dunnii* com oito anos de idade apresenta densidade básica de 0,517 g/cm³.

De uma forma geral, do ponto de vista estritamente tecnológico, a madeira de *E. dunnii* não é considerada como uma excelente fonte de matéria-prima para produção de celulose. No entanto, quando se leva em consideração algumas de suas principais características silviculturais, boa resistência à geada, produtividade e forma, essa espécie pode ser considerada promissora, especialmente para plantio na região Sul do Brasil.

Uma prática bastante comum entre as empresas produtoras de celulose é a utilização conjunta de cavacos oriundos de madeira de diferentes espécies, procedências e até mesmo diferentes idades. Em face desta realidade e considerando-se o potencial silvicultural do *E. dunnii*, esse trabalho teve por objetivo avaliar a influência de cavacos de *E. dunnii* sobre o processo de produção de celulose a partir de cavacos de *E. grandis*.

Materiais e métodos

Neste trabalho, foram utilizados cavacos de *E. dunnii* (oito anos), *E. grandis* (sete anos) picados industrialmente.

Com esses materiais foram realizados os seguintes ensaios (metodologia corrente nos laboratórios do Setor de Química, Celulose e Energia - ESALQ/USP):

- densidade básica;
- teor de extrativos totais;
- teor de lignina;
- teor de holocelulose;
- rendimento bruto e depurado, teor de rejeitos e número kappa das celulosas obtidas de misturas de cavacos, que variaram de 100% de *E. grandis* a 100% de *E. dunnii*, em intervalos de 10%;

• para cada mistura foram realizados três cozimentos sob as seguintes condições:

- álcali ativo (Na₂O) 14%
- sulfidez 25%
- atividade 100%
- relação licor/madeira 4:1
- temperatura máxima 170°C
- tempo até temperatura máxima 60 min
- tempo à temperatura máxima 30 min

Para os resultados dos cozimentos, foram realizadas análises estatísticas (aná-

Tabela 1
Densidade básica (g/cm³)

Espécie	Média (g/cm ³)	Desvio-padrão	Coef. de variação (%)
<i>E. dunnii</i>	0,4180	0,0179	3,71
<i>E. grandis</i>	0,4821	0,0081	1,94

*Francides Gomes da Silva Júnior, engenheiro da Celpav - Mestrando em Ciências e Tecnologia de Madeiras - ESALQ/USP/PT

lise de variância, regressão polinomial e teste de Tukey)

Resultados

Na tabela 1, são apresentados os resultados das análises de densidade básica realizadas nos cavacos de *E. grandis* e *E. dunnii*.

Na tabela 2, encontram-se os resultados das análises químicas dos cavacos de *E. grandis* e *E. dunnii*.

Na tabela 3, são apresentados os resultados médios (três repetições) de rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos e número *kappa* dos tratamentos considerados.

Com os resultados de rendimento depurado, realizou-se análise de variância para verificar se existe efeito da adição de

cavacos de *E. dunnii* sobre esse parâmetro.

Como o teste de F (tabela 4) foi significativo ao nível de 1% (existe diferença estatística entre os tratamentos), realizou-se análise de regressão polinomial que indicou que o efeito da adição de cavacos de *E. dunnii* sobre o rendimento depurado pode ser expresso pela seguinte equação:

$$Y = 52,240791 - 0,0134871 + 0,00046154x^2 \text{ onde:}$$

Y = rendimento depurado (%)

X = porcentagem de cavacos de *E. dunnii*

Para se verificar o efeito da adição de cavacos de *E. dunnii* sobre o número *kappa* das celuloses obtidas, realizou-se análise de variância.

Considerações

Os resultados apresentados na tabela 1, em concordância com a literatura disponível, mostram que a madeira de *E. dunnii* apresenta densidade básica superior à madeira de *E. grandis*.

Já foi demonstrado por vários pesquisadores que, em geral, o aumento da densidade básica traz como consequência direta maior dificuldade de penetração do licor de cozimento nos cavacos, o que por sua vez pode reduzir a eficiência das reações de deslignificação, levando a uma redução do rendimento depurado bem como maior quantidade de lignina residual na polpa.

Na tabela 2, os resultados da composição química dos cavacos de *E. dunnii* e *E. grandis* mostram um menor teor de lignina para os cavacos de *E. dunnii* e teores de holocelulose e extrativos totais semelhantes para ambas as espécies.

No processo de produção de celulose *kraft*, o menor teor de lignina apresentado pela madeira de *E. dunnii* pode ser considerado benéfico uma vez que poderá levar a uma redução do teor de lignina residual na polpa.

Como consequência das afirmações anteriores, observa-se na tabela 3 que o aumento da proporção de cavacos de *E. dunnii* teve como resultado a redução do rendimento depurado; entretanto, não se observaram diferenças significativas nos valores de número *kappa* (tabela 5).

Como resultado das análises estatísticas, na figura 1 são apresentados os valores de rendimento depurado (Y) em função da porcentagem de cavacos de *E. dunnii* (x), obtidos através da equação $Y = 52,240791 - 0,0134871 + 0,00046154x^2$.

Para complementar as análises estatísticas, aplicou-se o teste de Tukey para as médias de rendimento depurado e obteve-se como resultado que não existe diferença significativa ao nível de 1% entre os tratamentos com até 30% em peso de cavacos de *E. dunnii*.

Deste trabalho pode-se concluir que em cozimentos *kraft* com cavacos de *E. grandis* e *E. dunnii*, até 30% do peso dos cavacos, pode ser de *E. dunnii*.

Esta conclusão apresenta aspectos favoráveis tanto para a área florestal como industrial das empresas produtoras de celulose. Na área florestal, a possibilidade de utilização da madeira de *E. dunnii* significa mais uma alternativa silvicultural.

Tabela 2
Composição química dos cavacos (médias)

Espécie	Extrativos totais (%)	Lignina (%)	Holocelulose (%)
<i>E. dunnii</i>	7,96	21,34	70,70
<i>E. grandis</i>	6,70	23,25	69,90

Tabela 3
Rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos e número *kappa* (valores médios)

Tratamentos	Rendimento bruto (%)	Rendimento depurado	Teor de rejeitos (%)	Número <i>kappa</i>
100%G	55,50	55,42	0,08	18,9
90%G + 10%D	54,70	54,63	0,07	19,4
80%G + 20%D	54,00	53,93	0,07	18,7
70%G + 30%D	53,97	53,90	0,07	19,5
60%G + 40%D	53,10	53,03	0,07	19,8
50%G + 50%D	52,53	52,45	0,08	19,9
40%G + 60%D	52,23	52,17	0,06	19,6
30%G + 70%D	52,50	52,43	0,07	18,9
20%G + 80%D	51,77	51,68	0,08	20,2
10%G + 90%D	52,63	52,50	0,13	20,3
100%D	52,07	51,99	0,08	19,2

G - *Eucalyptus grandis*
D - *Eucalyptus dunnii*

Tabela 4
Análise de variância para rendimento depurado

Causas de variação	G.L	S.Q.	Q.M	Valor de F
Tratamento	10	43,2242993	4,3224299	7,9242**
Resíduo	22	12,0004241	0,5454738	---
Total	32	55,2247234	---	---

** significativo ao nível de 1%.

Figura 1
Rendimento depurado em função da porcentagem em peso
de cavacos de *E. dunnii*

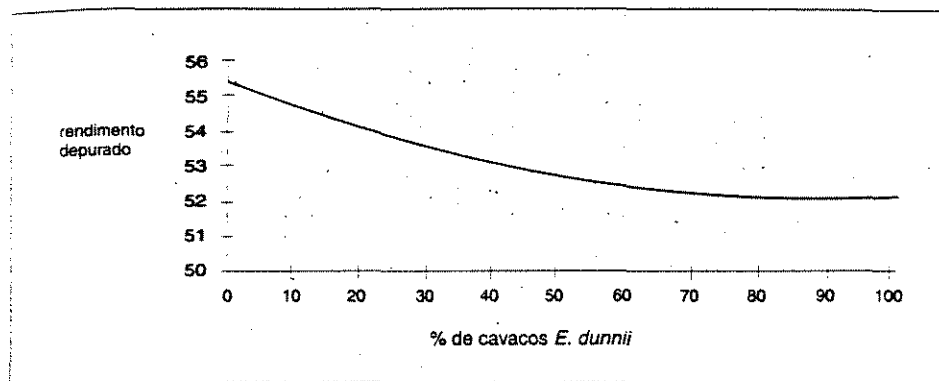


Tabela 5
Análise de variância para número kappa

Causas de variação	G.L	S.Q.	Q.M.	Valor de F
Tratamento	10	8,9623437	0,8962344	0,6111 ^{ns}
Resíduo	22	32,2667432	1,4666701	—
Total	32	41,2290869	---	---

ns - não significativo ao nível de 1%

tural, especialmente para as empresas localizadas nas regiões Sul e Sudeste do

Brasil. Para a área industrial, a utilização de cavacos de *E. dunnii* em cozimentos

kraft de cavacos de *E. grandis* pode trazer como consequência um maior rendimento em celulose por operação de cozimento, devido à maior densidade da madeira de *E. dunnii*, permitindo assim a introdução de maior peso de madeira por unidade de volume de digestor.

Referências bibliográficas

CARPIM, M. A. & BARRICHELO, L. E. G. Variabilidade da densidade da madeira de *Eucalyptus* spp. In: Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel 3., São Paulo, 1983. III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel. São Paulo, ABCP, 127-137. 1983.

MONTEIRO, R. F. R. Comportamento ao frio de espécies procedências de *Eucalyptus* na Klabin do Paraná, localizada em Telêmaco Borba, Paraná. *Celulose e Papel* 51(3):53-65. São Paulo. 1990.

PEREIRA, J. C. D.; HIGA, A. R.; SHIMIZU, J. Y. & HIGA, R. C. V. Comparação da qualidade da madeira de três procedências de *Eucalyptus dunnii* maiden para fins energéticos. CNPF-EMBRAPA, Curitiba-PR, s.d.

O PAPEL

CARO ANUNCIANTE,
 ESTE ESPAÇO É SEU.
 UTILIZE-O.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL

Tel.: (011) 574-0166

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ANTRAQUINONA E SURFACTANTE SOBRE A POLPAÇÃO KRAFT DE *Eucalyptus* sp

Francides Gomes da Silva Júnior

Eng. Florestal, M. Sc. em Ciência e Tecnologia de Madeiras, Doutorando em Engenharia Química. Responsável corporativamente pela área de Desenvolvimento de Processos/Produtos em Celulose na Votorantim Celulose e Papel.

Nelson Duran

Professor Titular - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Lúcia Mei

Professora - Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Resumo: neste trabalho avaliou-se o efeito da antraquinona e de surfactante sobre o processo de polpação kraft de *Eucalyptus* sp. Observou-se que os aditivos apresentam efeito benéfico sobre o rendimento depurado sem conduto afetar a eficiência de deslignificação. Detectou-se a possibilidade de aplicação simultânea do surfactante e da antraquinona uma vez que o primeiro permite a dispersão da antraquinona, facilitando sobremaneira a aplicação desta; a adição ao processo kraft de 0,025% a 0,05% (base madeira) de antraquinona associada a mesma carga de surfactante proporcionam ganhos significativos em termos de rendimento e qualidade da celulose. O uso de antraquinona e surfactante representam uma alternativa para a melhoria da qualidade de polpas bem como para o aumento da capacidade de produção de unidades produtoras de celulose. Antraquinona e surfactante, utilizados isoladamente ou em conjunto, representam alternativas para flexibilização do processo kraft.

Abstract: on this research were evaluated the effect of anthraquinone and surfactant on the kraft pulping process of *Eucalyptus* sp. The additives showed a benefic effect over the pulp yield without affect on the delignification efficiency. On laboratory scale were detected the possibility of simultaneous application of the additives since the surfactant can disperse the anthraquinone; the addition to the kraft pulping process of 0.025% to 0.05% (on wood) of anthraquinone and the same charge of surfactant leads to a significative increase in pulp yield and pulp quality. The use of anthraquinone and surfactant is an alternative to improve pulp quality and increase pulp production capacity of pulp mills. Anthraquinone and surfactant can be considered as an agent of process flexibility.

O processo kraft de polpação é um mosaico de fenômenos físicos e químicos que tem por objetivo básico a dissolução da lamela média e a conseqüente individualização das fibras.

O comportamento do processo de polpação 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 deste comportamento

incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo a fração de carboidratos da madeira.

As relações referidas anteriormente representam a cinética de polpação kraft. A compreensão da cinética de polpação é fundamental para a realização de desenvolvimentos que objetivam modificar e otimizar os processos existentes ou até mesmo desenvolver novos processos.

A cinética de polpação kraft, devido a sua complexidade, pode ser subdividida em etapas, para melhor compreensão dos fenômenos e variáveis envolvidas, bem como as relativas velocidades de reação. De forma simplificada a cinética de polpação kraft pode ser assim esquematizada:

- transporte de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos;
- difusão dos íons para o interior dos cavacos;
- reações químicas entre os íons e os componentes da madeira;
- difusão dos produtos das reações para o exterior dos cavacos;
- transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento.

A polpação é um complexo de reações topoquímicas e a difusão dos reagentes dentro dos cavacos é de grande importância na uniformidade da polpa. Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa de deslignificação e minimiza a não uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento da carga de reagentes (PARTHASARATHY et al., 1996).

A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um período de tempo curto é de fundamental importância para qualidade das polpas químicas (HYDHOLM, 1965).

Em termos ideais, cada fibra deve receber a mesma quantidade de reagentes, ao mesmo tempo e à mesma temperatura. Isto requer que os reagentes químicos presentes no licor de cozimento sejam transportados uniformemente para dentro dos cavacos e sítios de

reação na lamela média de milhões de fibras. Este processo, em escala industrial, compreende o estágio de impregnação.

Objetivo da impregnação é distribuir o licor de cozimento uniformemente dentro do cavaco. No entanto, antes da etapa de impregnação, os cavacos são pré-vaporizados para remover o ar existente em seu interior e substituí-lo por vapor ou água bem como promover o seu aquecimento. Neste estágio existem dois mecanismos para o transporte de químicos:

- penetração do licor de cozimento através dos poros da madeira;
- difusão de íons presentes no licor de cozimento através do líquido presente no interior dos cavacos.

Penetração é o movimento do licor de cozimento através dos poros da madeira (MIMMS et al., 1993). O conceito do processo de penetração do licor na madeira pode ser dividido em dois: penetração forçada incluído fluxos de gases e líquidos por um diferencial de pressão externo, e penetração natural que consiste na ascensão capilar.

Difusão significa que os íons e moléculas movem-se de uma área de alta concentração para uma área de menor concentração de forma a diminuir as diferenças. A difusão dos químicos de cozimento só pode ocorrer se os poros dos cavacos já estiverem completos com licor (MIMMS et al., 1993).

Estes mecanismos são completamente distintos entre si e devem ser assim considerados na abordagem do processo de transporte de químicos dentro e para dentro dos cavacos.

Em digestores do tipo batelada (batch), a impregnação ocorre durante a fase de aquecimento. É importante que a impregnação esteja completada antes da temperatura do digestor atingir 130°C uma vez que reações indesejáveis podem ter início na ausência de álcali (MIMMS et al., 1993).

Em digestores contínuos a impregnação acontece à temperatura constante abaixo do nível em que significativas reações de deslignificação acontecem, geralmente a 120°C (MIMMS et al., 1993).

A eficiência e os parâmetros operacionais da etapa de impregnação dos cavacos devem considerar o tipo de madeira empregado no processo de polpação.

A estrutura da madeira é um complexo sistema de capilares, que apresenta diferenças entre folhosas e coníferas, cerne e albúmeno, lenho juvenil e lenho tardio, lenho de reação e madeira normal, diferenças entre espécies, árvores de uma mesma espécie e diferenças entre partes de uma mesma árvore. De uma forma geral, as madeiras destinadas a polpação consistem de 50-75% de espaços vazios preenchidos com água ou ar. Estes espaços consistem, com exceção de rachaduras mecânicas na estrutura da madeira, em lúmens das células, incluindo vasos, canais resiníferos, e outros espaços inter-celulares (HYDTHOLM, 1965).

Em madeira de folhosas, a penetração ocorre rapidamente através dos vasos, mas a penetração na direção transversal praticamente não existe devido ao fato das membranas das pontuações impedirem a passagem do licor de cozimento. Em coníferas a penetração do licor de cozimento se dá apenas através do lume dos traqueídes (apresentam pontuações permeáveis ao licor de cozimento), uma vez que estas madeiras não apresentam vasos (HYLDHOLM, 1965).

A etapa de impregnação do ponto de vista conceitual é bastante complexa devido a própria complexidade estrutural da madeira, seja do ponto de vista anatômico, seja do ponto de vista químico. Por esta razão a análise do fenômeno de penetração do licor de cozimento nos cavacos sob a ótica da mecânica dos fluidos torna-se também bastante complexa. No entanto, algumas relações definidas para penetração de fluidos em estruturas capilares podem ser utilizadas para estudos de impregnação de cavacos no processo de polpação.

A taxa de penetração do licor de cozimento em cavacos (V) segue, de forma aproximada a equação de Poiseuille:

$$V = k \cdot \frac{n \cdot r^4 \cdot \Delta p}{l \cdot \eta} \quad \text{onde:}$$

V = fluxo do líquido
 n = número de capilares
 l = comprimento do capilar
 r = raio do capilar
 Δp = diferencial de pressão
 η = viscosidade do líquido

A descrição da cinética de penetração capilar foi desenvolvida por Lucas (1918) e Washburn (1920) e pode ser sumarizada na seguinte relação (Equação de Lucas-Washburn):

$$h = \sqrt{\frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta \cdot t}{2 \cdot \eta}} \quad \text{onde:}$$

h = altura de ascensão ou depressão
 r = raio do capilar
 η = viscosidade do líquido
 σ = tensão superficial
 t = tempo
 θ = ângulo de contato

Nas equações apresentadas anteriormente estão presentes os principais fatores que determinam uma penetração completa e uniforme do licor de cozimento nos cavacos. Observa-se que as variáveis estão divididas entre características da madeira, características do licor de cozimento e de forma indireta parâmetros de controle do processo de polpação.

Observa-se que a velocidade de penetração é significativamente afetada pelo raio dos capilares da madeira tendo-se que uma redução do raio dos poros leva a uma redução da velocidade de penetração; esta observação é especialmente importante para madeira de folhosas uma vez que a penetração de líquidos nos cavacos ocorre através dos vasos, e o licor de cozimento só consegue atingir as fibras libriformes através da difusão. Como a difusão é um processo lento quando comparado com a penetração e sua atuação está restrita à curtas distâncias durante o período de cozimento, é de vital importância para uniformidade da polpação de madeira de folhosas, que os vasos permitam a maior taxa de penetração possível;consequentemente, o diâmetro médio dos poros de uma determinada madeira

(característica genética), tem um efeito marcante sobre a velocidade de penetração do licor de cozimento.

Os efeitos benéficos da pressão e redução da viscosidade do licor de cozimento, via alta temperatura, também são evidentes nesta equação.

Considerando-se que o ângulo de contato é resultante de um fenômeno de natureza complexa, a tensão superficial (VENNARD et al., 1978), o uso de aditivos que alterem a tensão superficial do licor de cozimento bem como o ângulo de contato entre o licor e a madeira e que não interfiram nas reações de polpação pode contribuir de forma significativa para melhoria do processo de penetração do licor de cozimento nos cavacos.

As modificações do processo kraft se enquadram basicamente em duas categorias:

- 1 - melhoria das propriedades da polpa produzida;
- 2 - necessidade 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 consequentemente os custos de produção.

Uma das alternativas que tem sido bastante considerada para modificação do processo kraft visando aumento de rendimento diz respeito ao uso de aditivos na operação de polpação. Os aditivos representam uma alternativa interessante, pois, de uma forma geral, implicam em baixo custo de instalação para que se torne possível sua utilização. Uma das maiores dificuldades em desenvolver aditivos para os processos de polpação é que muitos compostos de interesse não são estáveis nas condições de polpação (Wright & Fullerton, 1984, citados por SILVA JÚNIOR, 1994).

Os aditivos que tem apresentado maior eficiência são os compostos quinônicos, e entre eles merece destaque a antraquinona, já utilizada em vários países como Japão, Finlândia, Estados Unidos, Espanha, Brasil, entre outros (SILVA JÚNIOR, 1994).

Como resultado de um número crescente de estudos, a antraquinona é considerada o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático tanto no aspecto industrial como comercial, para polpação alcalina (GOMIDE, 1980).

A antraquinona tem sido usada como aditivo aos processo kraft e soda de polpação devido à sua alta atividade catalítica no processo de polpação atuando nas reações de deslignificação e ainda protegendo as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal.

A antraquinona pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados individualmente em escala industrial, tais como aumento da qualidade da celulose, aumento de rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção, entre outros (SILVA JÚNIOR & BARRICHELO, 1995).

Considerando-se a importância da operação de impregnação dos cavacos com o licor de cozimento para o sucesso do processo de polpação, compostos surfactantes tem sido considerados como possíveis aditivos ao licor de cozimento favorecendo uma melhor penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos.

A associação entre o efeito da antraquinona (químico) e de compostos surfactantes (físico) pode ser uma alternativa interessante para o processo de polpação.

Dentro desta ótica avaliou-se o efeito da antraquinona e de um surfactante (auxiliar de cozimento disponível no mercado) sobre o processo de polpação.

Delineamento Experimental

Em escala laboratorial, desenvolveu-se um trabalho visando avaliar o efeito do uso simultâneo de antraquinona e surfactante (auxiliar de cozimento disponível no mercado) bem como seus efeitos isolados sobre o processo de polpação. Foram avaliadas 3 cargas de antraquinona (0 - 0,025% - 0,05% base madeira seca) e 4 cargas de surfactante (0 - 0,025% - 0,05% - 0,075% base madeira seca) totalizando 12 tratamentos.

Para realização deste trabalho foram utilizados cavacos industriais obtidos a partir de árvores com 7 anos de idade de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

Os cozimentos foram realizados em duplicata em digestor laboratorial de circulação forçada, modelo M&K, sob as seguintes condições:

- alcali ativo: 13% (como Na₂O)
- sulfidez: 25%
- relação licor/madeira: 4/1
- tempo de aquecimento: 60 minutos
- tempo de cozimento: 120 minutos
- temperatura máxima: 166°C

Para cada cozimento determinou-se:

- rendimento depurado
- número kappa
- viscosidade

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente.

Resultados

Rendimento Depurado

A determinação do rendimento da etapa de polpação é de fundamental importância para avaliação da eficiência do processo devido à sua relação direta com os custos de produção, uma vez que a madeira é o principal item da composição dos custos da celulose.

Tabela 1. Análise de variância para rendimento depurado

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	6,4476483	3,2238242	36,7171	0,00005
Surfactante	3	2,4813852	0,8271284	9,4204	0,00211
Interação	6	7,2321315	1,2053552	13,7282	0,00023
Resíduo	12	1,0536192	0,0878016		
Total	23	17,2147841			

Os valores de F apresentados na tabela 1 mostram que existe efeito da antraquinona e do surfactante sobre o rendimento depurado do processo de polpação; mostram ainda que existe interação entre a antraquinona e o surfactante sobre o parâmetro em questão.

Os resultados da tabela 1 são melhor visualizáveis através da análise da figura 1.

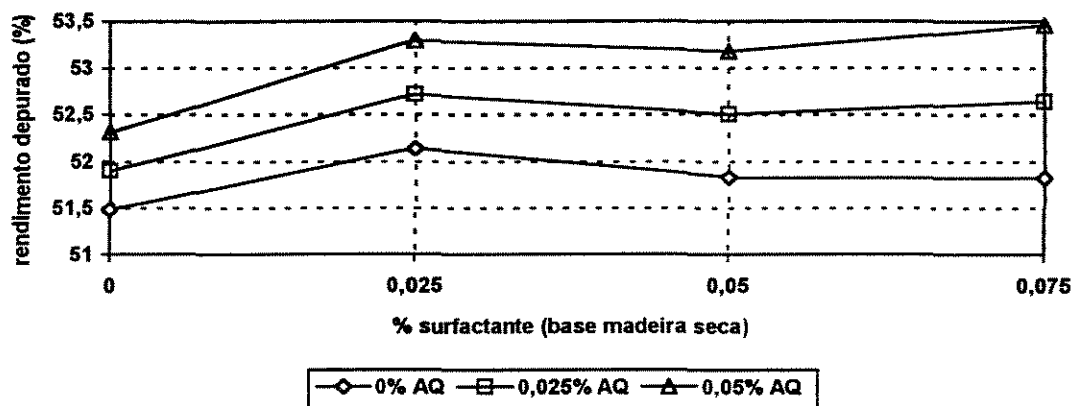


Figura 1. Efeito da antraquinona e surfactante sobre o rendimento depurado

Os níveis de antraquinona avaliados neste trabalho apresentaram correlação direta com o rendimento depurado. Para o surfactante também se observa uma correlação direta com o rendimento depurado; no entanto o maior incremento em rendimento depurado é obtido para carga de 0,025% de surfactante; acima desta, o incremento em rendimento é pouco significativo.

A utilização de antraquinona e surfactante simultaneamente traz resultados mais significativos a nível de rendimento depurado do que a utilização isolada de cada um destes compostos, mostrando a existência de um efeito sinérgico.

Número kappa

Na avaliação do desempenho de uma determinada modificação do processo kraft de cozimento torna-se importante avaliar o teor de lignina residual na polpa, expressa usualmente como número kappa. Na tabela a seguir encontra-se a análise de variância para número kappa.

Tabela 2. Análise de variância para número kappa

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	2,3608350	1,1804175	2,1110	0,16283
Surfactante	3	16,3650013	5,4550004	9,7556	0,00187
Interação	6	9,3824971	1,5637495	2,7966	0,06100
Resíduo	12	6,7100058	0,5591671		
Total	23	34,8183392			

Os resultados apresentados na tabela acima mostram que, nas condições avaliadas, não houve efeito da antraquinona sobre o número kappa. Este fato pode ter como possível explicação o fato de que com a aplicação do surfactante pode ter havido uma impregnação mais efetiva dos cavacos pelo licor de cozimento e a massa de madeira efetivamente disponível para deslignificação tornou-se maior, fazendo com que o incremento na efetividade da deslignificação com o uso de antraquinona fosse deslocado para a deslignificação de maior massa de madeira; esta hipótese é reforçada pelo aumento do rendimento depurado à uma mesmo grau de deslignificação (número kappa). Outro fato importante que pode ter contribuído para este resultado é a carga alcalina de 13% como (Na_2O), valor relativamente baixo para polpação do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla*, considerando-se o patamar de número kappa obtido na polpa.

Desta forma, com a utilização conjunta da antraquinona e do surfactante obteve-se aumento de rendimento sem prejuízo da eficiência de deslignificação, ou seja, mantendo-se o número kappa.

A não alteração do número kappa, com o aumento de rendimento, indica, que a etapa de branqueamento da polpa não deverá apresentar alterações em termos operacionais nem em termos da qualidade da polpa branqueada.

Já para o surfactante, observou-se um efeito da carga aplicada sobre o número kappa, conforme apresentado na figura abaixo.

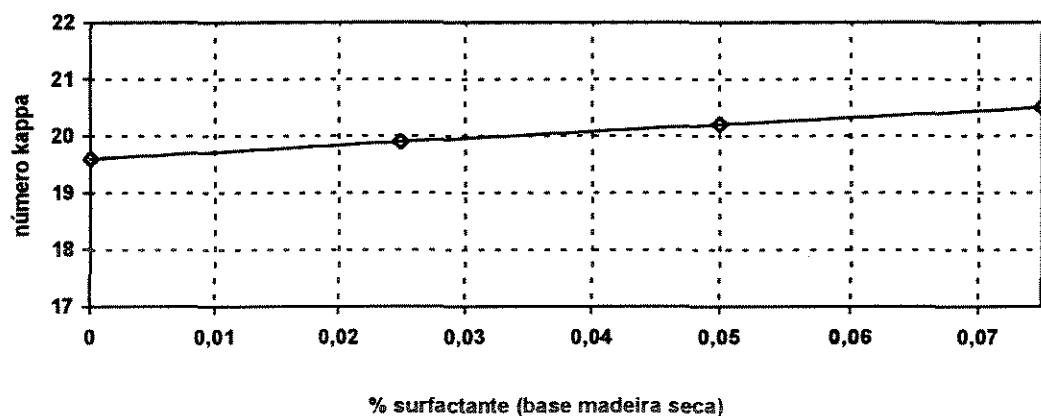


Figura 2. Efeito do surfactante sobre o número kappa

A carga de surfactante apresenta um pequeno efeito linear direto sobre o número kappa. Este efeito pode estar relacionado à melhoria do processo de impregnação dos cavacos, aumentando o volume de madeira efetivamente disponível para as reações de deslignificação.

A análise de variância também mostrou não haver interação entre a carga de antraquinona e a carga de surfactante sobre o número kappa da polpa.

Relação rendimento depurado/número kappa

Devido a relação existente entre número kappa e rendimento no processo kraft de polpação, faz-se necessário a análise conjunta destes dois fatores. A relação rendimento depurado/número kappa é um parâmetro comparativo importante na análise da eficiência do processo de polpação.

Tabela 3. Análise de variância para relação rendimento depurado/número kappa

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	0,492371	0,0246185	2,3484	0,13974
Surfactante	3	0,2261873	0,0753958	7,1922	0,00538
Interação	6	0,1371627	0,0228605	2,1807	0,11791
Resíduo	12	0,1257963	0,0104830		
Total	23	0,9815118			

Os resultados da análise de variância para a relação rendimento depurado/número kappa apresentados na tabela 3 mostram que existe efeito apenas do surfactante sobre a relação rendimento/número kappa não havendo interação entre antraquinona e surfactante sobre o parâmetro em questão.

A associação dos resultados obtidos para rendimento depurado, número kappa e relação rendimento/kappa mostram que a aplicação de antraquinona e surfactante leva a um aumento de rendimento sem contudo aumentar o número kappa. Tal observação confirma que o uso do surfactante disponibiliza maior massa de madeira para as reações de polpação; desta forma, a ação da antraquinona se observa na deslignificação de maior massa de madeira.

Viscosidade

Outro parâmetro utilizado para se avaliar o desempenho do processo de polpação é a viscosidade da polpa. Na tabela abaixo apresenta-se a análise de variância para viscosidade.

Tabela 4. Análise de variância para viscosidade

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	151,4759977	75,7379988	31,9955	0,00007
Surfactante	3	27,6397225	9,2132408	3,8921	0,03693
Interação	6	199,2958146	33,2159691	14,0321	0,00022
Resíduo	12	28,4057718	2,3671476		
Total	23	406,8173065			

Os resultados da análise de variância para viscosidade mostram que a antraquinona e o surfactante apresentam efeito benéfico sobre a viscosidade e ainda apresentam efeito sinérgico entre si para este parâmetro.

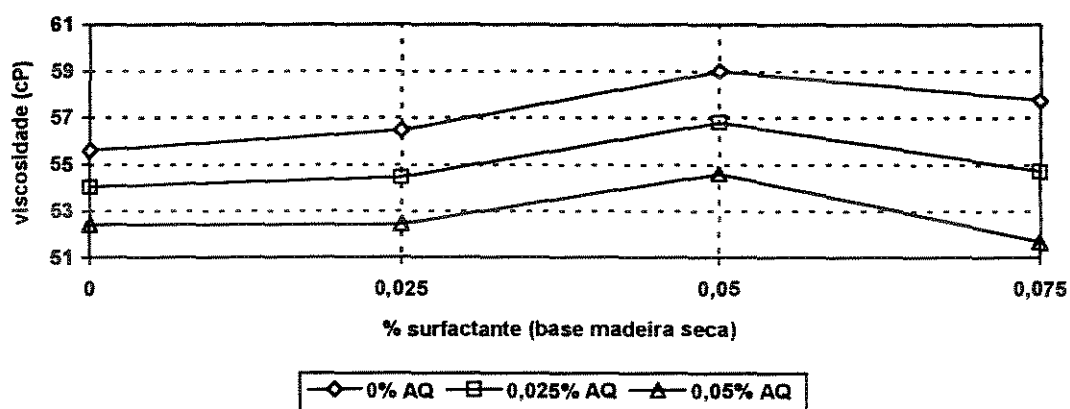


Figura 3. Efeito do surfactante sobre a viscosidade da polpa

Na figura 3 observa-se claramente o efeito benéfico da antraquinona sobre a viscosidade, fato este bastante conhecido, tendo sido relatado por vários autores tanto em termos laboratoriais como em experiências industriais.

O surfactante também apresenta efeito benéfico sobre a viscosidade, porém em menor escala. Este efeito do surfactante sobre a viscosidade da polpa pode ser

considerado como indireto, pois deve estar ligado ao fato de que com o uso deste produto pode ter havido maior disponibilidade de madeira para reação diminuindo proporcionalmente a carga alcalina, que por sua vez se correlaciona inversamente com a viscosidade da polpa.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o uso de aditivos no processo de polpação representam alternativas interessantes tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo.

Do ponto de vista operacional o uso de aditivos representam alternativas de melhoria do processo kraft que requerem pouco ou nenhum investimento, não necessitando de paradas na planta produtiva para sua implementação.

Em escala laboratorial detectou-se a possibilidade de aplicação simultânea do surfactante e da antraquinona uma vez que o primeiro permite a dispersão da antraquinona, facilitando sobremaneira a aplicação desta; este fator também representa uma economia de instalações em termos industriais, sendo necessário apenas uma linha de aplicação e uma bomba dosadora caso os produtos sejam misturados nas proporções desejadas nos fornecedores.

Demonstrou-se que tanto a antraquinona como o surfactante apresentam efeitos benéficos isolados sobre o processo kraft de produção de celulose. Observou-se também que existe um efeito sinérgico entre a antraquinona e o surfactante para alguns parâmetros de processo.

A adição ao processo kraft de 0,025% a 0,05% (base madeira) de antraquinona associada a mesma carga de surfactante proporcionam ganhos significativos em termos de rendimento e qualidade da celulose.

O uso de antraquinona e surfactante representam uma alternativa para a melhoria da qualidade de polpas bem como para o aumento da capacidade de produção de unidades produtoras de celulose.

Antraquinona e surfactante, utilizados isoladamente ou em conjunto, representam alternativas para flexibilização do processo kraft.

Bibliografia

- D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, Vol. I. IPT, São Paulo, 1988, 559p.
- GOMIDE, J. L. Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. *Boletim Técnico n° 6*, Viçosa, 1980. 27p.
- GRACE, T. M.; MALCOLM, E. W.; KOCUREK, M. J. Alkaline Pulping - Vol. 5. CPPA, Montreal, 1989, 637p.
- MIMMS, A.; KOCUREK, M. J.; PYATTE, J. A. & WRITTE, E. E. Kraft Pulping - A Compilation of Notes. Tappi Press, Atlanta, 1993, 181p.
- PARTHASARATHY, V, R.; GRYGOTIS, R, C.; WAHOSKE, K, W, & BRYER, D, M, A sulfur-free, chlorine-free alternative to kraft pulping, *Tappi Journal*, 79(6):189-198, 1996,
- RYDHOLM, S. A. Pulping Process, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1965, 1269p.
- 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. (Tese de Mestrado), ESALQ/USP, Piracicaba, 1994, 172p.
- SILVA JÚNIOR, F. G. & L. E. G., BARRICHELO Conversion of the kraft process in soda-DDA (disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene) for eucalyptus. In *Proceedings of the 1995 Pulping Conference*. Vol 2, 757, Chicago, 1995.
- VENNARD, J. K. & STREET, R. L. Elementos de mecânica dos fluidos, Ed. Guanabara Dois, 1978, 687p.
- VIEIRA, R. C. C. Atlas de mecânica dos fluidos, EUDUSP, São Paulo, 1970, 133p.

EXPERIÊNCIAS INDUSTRIAIS DA VOTORANTIM CELULOSE E PAPEL NA
POLPAÇÃO KRAFT COM USO DE ANTRAQUINONA E SURFACTANTE

Francides Gomes da Silva Júnior

Votorantim Celulose e Papel - Piracicaba-SP - Brasil

Alberto Resende

Votorantim Celulose e Papel - Jacareí-SP - Brasil

Eduardo Tonelli

Votorantim Celulose e Papel - Luiz Antônio-SP - Brasil

José Tadeu dos Santos

Votorantim Celulose e Papel - Luiz Antônio-SP - Brasil

Altair Zolio

Votorantim Celulose e Papel - Jacareí-SP - Brasil

Resumo: O aumento de rendimento do processo kraft de polpação é de grande importância econômica para as empresas de produção de celulose, seja pela redução do consumo específico de madeira seja pelo aumento da capacidade produtiva das unidades de polpação. A utilização de antraquinona e surfactantes no processo de polpação apresenta potencial técnico. A partir de desenvolvimentos laboratoriais a equipe técnica da Votorantim Celulose e Papel (VCP) detectou o efeito benéfico da antraquinona e do surfactantes sobre o processo kraft de polpação. Baseados nestes trabalhos foram realizados testes industriais nas duas unidades produtoras de celulose kraft visando aumento da capacidade de produção. As unidades da VCP diferem entre si principalmente nos tipos de digestores, sendo uma com cozimento contínuo e a outra com cozimento batch. Os resultados obtidos industrialmente levaram a um aumento de rendimento de cerca de 1,5 ponto percentual, manutenção da intensidade de deslignificação, redução do teor de rejeitos, maior estabilidade do processo de produção e ainda consumo de antraquinona em níveis inferiores aos já apresentados por outras experiências industriais.

Summary: The increasing in the kraft pulp yield have a great economic importance for pulp mills since, it is related to wood consumption and pulp production capacity. The use of anthraquinone and surfactants on the pulping process is technically potential. Based on laboratory developments the technical team of Votorantim Celulose e Papel (VCP) detected the benefic effects of anthraquinone and surfactants over the kraft pulping process. Based on this development industrial trials were conducted on the two VCP kraft pulping units with the objective of increase the pulp production capacity. The pulping units considered, have different pulping systems, one have a continuous digester and the other use batch digesters. The results from the mill trials conducted to an increase of 1,5 percentual points without effect over the delignification rate, reduction on the rejects content, better process stability and also a anthraquinone charge lower than others industrials trials related.

Introdução

O processo kraft de polpação é um mosaico de fenômenos físicos e químicos que tem por objetivo básico a dissolução da lamela média e a conseqüente individualização das fibras.

A compreensão da cinética de polpação é fundamental para a realização de desenvolvimentos que objetivem modificar e otimizar os processos existentes ou até mesmo desenvolver novos processos.

A cinética de polpação kraft, devido a sua complexidade, pode ser subdividida em etapas, para melhor compreensão dos fenômenos e variáveis envolvidas, bem como as relativas velocidades de reação. De forma simplificada a cinética de polpação kraft pode ser assim esquematizada:

- transporte de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos
- difusão dos íons para o interior dos cavacos
- reações químicas entre os íons e os componentes da madeira
- difusão dos produtos das reações para o exterior dos cavacos
- transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento

No processo industrial, cada uma destas etapas corresponde a uma série de operações. No processo de polpação, a eficiência de cada uma das operações envolvidas na produção de celulose contribui de forma significativa para a eficiência global do processo de polpação. Por est. razão, desde a sua invenção, o processo kraft vem sofrendo várias modificações.

No processo kraft de polpação, as reações químicas com a madeira são do tipo que necessitam um contato entre fases. Para garantir uma reação uniforme, é vital que todas as fibras na madeira recebam a mesma quantidade de reagentes e energia. Deficiências neste aspecto promovem uma elevação da quantidade de rejeitos no final do processo de polpação e um maior teor de lignina para um mesmo rendimento. A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um período de tempo curto é de fundamental importância para qualidade das polpas químicas (HYDHOLM, 1965).

A polpação é um complexo de reações topoquímicas e a difusão dos reagentes dentro dos cavacos é de grande importância na uniformidade da polpa. Uma boa penetração do licor de cozimento na madeira aumenta a taxa de deslignificação e minimiza a não

uniformidade das reações de polpação no cavaco. Através da melhoria da efetividade dos reagentes de cozimento, pode-se acelerar a deslignificação sem aumento da carga de reagentes (PARTHASARATHY et al., 1996).

O uso de aditivos que alterem a tensão superficial do licor de cozimento bem como o ângulo de contato entre o licor e a madeira e que não interfiram nas reações de polpação, podem contribuir de forma significativa para melhoria do processo de penetração do licor de cozimento nos cavacos. O ângulo de contato é resultante de um fenômeno de natureza complexa, a tensão superficial (VENNARD et al., 1978).

As modificações do processo kraft se enquadram basicamente em duas categorias:

- 1 - melhoria das propriedades da polpa produzida
- 2 - 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 consequentemente os custos de produção.

Uma das alternativas que tem sido bastante considerada para modificação do processo kraft visando aumento de rendimento diz respeito ao uso de aditivos na operação de polpação. Os aditivos representam uma alternativa interessante, pois, de uma forma geral, implicam em baixo custo de instalação para que se torne possível a sua utilização. Uma das maiores dificuldades em desenvolver aditivos para os processos de polpação é que muitos compostos de interesse não são estáveis nas condições de polpação (Wright & Fullerton, 1984, citados por SILVA JÚNIOR, 1994).

Os aditivos que tem apresentado maior eficiência são os compostos quinônicos, e entre eles merece destaque a antraquinona, já utilizada em vários países como Japão, Finlândia, Estados Unidos, Espanha, Brasil, entre outros (SILVA JÚNIOR, 1994).

Como resultado de um número crescente de estudos, a antraquinona é considerada o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático tanto no aspecto industrial como comercial, para polpação alcalina (GOMIDE, 1980).

A antraquinona tem sido usada como aditivo aos processo kraft e soda de polpação devido à sua alta atividade catalítica no processo de polpação atuando nas reações de deslignificação e ainda protegendo as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal.

A antraquinona pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados individualmente em escala industrial, tais como aumento da qualidade da celulose, aumento de rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção, entre outros (SILVA JÚNIOR & BARRICHELO, 1995).

Considerando-se a importância da operação de impregnação dos cavacos com o licor de cozimento para o sucesso do processo de polpação, compostos surfactantes tem sido considerados como possíveis aditivos ao licor de cozimento favorecendo uma melhor penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos.

A associação entre o efeito da antraquinona (químico) e de compostos surfactantes (físico) pode ser uma alternativa interessante para o processo de polpação.

Dentro desta ótica avaliou-se o efeito da antraquinona e de um surfactante (auxiliar de cozimento) disponível no mercado sobre o processo de polpação.

Desenvolvimento Laboratorial

Em escala laboratorial, desenvolveu-se um trabalho visando avaliar o efeito do uso simultâneo de antraquinona e surfactante bem como seus efeitos isolados sobre o processo de polpação. O delineamento experimental empregado encontra-se esquematizado no quadro a seguir:

Tabela 1. Delineamento experimental

Tratamento	Antraquinona (% sobre madeira seca)	Surfactante (% sobre madeira seca)
Tratamento 1	0	0
Tratamento 2	0,025	0
Tratamento 3	0,05	0
Tratamento 4	0	0,025
Tratamento 5	0,025	0,025
Tratamento 6	0,05	0,025
Tratamento 7	0	0,05
Tratamento 8	0,025	0,05
Tratamento 9	0,05	0,05
Tratamento 10	0	0,075
Tratamento 11	0,025	0,075
Tratamento 12	0,05	0,075

Os cozimentos foram realizados em duplicata em digestor laboratorial de circulação forçada, modelo M&K, sob as seguintes condições:

- álcali ativo: 13% (como Na_2O)
- sulfidez: 25%
- relação licor madeira: 4/1
- tempo de aquecimento: 60 minutos
- tempo de cozimento: 120 minutos
- temperatura máxima: 166°C

Para cada cozimento determinou-se:

- rendimento bruto
- número kappa

Rendimento Bruto

A determinação do rendimento da etapa de polpação é fundamental importância para avaliação da eficiência do processo devido a sua relação direta com os custos de produção da celulose, uma vez que a madeira é o principal item da composição dos custos da celulose.

Tabela 2. Análise de variância para rendimento bruto

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	6,4476483	3,2238242	36,7171	0,00005
Surfactante	3	2,4813852	0,8271284	9,4204	0,00211
Interação	6	7,2321315	1,2053552	13,7282	0,00023
Resíduo	12	1,0536192	0,0878016		
Total	23	17,2147841			

Os valores de F apresentados na tabela 1 mostram que existe efeito da antraquinona e do surfactante sobre o rendimento bruto do processo de polpação; mostra ainda que existe interação entre a antraquinona e o surfactante sobre o parâmetro em questão.

Os resultados da tabela 1 são melhor visualizáveis através da análise da figura 1.

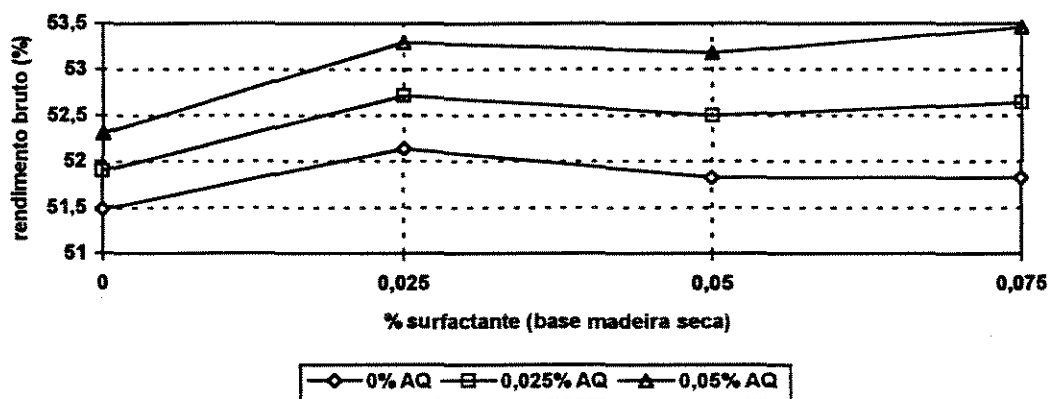


Figura 1. Efeito da antraquinona e surfactante sobre o rendimento bruto

Os níveis de antraquinona avaliados neste trabalho apresentaram correlação direta com o rendimento bruto. Já para o surfactante, a correlação com o rendimento bruto é mais significativa para a carga de 0,025%; acima desta, o incremento em rendimento é pouco significativo.

A utilização de antraquinona e surfactante simultaneamente traz resultados mais significativos a nível de rendimento bruto do que a utilização isolada de cada um destes compostos, mostrando a existência de um efeito sinérgico.

A determinação do teor de rejeito e consequentemente do rendimento depurado em cozimentos laboratoriais apresenta pouco significado prático. Devido ao tamanho reduzido da amostra destinada a polpação, geralmente faz-se um pré-seleção dos cavacos, pois uma pequena anomalia em algum cavaco poderá dar origem à rejeitos, sem contudo representar a situação que ocorre no processo em escala industrial. Por esta razão, neste trabalho não foi avaliado o teor de rejeitos.

Número kappa

Na avaliação do desempenho de uma determinada modificação no processo kraft de cozimento torna-se importante avaliar o teor de

lignina residual na polpa. Na tabela a seguir encontra-se a análise de variância para número kappa.

Tabela 3. Análise de variância para número kappa

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	2,3608350	1,1804175	2,1110	0,16283
Surfactante	3	16,3650013	5,4550004	9,7556	0,00187
Interação	6	9,3824971	1,5637495	2,7966	0,06100
Resíduo	12	6,7100058	0,5591671		
Total	23	34,8183392			

Os resultados apresentados na tabela acima mostram que, nas condições avaliadas, não houve efeito da antraquinona sobre o número kappa. Este fato pode ter como possível explicação que com a aplicação do surfactante pode ter havido uma impregnação mais efetiva dos cavacos pelo licor de cozimento e a massa de madeira efetivamente disponível para deslignificação tornou-se maior, fazendo com que o incremento na efetividade da deslignificação com o uso de antraquinona fosse deslocado para a deslignificação de massa maior de madeira.

Desta forma, com a utilização conjunta da antraquinona e do surfactante obteve-se aumento de rendimento sem prejuízo da eficiência de deslignificação, ou seja, mantendo-se o número kappa.

A não alteração do número kappa, com o aumento de rendimento, indica, que a etapa de branqueamento da polpa não deverá apresentar alterações em termos operacionais nem em termos da qualidade da polpa branqueada.

Devido a relação existente entre número kappa e rendimento, no processo kraft de polpação, faz-se necessário a análise conjunta destes dois fatores. A relação rendimento/número kappa é um parâmetro comparativo importante na análise da eficiência do processo de polpação.

Na tabela a seguir apresenta-se a análise de variância para a relação rendimento/kappa.

Tabela 4. Análise de variância para rendimento/kappa

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Antraquinona	2	0,492371	0,0246185	2,3484	0,13974
Surfactante	3	0,2261873	0,0753958	7,1922	0,00538
Interação	6	0,1371627	0,0228605	2,1807	0,11791
Resíduo	12	0,1257963	0,0104830		
Total	23	0,5383833			

A associação dos resultados obtidos para rendimento bruto, número kappa e relação rendimento/kappa mostram que a aplicação de antraquinona e surfactante leva a um aumento de rendimento sem contudo aumentar o número kappa. Tal observação confirma que o uso do surfactante disponibiliza maior massa de madeira para as reações de polpação; desta forma, a ação da antraquinona, se observa na deslignificação de maior massa de madeira.

Testes Industriais

Otimizações de processos em unidades de produção de celulose estabilizadas tornam-se cada vez mais complexas e de ganhos menores, uma vez que a sua potencialidade relativa à tecnologia instalada já tem sido explorada em grande extensão.

Dentro deste quadro, os possíveis novos ganhos de custo e qualidade, exigirão novos investimentos ou mudanças de processos através da introdução de novos elementos químicos na cinética de polpação.

A associação dos tópicos descritos acima levou a VCP a elaborar um teste com aditivos aos processos de polpação visando os seguintes benefícios:

- aumentar o rendimento em celulose
- redução do teor de sólidos para queima na caldeira de recuperação, possibilitando aumento da capacidade de produção
- redução do teor de rejeitos, gerando ganhos no processamento da polpa, assim como aumento no rendimento

A análise dos dados obtidos em testes industriais sofre a interferência de outros fatores, tais como:

- ritmo de produção de celulose
- mix de madeira processada
- desvios de instrumentos de controle
- outros

Experiência Industrial da VCP-Luiz Antônio

A unidade de produção de celulose de VCP-Luiz Antônio utiliza como matéria-prima madeira de *E. grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla*. O sistema de polpação é composto por um digestor contínuo com capacidade de produção de 1000 adt/dia, sendo a caldeira de recuperação dimensionada para esta produção.

Para utilização da antraquinona no processo de polpação utilizou-se um tanque de 5m³ para preparo da suspensão de antraquinona a 10% em soda e água. A suspensão foi aplicada na linha de licor de cozimento utilizando-se bomba dosadora.

O surfactante, por apresentar-se na forma líquida e acondicionado em tambores, foi aplicado diretamente na linha de licor de cozimento através de bomba dosadora.

O teste foi realizado em um período de 30 dias conforme as etapas descritas a seguir:

- aplicação de 0,05% de antraquinona (base madeira seca)
- início da aplicação do surfactante (0,05% base madeira seca) junto com antraquinona
- otimização de dosagens de antraquinona e surfactante

obs.: os resultados apresentados a seguir referem-se a condição otimizada de aplicação de antraquinona e surfactante, ou seja, 0,025% base madeira seca, para cada um dos produtos.

Conforme esperado, com a aplicação de antraquinona, observou-se uma redução no número kappa da polpa na saída do digestor; esta redução foi de 1,6 pontos, conforme pode ser observado na figura abaixo.

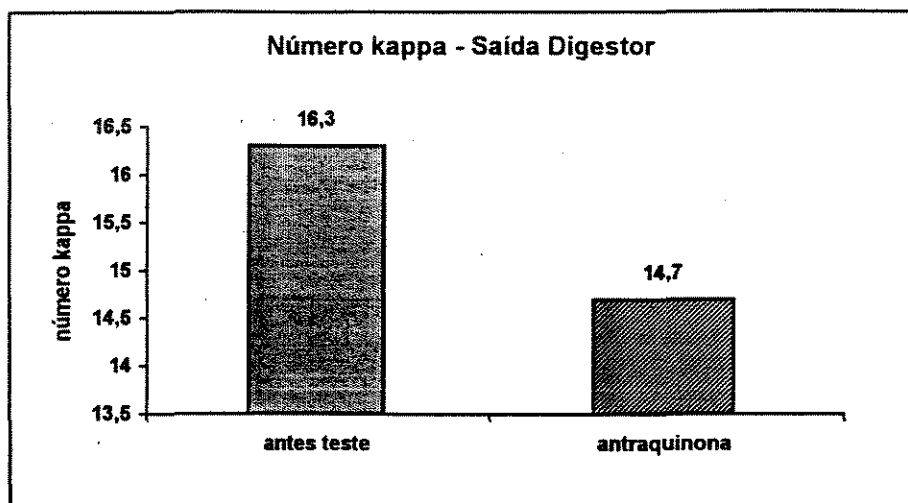


Figura 2. Variação do número kappa em função da aplicação de antraquinona

Como objetivo do teste não era a redução do número kappa, atuou-se sobre processo, reduzindo-se a carga alcalina aplicada visando o retorno do kappa a seu patamar original ($16 \pm 0,5$). Tal atuação traz como consequência o aumento de rendimento.

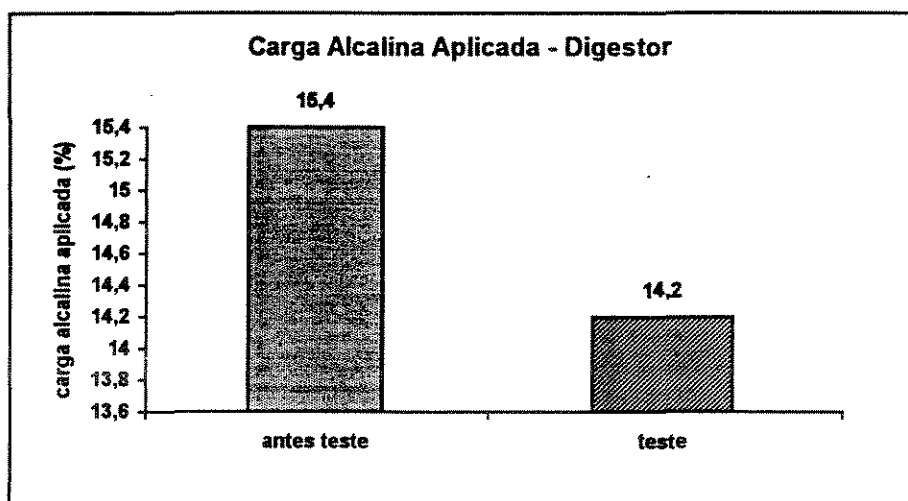


Figura 3. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre a carga alcalina.

Para retornar o número kappa ao seu patamar original a carga alcalina foi reduzida em 7,8%. Este fator representa uma economia em insumos e tem reflexos na redução do teor de sólidos para queima na caldeira de recuperação, fundamentalmente na fração inorgânica do licor negro.

O aumento de rendimento, associado à redução da carga alcalina refletiu-se na redução do teor de sólidos por tonelada de celulose produzida.

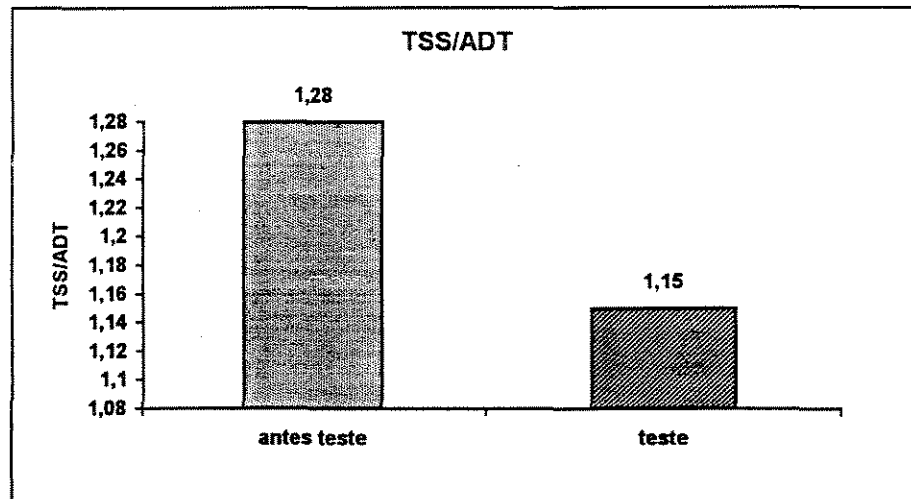


Figura 4 Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o teor de sólidos por tonelada de celulose produzida

A utilização do surfactante associada a antraquinona, teve como objetivo principal melhorar a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento, o que traz como consequência um cozimento mais uniforme dos cavacos, contribuindo para redução do teor de rejeitos, aumento do rendimento e maior uniformidade no processo de polpação, o que se reflete diretamente na qualidade da polpa obtida.

Com a introdução do surfactante no processo de polpação observou-se redução no teor de rejeitos na saída do digestor, conforme apresentado na figura abaixo.

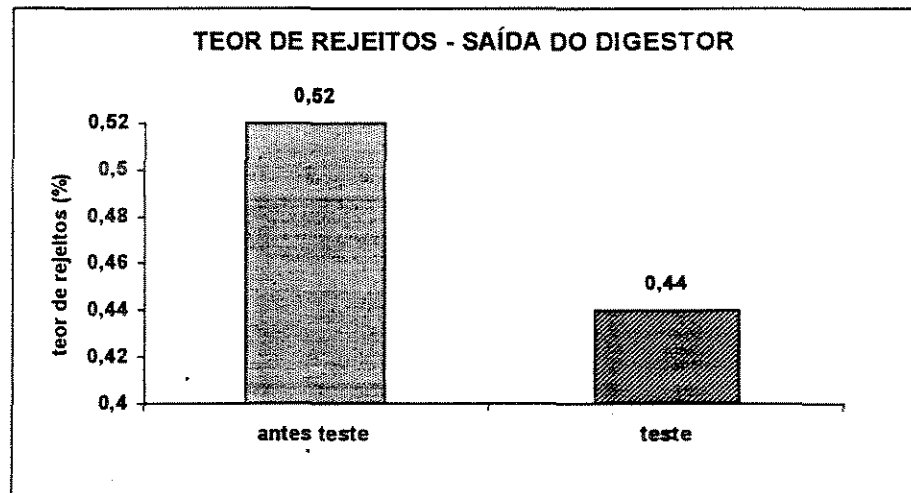


Figura 5 Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o teor de rejeitos

A aplicação do surfactante teve como efeito marcante um aumento na viscosidade da polpa na saída do digestor.

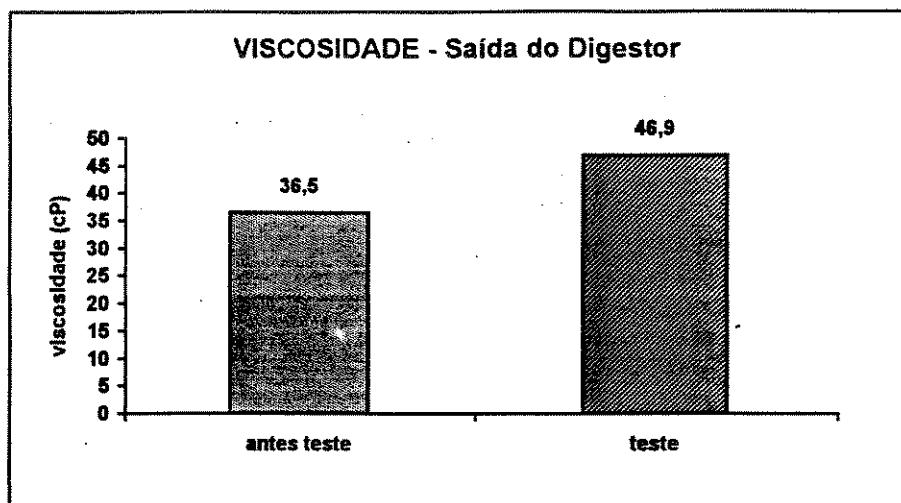


Figura 6. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre a viscosidade.

A melhor impregnação do licor de cozimento proporcionado pelo surfactante teve reflexo na redução da dosagem de antraquinona, que foi otimizada em 0,025% base madeira seca. Resultados industriais apresentados na literatura técnica mostram que para polpação kraft-AQ de eucalipto a dosagem ótima está entre 0,035% e 0,05% base madeira seca.

O aumento da viscosidade para um mesmo número kappa ($16 \pm 0,5$) mostra que o processo atingiu um patamar mais elevado de seletividade, dando maior flexibilidade para melhoria de desempenho das etapas posteriores do processo de polpação, especialmente a pré-deslignificação com oxigênio.

A utilização de antraquinona e surfactante no processo de polpação não alterou a branqueabilidade da polpa celulósica, o que se reflete na manutenção dos parâmetros do processo de branqueamento da polpa celulósica.

Com a introdução da antraquinona e do surfactante no processo de polpação, as condições operacionais foram suavizadas permitindo a obtenção de polpa com menor degradação; este fator foi evidenciado pelo aumento significativo na viscosidade da polpa.

Ainda com relação a preservação da polpa celulósica, observou-se, conforme esperado, um aumento no teor de hemiceluloses

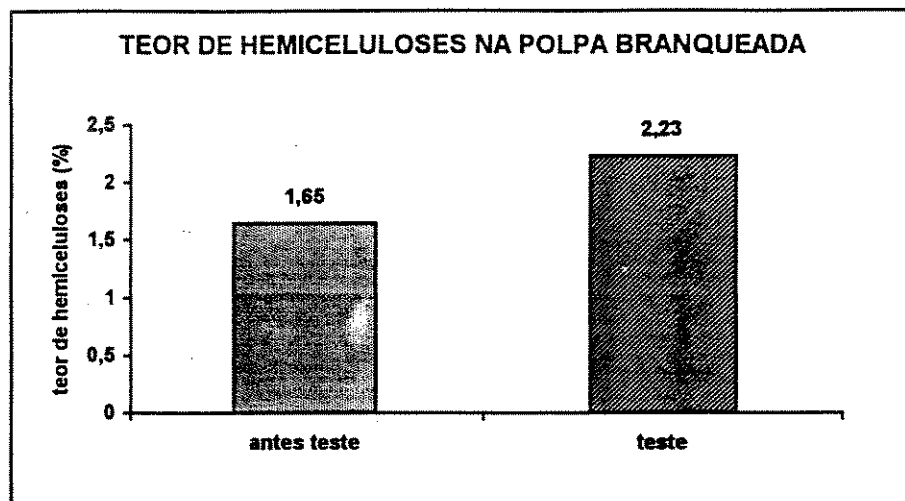


Figura 7. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o teor de hemiceluloses na polpa branqueada.

As hemiceluloses, por apresentarem caráter hidrofílico, contribuem de forma marcante no processo de refino da polpa celulósica, através da redução do consumo de energia nesta operação.

A polpa produzida utilizando-se antraquinona e surfactante no processo, apresentou um menor consumo de energia no processo de refino.

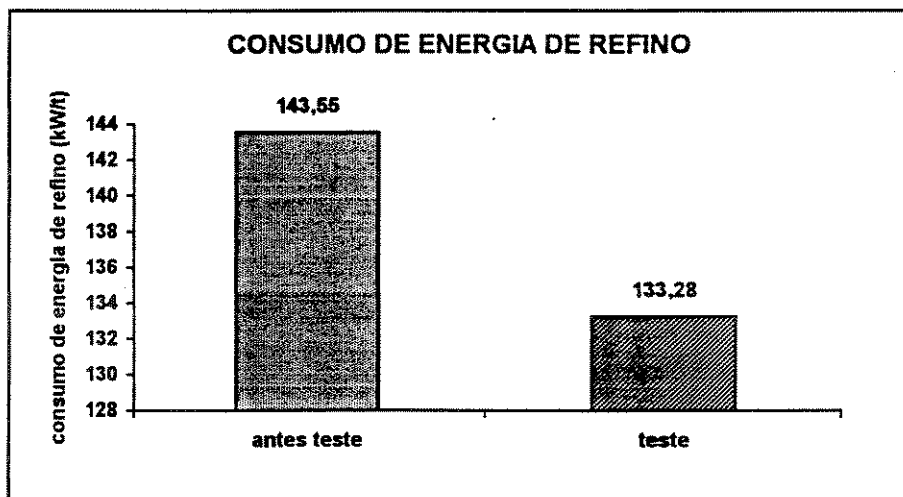


Figura 8. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o consumo de energia de refino.

As demais características do papel não foram modificadas com a introdução da antraquinona e do surfactante no processo de polpação.

Experiência Industrial da VCP-Jacareí

A unidade de produção de celulose de VCP-Jacareí utiliza como matéria-prima madeira de *E. grandis*, e *E. saligna*. O sistema de polpação é composto por 6 digestores batch de 105m³, com capacidade de produção de 650 adt/dia não apresentando no entanto

limitações de produção em função da capacidade de queima da caldeira de recuperação.

O teste na unidade VCP-Jacaréi foi conduzido com base nos desenvolvimentos laboratoriais citados anteriormente e na experiência industrial da VCP-Luiz Antônio, respeitando-se as particularidades operacionais e de processo da unidade. O teste na VCP-Jacaréi teve como intuito principal aumentar a capacidade de produção de celulose da unidade.

A antraquinona utilizada no teste da VCP-Jacaréi caracteriza-se por ser dispersível em água. Desta forma para sua aplicação no processo de polpação utilizou-se um tanque para preparação da suspensão de antraquinona a 22% de concentração. Para aplicação da suspensão no processo de polpação utilizou-se um tanque graduado para determinação do volume a ser aplicado; após esta etapa a suspensão era transferida, por gravidade, para a linha de licor de cozimento.

Quando do uso simultâneo do surfactante e antraquinona, o primeiro foi adicionado ao tanque de preparo da suspensão de antraquinona.

Os resultados apresentados a seguir referem-se a aplicação de 0,05% de antraquinona e surfactante base madeira seca.

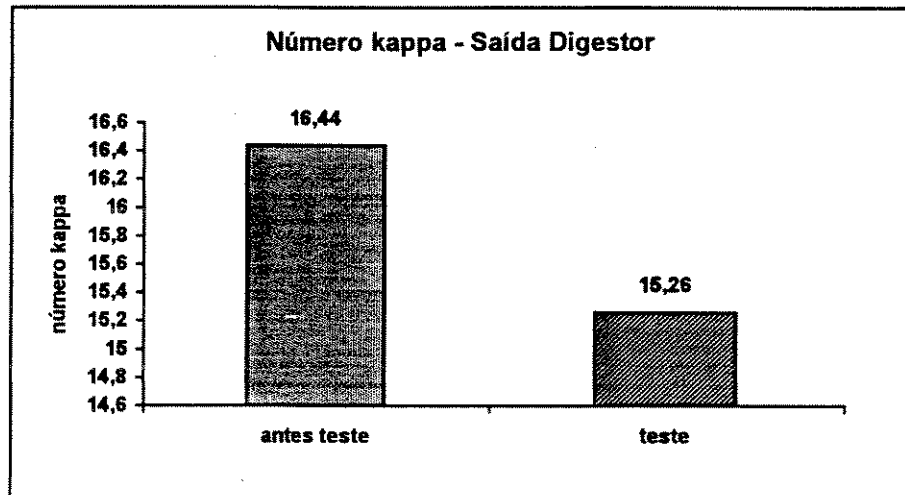


Figura 9. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o número kappa

De forma análoga aos resultados obtidos na VCP-Luiz Antônio, a aplicação de antraquinona e surfactante levou a redução do número kappa; no entanto esta redução não foi objetivo do teste. Visando voltar o número kappa ao patamar normal ($16 \pm 0,5$) reduziu-se a carga alcalina aplicada.

Em termos operacionais observou-se que durante o período do teste houve uma maior estabilidade do processo em termos de número kappa; tal consideração é substancialmente importante quando se considera sistemas batch de polpação.

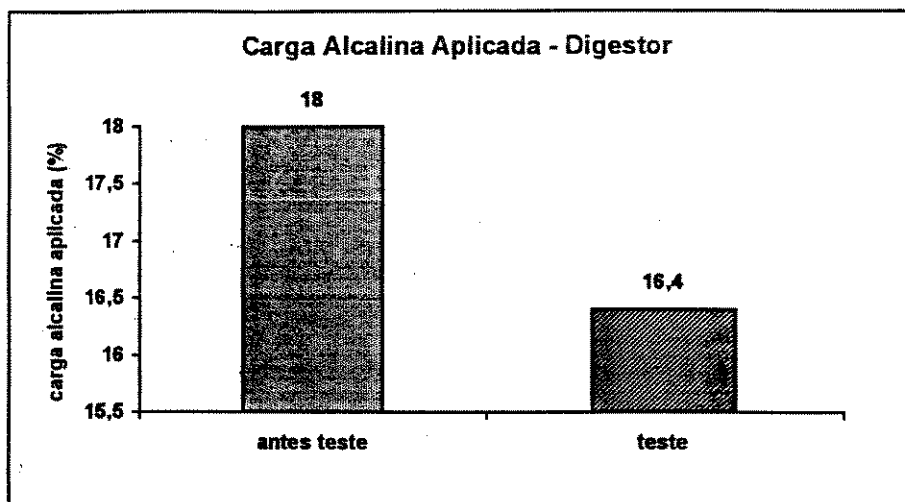


Figura 10. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre a carga alcalina.

A redução na carga alcalina visando voltar o número kappa ao patamar normal foi de 8,9%. Considerando-se que a capacidade de geração de licor branco da unidade VCP-Jacareí, representava um gargalo do processo produtivo, esta redução do consumo de álcali tem efeito direto sobre o aumento da capacidade de produção da unidade.

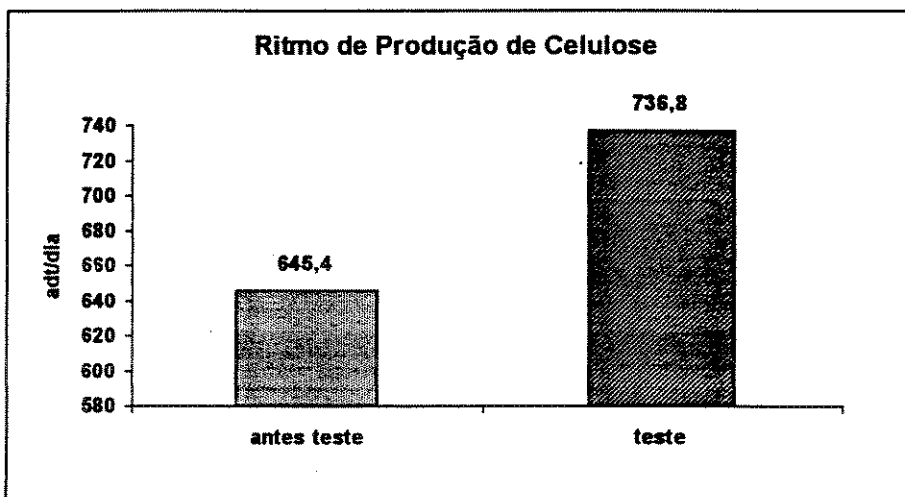


Figura 11. Efeito da aplicação de antraquinona e surfactante sobre o ritmo de produção de celulose.

A associação dos efeitos da antraquinona e do surfactante sobre o número kappa, a estabilidade do processo de polpação e a maior disponibilidade de álcali para cozimentos proporcionou um aumento significativo da capacidade de produção de celulose da VCP-Jacareí.

Conclusões

Os testes industriais com antraquinona e surfactante confirmaram resultados obtidos no Laboratório de Desenvolvimento: aumento de rendimento na produção de celulose (1,5 pontos percentuais), redução de carga alcalina, redução do teor de

sólidos no licor negro e aumento da seletividade do processo de polpação (maior viscosidade para um mesmo número kappa).

No teste industrial da VCP-Luiz Antônio, confirmou-se o efeito sinérgico dos produtos, pois a otimização foi obtida com dosagens de 0,025% (base madeira seca) para cada um dos produtos; as informações disponíveis apresentam dosagens significativamente superiores às alcançadas na VCP-Luiz Antônio.

A utilização de antraquinona e surfactante proporciona um aumento da capacidade de produção nominal das unidades de produção de celulose; na VCP-LA da ordem de 11,28%, ou seja, 40.000 adt/ano e na VCP-Jacareí da ordem de 14,16%, ou seja, 28.000 adt/ano.

O resultados obtidos nestes testes industriais indicam um importante ganho técnico e econômico para Votorantim Celulose e Papel, especialmente quando se considera a possibilidade de utilização da tecnologia desenvolvida nas unidades VCP-Luiz Antônio e VCP-Jacareí.

Bibliografia

- D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, Vol. I. IPT, São Paulo, 1988, 559p.
- GOMIDE, J. L. Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. *Boletim Técnico* nº 6, Viçosa, 1980. 27p.
- GRACE, T. M.; MALCOLM, E. W.; KOCUREK, M. J. Alkaline Pulping - Vol. 5. CPPA, Montreal, 1989, 637p.
- MIMMS, A.; KOCUREK, M. J.; PYATTE, J. A. & WRITTE, E. E. Kraft Pulping - A Compilation of Notes. Tappi Press, Atlanta, 1993, 181p.
- PARTHASARATHY, V, R.; GRYGOTIS, R, C.; WAHOSKE, K, W, & BRYER, D, M, A sulfur-free, chlorine-free alternative to kraft pulping, *Tappi Journal*, 79(6):189-198, 1996,
- RYDHOLM, S. A. Pulping Process, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1965, 1269p.
- 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. (Tese de Mestrado), ESALQ/USP, Piracicaba, 1994, 172p.
- SILVA JÚNIOR, F. G. & L. E. G., BARRICHELO Conversion of the kraft process in soda-DDA (disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene) for eucalyptus. In *Proceedings of the 1995 Pulping Conference*. Vol 2, 757, Chicago, 1995.
- VENNARD, J. K. & STREET, R. L. Elementos de mecânica dos fluidos, Ed. Guanabara Dois, 1978, 687p.
- VIEIRA, R. C. C. Atlas de mecânica dos fluidos, EUDUSP, São Paulo, 1970, 133p.

POTENCIALIDADE DA SELEÇÃO PRECOCE DE *Eucalyptus urophylla* EM
FUNÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA DESTINADA À PRODUÇÃO DE CELULOSE

Francides Gomes da Silva Júnior

Votorantim Celulose e Papel - Piracicaba-SP - Brasil

Estevão do Prado Braga

Depto de Ciências Florestais, ESALQ/USP - Piracicaba-SP - Brasil

Resumo: A crescente demanda de celulose e papel e a globalização de seus mercados vêm atuando como importantes fatores de estímulo a busca de matérias-primas mais adequadas às suas fabricações. No Brasil, a madeira de eucalipto é um exemplo típico dessa tendência. Isto pode ser constatado através da intensidade de estudos com que espécies desse gênero têm sido alvo, principalmente quanto à busca de materiais geneticamente superiores em termos de rendimento e qualidade de produção de celulose. Nesse contexto, um elemento importante que deve ser considerado é a influência da idade da árvore sobre a quantidade e a qualidade da madeira a ser obtida. O presente trabalho teve como objetivo analisar possibilidade de se relacionar a qualidade da madeira e a idade, de forma a permitir a seleção precoce de materiais genéticos destinados a plantios clonais em escala comercial. O material usado foi madeira de *Eucalyptus urophylla* obtida à 1, 2, 3, 5, 6 e 7 anos de crescimento, com enfoque para a sua utilização para a produção de celulose e papel. Os resultados mostraram que existem correlações significativas entre dimensões de fibras, propriedades físico-mecânicas de polpa celulósica de *Eucalyptus urophylla* e a idade, permitindo dessa forma diminuir a idade de seleção dos materiais.

Summary: The increasing demand of cellulose and paper and the globalization of the economy has been acting like an important factor in the development of new raw-materials (trees) suitable to industrialization. In Brazil, the *Eucalyptus* wood, one of the most important raw materials used in forestry industries, is an example of this tendency. The number of studies on *Eucalyptus* reinforced this idea. In this context, an element to be considered is the influence of age in qualitative and quantitative wood aspects. The present paper considered the possibility of establish a relationship among the tree age (1,2,3,5, and 6 years-old) and some pulp quality factors. The results showed that there are some significant relationship among fiber dimensions, physical and mechanical properties of pulp for *Eucalyptus urophylla* and the age, and this way, considering the wood quality aspects its is possible to decrease the selection age of this materials.

Introdução

Devido à globalização de mercado, a estrutura das empresas tem se modificado de forma considerável. Essa mudança atinge prioritariamente as grandes empresas cujo contato com mercado externo, e consequentemente, a necessidade de ajuste à nova realidade, é mais intenso. Essa mudança ocorre em grande parte nos setores da indústria internacional e brasileira. Nesse contexto de mudanças, um conceito que tem sido divulgado e empregado de forma ampla é o da qualidade de um produto. Para tais segmentos da indústria, onde há necessidade de aumentar a competitividade no mercado externo, o termo qualidade tem sido buscado incessantemente. Assim, de modo simplificado, na capacidade de uma empresa em produzir um produto de qualidade reside a facilidade desta em ocupar espaço no mercado. Esse produto apresenta, portanto, características que satisfazem uma demanda considerável para um determinado segmento em questão (BIRKLAND, 1990).

Para o setor celulósico-papeleiro o processo de avaliação de qualidade não se limita exclusivamente à análise de qualidade do produto. Visando aumentar a eficiência desse processo, são analisados todos os aspectos que possam influenciar a qualidade final do mesmo. Numa melhor qualidade da matéria-prima reside parte significativa da qualidade do produto (CLARKE, 1995). Para PULKKI (1991), os efeitos da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica e/ou papel são tão importantes quanto outros efeitos de variáveis do processo industrial.

Na indústria de papel ou polpa celulósica, a utilização de espécies melhoradas geneticamente, bem como a de seus materiais híbridos tem facilitado a uniformização da matéria-prima que a abastece. Inúmeros trabalhos indicam a possibilidade de se prever propriedades da polpa celulósica e/ou papel através da análise das características da madeira (BAREFOOT et al., 1966; ONG, 1978) ou de seus elementos anatômicos (BAREFOOT et al., 1970; GOODWIN-BAILEY, 1989). CLARKE (1995) enfatiza a importância de associar as características químicas da madeira com a polpa, considerando que o processo de obtenção da mesma é essencialmente químico.

As correlações existentes entre as características da madeira e da polpa celulósica e/ou papel permitem o desenvolvimento de programas de melhoramento genético florestal que considerem as características tecnológicas da madeira. No entanto para avaliação da qualidade da madeira faz-se necessário que a madeira esteja em idade de corte. Este fator, analisado sob a ótica de programas de melhoramento genético florestal implica em maior necessidade de tempo para incorporação destas características em plantios comerciais. A redução idade da madeira destinada à avaliação de características tecnológicas, ou seja, a seleção precoce, representa uma economia de tempo em programas de melhoramento que considerem estas características.

A seleção precoce é particularmente interessante pois diminui o tempo de análise do material e consequentemente aumenta a eficiência desse processo ao longo dos anos.

Para polpa celulósica, sua qualidade é altamente dependente dos aspectos químicos, anatômicos e físicos da matéria-prima. Dentre os principais parâmetros para a caracterização da madeira destacam-se sua densidade básica, as características das fibras, parênquima e vasos bem como os teores de celulose, lignina, pentosanas e extrativos (BARRICHELO, 1983). DEAN (1990) define

como principais parâmetros da madeira para se estabelecer uma correlação entre a qualidade da madeira e a qualidade da pasta celulósica, a morfologia das fibras e a densidade básica da madeira.

A densidade básica tem se destacado como o parâmetro mais intensamente pesquisado na caracterização da madeira. Sua variação pode ocorrer entre gêneros, entre espécies do mesmo gênero e árvores de uma espécie (BARRICHELO, 1983), sendo considerada uma propriedade complexa, resultado de combinação de elementos anatômicos e químicos da madeira (SHIMOYAMA & BARRICHELO, 1971). As influências mais significativas são exercidas pelo comprimento e largura das fibras, proporção dos lenhos inicial e tardio, quantidade e composição de extrativos (BARRICHELO, 1979). A importância da densidade básica no processo produtivo está ligada a obtenção de celulose em termos de rendimento por unidade de volume, bem como com a influência no ritmo de deslignificação da madeira (FOELKEL, 1976).

MALAN (1995) cita diversos autores que encontraram correlações entre a densidade básica da madeira e algumas características do papel como por exemplo, a resistência ao estouro, resistência à tração e bulk. Segundo o autor estas correlações estariam ligadas a algumas características das fibras (diâmetro do lume, fração parede), as quais influenciariam na densidade básica.

Com relação à anatomia da madeira, a melhor visualização de influências é verificada ao se analisar as características das fibras sobre as propriedades físicas do papel. FOELKEL E BARRICHELO (1975) relatam que a resistência do papel à tração, arrebatamento e rasgo são altamente influenciadas pelo comprimento da fibra. Essa influência se explica, considerando-se que no caso de fibras mais longas há menor possibilidade dessas se separarem da estrutura do papel, que no caso de fibras mais curtas, quando submetidas a um mesmo esforço. Por sua vez, fibras com paredes mais espessas sofrem menor colapso em relação à fibras de paredes mais finas, diminuindo a resistência do papel (GAIOTO, 1991).

Com relação a influência da idade, sabe-se que o tecido meristemático cambial (responsável pelo crescimento secundário da árvore) passa por mudanças ao longo dos anos. Essas mudanças ocasionam variações na madeira produzida em cada idade. Como consequência, a madeira produzida nos primeiros anos é significativamente diferente da madeira nas idades mais avançadas. A madeira dos estágios iniciais de crescimento é comumente denominada madeira "juvenil" e a madeira "mais velha", madeira "adulta" (FERREIRA, FREITAS & FERREIRA, 1979). Segundo FOELKEL et alii (1975) a madeira juvenil é formada nos períodos de rápido crescimento da árvore, caracterizando-se como madeira de qualidade inferior à madeira adulta. TRUGILHO (1996) relata que o aumento na idade da árvore afeta positivamente o teor de holocelulose da madeira, sua densidade básica e comprimento e espessura de parede, sendo observado o inverso para teor de cinzas, lignina e extrativos totais.

Em estudos sobre a variação da densidade básica em função da idade e a posição longitudinal no tronco em árvores de eucalipto (*E. grandis*), observou-se que os maiores valores são encontrados em árvores mais velhas e, com relação à posição longitudinal, maiores densidades foram observadas na base e entre 50% e 75% da altura comercial da árvore (BARRICHELO, BRITO & COUTO, 1983). Também em *E. grandis* foi observado que a densidade é crescente

até o 10º ano, aproximadamente, tendendo a um lento decréscimo a partir 13º ano (REZENDE & FERRAZ, 1985)

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a variação de algumas características da madeira de *Eucalyptus urophylla* e da pasta celulósica produzida a partir dessa em função da idade, tentando buscar subsídios para a seleção precoce.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de *Eucalyptus urophylla*, provenientes de plantio comercial localizado em Altinópolis (SP). As amostras foram coletadas em forma de discos em diferentes alturas da árvore, sendo estas:

Base ;

25% da altura comercial* ;

50% da altura comercial* ;

75% da altura comercial* ;

100% da altura comercial* .

* Altura cujo diâmetro é igual a 5 cm.

Para cada altura foram coletados, em média, três discos. Estes foram então subdivididos em forma de cunha (4 cunhas por disco), sendo duas utilizadas para densidade básica e duas para análises químicas, caracterização das fibras e cozimento, conforme mostrado no esquema abaixo. A densidade básica foi determinada através do método TAPPI T258 om-89. Para análise de fibras foram obtidos pequenos fragmentos de cada disco, para cada altura comercial, em diferentes idades. Estes foram então misturados formando uma amostra composta para cada ano avaliado. A amostra foi então macerada em solução nítrico-acética. Após a maceração, foram medidas 50 fibras por amostra em microscópio ótico comum.

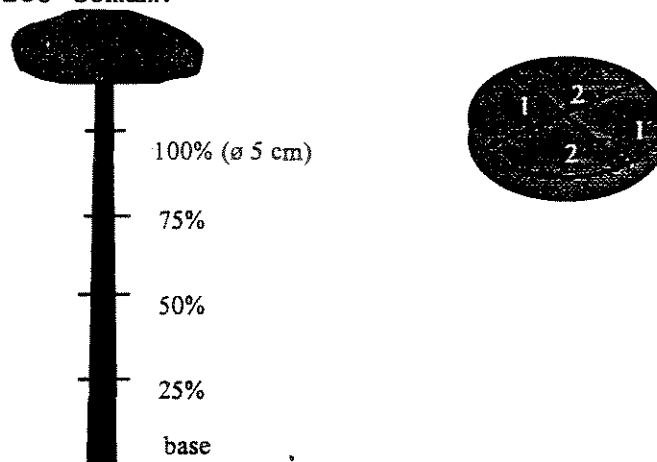


Figura 1. Representação esquemática da amostragem de material para realização do trabalho.

Para o cozimento, uma parte do disco foi transformada em cavacos manualmente, tendo o cozimento sido realizado em digestor laboratorial de circulação forçada sob as seguintes condições:

- Relação licor-madeira: 4:1 (l/Kg)
- Sulfidez: 25%
- Alkali ativo: 14% (como Na₂O)
- Temperatura de cozimento: 165 °C
- Tempo até 165 °C : 60 minutos
- Tempo à 165 °C : 120 minutos

As amostras foram submetidas à depuração em aparelho com tela com ranhura de 0,45 mm, sendo calculados, em seguida, os rendimentos bruto e depurado.

A partir da polpa depurada foram produzidas folhas para testes físicos segundo norma TAPPI 220-om-88 sendo então climatizadas em sala com temperatura e umidade relativa controladas.

As folhas obtidas foram submetidas à testes físicos segundo normas TAPPI, a saber: resistência à tração (TAPPI T494 -om-88), rasgo (TAPPI 414-om-88), estouro (TAPPI 403-om-85), porosidade (TAPPI T536-om-88), espessura (TAPPI T411-om-89) e gramatura das folhas (TAPPI T410-om-88).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As dimensões de fibras são características da madeira que apresentam forte correlação tanto com a densidade básica como com as características da polpa celulósica e/ou papel. Considerando-se as espécies de eucalipto tradicionalmente utilizadas para produção de celulose no Brasil, a espessura da parede bem como o diâmetro da fibra estão entre as características morfológicas que apresentam forte influência sobre a eficiência de produção de papel bem como as características do mesmo.

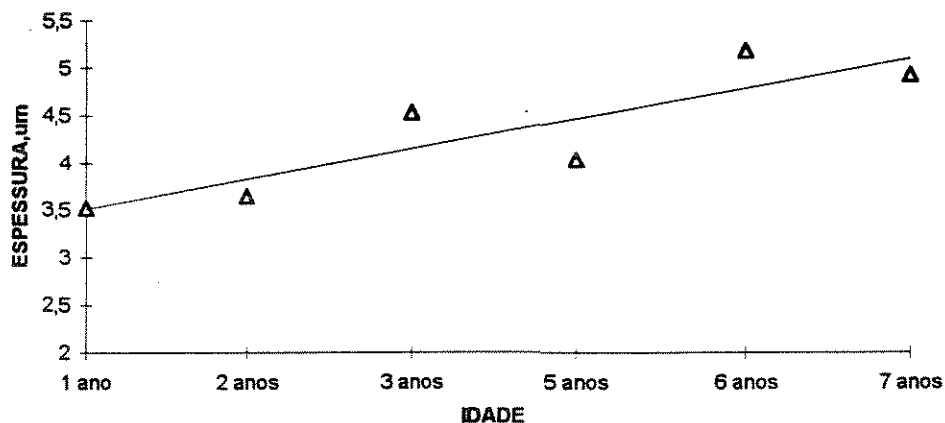


Figura 2. Espessura da parede das fibras de *E. urophylla* em função da idade.

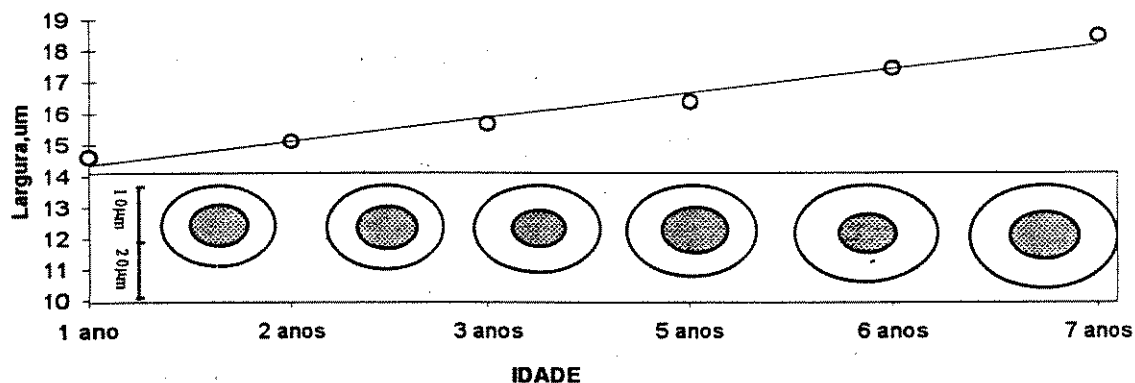


Figura 3. Largura da fibra de *E. urophylla* em função da idade.

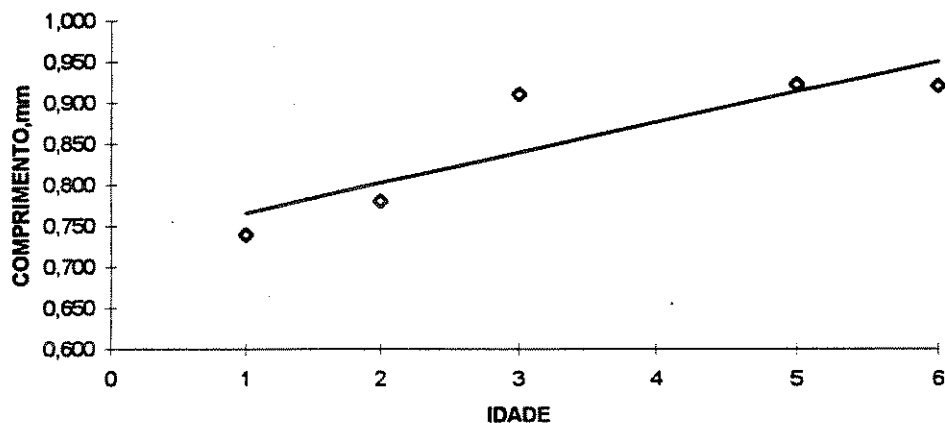


Figura 4. Comprimento de fibra de *E. urophylla* em função da idade.

Os resultados apresentados nas figuras 2, 3 e 4 mostram que as dimensões das fibras de *E. urophylla*, no intervalo de idade considerado, tendem a aumentar com a idade. Estas tendências de aumento são indicativas que até a idade de 7 anos o material analisado encontra-se inserido no período de desenvolvimento fisiológico denominado de "juvenil".

As alterações nas dimensões das fibras em função da idade podem estar ligadas à alterações na densidade básica da madeira, teores de holocelulose e lignina.

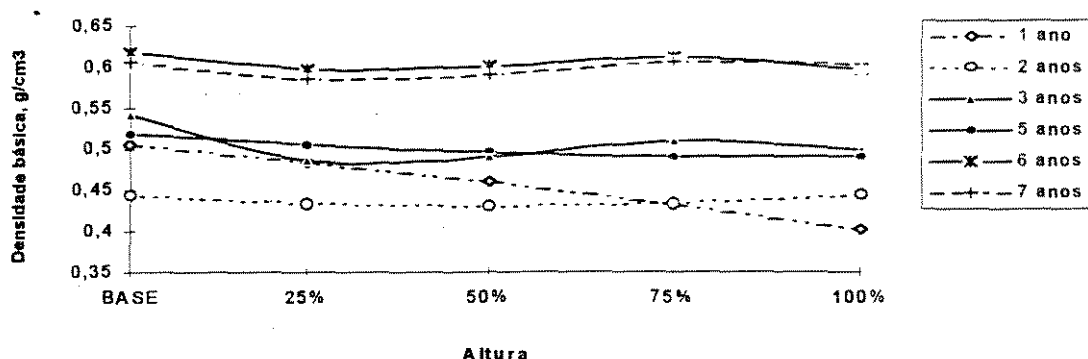


Figura 5. Variação da densidade básica da madeira de *E. urophylla* em função da idade para diferentes alturas comerciais

A análise dos resultados apresentados na figura 5 mostram que a densidade básica da madeira de *E. urophylla* tende a aumentar com a idade havendo indicativos que por volta dos 7 anos já existe uma tendência de estabilização.

O comportamento da densidade básica em função da altura da árvore apresenta um padrão compatível para a espécie em questão em idades superiores a 4 anos.

O aumento da densidade básica em função da idade correlaciona-se com o aumento nas dimensões das fibras.

A densidade básica da madeira, de uma forma geral, apresenta boa correlação com a espessura da fibra, ou seja, madeiras de alta densidade básica tendem a apresentar fibras com paredes espessas (SILVA JÚNIOR et al., 1996).

A correlação entre densidade básica e idade da árvore é importante para a seleção precoce de indivíduos pois permite que este parâmetro seja estimado para idade de corte (7 anos) a partir da densidade básica de indivíduos mais jovens.

No que diz respeito a densidade básica, a possibilidade de sua utilização em seleção precoce apresenta um caráter de grande relevância uma vez que esta propriedade da madeira está associada a outras características da madeira de interesse no processo de polpação tais como dimensões de fibras e composição química da madeira. Além dessa influência, a densidade básica é uma característica de fácil determinação, não necessitando de equipamentos caros, ou operadores especializados.

A madeira é uma matéria-prima bastante complexa, tanto do ponto de vista anatômico, físico e químico. Esta complexidade torna a madeira uma matéria-prima de difícil avaliação e caracterização frente ao processo de produção de celulose (SILVA JÚNIOR et al., 1996).

A análise isolada de uma determinada característica da madeira e sua utilização como parâmetro de seleção em programas de melhoramento genético pode não representar de forma completa o comportamento deste material frente ao processo de polpação.

O teor de lignina na madeira é de fundamental importância para a eficiência do processo de polpação, dada a sua correlação com as condições de cozimento e eficiência de deslignificação.

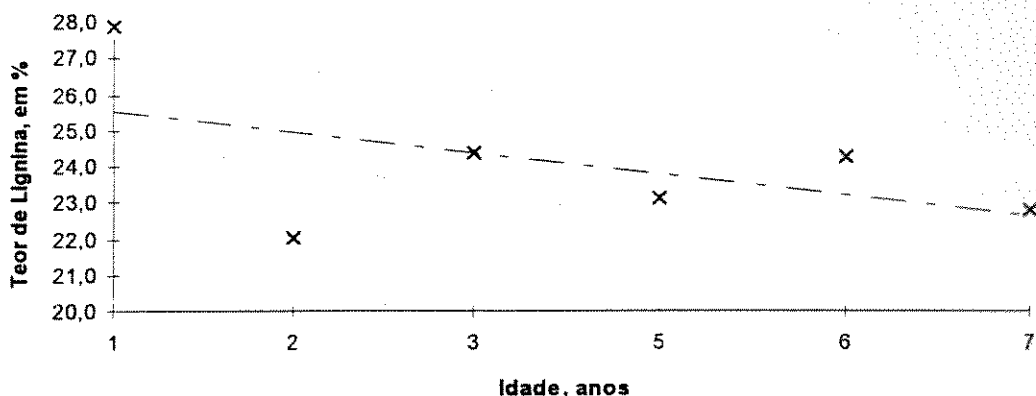


Figura 6. Variação do teor de lignina da madeira de *E. urophylla* em função da idade.

Entre as diversas características que determinam o período de juvenilidade das árvores está o teor de lignina. Em madeira juvenis o teor de lignina apresenta valores elevados tendendo a diminuir com a idade e estabilizando-se quando a árvore atinge o período "adulto". Estas características são funções da fisiologia das árvores.

Os resultados apresentados na figura 6 mostram que existe correlação entre idade e teor de lignina da madeira, permitindo assim estimar-se o teor de lignina de uma árvore na idade de corte (7 anos) a partir de indivíduos mais jovens (seleção precoce).

Associando-se as variações nas dimensões de fibras, na densidade básica e no teor de lignina da madeira de *E. urophylla* em função da idade, espera-se, como consequência, alterações nas propriedades da polpa celulósica e no papel.

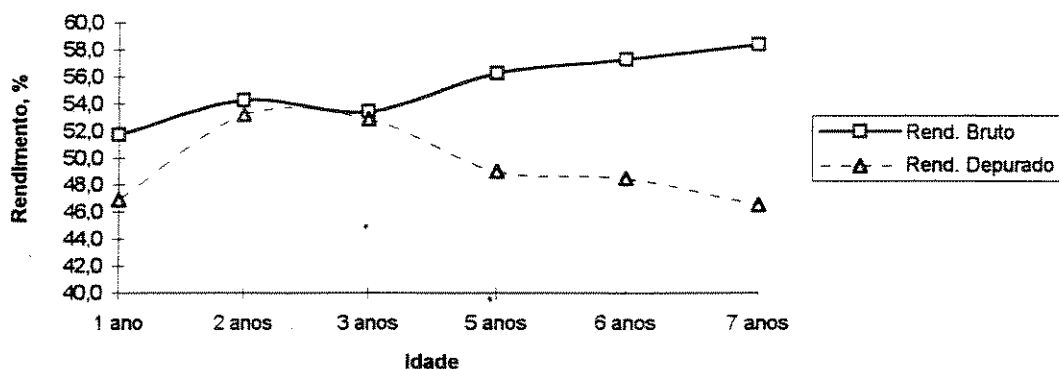


Figura 7. Influência da idade no rendimento de polpa celulósica de *E. urophylla*

O rendimento do processo de polpação apresenta correlação com a densidade básica e o teor de lignina da madeira. De uma forma geral o aumento da densidade básica tem como consequência a redução do rendimento depurado. Esta observação pode ter sua explicação no fato de que madeiras com densidade básica elevada

tendem a apresentar fibras mais espessas, menor volume de tecido parenquimático e ainda menor frequência de vasos que muitas vezes podem estar obliterados por tilos. Estas características implicam em maior dificuldade de penetração do licor de cozimento nos cavacos, dificultando assim um cozimento uniforme, o que traz como resultado uma polpa com alto teor de rejeitos, contribuindo para redução do rendimento (SILVA JÚNIOR et al., 1996)

Os resultados apresentados na figura 7 são consequência das variações de densidade básica e teor de lignina na madeira em função da idade conforme observado nas figuras 5 e 7.

Na avaliação do desempenho de uma determinada matéria-prima frente ao processo de polpação devem ser considerados não só os aspectos quantitativos tais como o rendimento, mais também as propriedades físico-mecânicas da polpa.

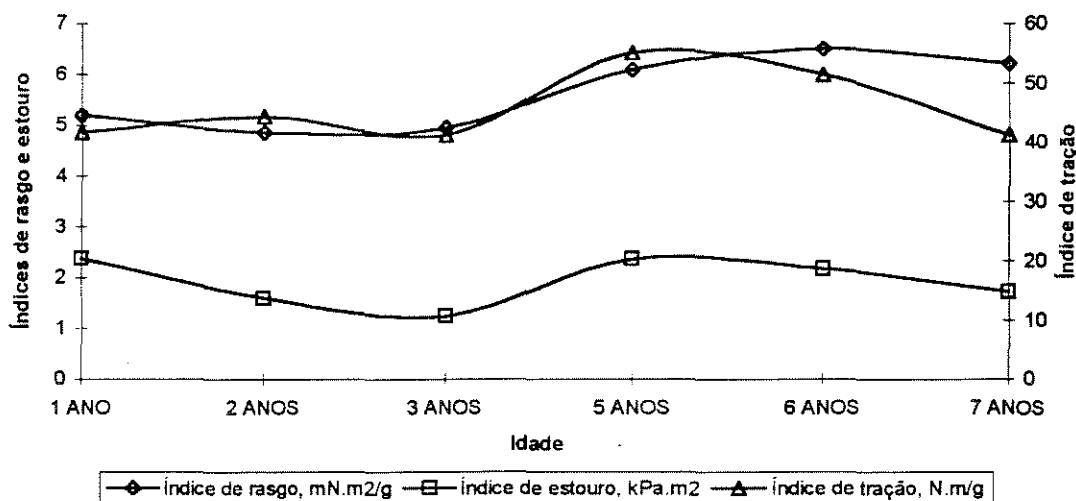


Figura 8. Variação das características da celulose de *E. urophylla* em função da idade

Considerando-se a influencia das dimensões das fibras nas propriedades físico-mecânicas da polpa, as alterações observadas nas dimensões das fibras em função da idade (figuras 2, 3 e 4) refletem-se nas propriedades da polpa celulósica conforme observado na figura 8.

O comportamento das características da polpa celulósica permitiu visualizar que para as mesmas, obteve-se uma correlação com a idade. Nesse contexto, com base na avaliação da pasta celulósica obtida de indivíduos jovens, pode-se estimar qual será o comportamento da pasta ao longo dos anos e na idade comercial.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho objetivou-se estudar a variação de algumas das características da madeira de *E. urophylla*, bem como da celulose obtida a partir da mesma, na tentativa de se buscar subsídios visando a seleção precoce em programas de melhoramento genético florestal destinados a produção de madeira para a indústria de celulose e/ou papel.

Para madeira de *E. urophylla* a idade apresenta correlação com a densidade básica, dimensões de fibras, teor de lignina,

rendimento bruto e depurado e os índices de rasgo, estouro e tração.

A partir dos dados obtidos neste trabalho concluiu-se ser possível a previsão de determinadas características em madeiras adultas de *E. urophylla* a partir de análises em madeiras juvenis, bem como estimar algumas das características da polpa celulósica e do papel produzidas a partir de indivíduos adultos com base na avaliação de polpas obtidas de indivíduos jovens.

A seleção precoce de indivíduos com base em parâmetros de qualidade da madeira é uma alternativa tecnicamente viável sendo necessários estudos complementares e específicos considerando-se as características da madeira propriamente ditas em função da idade e do material genético, a herdabilidade dos parâmetros em questão, bem como a interação genótipo-ambiente.

BIBLIOGRAFIA

1. AMIDON, T.E.; FETURE RIVEN 1981. Effect of the wood properties of hard woods on kraft paper properties TAPPI, Atlanta, 64(3):123-6.
2. BAREFOOT, A.C. et alii. 1966: Wood characteristics and Kraft properties of four selected loblolly pines, III. Effect of fiber morphology in pulps examined at constant permanganate number. Tappi 49(4):137-47
3. BAREFOOT, A.C. et alii. 1970: The relationship between loblolly pine fiber morphology and kraft paper properties. North Carolina, Agricultural Experiment Station, Technical Bulletin 202, 88 p.
4. BARRICHELO, L.E.G. 1983: Densidade básica e características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*. 3º Congresso latino-americano de celulose e papel.
5. BARRICHELO, L.E.G. 1979: Estudo das características físicas, anatômicas e químicas da madeira de *Pinus caribea* Mor. Var. *hondurensis* Barr. Golf. para a produção de celulose Kraft. Tese de livre docência - ESALQ/USP..
6. BARRICHELO, L.E.G.; BRITO. J.O. 1977 Variações das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: X Congresso anual da ABCP p.41-6.
7. BARRICHELO, L.E.G. , BRITO J.O. e COUTO, H.T.Z. do. 1983: Densidade básica, teor de holocelulose e rendimento de celulose de madeira de *Eucalyptus grandis*. SILVICULTURA, SÃO PAULO 8(32):802-808.
8. BIRKLAND, R. 1990: Efficient process for quality products. XIX World Congress IUFRO. Proceedings Division 5. 139-47.
9. CLARKE, C.R.E. e WESSELS, A.M. 1995: Variation and measurements of pulp properties in *Eucalyptus* IUFRO World Congress, Hobart -Australia .

10. FERREIRA, M. , FREITAS M. de, FERREIRA, C.A 1979: Densidade da madeira de plantações comerciais de *Eucalyptus spp*, na região de Mogi-guaçu (SP). IPEF, PIRACICABA(18):106-117.
11. FOELKEL, C.E.B e BARRICHELO, L.E.G 1975: Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel , Artigo Técnico ABTCP .
12. FOELKEL, C.E.B 1974: Rendimento de celulose sulfato em *Eucalyptus spp* em função do grau de deslignificação e da densidade básica da madeira - IPEF, PIRACICABA (9):61-77
13. FOELKEL, C.E.B et alii 1976: Celulose Kraft de madeira juvenil e adulta de *Pinus elliottii* .IPEF, PIRACICABA(12):127-42.
14. GAIOTO, M.R. 1991. Influência da idade e do espaçamento na qualidade da madeira para a produção de papel e celulose, Seminário de qualidade da madeira ESALQ/USP
15. GONZAGA, J.V.; FOELKEL, C.E.B.; BUSNARDO, C.A.; GOMIDE, J.L.; SHMIDT, C 1983 Qualidade da madeira e da celulose kraft branqueada de 13 espécies de eucalipto. II Congresso Latino-Americano de celulose e papel, São Paulo, 21 a 26-11.
16. GOODWIN-BAILEY, C. J. 1989: Relationship between anatomical and end use properties of the wood of selected tropical pines. Oxford Forestry Institute, Oxford, England.
17. HIGGINS et alii 1973: Density and structure of hardwoods in relation to paper surface characteristics and other properties. TAPPI, 56 (8):127-31.
18. MALAN, F.S.; ARBUTHNOT, A.L 1995: The interrelationships between density and fiber properties of South Africa Grown *Eucalyptus grandis* Theme 3. p. 116-20. X XIV World Congress IUFRO, Hobart, Australia
19. ONG, S.H. A study of the variation in some structural features and some wood properties of *Pinus caribea* Tese de Doutorado não publicada, University of Oxford, 286 p.
20. REZENDE, M.A. e FERRAZ, E.S.B. 1985: Densidade anual da madeira de *Eucalyptus grandis* - IPEF, PIRACICABA (30):37-41.
21. SHIMOYAMA, V.R.S; BARRICHELO, L.E.G. 1991 Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus spp*. In: Congresso Anual ABTCP, 24, São Paulo Anais p. 23-26.
22. SILVA JÚNIOR, F. G.; VALLE, C. F. & MUNER, J. C. G. 1996 Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel - VCP. Revista O Papel, (1):35-43.
23. TRUGILHO ,F.P. et alii 1996: Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. Revista Cerne 2(1):94-111.

24. PULKKI, R. Literature synthesis on the effects of wood quality in the manufacture of pulp and paper. Wood Harvesting (FERIC) technical note TN-171. December 1991.
25. VAN BUIJTEN, S.P. 1969 Relationships between wood properties and pulp and paper properties. In: World consultation on forest tree breeding, 2, Washington, dec. 7-19
26. ZOBEL, B. 1965 Inheritance of fiber characteristics and specific gravity in hard woods. A review IUFRO proceedings Melbourne CSTRO vol. 2 pp.. 167-82. Proceedings, Roma, FAO, 1969, vol. 2, p.13