



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Otávio Mambrim Filho e Aprovado pela Comissão Julgadora".


Prof. Dr. Matthieu Tubino

"PROCESSO HÍBRIDO DE POLPAÇÃO ETANOL-SODA
DE MADEIRA DE EUCALIPTO, COM
BAIXO TEOR ALCOÓLICO"

Tese de Mestrado

OTÁVIO MAMBRIM FILHO

Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino

CAMPINAS

- 1989 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"Dormia e sonhava que a vida era alegria;
despertei e soube que a vida era serviço;
servi, e vi que o serviço era alegria"

R. TAGORI

Dedico esta tese:

Ao meu pai, (em memória),
por me ensinar através
de gestos e palavras,
com muito carinho.

A minha mãe, pela sua
força interior, ensinamentos,
carinho e apoio.

Aos meus irmãos (ãs),
cunhados (as), sobri-
nhos (as) e à Beth; que
sempre me incentivaram a
caminhar rumo à Ciência.

"Embora um copo de água baste ao sedento,
o riacho se oferece, por isso ele encanta"!

R. TAGORI

PREFÁCIO

Não é, certamente, comum a apresentação de prefácios em teses de mestrado ou doutorado. No entanto, neste caso, sinto a necessidade de deixar registrado o que segue:

Este trabalho, que é uma contribuição do Instituto de Química da UNICAMP à comunidade, configura a nossa primeira tentativa num assunto que, inicialmente não era de nosso domínio de conhecimentos. Assim, muitas das falhas devem ser, em primeiro lugar, atribuídas ao orientador. A idéia de realizar esta pesquisa surgiu de contatos iniciais com o Sr. Eduardo Mambrim, Gerente do Meio Ambiente da RIPASA I, que desempenhou um papel fundamental no estabelecimento do convênio IQ-UNICAMP-RIPASA.

Inicialmente, pensava-se em colaboração no sentido de melhor controlar e tratar os efluentes. Após uma certa avaliação, no entanto, concluímos que seria melhor partir para a tentativa de encontrar um método novo que pudesse substituir o kraft, fornecendo polpa celulósica de similar qualidade, sem apresentar tantos inconvenientes ambientais. Como já possuíamos alguma experiência com extração de constituintes de plantas, com soluções aquo-alcoólicas, propusemos este estudo. Logo no início, não sabíamos de outros trabalhos semelhantes. A seguir, com o levantamento da literatura verificamos tratar-se de pesquisa de ponta no setor.

Deve-se destacar o apoio do Sr. Silvio Rachid, Diretor de Expansão e Desenvolvimento Tecnológico da RIPASA que, desde o início, demonstrou confiança no projeto e, principalmente, nas pessoas envolvidas.

De modo nenhum podemos deixar de agradecer ao Sr. Edmilson Davanzo, técnico da RIPASA I, pessoa extremamente dedicada e competente, que se mostrou excelente colaborador. Sem a sua ajuda, este trabalho estaria ainda em andamento.

Sem dúvida, a dedicação e o esforço do mestrando, Sr. Otávio Mambrim Filho, são louváveis. O trabalho apresentado, a seguir, dispensa muitos comentários. Muitas vezes sugerimos a diminuição do ritmo por percebermos um acúmulo de cansaço que indicava estafa próxima. Em situações assim, ele passava o fim de semana em Ituverava, perto da mãe e da namorada, de onde voltava recuperado e, com alguns gramas a mais.

Além do trabalho desta tese, o Sr. Otávio Mambrim Filho, ainda, realizou várias contribuições à RIPASA como, por exemplo: substituição dos eletrodos de pH, de corpo de vidro por outros de corpo de epóxi (apenas este item significa uma economia anual de, no mínimo US\$ 25000); desenvolveu o trabalho de verificação, por método mais adequado, das perdas de sulfato no processo atual de polpação; colaborou na implantação e modificação de métodos de análise no laboratório de meio ambiente, implantou métodos de análise de águas de caldeiras, etc.

Em virtude do seu desempenho, sua dedicação, interesse e amizade foi uma grande satisfação tê-lo como orientado.

Gostaria de deixar, aqui, também, os meus agradecimentos a todos que colaboraram, de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho.

Matthieu Tubino

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de expressar uma profunda gratidão ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela sugestão do tema, pelos constantes ensinamentos e encorajamento durante o projeto.

Agradeço muito ao Sr. Eduardo A. Mambrim, coordenador inicial do convênio RIPASA-IQ-UNICAMP, pelo total apoio no decorrer do projeto, pelas críticas e sugestões oportunas.

Um especial agradecimento ao Sr. Edmilson Davanzo, pela ajuda técnica na execução de etapas do projeto, pelo companheirismo e participação.

Ao Prof. Dr. Luiz E. Barrichello, pelas sugestões, críticas, cooperação.

Ao engenheiro Renato Gamoeda pela participação no planejamento final, como também, a todos do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Ripasa.

Ao Flávio Guimarães Barros pela participação no desenvolvimento de métodos de análise química.

A Rosemary Ap. Bianco Firmino, da Biblioteca do IQ, pelo apoio e dedicação na obtenção das bibliografias.

Aos senhores Renato Monteiro e Fábio Barg, por algumas sugestões e facilidades na utilização das instalações dos laboratórios de Controle de Qualidade da Ripasa I.

Ao pessoal da sala técnica da RIPASA (I), pela confecção da quase totalidade das figuras, especialmente, Wantuhildes, Martins e Norberto.

A Sra. Eliane Aparecida de Araújo e ao Sr. Iveraldo Rodrigues do IQ-UNICAMP, pela confecção dos demais gráficos que foram também utilizados em seminários.

A Ripasa SA, especialmente, à pessoa do Dr. Silvio Rachid, por tornar possível a realização deste projeto, através do convênio de Cooperação Científica e Tecnológica com o IQ-UNICAMP e, também, por acreditar neste estudo, desde o início.

Ao Instituto de Química pela oportunidade e facilidades concedidas.

Aos colegas do curso de pós-graduação da UNICAMP, pela amizade e compreensão, especialmente à Srta Iris Ney de Carvalho.

A minha mãe, a minha namorada Beth, aos meus irmãos (ãs) e ao meu primo Paulo, pela paciência, apoio e carinho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste projeto.

ÍNDICE GERAL

| | Página |
|---|----------|
| Resumo | i |
| Abstract | ii |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Objetivo | 3 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 4 |
| 2.1. Processo de Polpação | 4 |
| 2.2. Processos Químicos | 6 |
| 2.2.1. Processos Ácidos de Polpação | 6 |
| 2.2.2. Processos Alcalinos de Polpação | 8 |
| 2.2.3. Comparação entre os três Principais Processos de Polpação Química | 12 |
| 2.2.4. Processo de Polpação com Solventes Orgânicos | 13 |
| 2.2.4.1. Processo de Polpação "Álcool-Água" | 13 |
| 2.2.5. Processos Híbridos de Polpação com Solventes Orgânicos | 17 |
| 2.2.5.1. Processo de Polpação "Álcool-Ácido" | 17 |
| 2.2.5.2. Processo de Polpação "Álcool-Álcali" | 18 |
| 2.2.5.3. Processo de Polpação "Etanol-Álcali-Antraquinona" | 27 |
| 2.2.5.4. Processo de Polpação "Etanol-Álcali-Sulfeto" | 28 |
| 2.2.6. Tendências e Promessas Mundiais sobre a Polpação Alcoólica | 29 |
| 2.2.6.1. Processos em Fase de Planta Piloto | 29 |
| 2.2.6.2. Catálise na Polpação com Álcool | 32 |
| 2.2.6.3. Linhas Atuais de Pesquisa | 32 |
| 2.2.7. Visão Sucinta da Polpação com Etanol | 33 |
| 2.2.8. Filosofia de Trabalho Frente ao Projeto Etanol-Soda | 34 |

| | |
|---|----|
| 3. Parte Experimental com Resultados e Discussão | 35 |
| 3.1. Material Utilizado | 35 |
| 3.1.1. Madeira | 35 |
| 3.1.2. Reagentes | 38 |
| 3.1.2.1. Álcool Etílico | 38 |
| 3.1.2.2. Hidróxido de Sódio | 38 |
| 3.1.2.3. Outros Reagentes | 38 |
| 3.1.3. Equipamentos | 38 |
| 3.2. Análise Química da Madeira | 40 |
| 3.3. Análise Química da Polpa | 41 |
| 3.3.1. Determinação da Correlação entre Número Kappa e Lignina Residual na Polpa | 41 |
| 3.3.2. Determinação da Relação Lignina Removida/Carboidrato Removido (L_R/C_R) | 45 |
| 3.4. Branqueamento Seletivo com Clorito de Sódio para Medida da Viscosidade Real da Polpa Celulósica | 47 |
| 3.5. Apresentação Sucinta das Diversas Etapas de Polpação e de Testes das Polpas | 50 |
| 3.5.1. Polpação | 50 |
| 3.5.2. Análise de Polpas | 55 |
| 3.5.3. Branqueamento da Polpa Bruta | 56 |
| 3.5.4. Ensaio Físico-Mecânicos | 57 |
| 3.5.5. Recuperação do Etanol e do Álcali Ativo Residual Titulável | 58 |
| 3.6. Discussão e Resultados Experimentais (I) | 59 |
| 3.6.1. Variação do Tamanho do Cavaco | 59 |
| 3.6.2. Variação da Temperatura de Polpação | 65 |
| 3.6.3. Variação de Álcali-Efetivo | 72 |
| 3.6.4. Variação da Concentração de Etanol | 78 |
| 3.6.5. Variação da Relação Licor/Madeira, Mantendo-se Constante a Concentração dos Reagentes na Solução de Polpação | 86 |
| 3.6.6. Variação da Relação Licor/Madeira, Mantendo-se Constante a Dosagem de Reagentes sobre a Madeira | 92 |
| 3.6.7. Variação do Tempo de Levantamento até a Temperatura | |

| | |
|---|-----|
| Máxima | 99 |
| 3.6.8. Variação do Tempo de Repouso na Temperatura Máxima | 106 |
| 3.6.9. Estudo da Cinética de Remoção de Constituintes da Madeira | 113 |
| 3.6.10. Branqueamento das Polpas Kraft, Soda e Etanol-Soda pela Sequência C.E.H ₁ .H ₂ | 119 |
| 3.6.11. Verificação das Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas Brutas e Branqueadas | 126 |
| 3.6.11.1. Testes Físico-Mecânicos das Polpas Brutas | 126 |
| 3.6.11.2. Testes Físico-Mecânicos das Polpas Branqueadas | 134 |
| 3.6.12. Recuperação do Etanol e do Álcali no Vapor da Polpação Etanol-Soda | 143 |
| 4. Discussão Compacta dos Resultados (II) | 146 |
| 4.1. Análise Química da Madeira | 146 |
| 4.2. Polpação de Madeira de Eucalipto pelo Processo Etanol- -Soda e Comparações com os Processos Convencionais (kraft e soda) | 147 |
| 4.2.1. Rendimentos e Rejeitos | 147 |
| 4.2.2. Viscosidade e Deslignificação | 149 |
| 4.2.3. Álcali Ativo Residual e Porcentagem de Sólidos Produzidos | 151 |
| 4.2.4. Seletividade de Polpação | 151 |
| 5. Conclusão | 154 |
| 6. Recomendações | 158 |
| 7. Bibliografia | 160 |

APÊNDICES:

| | | |
|-----|---|----|
| I | - Metodologia Utilizada para a Análise Química da Madeira e da Polpa | 1 |
| II | - Metodologia Desenvolvida para a Análise da Viscosidade Real da Polpa Celulósica (Livre de Lignina) | 14 |
| III | - Análise de Etanol em Licores e Condensados de Polpação | 17 |
| IV | - Estudo de Otimização da Concentração dos Reagentes de Polpação Etanol-Soda | 19 |
| V | - Estudo de Otimização da Concentração dos Reagentes de Branqueamento pela Sequência "C.E.H ₁ .H ₂ ." | 31 |

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS

| | |
|---|-----|
| 2a - Classificação dos Processos Químicos em Função do pH. | 5 |
| 2b - Classificação dos Processos Industriais em Função do Rendimento | 5 |
| 2c - Classificação do Processo Sulfito em Função do pH e Utilização Típica das Polpas | 7 |
| 2d - Comparação dos Principais Processos de Polpação Química | 12 |
| 2e - Solubilidade da Lignina Obtida por Processo Álcool-Sulfato Férrico | 18 |
| 2f - Comparação entre os Processos de Polpação de Celulose, Metanol-Hidróxido de Sódio e Kraft | 24 |
| 3a - Classificação de Cavacos de Uso em Cozimentos | 36 |
| 3b - Classificação das Frações por Tamanho | 37 |
| 3c - Resultados da Análise Química da Madeira | 41 |
| 3d - Relação entre o nº Kappa e a Lignina Solúvel, Insolúvel e Total, para Diversas Polpas | 42 |
| 3e - Quadro Geral do Estudo de Otimização dos Parâmetros de Polpação Etanol-Soda em Relação a Kraft e Soda Convencionais | 52 |
| 3f - Condições dos Cozimentos Otimizados e Características das Polpas Etanol-Soda (E.S.); Soda e Kraft | 54 |
| 3g - Efeito da Variação do Tamanho do Cavaco na Polpação Etanol-Soda | 61 |
| 3h - Efeito da Variação da Temperatura na Polpação Etanol-Soda | 67 |
| 3i - Efeito da Variação do Alkali Efetivo na Polpação Etanol-Soda | 74 |
| 3j - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda | 81 |
| 3k - Efeito da Variação da Relação Licor/Madeira Mantendo Constante a Concentração do Licor de Cozimento na Polpação Etanol-Soda | 88 |
| 3l - Efeito da Variação da Relação Licor/Madeira (Mantendo Constante a Dosagem sobre a Madeira) na Polpação Etanol-Soda | 94 |
| 3m - Efeito da Variação do Tempo de Levantamento na Polpação Etanol-Soda | 101 |
| 3n - Efeito da Variação do Tempo de Levantamento com a Diminuição do Alkali Efetivo na Polpação Etanol-Soda | 102 |
| 3o - Efeito da Variação do Tempo de Repouso na Polpação Etanol-Soda | 108 |

| | |
|---|-----|
| 3p - Cinética de Remoção dos Constituintes Básicos da Madeira em Relação ao Tempo Total de Polpação Etanol-Soda | 115 |
| 3q - Condições Otimizadas nos Estágios de Branqueamento | 122 |
| 3r - Resultados dos Branqueamentos Otimizados na Sequência C.E.H ₁ .H ₂ | 123 |
| 3s - Resultados Médios das Características Físico-Mecânicas das <u>Polpas Brutas</u> dos Processos Etanol-Soda (E.S.), Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto | 129 |
| 3t - Resultados Médios das Características Físico-Mecânicas das <u>Polpas Branqueadas</u> dos Processos Etanol-Soda (E.S.) Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto | 137 |
| 3u - Resultados da Recuperação do Etanol | 144 |
| 3v - Resultados da Recuperação do Álcali Ativo Residual Titulável na Polpação Etanol-Soda (E.S ₁) | 145 |
| 5a - Comparação entre os Processos de Polpação, Etanol-Soda (E.S.), Soda e Kraft | 155 |

APÊNDICE IV

| | |
|--|----|
| IVa - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol-Fixo (%v/v) = 17,0) | 20 |
| IVb - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol (% v/v) = 18,0) | 21 |
| IVc - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol (% v/v) = 19,0) | 22 |
| IVd - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol (% v/v) = 20,0) | 23 |
| IVe - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol (% v/v) = 21,0) | 24 |
| IVf - Efeito da Variação do Álcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda (Etanol (% v/v) = 22,0) | 25 |
| IVg - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 17,0) | 26 |
| IVh - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 18,0) | 27 |
| IVi - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 19,0) | 28 |
| IVj - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 20,0) | 29 |
| IVk - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 21,0) | 30 |
| IVl - Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Álcali Fixo (% Na ₂ O) = 22,0) | 31 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 2a - Metilação da Posição α dos Compostos Modelos de Lignina | 21 |
| 2b - Mecanismos de Metilação da Posição α do Guaiacil-Glicerol- - β -Guaiacileter (1) | 22 |
| Estudo da Correlação entre n^o Kappa e Lignina Residual na Polpa | |
| 3a - Lignina Solúvel | 43 |
| 3b - Lignina Insolúvel | 43 |
| 3c - Lignina Total | 44 |
| Estudo do Desmascaramento da Viscosidade da Polpa Bruta em Função do Tempo de Tratamento com Clórito de Sódio em Meio Ácido, Tamponado | |
| 3d - Etanol-Soda (E.S ₁) | 48 |
| 3e - Soda | 48 |
| 3f - Etanol-Soda (E.S ₂) | 49 |
| 3g - Etanol-Soda (E.S ₃) | 49 |
| 3h - Kraft | 50 |
| 3i - Sistema de Recuperação do Vapor de Cozimento | 59 |
| 3.6.1 - Estudo da Variação do Tamanho do Cavaco (Frações) | |
| 3.6.1a - Viscosidade e n ^o Kappa | 62 |
| 3.6.1b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 62 |
| 3.6.1c - Relação μ/k e L_R/C_R | 63 |
| 3.6.1d - Rendimentos | 63 |
| 3.6.1e - Rejeitos | 63 |
| 3.6.1f - A.A.R e Sólidos | 64 |
| 3.6.1g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 64 |

3.6.2 - Estudo da Variação da Temperatura Máxima de Polpação

| | |
|---|----|
| 3.6.2a - Pressão Máxima de Polpação | 68 |
| 3.6.2b - Viscosidade e n° Kappa | 68 |
| 3.6.2c - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 69 |
| 3.6.2d - Relação μ/k e L_R/C_R | 69 |
| 3.6.2e - Rendimentos | 70 |
| 3.6.2f - Rejeitos | 70 |
| 3.6.2g - A.A.R e Sólidos | 71 |
| 3.6.2h - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 71 |

3.6.3 - Estudo da Variação do Álcali Efetivo

| | |
|---|----|
| 3.6.3a - Viscosidade e n° Kappa | 75 |
| 3.6.3b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 75 |
| 3.6.3c - Relação μ/k e L_R/C_R | 76 |
| 3.6.3d - Rendimentos | 76 |
| 3.6.3e - Rejeitos | 77 |
| 3.6.3f - A.A.R e Sólidos | 77 |
| 3.6.3g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 78 |

3.6.4 - Estudo da Variação da Concentração de Etanol (160°C)

| | |
|---|----|
| 3.6.4a - Pressão de Polpação | 82 |
| 3.6.4b - Viscosidade e n° Kappa | 82 |
| 3.6.4c - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 83 |
| 3.6.4d - Relação μ/k e L_R/C_R | 83 |
| 3.6.4e - Rendimentos | 84 |
| 3.6.4f - Rejeitos | 84 |
| 3.6.4g - A.A.R. e Sólidos | 85 |
| 3.6.4h - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 85 |

3.6.5 - Estudo da Variação Licor/Madeira (Mantendo-se Constante a Concentração da Solução)

| | |
|--|----|
| 3.6.5a - Viscosidade e n° Kappa | 89 |
|--|----|

| | |
|---|-----|
| 3.6.5b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 89 |
| 3.6.5c - Relação μ/k e L_R/C_R | 89 |
| 4.6.5d - Rendimentos | 90 |
| 3.6.5e - Rejeitos | 90 |
| 3.6.5f - A.A.R e Sólidos | 91 |
| 3.6.5g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 91 |
| | |
| 3.6.6 - Estudo da Variação Licor/Madeira (Mantendo-se Constante a Dosagem dos Reagentes Sobre a Madeira) | |
| 3.6.6a - Viscosidade e n° Kappa | 95 |
| 3.6.6b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 95 |
| 3.6.6c - Relação μ/k e L_R/C_R | 96 |
| 3.6.6d - Rendimentos | 96 |
| 3.6.6e - Rejeitos | 97 |
| 3.6.6f - A.A.R e Sólidos | 98 |
| 3.6.6g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 98 |
| | |
| 3.6.7 - Estudo da Variação do Tempo de Levantamento até a Temperatura Máxima de Polpação | |
| 3.6.7a - Viscosidade e n° Kappa | 103 |
| 3.6.7b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 103 |
| 3.6.7c - Relação μ/k e L_R/C_R | 104 |
| 3.6.7d - Rendimentos | 104 |
| 3.6.7e - Rejeitos | 105 |
| 3.6.7f - A.A.R e Sólidos | 105 |
| 3.6.7g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 105 |
| | |
| 3.6.8 - Estudo da Variação do Tempo de Repouso na Temperatura Máxima | |
| 3.6.8a - Viscosidade e n° Kappa | 109 |
| 3.6.8b - Teor de Lignina e Carboidrato na Polpa | 109 |
| 3.6.8c - Relação μ/k e L_R/C_R | 110 |
| 3.6.8d - Rendimentos | 110 |
| 3.6.8e - Rejeitos | 111 |

| | |
|---|-----|
| 3.6.8f - A.A.R e Sólidos | 111 |
| 3.6.8g - Teor de Lignina e Carboidrato Removido | 112 |
| 3.6.9 - Estudo da Remoção dos Constituintes da Madeira na Polpação Etanol-Soda (Cinética) | |
| 3.6.9a - Teor de Holocelulose e Pentosanas | 116 |
| 3.6.9d - Deslignificação e Rendimento Bruto | 116 |
| 3.6.9c - Logaritmo Natural da Lignina Residual na Polpa | 117 |
| 3.6.9d - Inverso da Concentração da Lignina Residual na Polpa | 118 |
| 3.6.10 - Estudo do Branqueamento das Polpas pela Sequência (C.E.H₁.H₂) | |
| 3.6.10a - Viscosidade e n ^o Kappa (Após Extração Alcalina) | 124 |
| 3.6.10b - Alvura e Rendimento (Final) | 124 |
| 3.6.10c - Dosagem de Reagentes em Cada Etapa | 125 |
| 3.6.10d - Dosagem Total de Reagentes Consumidos | 125 |
| 3.6.11.1 - Estudo das Resistências Físico-Mecânicas das Polpas Brutas | |
| 3.6.11.1a - Grau Shopper Riegler (°SR) em Função do Tempo de Refino | 130 |
| 3.6.11.1b - Densidade Aparente em Função do Grau °SR | 131 |
| 3.6.11.1c - Volume Específico Aparente em Função do Grau °SR | 131 |
| 3.6.11.1d - Índice de Tração em Função do Grau °SR | 132 |
| 3.6.11.1e - Alongamento em Função do Grau °SR | 132 |
| 3.6.11.1f - Índice de Rasgo em Função do Grau °SR | 133 |
| 3.6.11.1g - Índice de Estouro em Função do Grau °SR | 133 |
| 3.6.11.2 - Estudo das Resistência Físico-Mecânicas das Polpas Branqueadas | |
| 3.6.11.2a - Grau Shopper Riegler (°SR) em função de Tempo de Refino | 138 |
| 3.6.11.2b - Alvura em Função do Grau °SR | 138 |

| | |
|--|-----|
| 3.6.11.2c - Opacidade em Função do Grau °SR | 139 |
| 3.6.11.2d - Densidade Aparente em Função do Grau °SR | 140 |
| 3.6.11.2e - Volume Específico Aparente em Função do Grau °SR | 140 |
| 3.6.11.2f - índice de Tração em Função do Grau °SR | 141 |
| 3.6.11.2g - Alongamento em Função do Grau °SR | 141 |
| 3.6.11.2h - índice de Rasgo em Função do Grau °SR | 142 |
| 3.6.11.2i - índice de Estouro em Função do Grau °SR | 142 |

APÊNDICE V

Gráficos de Va a Vt, se referem ao estudo de otimização da
concentração dos reagentes de branqueamento pela sequência

"C.E.H₁.H₂" 33 a 43

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um processo químico de polpação de madeira, livre de compostos de enxofre de modo a obter celulose de boa qualidade. Estudou-se todas as variáveis de polpação, branqueamento (C.E.H₁.H₂) e seu reflexo nas propriedades físico-mecânicas da polpa bruta e branqueada, como também, a recuperação do etanol e do álcali utilizados.

O método atual de polpação, mais usado no Brasil, é o kraft. Apesar de fornecer polpa de alta qualidade, as consequências ambientais são de extrema gravidade devido, principalmente, à liberação de compostos de enxofre como mercaptanas e H₂S.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a possibilidade de obter polpa celulósica de qualidade próxima à do kraft, através de polpação etanol-soda sem, no entanto, provocar agressão ambiental de gravidade.

As pesquisas foram direcionadas no sentido de obter a polpa adequada, dentro das condições atuais de uma planta kraft já instalada. Em outras palavras, teve-se também, em mente, a elaboração de um método de polpação que, além de apresentar as características acima citadas, pudesse ser aplicado, à uma fábrica kraft, sem necessidade de realizar grandes modificações nesta.

Para o balizamento desta meta, baseamo-nos nas instalações da RIPASA S.A. Celulose e Papel, em Limeira, São Paulo.

Dentro dos aspectos acima levantados sugere-se, em suma, as seguintes condições de polpação: concentração de etanol = ao redor de 20% v/v; concentração de soda = cerca de 20% (como Na₂O)

da temperatura = 60 min; tempo de cozimento a 160°C = 65 min; relação licor/madeira = 4,26/1 l.kg⁻¹.

A polpa obtida apresentou um maior rendimento depurado com baixo teor de rejeitos em relação à soda e à kraft. A viscosidade da polpa branqueada foi próxima à kraft.

A recuperação total do etanol utilizado, atingiu cerca de 93%, enquanto que para o álcali ativo titulável, ficou em torno de 12% do inicial.

As polpas do processo etanol-soda, apresentaram um maior volume específico aparente, alvura e opacidade, que a polpa kraft.

Nos testes físico-mecânicos mostraram-se de modo geral, intermediárias entre a soda e a kraft, tendendo mais a esta última.

ABSTRACT

The aim of this work was the development of a chemical wood pulping process free of sulfur compounds that could provide a quality cellulose without causing a severe environmental impact.

All pulping variables were studied including bleaching (C.E.H₁.H₂), and physical properties of the crude and bleached pulps. The recovering of ethanol and soda was also verified.

Presently, in Brazil, kraft is the most used process. Notwithstanding the excellent quality of the pulp, the sulfur compounds produced, as mercaptans and H₂S, are extremely aggressive to the ecology.

The results of this work show that it is possible to obtain cellulosic pulp similar to that obtained with the kraft method by ethanol-soda pulping, a considerably less polluting process.

The new method was adjusted to the conditions of an already installed kraft plant. As reference the plant of RIPASA SA Celulose e Papel in Limeira, São Paulo, was used.

The pulping conditions suggested can be summarized as follows: ethanol concentration, about 20% v/v; soda concentration, ca. 20% (as Na₂O), on wood; pulping temperature, 160°C temperature rise time, 60 minutes; pulping time at 160°C, 65 min; liquor to wood ratio, 4.26/1 l/kg⁻¹.

A better yield with lower rejects contents was obtained for the ethanol-soda pulp in relation to the soda and kraft methods.

The recovering of the ethanol reached 93%, while for the alkali 12% of the initial quantity was recovered.

The ethanol-soda pulps showed a better bulk, brightness and opacity than the kraft ones. Physical properties showed intermediate behaviour between soda e kraft pulps, with some tendencies to the latter.

1. INTRODUÇÃO

As primeiras informações relativas à produção de celulose de eucalipto apareceram no ano de 1906, em Portugal, onde se produzia polpa pelo processo sulfito de *Eucaliptus globulus*.

Na Austrália, em 1921 se produzia papel a nível industrial, com essa madeira. Em geral, os fabricantes consideravam o eucalipto como uma matéria-prima de baixa qualidade. Com o tempo e o melhor conhecimento das qualidades e vantagens da celulose de eucalipto, modificou-se esse conceito. Atualmente, vários países utilizam métodos de cozimento como kraft (sulfato), sulfito ácido, alcalino e neutro, químico-mecânico, termoquímico e mecânico, para obter celulose a partir de madeira de eucalipto. 1,2.

O início da produção por processos alcalinos ocorreu com o processo soda, em 1851, por Burgens e Watt ³, embora os árabes já utilizassem algo semelhante em 750 DC. Atribui-se, porém, a Tsai Lum (105 DC) a primazia de ter feito papel por meio da polpação de redes de pesca, de trapos e de fibras vegetais. Em 1867, Tighit descobriu o processo sulfito ⁴. O processo kraft, ou sulfato, foi descoberto em 1870, por Eaton, e a sua primeira aplicação industrial foi em 1879 ⁵. Desde então, esse método vem dominando a produção de polpa celulósica por processos químicos ^{3,5}.

O processo kraft utiliza hidróxido de sódio e sulfato de sódio em solução aquosa. Suas vantagens são indiscutíveis, em comparação com outros métodos, no que se refere ao fornecimento de polpa de boa qualidade, tecnologias de polpação e recuperação

de reagentes, eficiência energética e grande adaptabilidade para produção de polpas com várias espécies de madeira (folhosas e coníferas) 6.

Por outro lado, esse processo apresenta várias desvantagens como: o rendimento da polpa livre de lignina (ca. 45%), é relativamente baixo quando comparado com o valor da holocelulose da madeira (ca. 69%); emissões de compostos reduzidos de enxofre, causando poluição do ar e mau odor; alta coloração nos efluentes hídricos; baixa alvura da polpa bruta; exigência de capital de investimento elevado 3,7.

Atualmente, em virtude das fortes restrições ambientais, energéticas e econômicas impostas às indústrias de celulose, tem sido crescente o estudo de modificações do processo kraft. Estão sendo desenvolvidos processos de menor custo de produção, maior rendimento, com qualidade igual ou superior de polpa, menor poluição e menor capital de investimento inicial 4,8,9.

Recentemente, processos de polpação com solventes orgânicos, principalmente utilizando-se etanol, metanol e outros em menor escala como propanol, cetona, aminas, ácido acético, acetato de etila etc., vêm sendo intensamente estudados, devido a: facilidade de recuperação do solvente; menor poluição; possibilidade de recuperação de sub-produtos (lignina e carboidratos degradados); rendimento superior ao kraft 10-17.

Os primeiros estudos da utilização de álcoois como agentes de isolamento da lignina foram iniciados em 1893 18. Entre os vários solventes orgânicos, o etanol tem sido considerado um eficiente agente deslignificador 19. Por ser um álcool de cadeia curta apresenta, também, a vantagem de ser facilmente re-

cuperado 20.

As vantagens potenciais do uso de etanol e metanol em combinação com os processos alcalinos, para obter polpas, são: maior seletividade e rendimento em comparação ao processo kraft 21-24.

Para o Brasil, que possui tecnologia desenvolvida para a produção de etanol, a partir da cana-de-açúcar, a utilização do mesmo, como agente de polpação, surge como promissora.

Apesar de vários estudos de polpação, com solventes orgânicos, já terem sido desenvolvidos, permanecem ainda muitas dúvidas quanto às potencialidades econômica e técnica.

1.1. Objetivo

Neste contexto, surgiu o interesse em desenvolver esse trabalho, com o objetivo de se obter celulose de boa qualidade para a produção de papéis, através de um processo que gerasse o mínimo de poluição possível. Também, a seletividade em relação à lignina, a potencialidade da utilização econômica da lignina e carboidratos recuperados, a eficiência química, a recuperação do etanol, o custo de produção e a avaliação da polpa em processos de branqueamento foram considerados.

Diante desses aspectos estabelecidos, as diretrizes de nossos estudos foram: variação da concentração alcalina; do teor de etanol; da temperatura; do tempo de cozimento; da relação de licor sobre a madeira; estudo cinético da remoção dos constituintes principais; do tamanho do cavaco; do branqueamento da polpa (C.E.H₁H₂); das propriedades físico-mecânicas (tração, rasgo, estouro, alongamento, dobras, etc.) das polpas bruta e branqueada; recuperação do etanol e álcali ativo titulável.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos de Polpação

O objetivo da produção de polpas celulósicas, através de processos químicos, é a remoção parcial ou total da lignina e a separação das fibras de celulose da matéria-prima vegetal empregada 25.

Pelos processos químicos, a separação ou individualização das fibras é conseguida através do uso de reagentes que atuam sobre a lignina, presente em alta concentração na lamela média entre os elementos fibrosos 26,27.

A operação inicial recebe o nome de cozimento ou digestão e é conduzida sob condições específicas de tempo de reação, pressão, temperatura e concentração de reagentes. Conforme o ajuste das variáveis do processo, consegue-se celuloses de maior ou menor teor de lignina residual. É de interesse, por outro lado, a obtenção de fibras que apresentem mínima degradação química 28-29.

Os processos comerciais de obtenção de pasta celulósica cobrem quase todo o intervalo de variação de pH. A maior parte desses processos se baseia na utilização de alguns reagentes como: sulfito, sulfato, bissulfito, sulfeto e hidróxido de sódio. Outros cátions como amônio, magnésio e cálcio podem aparecer dependendo do pH empregado no processo 30,31.

Os processos químicos mais usuais podem ser classificados quanto ao pH, conforme o quadro 2a 29.

QUADRO 2a: Classificação dos Processos Químicos de Polpação em Função do pH.

| pH | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|--|-----|--|-----|---|------|------|------|------|------|
| 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 14,0 |
| ÁCIDO | | | | NEUTRO | | | | ALCALINO | | | | | |
| <u>PROCESSO:</u> SULFITO ÁCIDO (SO ₂ , HSO ₃ ⁻ , H ⁺) | | | | <u>PROCESSO:</u> BISSULFITO (HSO ₃ ⁻) | | <u>PROCESSO:</u> SULFITO NEUTRO (SO ₃ ⁻²) | | <u>PROCESSOS:</u> KRAFT/SULFATO (S ⁻² , SH ⁻ , OH ⁻) SODA (OH ⁻) | | | | | |
| <u>CATIONES UTILIZADOS:</u> | | | | | | | | | | | | | |
| Na ⁺ : pH DE 1 A 14 | | | | | | | | | | | | | |
| NH ₄ ⁺ : SOMENTE P/ PROCESSOS ÁCIDOS | | | | | | | | | | | | | |
| Mg ⁺² : pH (1 A 5) | | | | | | | | | | | | | |
| Ca ⁺² : pH (1 A 3) | | | | | | | | | | | | | |

Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com o rendimento do processo industrial, segundo o quadro 2b²⁶.

QUADRO 2b: Classificação dos Processos Industriais em Função do Rendimento.

| PROCESSO | RENDIMENTO SOBRE A MADEIRA |
|----------------------------------|----------------------------|
| Mecânico | 95-100 |
| Termomecânico e Químico-Mecânico | 85-95 |
| Semiquímico | 65-85 |
| Químico de alto rendimento | 50-65 |
| Químico | 40-50 |
| Químico para polpa solúvel | 30-40 |

No processo mecânico clássico são aplicadas, sobre a madeira, forças intensas de cisalhamento, que rompem as ligações entre as fibras. Como resultado obtém-se um rendimento elevado, pois o material perdido é constituído, geralmente, de finos e de solúveis em água. A pasta resultante é composta de pequenas quantidades de fibras intactas, de feixes de fibras e, principalmente, de fibras danificadas. Nos processos semiquímicos e químico-mecânicos, com rendimentos situados entre 60 e 85%, observa-se alguma remoção de lignina e de hemicelulose ^{26,28}. Por esses dois últimos processos obtém-se fibras que apresentam-se melhor separadas e menos danificadas do que no processo mecânico convencional.

Quando se utiliza somente processos químicos enérgicos, ocorre uma alta taxa de deslignificação e de solubilização de hemiceluloses, acompanhada, contudo, de uma inevitável degradação de celulose.

A soma desses efeitos explica o baixo rendimento do processo químico (30 a 50%) ^{26,30,31}.

2.2 - Processos Químicos:

2.2.1- Processos Ácidos de Polpação

O principal processo ácido, é o processo sulfito, que apresenta as seguintes características (comparativamente ao processo kraft) ²⁶⁻²⁹: alto rendimento em celulose; a polpa bruta é mais clara e pode ser refinada facilmente.

O processo sulfito, contudo, não pode ser aplicado a todas as espécies vegetais. Necessita geralmente de longos períodos de cozimento. A recuperação do licor residual apresenta problemas e a qualidade da celulose obtida é inferior à do kraft em termos de resistência ³¹. No entanto, em vista de recentes progressos, a polpação sulfito está se tornando um método versátil para a obtenção de vários tipos de pastas celulósicas ²⁶.

Segundo Sanyer et. Alii ³², o processo sulfito pode ser classificado de acordo com o quadro 2c.

QUADRO 2c: Classificação do Processo Sulfito em Função do pH e Utilização Típica das Polpas.

| TIPO DE COZIMENTO | pH DO COZIMENTO | USO TÍPICO |
|---|-----------------|--|
| Sulfito ácido ($H_2SO_3 + HSO_3$) | 1,5-2,5 | Pasta p/dissolução, papel p/ escrever, papel jornal, papel p/ cópias xerográficas, papel absorvente. |
| Bissulfito ($XHSO_3$) | 2,5-5,5 | Papel jornal, papel p/ escrever, papel p/ cópias xerográficas, papel absorvente. |
| Sulfito neutro(I) $XSO_3 + XCO_3$ (XOH, ou nenhum) (Considerado semiquímico) | 6,0-8,0 | Papel p/ escrever, cartão duplex, papel jornal. |
| Sulfito (II) $XSO_3 + XCO_3$ (XOH, ou nenhum) | 8,0-10,0 | Miolo de corrugado |
| Alcalino $XSO_2 + XOH (Na_2S)$ | > 10,0 | Pasta tipo kraft (+ fraca) |

Obs: X pode ser: Ca^{+2} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{+2}

2.2.2- Processos Alcalinos de Polpação

Os principais processos alcalinos são: o processo soda (convencional) e o kraft ou sulfato.

Os dois processos são similares, sendo o hidróxido de sódio o principal agente de digestão. No kraft o sulfato de sódio é utilizado para cobrir perdas no ciclo de recuperação dos reagentes de cozimento. Durante este ciclo o sulfato é reduzido a sulfeto. No processo soda utiliza-se o carbonato de sódio 26,28.

As reações químicas envolvidas na polpação alcalina da madeira podem ser classificadas como reações de quebra de ligações éter ou, também, como reações de hidrólise.

O objetivo final da polpação alcalina consiste em quebrar um número suficiente de ligações éter da lignina, de modo a causar a redução do tamanho molecular desse polímero, em tal extensão, que os fragmentos possam ser dissolvidos e removidos pelo licor de cozimento, sem causar degradação excessiva dos carboidratos 25,26.

O termo polpação alcalina inclui todos os métodos de produção de pasta celulósica, onde vegetais contendo fibras de celulose são tratados com soluções alcalinas aquosas.

Dentre esses vegetais, pode-se destacar os seguintes 26:

- algodão, linho ou trapos (não contém lignina);
- palha, bagaço de cana, bambu (11 a 20% de lignina);
- madeira de fibra curta "folhosas" (16 a 27% de lignina);

- madeira de fibra longa: "coníferas" (27 a 33% de lignina).

Atualmente, no Brasil, cerca de 81% da produção da pasta química é feita pelo processo kraft, 12% pelo processo soda, e os 7% restantes, por outros processos 26,28.

A presença de sulfeto de sódio no licor de cozimento kraft acelera a deslignificação, possibilitando a exposição dos cavacos ao álcali por um período mais curto que no processo soda, o que resulta em polpas com resistência muito mais elevadas que as da polpa soda 25,28.

As vantagens do sulfeto têm levado as fábricas que utilizaram o processo soda a incorporar, pelo menos, uma pequena quantidade de sulfeto ao licor de cozimento 28.

Desde o início da década de 1930, o processo kraft tem se expandido acentuadamente.

As principais características do processo kraft são 4,9:

- Grande flexibilidade com relação às espécies de madeira (qualquer madeira pode ser utilizada, até mesmo parcialmente deteriorada);
- Tempos de cozimento curtos;
- A pasta pode ser branqueada a altos níveis de alvura (embora com maior custo que as pastas sulfitos);
- Pastas de alta resistência;
- A recuperação do licor é relativamente fácil.

Suas principais desvantagens são 4,5:

- Alto custo de investimento na implantação da fábrica;
- Problema de odor dos gases produzidos;
- Baixa alvura da polpa bruta;
- Baixo rendimento de polpação;
- Alto custo de branqueamento;

Visando superar suas desvantagens, diversas modificações têm sido estudadas, apesar da resistência da indústria a inovações, principalmente pelas seguintes causas 28,29:

- O investimento de capital de uma fábrica kraft, comparado ao valor de seu produto, é extremamente alto, impedindo uma rápida amortização;
- A mudança de escala de laboratório ou planta piloto, para escala industrial, envolve fatores de ampliação próximos de 1000. Isto acarreta uma série de dificuldades pois, fábricas novas podem enfrentar períodos longos com problemas de operação antes que se produza a pasta com a qualidade desejada.

Segundo Worster 3, um novo processo, para substituir o kraft deve apresentar as seguintes características:

- Ser livre de sulfetos inorgânicos capazes de formar compostos de mau cheiro;
- Não utilizar reagentes que degradem os carboidratos e, conseqüentemente, diminuam o rendimento;
- Ser capaz de solubilizar grande parte da lignina ou modificá-la quimicamente, de modo que esta, transformada, possa contribuir para as características desejáveis da

pasta celulósica;

- Não utilizar cozimento em multi-estágios, nem condições de pressão e temperatura superiores aos empregados nos processos atuais;
- Utilizar um sistema de recuperação mais simples do que o utilizado no processo kraft sem, entretanto, criar condições perigosas para a segurança;
- Não causar poluição do meio ambiente.

Para Gomide¹⁰, o processo soda poderia substituir o kraft se, por meio de uso de aditivos que permitissem que a sua taxa de deslignificação, seu rendimento e a qualidade de sua polpa, pudessem ser melhorados.

O ideal seria substituir sulfeto de sódio por outro aditivo que não causasse poluição atmosférica e fosse capaz de manter ou melhorar os resultados quanto à deslignificação, rendimento e as propriedades da pasta 3,9,10,33,34.

2.2.3- Comparação entre os três principais processos de polpação química

O quadro 2d (abaixo), refere-se a um resumo comparativo dos principais itens de cada processo de polpação 35:

QUADRO 2d: Comparação dos Principais Processos de Polpação Química

| Tipo de processo | Polpa kraft ou ao sulfato (alcalino) | Polpa ao sulfito (ácido) | Semi-químico ao sulfito neutro |
|----------------------------------|---|--|--|
| Matéria-prima celulósica | Quase qualquer espécie de madeira, mole ou dura | Coníferas; deve ter boa coloração e estar livre de certos compostos hidroxifenólicos | Madeira dura; usam-se também algumas moles (<i>pedaços pequenos, desfibrados</i>) |
| Reação principal no digestor | Hidrólise das ligninas a álcoois e ácidos; formam-se alguns mercaptans | $RC:CR' + Ca(HSO_3)_2 \rightarrow RCH-CR'SO_2 \cdot 0,5Ca$ | Sulfonação da lignina e hidrólise da hemicelulose, levando à formação de acetato e de formiato |
| Composição do licor de cozimento | Solução a 12,5% de NaOH, Na ₂ S e Na ₂ CO ₃ . Análise típica dos sólidos: 58,6% de NaOH, 27,1% de Na ₂ S, 14,3% de Na ₂ CO ₃ . A ação dissolvente é devida ao NaOH e as Na ₂ S. O Na ₂ CO ₃ é inerte e constitui o resíduo de equilíbrio entre a cal e o Na ₂ CO ₃ , na formação do NaOH | 7% em peso de SO ₂ , dos quais 4,5% são combinados como ácido sulfuroso e 2,5% como sulfito ácido de cálcio ou de magnésio, Mg(HSO ₃) ₂ . O cozimento de 1.000 kg de polpa requer de 195 a 240 kg de SO ₂ e 61 a 75 kg de MgO. A tendência recente favorece o uso do Mg(OH) ₂ e do NH ₄ OH para acelerar a solubilização da lignina | Solução de Na ₂ S tamponada com Na ₂ CO ₃ ou licor verde kraft. A concentração de Na ₂ S fica na faixa 90-200 g/l. O licor de cozimento não completa a liberação das fibras, mas o tratamento mecânico a termina |
| Condições de cozimento | Duração, 2-5 h; temperatura, 170-177°C; pressão, 6,8-9,2 atm | Duração, 6-12 h; temperatura, 125 a 160°C ou mais; pressão, 6,1 a 7,5 atm | Duração, 48-36 min; polpa para papelão, de madeiras duras misturadas, 12-15 min; temperatura, 160-182°C; pressão, 6,8-10,9 atm |
| Recuperação química | A maior parte do processo é dedicada à recuperação dos reagentes de cozimento, com a recuperação incidental do calor mediante a queima da matéria orgânica dissolvida no licor da madeira; as perdas químicas do sistema são compensadas pelo Na ₂ SO ₄ | O SO ₂ libertado é recuperado; o licor de magnésio é recuperado e reutilizado depois da digestão da madeira e da lavagem da polpa | Caracteriza-se pelo elevado rendimento, de 65 a 85%. As perdas no polpamento ficam entre 35 e 15% das componentes da madeira. Métodos especiais de recuperação e de utilização dos subprodutos |
| Materiais de construção | Digestores, tubulações, bombas e tanques feitos em aço doce ou, de preferência, em aço inoxidável | O licor ácido exige que o revestimento do digestor seja em tijolos à prova de ácido; os acessórios são em aços ao cromo-níquel (Tipo 316), em chumbo e em bronze | São encontrados sérios problemas de corrosão nos digestores e no equipamento; é necessária proteção do aço inoxidável |
| Características da polpa | Coloração parda; difícil de alvejar; fibras fortes; resistente à refinação mecânica | Coloração branca fosca; facilmente alvejada; as fibras são mais fracas que as da polpa kraft | Papéis encorpados, densos, de baixa opacidade; as fibras aproximam-se, em resistência, das polpas químicas kraft |
| Produtos típicos de papel | Sacos e papel forte e pardo; sacos multifolhados; papel gomado; papel de construção; papéis brancos resistentes da polpa alvejada; papéis usados em caixas, vasilhas, caixas de leite e chapas onduladas | Tipos brancos: papel de livro, papel de embrulho para pão, papel de seda para frutas, papéis sanitários | Não alvejada; grande percentagem para papelão ondulado e também papel de jornal e chapas especiais. Alvejada: papéis de escrever e <i>bund</i> , papel ofsete, de mimeógrafo, de seda e papéis absorventes |

OBS: Esta tabela foi copiada da referência 35 sem nenhuma alteração e não reflete, necessariamente, a nossa opinião, principalmente no que diz respeito à ação dos componentes do licor de cozimento.

2.2.4- Processo de Polpação com Solventes Orgânicos ("Organosolv")

2.2.4.1 - Processo de Polpação "Álcool-Água"

Os primeiros estudos sobre a utilização de álcoois como agentes de isolamento da lignina da madeira foram iniciados em 1893 ¹⁸.

Em 1931, o etanol foi utilizado pela primeira vez como agente de polpação, por Kleinert e Tayenthal ¹⁹, que conseguiram uma patente no ano seguinte. Neste trabalho foi estudado o efeito do etanol, em meio aquoso, nos carboidratos e na lignina, em diferentes temperaturas (80 a 190°C), tempos de cozimentos (2 a 6,5 horas) e concentrações de etanol. A concentração ótima de álcool ficou entre 45 a 60% v/v.

A polpa obtida após 3 horas a 190°C, apresentou um baixo teor de lignina e pentoses ¹⁹.

Em 1936, Aronovsky e Gortner ³⁶ estudaram a eficiência de vários álcoois alifáticos (mono e poli-hidroxílicos) como agentes deslignificadores da madeira de folhosas. Verificou-se que álcoois primários eram mais eficientes na polpação que os secundários e terciários. O butanol e o álcool amílico foram os mais eficientes na degradação e remoção da lignina.

Kleinert realizou um novo ciclo de estudos ^{14,15,37-39}, sobre a polpação com etanol em meio aquoso. Os resultados demonstraram uma rápida deslignificação, com rendimento superior ao obtido no processo kraft e polpas com qualidades comparáveis à

soda e bissulfito.

Existem ainda, muitas dúvidas a respeito do mecanismo de deslignificação com solventes orgânicos. Kleinert ³⁹ sugeriu uma complexa interação dos fenômenos de solvatação, degradação e solubilização da lignina, além da possibilidade do solvente orgânico, em meio aquoso, atuar como "sequestrador" em relação aos radicais livres formados. Com isso, é diminuída a frequência das reações de condensação da lignina, o que torna as polpas etanol-água mais facilmente branqueáveis.

Segundo April et alii ⁴⁰, os solventes orgânicos aceleram a impregnação da madeira, resultando numa deslignificação rápida e uniforme. Kleinert ³⁸ verificou que a penetração da mistura etanol-água (45% em peso) no interior de peças de madeira de coníferas e folhosas (cerca de 5cm de diâmetro e 20cm de comprimento), com elevado teor de umidade, é rápida e uniforme.

Bowers e April ⁴¹ verificaram que a deslignificação da serragem de madeira de *Pinus* dependeu muito do processo de difusão do n-butanol, em meio aquoso, para o interior das partículas.

Vários estudos cinéticos da deslignificação de madeiras com etanol, em meio aquoso, revelaram que essa ocorre por dois processos. Esses foram descritos como reações de 1ª ordem, ocorrendo uma rápida deslignificação inicial seguida por uma deslignificação residual lenta, que é responsável pela remoção de considerável quantidade de carboidratos ^{15,32,42-43}. Esses mecanismos foram considerados similares ao verificado no processo kraft ⁴⁴⁻⁴⁷.

Estudos sobre polpação com etanol aquoso têm sido realizados em sistemas descontínuos, semicontínuos e contínuos 14,37,48-52. Kleinert 37 verificou que a deslignificação principal era maior num sistema contínuo de polpação, tendo esse comportamento sido explicado em razão da maior relação licor/madeira e da contínua remoção dos produtos degradados. Gomide 50,51 realizou estudos de polpação etanol-água com madeira de *Eucalyptus viminalis* em digestor descontínuo. A deslignificação demonstrou pouca eficiência em comparação ao sistema de múltiplos estágios.

Em 1967, foi concedida a Kleinert 14, outra patente para um processo de produção de celulose, que utilizava como solventes álcoois e cetonas alifáticas de cadeias curtas, numa faixa de concentração de 20 a 75% em peso. Em 1974, o mesmo autor 39, empregando o processo etanol-água, observou que a deslignificação de madeiras de folhosas é mais rápida do que de coníferas. O etanol utilizado no licor foi recuperado quase totalmente.

O efeito do etanol em meio aquoso, na deslignificação e remoção dos constituintes químicos da madeira, tem sido evidenciado por diversos pesquisadores 36,51,53-55.

Tubino e Torres 56 demonstraram que a solução etanol-água 20% v/v é excelente agente extrator para folhas de plantas utilizadas na análise de nutriente.

Gomide 51,54 verificou que a polpação etanol-água com madeira de *Eucalyptus viminalis* resultou em excessiva degradação e remoção das hemiceluloses, principalmente das xilanas e galactanas. Ao final de seis estágios de cozimento, foram dissolvidos 70 e 80%, respectivamente, dos teores iniciais dessas hemicelulo-

ses. A celulose mostrou-se bastante estável durante o cozimento etanol-água e a polpa apresentou teor de -celulose semelhante ao da kraft. O autor referido, conclui que a deslignificação ocorre em duas fases: uma rápida (deslignificação inicial) com remoção simultânea de hemiceluloses, seguida de outra lenta, com remoção de lignina residual.

Kleinert ⁵⁷, verificou que o efeito da concentração de etanol, apresenta uma relação linear com a degradação da celulose de algodão.

McGee e April ⁵⁸ verificaram que a remoção de hemiceluloses da madeira de Pinnus foi de 16%, 9% e 7%, em relação ao peso original, respectivamente, para os tratamentos utilizando-se água, butanol-aquoso e etanol-aquoso. A maior deslignificação foi obtida com butanol aquoso.

A economia do processo etanol-água foi estudada por Katzen et alii ²⁰, que verificaram que os custos de produção são favoráveis, pois oferecem uma taxa de retorno de 13 a 22%. Julgaram que a qualidade da polpa obtida, compete ao mesmo nível da sulfito. Além disso, pelo processo etanol-água, recuperam-se os subprodutos (lignina e carboidratos) que podem ser utilizados para a obtenção de produtos de grande valor comercial.

Analisando-se, de uma maneira geral, os resultados dos estudos encontrados na literatura 14-15, 20, 36, 49-51, 55, 70-72, verifica-se que polpas produzidas por processos com solventes orgânicos em meio aquoso apresentam, geralmente, as seguintes características: rendimento de até 5% superior ao do processo kraft; propriedades de resistência inferiores às da polpa kraft, mas

comparáveis às das polpas soda e bissulfito; boas propriedades de drenagem; o branqueamento pelas sequências *C.E.D e *P.D.E.D é comparável ao da polpa kraft. Além disso, foi verificado que polpa produzida com metanol aquoso apresenta alta capacidade de absorção de água, o que só é obtido com dificuldade, a partir de processos convencionais 43

2.2.5 - Processos Híbridos de Polpação com Solventes Orgânicos,

2.2.5.1 - Processo de Polpação "Alcool-Ácido"

Outros estudos a respeito da deslignificação de materiais fibrosos, com solventes orgânicos, em meio aquoso acidificado e/ou também se utilizando catalisadores ácidos, foram desenvolvidos por Kleinert e Tayenthal 19, Nguyen 59 e outros autores 40,60-68 que concluíram que o etanol-aquoso-ácido na razão 1:1 (v/v), a temperaturas elevadas (190°C) e sob pressão, é um eficiente deslignificador. A inclusão de pequenas quantidades de ácidos em sistemas

"organosolv" de deslignificação, aumenta consideravelmente a velocidade dos processos. Segundo Nguyen 59, que comparou a eficiência de vários catalisadores ácidos associados ao sistema eta-

*C.E.D = Cloração, extração alcalina e dióxido de cloro

*P.D.E.D = Peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, extração e dióxido de cloro

nol-água, o sulfato férrico, mostrou-se mais efetivo. Schuchardt et alii ⁶⁹, obtiveram lignina a partir do processo álcool-água-sulfato férrico, utilizando bagaço de cana. Verificaram que essa apresenta solubilidade acima de 75% na maioria dos solventes testados (vide quadro 2e). Isto é uma evidência de que ela é constituída, neste caso, por fragmentos de baixo peso molecular.

QUADRO 2e: Solubilidade da lignina obtida por processo álcool-sulfato férrico. *Testes realizados com 50mg de lignina em 5ml de solvente (69).

| SOLVENTE | SOLUBILIDADE*(%) |
|-------------|------------------|
| Éter | 24,9 |
| Clorofórmio | 52,0 |
| Metanol | 77,0 |
| Etanol | 80,0 |
| Acetona | 95,0 |
| Dioxano | 100,0 |
| DMSO | 100,0 |

2.2.5.2 - Processo de Polpação "Álcool-Álcali"

Nos últimos anos, tem-se notado crescente interesse na procura de métodos alternativos, de produção de polpa celulósica, para substituir o processo kraft.

Praticamente, todos os grandes laboratórios da indústria de papel e celulose estão envolvidos na avaliação de novos métodos, visando tanto à modificação do processo kraft quanto sua substituição. Dentre os inúmeros métodos que têm sido investigados nos últimos anos, e com potencial para substituir o processo kraft, o processo etanol-soda têm sido seriamente considerado como uma promessa. Esse deve permitir a obtenção de polpas com aplicação de menor capital de investimento, baixo custo de produção e com qualidade semelhante à da polpa kraft 54,72.

Álcoois, incluindo o etanol, vêm sendo utilizados como agentes deslignificadores, há mais de 50 anos. Sua utilização, entretanto, era restrita a estudos de isolamento e propriedades das ligninas 73,74.

Phillips 75 cita um grande número de estudos relacionados com esse assunto.

Os efeitos da adição de hidróxido de sódio na degradação e dissolução da lignina e carboidratos da madeira, no sistema de polpação etanol-água, foram descritos, pela primeira vez em 1931, por Kleinert e Tayenthal 19. Verificou-se que a adição de até 8% de hidróxido de sódio no licor de cozimento causava pouco efeito na dissolução da lignina e de carboidratos.

Em 1966, Lacika 76, obteve polpa manufaturada de cavacos de "spruce", por deslignificação com álcali em meio alcoólico. Os cavacos foram deslignificados em concentração de 50g/l (Na_2O), relação licor/madeira de 8/1 e temperaturas de 160, 170 e 180°C. Foram utilizados diferentes tipos de álcoois em várias concentrações. Chegou-se à conclusão de que a deslignificação aumenta com

o tamanho da cadeia dos álcoois primários. A presença de mais um grupo OH na cadeia de álcool, aumenta a seletividade de deslignificação, mas reduz a velocidade da mesma. Com a presença de um anel na cadeia (ex: álcool tetrahidrofurfurílico), tanto a seletividade quanto a deslignificação são aumentadas. Verificou-se que a ordem da reação de deslignificação com metanol em meio alcalino variou nas diversas fases de cozimento, sendo que a deslignificação principal foi descrita como uma reação de 2ª ordem.

A partir de 1976, autores japoneses começaram um novo ciclo de estudos com o processo metanol-soda.

Nakano et alii ^{23,77} descrevem as condições ótimas para o cozimento metanol-soda: temperatura máxima = 160°C; relação licor/madeira = 5/1, concentração alcalina = 40 g/l (NaOH); concentração de metanol = 400 g/l e tempo de cozimento = 30 a 60 minutos a 160°C. O processo metanol-soda apresentou uma deslignificação mais rápida e rendimento de até 5% maior que o kraft. A relação entre lignina e carboidratos dissolvidos (3,2 a 3,5), é maior que do processo kraft (2,5), indicando uma rápida dissolução da lignina e alta retenção de carboidratos.

Devido ao alto rendimento da polpa metanol-soda, iniciou-se uma série de estudos utilizando-se compostos modelos da lignina ⁷⁸⁻⁷⁹. Comprovou-se que o metanol causa metilação do grupo benzil álcool ativo da lignina, dificultando reações de condensação na posição de sua cadeia. Resulta, assim, uma dissolução mais rápida da protolignina, em comparação com a lignina do processo soda, de acordo com as reações da figura 2a.

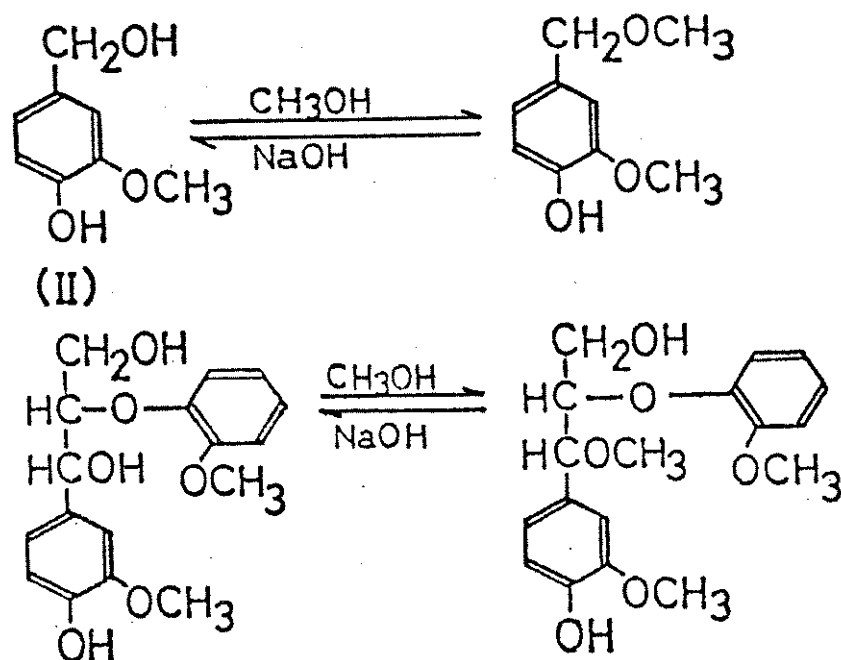


Figura 2a: Metilação da posição dos compostos modelos de lignina (II)

Foi realizado um estudo comparativo entre o efeito do metanol em meio alcalino e da solução de hidróxido de sódio, na hidrólise da ligação -éter do modelo guaiacil-glicerol- -éter guaiacílico⁸⁰. Mediu-se o teor residual de guaiacol, tendo sido observado um rendimento menor no tratamento com metanol-soda. Conclui-se que, no processo metanol-soda, a deslignificação é tão rápida quanto no kraft. A clivagem -éter, contudo, é mais lenta que no cozimento soda, o que é uma decorrência da diminuição da condensação na posição da cadeia da lignina.

Os compostos discutidos acima, foram isolados e identificados por espectro de massa e RMN- ^{13}C . O mecanismo de metilação, foi assumido como $\text{S}_{\text{N}}2$ (vide figura 2b), não sendo excluído o $\text{S}_{\text{N}}1$.

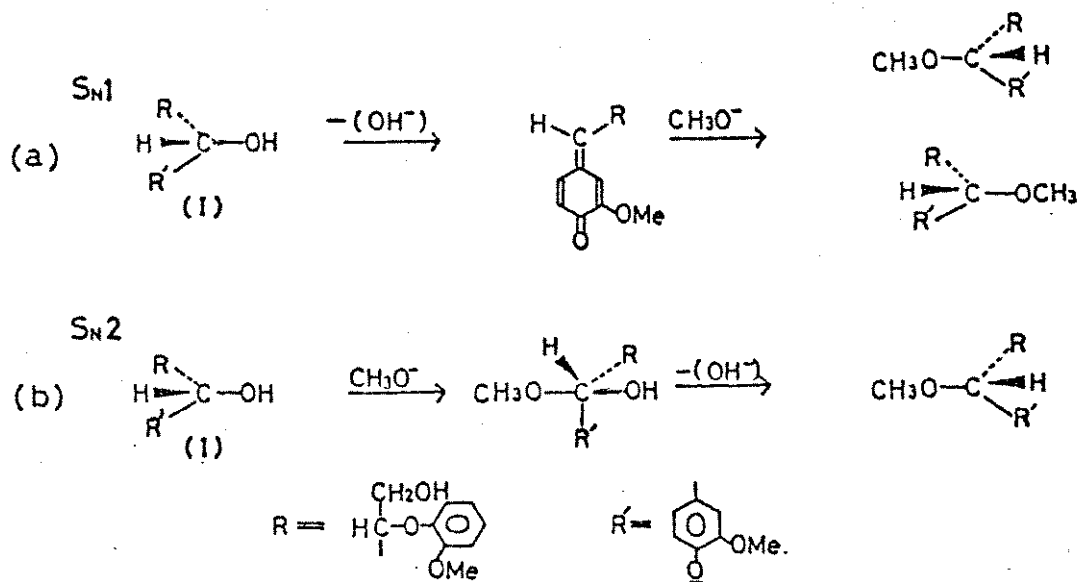


Figura 2b: Mecanismos de metilação da posição do guaiacil-glicerol- -guaiacileter (I).

O comportamento dos carboidratos durante os cozimentos soda e metanol-soda foi estudado por Daima et alii⁸⁰, que utilizaram a celobiose e a hidrocélulose como modelos. Os teores residuais da hidrocélulose foram de 1 a 2% maiores nos tratamentos com metanol-soda e soda. Verificou-se, também, que os teores de ácido glucoisossacarínico foram de 1,3 e 2,1%, respectivamente, para os tratamentos com metanol-soda e soda.

A celobiose foi tratada com diferentes concentrações de metanol em meio alcalino. Observou-se que há tendência de aumento do teor residual da celobiose em função do aumento da concen-

tração de metanol. Conclui-se, portanto, que a reação de despolimerização terminal foi diminuída em razão da presença de metanol. Isto se deve, provavelmente, ao fato da velocidade de isomerização do grupo terminal redutor da glicose em grupo terminal da frutose, ser mais lenta no cozimento metanol-soda do que no cozimento soda 80.

Nakano et alii 81-82, estudaram as propriedades físico-mecânicas da polpa metanol-soda e a recuperação do metanol no licor negro. Concluíram que, para um mesmo nível de lignina residual nas polpas, as propriedades de resistência foram semelhantes às da kraft, exceto quanto ao fator rasgo.

O consumo e perdas operacionais de metanol durante o cozimento é assumido como sendo de 13-21 kg/ton de cavaco a.s.. Grande parte do metanol consumido de 6-13 kg/ton de cavaco a.s., é devido à lignina e às hemiceluloses. A remoção de metanol durante o processo da lavagem da polpa é mais fácil do que a do hidróxido de sódio. O metanol é recuperado facilmente por destilação do licor negro.

O quadro 2f, demonstra as vantagens e desvantagens do processo metanol-álcali em comparação ao kraft.

Em 1982, Green e Sanyer 13 realizaram estudos utilizando metanol e etanol (50% em peso), em meio alcalino, e verificaram que houve formação de uma única fase nos dois casos. A seletividade da deslignificação foi praticamente igual para os dois solventes. Entretanto, álcoois com cadeias mais longas (n-propanol e n-butanol) foram apenas parcialmente miscíveis ao licor de cozimento, formando duas fases, o que resultou em deslignificação não uniforme.

Marton e Granzow ^{21,83} estudaram a polpação etanol-soda com madeira de conífera (abeto) em várias condições de cozimento: temperaturas máximas = 160 a 175°C; álcali ativo = 5 a 20% (sobre a madeira seca); relação licor/madeira = 5,0/1,0; tempo de cozimen-

to à temperatura máxima = 45 a 150 min e carga de etanol de 50% v/v. Observou-se que a deslignificação foi mais rápida e mais seletiva no etanol-soda, comparativamente ao soda. As características de rendimento, para um mesmo número kappa, alvura e a facilidade de ligação das fibras da polpa etanol-soda, foram superiores às encontradas para as polpas kraft e soda. Os índices dos testes de resistência, em comparação com a polpa soda, foram superiores, exceto ao índice rasgo. Uma grande porção de etanol

QUADRO 2f: Comparação entre os processos de polpação de celulose, metanol-hidróxido de sódio e kraft.

| PROCESSO | NaOH-METANOL | KRAFT |
|----------------------------------|---|---------------------------------|
| Velocidade de Deslignificação | Rápida | Média |
| Rendimento depurado | 55% | 50% |
| Coloração da polpa bruta | menos colorida que a kraft | + colorida que Álcali/metanol |
| Testes de resistência | similar, exceto índice de rasgo + baixo | similar, índice de rasgo + alto |
| Odor | não tem | tem |
| Efluentes | + claro que kraft | escuro |
| Condensado do vapor de cozimento | reutilizado | remoção de poluentes |

pode ser recuperada.

Warwicker et alii ⁸⁴ notaram que a presença de álcool reduz a tensão superficial do licor de cozimento e facilita a penetração do álcali nos cavacos. A alta pressão desenvolvida durante o cozimento foi, também, um fator de significativa importância.

Bolker e Abbot ⁸⁵ mostraram que, na polpação etanol-soda, a deslignificação intensifica-se com a elevação da concentração de álcool até aproximadamente 50% v/v, permanecendo constante até 85%, quando ocorre um novo aumento.

April e McGee ⁵⁵ em 1983, trabalharam com o processo álcool-álcali em meio aquoso para madeira de coníferas, obtendo polpas com conteúdos de lignina klason (lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72%) abaixo de 1,5%. As propriedades de resistência da polpa foram, geralmente, melhores do que as da polpa soda e piores do que as da polpa kraft para um mesmo conteúdo de lignina residual.

Um estudo técnico preliminar utilizando como matéria prima a madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) no processo etanol-soda, foi realizado por Merlo e Montoya ⁸⁶ em abril de 1986. Esses verificaram que a adição de etanol no processo soda melhora o grau de deslignificação e permite diminuir a carga de álcali sem causar inconvenientes. As propriedades físico-mecânicas das polpas foram similares.

Logo após, no Brasil, foi estudada ^{24,87} a polpação etanol-soda com madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla*, utilizando como referência o número kappa = $18,0 \pm 1,0$. Os melhores

resultados de rendimento e seletividade de polpação foram obtidos com: teores de etanol em torno de 50% v/v; relação licor/madeira de 7/1; concentração alcalina de 33g/l (Na_2O); tempo de cozimento de 60 min a 170°C; 96 min a 165°C e 150 min a 160°C. Chegou-se à conclusão de que a deslignificação do processo etanol-soda ocorre em três fases distintas, ou seja: fase inicial lenta, seguida por uma rápida deslignificação principal e finalmente uma deslignificação residual lenta. Os resultados apresentados indicam que o número kappa, o rendimento depurado e a viscosidade, reduzem-se em função do aumento da concentração alcalina, da relação licor/madeira e da temperatura de polpação.

Aumentos no teor de etanol e no tempo de cozimento foram prejudiciais à viscosidade da polpa etanol-soda.

A polpação etanol-soda, para um mesmo grau de deslignificação, resultou em rendimentos depurados mais baixos em até 1%, evidenciando uma menor seletividade de polpação e baixa viscosidade de polpa, em relação à polpação kraft. Em comparação com a polpação soda (convencional) houve maiores rendimentos depurados, (2,0% a 2,5%), e maiores valores de viscosidade. A resistência ao rasgo, apresentou-se menor que das polpas kraft e soda, sendo que as resistências à tração e ao estouro foram, em geral semelhantes à da polpa soda e inferiores à kraft.

Na América do Sul, a utilização do álcool representa uma grande potencialidade devido à grande produção local de etanol e, também, a grande extensão geográfica que pode assegurar um abastecimento por muito tempo, a custos baixos 88.

Durante a década de 80, vários pesquisadores utilizaram outros tipos de matérias-primas próprias da América para aplicar o processo etanol-soda, aproveitando-se este solvente orgânico 89-91. Entre outras, utilizou-se o bagaço de cana para a obtenção de polpas química empregando uma mistura etanol-água em presença de pequenas quantidades de hidróxido de sódio.

Lopez et alii 89 constataram que a adição de cerca de 5% de soda ao licor de cozimento do sistema etanol-água, resultou em aceleração no processo de deslignificação e, ao mesmo tempo, na diminuição do ciclo de digestão. Notaram também, uma melhoria nas propriedades físico-mecânicas da polpa etanol-água-soda em relação à polpa soda.

Lindquist 90 chegou as mesmas conclusões e apresentou um processo alternativo para produção de polpas com maior integração com a indústria de álcool, visando a viabilidade técnico-econômica do processo.

San Juan et alii 91 estudaram o efeito do processo etanol-soda para obter polpa celulósica a partir do tronco da palma de coco. *Cocus nucífera sp.* O álcool empregado melhorou o grau de alvura da polpa sem afetar severamente a viscosidade.

2.2.5.3 - Processo de Polpação Etanol-Álcali-Antraquinona

Poucos estudos foram realizados sobre a polpação alcoólica em meio alcalino com adição de antraquinona (AQ). Chacon 7 e Demuner 24 verificaram que a adição de 0,1% de AQ ao licor alcalino, contendo 50% de etanol v/v, aumentou significativamente a

deslignificação e o rendimento, para um mesmo grau de lignina residual. Esses efeitos serviram para reforçar a hipótese estabelecida por Werthemann ^{92,93}, de que a ação da antraquinona pode ser melhorada com o aumento da sua solubilidade, o que ocorre na presença de etanol.

Efeitos semelhantes foram, também, verificados por Valladares et alii ⁹⁴ na polpação etanol-soda de bagaço de cana com até 0,05% de antraquinona.

2.2.5.4 - Processo de Polpação Etanol-Álcali-Sulfeto

Martinez ²² concluiu que a adição de etanol ao processo kraft aumentou o rendimento e diminuiu a quantidade de lignina residual na polpa bruta. A dosagem de etanol utilizada para a obtenção da melhor polpa, ficou em torno de 4% em peso sobre a madeira a.s.

As propriedades físico-mecânicas das polpas etanol-álcali-sulfeto sem refino foram superiores às das polpas kraft, com exceção do índice de rasgo. Com a refinação das polpas, devido à fragilidade das fibras do etanol-álcali-sulfeto, observou-se uma inversão de qualidade frente à kraft.

2.2.6 - Tendências e Promessas Mundiais sobre a Polpação Alcoólica.

2.2.6.1 - Processos em Fase de Planta Piloto

O uso de metanol e etanol em polpação de madeira, está sendo investigado há algum tempo. Entretanto, apenas recentemente surgiram métodos promissores para a aplicação comercial imediata.

Dois processos híbridos em estágio avançado de desenvolvimento são: "M.D. Organocell" e o "Sulfito-Antraquinona-Metanol" (A.S.A.M) na República Federal Alemã ⁹⁹.

No Canadá existe também, um processo não-híbrido, altamente desenvolvido, chamado "Alceel" ¹⁰¹.

O processo "M.D. Organocell", encontra-se em estágio de planta piloto, utilizando-se um digestor contínuo, com capacidade de polpa (branqueada) de 5 t/dia ^{100,102}. O processo de dois estágios, começa com a hidrolização e o amaciamento dos cavacos com metanol-água a altas temperaturas (190-200°C). O segundo estágio é uma extração da lignina residual, usando-se hidróxido de sódio e álcool. A lignina é recuperada na forma de um pó de baixo peso molecular. Tecnologias de membranas e eletrólise são empregadas para a recuperação da soda cáustica ^{99,100}.

A polpa é obtida com um rendimento de, aproximadamente, 46% e pode ser branqueada em 3 estágios (EOP-D-P)*, para ganhar

* EOP = Oxigênio, extração alcalina e peróxido de hidrogênio (estágio único).

D = Dióxido de cloro.

P = Peróxido de hidrogênio.

alvura padrão (c.a. 90% ISO). A sequência de branqueamento é menos agressiva ao meio ambiente do que as sequências da kraft, que utilizam cloro 95,100.

Uma grande vantagem do processo em 2 estágios (álcool-soda), é a flexibilidade para polpar coníferas e folhosas. Infelizmente, não se tem dados referentes à polpação de eucalipto nesse processo. Entretanto, para as coníferas as polpas apresentam índices de resistências que se aproximam da kraft 99,100,102.

O sistema A.S.A.M., que está sendo desenvolvido atualmente por Patt, consiste de sulfito-alcálico e antraquinona em metanol no licor de polpação. O autor afirma que esse processo produz polpas tão fortes quanto à kraft, tendo um maior rendimento e significativo ganho de alvura. O branqueamento das polpas "A.S.A.M" de coníferas, requer menos de 3% de cloro no estágio de cloração 100.

É possível utilizar uma sequência livre de cloro para branquear as polpas A.S.A.M de coníferas, até 90% ISO de alvura e com propriedades de resistência da polpa kraft. A pesquisa continua sendo direcionada para a recuperação do licor 100.

O processo canadense "Alceel" 101, foi desenvolvido por G.H. Lora e associados (Repap Technologies Inc.), que planejaram a construção de uma mini-fábrica de 36 t/dia, com previsão atual de 300 t/dia, para avaliar o potencial comercial do processo pela companhia canadense Repap, perto de New Castle, New Brunswick. O processo "Alceel" é do tipo batelada e usa o etanol para extrair a lignina em temperaturas de 190 a 200°C. Este método não necessita de catalisador. A chave do processo é uma sequência de polpação em 3 estágios, usando lavagem por deslocamento

nos estágios secundário e terciário 101.

A Repap chegou a este estágio de evolução, passando por testes laboratoriais e piloto, durante 5 anos, onde se avaliou: testes de polpação, investigação de sub-produtos, desenvolvimento e análise da engenharia do processo e a viabilidade dos produtos.

Uma das vantagens desse processo, é que a fábrica "Alceel" pode ser construída em unidades pequenas com baixo capital, relativamente, a uma fábrica de polpa kraft de mesma capacidade. Este processo é particularmente bem sucedido para folhosas de baixa densidade, tais como o "aspen", e, presume-se para o eucalipto 100,101. A qualidade da polpa é considerada competitiva com a polpa kraft feita da mesma madeira. A polpa é branqueável até 90% ISO de alvura, em 3 estágios. Quanto ao aspecto ambiental, o processo é menos problemático que o kraft e os rendimentos da polpa de "aspen" são comparáveis ao kraft correspondente, enquanto que a versatilidade do processo faz esse se adaptar mais facilmente à máquina de papel 100.

O custo para produzir a polpa "Alceel" poderá ser mais baixo que os custos para produzir polpas kraft ou sulfito na mesma escala. Por essa razão, fábricas pequenas, de capacidade aproximada de 250 t/dia, poderão competir com fábricas de polpa kraft de grande capacidade 100,101.

Adicionalmente, a lignina obtida como sub-produto é livre de enxofre, fazendo com que o produto tenha maior valor em relação a lignosulfonada ou lignina kraft. Outros sub-produtos, serão as hemiceluloses, que deverão requerer um futuro processamento para se tornarem produtos comercializáveis 100.

2.2.6.2 - Catálise na Polpação com Álcool

L. Paszner e P.H. Cho descreveram o uso de sais de metais alcalinos terrosos, como catalisadores no licor de polpação com alto teor de etanol. O sal permite a deslignificação de coníferas e folhosas para um número kappa baixo, sem perda da viscosidade da polpa. As propriedades de resistência pouco satisfatórias e a pior flexibilidade são causadas pelo solvente, através da desidratação das fibras. Quando reidratada, por tratamentos alcalinos e refinada cuidadosamente, as propriedades de resistência da polpa comparam-se favoravelmente com a kraft. O mecanismo de catálise por metal alcalino terroso não é claramente conhecido 100.

2.2.6.3 - Linhas Atuais de Pesquisa

V.L. Chiang da Universidade Estadual de Michigan, desenvolve uma pesquisa sobre um sistema de polpação para folhosas, utilizando-se metanol-dióxido de enxofre 100,103.

R.A. Young at alii da Universidade de Wisconsin e T. Fredman da Biodyne Chemicals Inc., desenvolvem polpação com ester. O sistema de ácido acético-acetato de etila-água, foi selecionado para estudos adicionais, por oferecer possibilidade de simplificar o sistema de recuperação do solvente 100,103.

K.V. Sarkanen da Universidade de Washington realiza pesquisa sobre a cinética da polpação metanol catalisada em meio ácido 100,103.

Chum at alii do Solar Energy Research Institute e Sarkanen, desenvolveram pesquisas utilizando o pré-tratamento pelo "organosolv" no preparo de materias de biomassa, para produção de etanol e lignina 100,103.

W.J. Bublitz da Universidade Estadual de Oregon, pesquisa a polpação química da mistura de metanol e licor sulfito convencionais. Análises químicas demonstraram que o uso de 30% de metanol representa um ponto ótimo para o rendimento e o nº kappa. Foi calculado que 95% do solvente é recuperado 100,103.

2.2.7 - Visão Sucinta da Polpação com Etanol

O conceito de polpação com solventes orgânicos, evoluiu desde o conceito de T.N. Kleinert, até o presente estado de tecnologia. Os processos alcalinos, geralmente, produzem polpas mais fortes do que os sistemas com solvente catalisado em meio ácido, mas a recuperação do álcali é uma complicação a mais.

Catálise de sais de magnésio, podem oferecer melhores propriedades e flexibilidades, bem como a possibilidade de polpação de madeiras de coníferas 100,104.

Processos não catalisados, semelhantes aos desenvolvidos originalmente por Kleinert, são os mais avançados tecnologicamente. Tecnologias sem solventes orgânicos, tais como, a polpação quimotermomecânica (C.T.M.P) e o processo de polpação com álcali-sulfito-antraquinona (A.S.A.Q) são competidores nesta área, enquanto a biopolpação está ainda surgindo como alternativa. As discussões sobre a polpação com solvente estão sempre em torno dos méritos em relação às alternativas convencionais, tais como a

C.T.M.P e os problemas da recuperação do solvente e da utilização da lignina no mercado.

A disponibilidade de etanol a baixos preços, poderá tornar os processos, que utilizam este solvente, economicamente favoráveis em relação aos processos kraft e C.T.M.P. Este último, demanda grande quantidade de energia ⁹⁹.

2.2.8 - Filosofia de Trabalho Frente ao Projeto Etanol-Soda

Para o estabelecimento das condições ótimas do processo etanol-álcali, é necessário estudar variáveis que influenciam no cozimento. O objetivo é, sempre, a obtenção de bom rendimento associado a boa qualidade da polpa.

A análise da celulose obtida, em relação às propriedades físico-mecânicas e em relação ao comportamento que a mesma apresenta ao ser branqueada, é fundamental para se ter uma idéia clara das potencialidades do método. Não se deve esquecer, também, da necessidade de recuperação dos reagentes utilizados, principalmente do etanol.

Por se tratar de um projeto realizado em convênio com a RIPASA S/A Celulose e Papel, procurou-se, sempre, direcionar a otimização do novo processo no sentido de adequá-lo, o melhor possível, às condições físicas dessa empresa que foi por nós considerada como "padrão médio de referência." Este procedimento, sem dúvida, é muito discutível, principalmente do ponto de vista acadêmico. No entanto, julgamos ser esta uma posição mais realista em termos de Brasil.

3. PARTE EXPERIMENTAL Com Resultados e Discussão

3.1 - Material Utilizado

3.1.1 - Madeira

Utilizou-se cavacos da espécie Eucaliptus grandis, os quais foram produzidos industrialmente por um picador da marca Carthage. A madeira apresentava uma média de 7 anos de idade, sendo originária da região de Avaré-SP. Os cavacos foram selecionados em peneira classificadora dotada de malhas com 19,05 mm de diâmetro, para eliminar o material superdimensionado e, a seguir, em peneira dotada de malha com 6,35 mm de diâmetro para eliminar o material sub-dimensionado. As cascas e os cavacos finos residuais foram mantidos, para que as condições do processo em desenvolvimento se aproximassem às da fábrica. A classificação dos cavacos foi realizada pela técnica do quarteamento estatístico e medição de, aproximadamente, cem cavacos, com ajuda de paquímetro (vide tabela 3a).

Para o estudo do tamanho ideal do cavaco, este foi separado, manualmente, em seis tipos de frações, após a secagem inicial. Retirou-se cascas e nós e fez-se a classificação como descrito acima na tabela 3b.

Após a secagem ao ar, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno para conservação, e uniformização do teor de umidade em, aproximadamente, 12%.

TABELA 3a - Classificação de Cavacos de Uso em Cozimentos

| FRAÇÃO (pol) | PORCENTAGEM | MEDIDA DOS CAVACOS (mm) | | |
|-------------------------------|--|-------------------------|---------------|-----------------|
| | EM PESO (%) | Comp. \pm d | Larg. \pm d | Espess. \pm d |
| $\frac{3}{4}$ a $\frac{1}{2}$ | 75,5 | 18 \pm 3 | 17 \pm 2 | 3 \pm 1 |
| $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{4}$ | 10,7 | 17 \pm 3 | 9 \pm 3 | 3 \pm 1 |
| FINOS | 7,6 | - | - | - |
| CASCAS | 6,2 | - | - | - |
| DADOS GERAIS | Densidade de Empacotamento (úmido) ^a (g/cm ³) = 0,239 | | | |
| DOS CAVACOS | Densidade de Empacotamento (seco) ^b (g/cm ³) = 0,214 | | | |
| | Densidade Básica (g/cm ³) ^c = 0,455 | | | |

a - cavacos com umidade em torno de 12%

b - considerando os cavacos secos em estufa a 105°C até peso constante

c - Os cavacos foram submersos em água durante 20 dias à temperatura ambiente, em sistema fechado deaerado em trompa de vácuo.

TABELA 3b - Classificação das Frações por Tamanho.

| FRAÇÃO | MEDIDAS DAS FRAÇÕES DOS CAVACOS (mm) | | | |
|--------|--------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| | Poleg. | Comp. \pm d | Larg. \pm d | Espess. \pm d |
| 1 | 1,0 | 25 \pm 5 | 27 \pm 5 | 5 \pm 1 |
| 2 | 1,0 | 19 \pm 2 | 23 \pm 4 | 4 \pm 1 |
| 3 | 3/4 | 18 \pm 2 | 15 \pm 2 | 3 \pm 1 |
| 4 | 1/2 | 17 \pm 3 | 10 \pm 2 | 3 \pm 1 |
| 5 | 1/4 | 16 \pm 3 | 6 \pm 2 | 2 \pm 1 |
| 6 | pó fino | - | - | - |

- *OBSERVAÇÕES:
- Na classificação das frações, foram retirados cascas e nós.
 - Devido a fração nº 6 ser, praticamente, pó e cavacos imensuráveis, a mesma não foi classificada.
 - Com. = Comprimento; Larg. = Largura; Espess. = Espessura; d = Desvio entre as medições. 100 cavacos em cada caso.

3.1.2 - Reagentes

3.1.2.1 - Álcool Etílico

As soluções foram feitas com álcool comercial (96 G.L.). Usou-se alcoômetro (Gay-Lussac) da Incoterm e/ou também densímetro da Incoterm, para controlar a concentração.

3.1.2.2 - Hidróxido de Sódio

Foi usado hidróxido de sódio comercial em solução (ca. 750 g/l como NaOH). Diluiu-se cerca de 5 vezes para o uso em cozimentos. Controlou-se a concentração através de titulação com ácido clorídrico, usando fenolftaleína para o primeiro ponto de viragem (NaOH) e alaranjado de metila para o segundo (Na_2CO_3). Foram feitas três titulações em cada caso.

3.1.2.3 - Outros Reagentes

Os reagentes utilizados nas metodologias de análises, foram preparados de acordo com as normas ABTCP e TAPPI 95,96. As padronizações foram feitas de acordo com indicações da referência 98.

3.1.3 - Equipamentos

- Termômetro (-30 a 200°C); (0-150°C), com divisões em 1°C); marca INCOTERM

- Viscosímetros (Ostwald); nº 200 (padronizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT) - Marcas Quimex e Pyrex
- Medidor de alvura e opacidade - aparelho marca Photovolt (modelo 575).
- Digestor marca Regmed, modelo autoclave (AU/EA-20)
- Desfibrilador marca Regmed; modelo (D300)
- Classificador de fibras marca Regmed; modelo (B-11-012) - Tela 0,2mm
- Banho termostático para viscosímetro - Quimis - modelo Q-303.
- Banho-maria Quimis - modelo Q-215
- pHmetro - Micronal - B-374
- Moinho Jockro marca Regmed; modelo (MJ-K6)
- Formador de folhas da marca Regmed; tipo Köthen-Rapid (FSS/2)
- Aparelho de medir grau de moagem da marca Regmed, tipo Shopper-Riegler (SR/A)
- Aparelho distribuidor de suspensão de fibras da marca Regmed (modelo D-150)
- Aparelho Elmendorf para medir resistência ao rasgo da marca Regmed, (modelo ED/3200)
- Aparelho Mullentester para medir resistência ao estouro da marca Regmed, motorizado
- Dinamômetro para medir resistência à tração e ao alongamento da marca Regmed, modelo (RE/A -

30/5)

- Dobrador de Folhas para medir resistência às dobras da marca Regmed, modelo Köhler-Molin)

3.2 - Análise Química da Madeira (vide apêndice I)

Para as análises químicas da madeira, os cavacos foram amostrados pela técnica do quarteamento, transformados em serra-gem em um macro moinho Willey e, depois, refinados em um micro moinho Willey, utilizando-se a fração que passou pela peneira de 40 mesh.

Foram realizadas oito determinações, em cada análise química, começando pelo teor de extrativos, lignina insolúvel e solúvel em ácido sulfúrico e, por diferença, holocelulose. Em separado, analisou-se o teor de cinzas (inorgânicos) e pentosanas. As análises foram realizadas de acordo com as normas TAPPI e ABTCP 95,96. Na etapa de determinação do teor de extrativos em etanol-benzeno este foi substituído pelo tolueno.

Na determinação de lignina Klason (lignina insolúvel em H_2SO_4), filtrou-se em papel quantitativo (Whatman 42) e lavou-se com 300 ml de água quente. O filtrado foi coletado para a determinação de lignina ácida solúvel, de acordo com o método proposto por Schoming e Johanson ⁹⁷ e modificado neste trabalho (vide apêndice I). As absorvâncias dessas soluções são medidas na região de 200-300nm, em espectrofotômetro micronsal (B.382). Usou-se o comprimento de onda de 205 nm, onde foi encontrado o valor da absorvância igual a $110 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Os resultados obtidos

podem ser vistos na tabela 3c.

TABELA 3c: Resultados da Análise Química da Madeira (*Eucaliptus grandis*)

| CONSTITUINTES DA MADEIRA | TEOR (%) | DESVIO |
|---|----------|---------|
| -Extrativos | 3,6 | ± 0,2 |
| -Lignina: Insolúvel em H ₂ SO ₄ | 24,4 | ± 0,2 |
| Solúvel em H ₂ SO ₄ | 2,0 | ± 0,1 |
| Total | 26,4 | ± 0,2 |
| -Holocelulose | 70,0 | ± 0,3 |
| -Pentosanas | 23,5 | ± 0,1 * |
| -Cinzas | 0,3 | ± 0,1 |
| -Solúveis em etanol/tolueno | 1,8 | ± 0,2 |
| Solúveis em etanol e água quente | 1,8 | ± 0,2 |

* Vide observação em 3.2

3.3 - Análise Química da Polpa

3.3.1 - Determinação da Correlação entre Número Kappa e Lignina Residual na Polpa

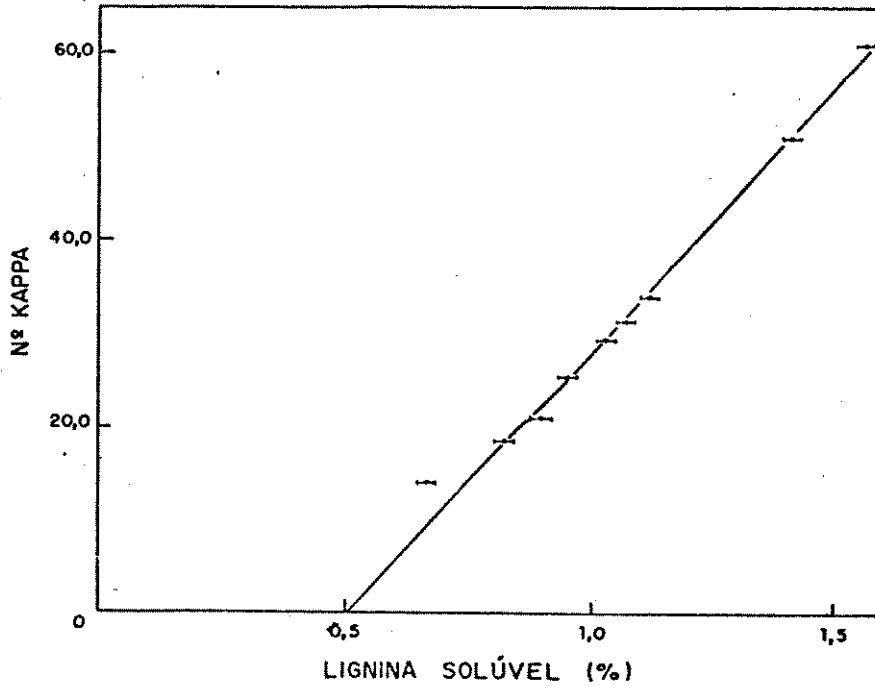
A determinação da lignina residual na polpa livre de extrativos foi feita de acordo com o método descrito no apêndice I.

Foram feitas análises químicas em duplicata em nove polpas etanol-soda, diferentes colhidas de ensaios da variação da carga alcalina, com os números kappa variando de 14,0 a 61,0. Os resultados (tabela 3d) para lignina solúvel, insolúvel e total, foram plotados em função do número kappa (figs. 3a-3c).

TABELA 3d: Relação entre o número kappa e a lignina solúvel e insolúvel, para diversas polpas.

| POLPA | Nº KAPPA | LIGNINA SOLÚVEL (%) | LIGNINA INSOLÚVEL (%) | LIGNINA TOTAL (%) |
|--------|----------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| desvio | ± 0,1 | ± 0,02 | ± 0,08 | ± 0,08 |
| 1 | 14,1 | 0,67 | 0,42 | 1,09 |
| 2 | 18,5 | 0,83 | 0,83 | 1,66 |
| 3 | 20,9 | 0,90 | 1,51 | 2,41 |
| 4 | 25,5 | 0,95 | 2,38 | 3,33 |
| 5 | 29,4 | 1,03 | 2,81 | 3,84 |
| 6 | 31,8 | 1,07 | 3,29 | 4,36 |
| 7 | 34,1 | 1,12 | 3,65 | 4,77 |
| 8 | 51,0 | 1,41 | 6,79 | 8,20 |
| 9 | 61,0 | 1,56 | 8,50 | 10,06 |

Figura 3a: N° KAPPA EM FUNÇÃO DA LIGNINA SOLÚVEL

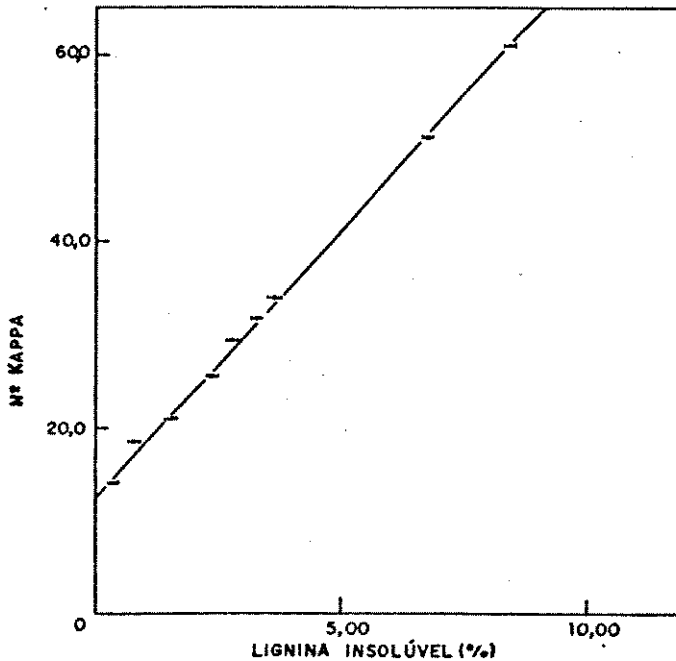


Equação 3a: número kappa = $54,74; L_s(\%) - 26,22$
 $R = 0,9937; R^2 = 0,9874$ ou

Equação 3a₁

$$L_s(\%) = \frac{n^\circ \text{ kappa} - 26,22}{54,74}$$

Figura 3b: N° KAPPA EM FUNÇÃO DA LIGNINA INSOLÚVEL



Equação 3b:
número kappa = $5,69 L_i(\%) + 12,74$

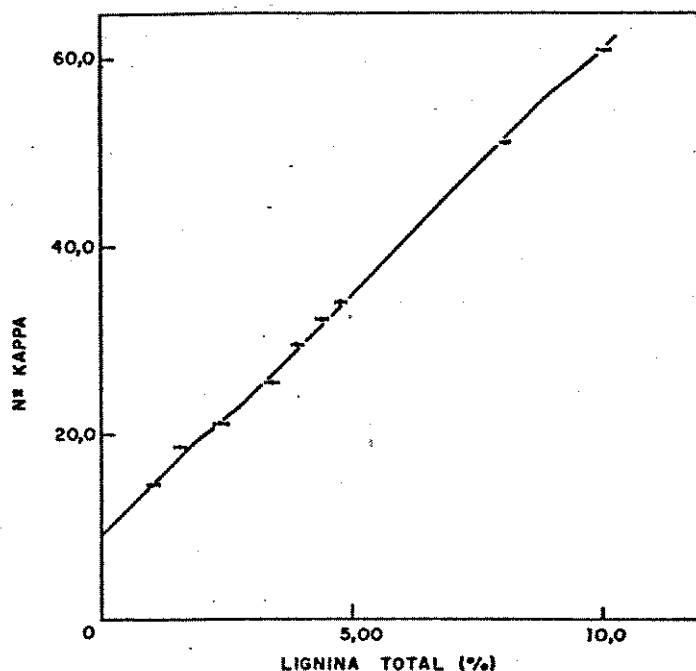
$$R = 0,9989; R^2 = 0,9979$$

ou

Equação 3b₁

$$L_i(\%) = \frac{n^\circ \text{ kappa} - 12,74}{5,69}$$

Figura 3c: Nº KAPPA EM FUNÇÃO DA LIGNINA TOTAL



$$n^{\circ} \text{ kappa} = 5,16 L_T(\%) + 9,03$$

$$R = 0,9993; R^2 = 0,9986.$$

ou

Equação 3c₁

$$L_T(\%) = \frac{n^{\circ} \text{ kappa} - 9,03}{5,16}$$

O alto índice de R^2 obtido nos diferentes casos, indica uma excelente relação entre o número kappa e a quantidade de ligninas residuais nas polpas analisadas. Esta observação demonstra que a utilização do número kappa é um parâmetro muito bom para indicar a deslignificação da polpa celulósica.

A partir de número kappa 30, aproximadamente, a lignina solúvel já representa cerca de 25% da total. Esta porcentagem aumenta para 60% em nº kappa ao redor de 14. Isto indica, com clareza, que a quantidade de lignina solúvel não deve ser considerada desprezível, como vem sendo feito. Esta prática implica na introdução de erro no cálculo da lignina total e, no teor de carboidrato. Por exemplo, em nº kappa 20,9 (vide tabela 3d) a

lignina solúvel representa quase 1% da polpa bruta.

O objetivo de se obter a porcentagem de lignina total na holocelulose, é de facilitar e agilizar as análises das polpas celulósicas produzidas, através da transformação do nº kappa obtido em lignina total na polpa. Com esse dado à disposição, pode-se calcular a relação de seletividade dos cozimentos, através de balanço de massa, determinando-se a lignina e o carboidrato removidos.

3.3.2 - Determinação da Relação Lignina Removida/Carboidrato Removido (LR/CR).

O valor percentual da lignina residual total na polpa celulósica, em relação ao teor original na madeira, foi obtido substituindo-se o número kappa na equação 3d abaixo, obtida da 3c

$$L_T (\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ kappa}}{5,1619} - 1,7494 \quad \text{Eq. 3d}$$

O valor obtido foi multiplicado pelo rendimento depurado da polpa e dividido pelo teor inicial de lignina na madeira. A diferença percentual entre o total (100%) e W corresponde ao valor da lignina removida (L_R) durante o cozimento.

$$\frac{L_T (\%) \text{ da Polpa} \cdot \text{Rend. Dep} (\%)}{L_T (\%) \text{ da Madeira}} = W (\%) \quad \text{Eq. 3e}$$

(Eq. 3f) $L_R = 100 (\%) - W (\%) =$ percentagem de lignina removida durante o cozimento

As polpas analisadas devem estar livres de extrativos. Assume-se que a polpa celulósica seja constituída por carboidratos e lignina. Portanto, subtraindo-se do total (100%) o valor da lignina residual da polpa, obtém-se o teor de carboidratos. Este teor de carboidratos multiplicado pelo rendimento depurado, dividido pelo teor de holocelulose inicialmente presente na madeira, e subtraído de 100%, resulta no teor de carboidrato removido durante o cozimento (C_R), em relação ao teor original na madeira.

Teor de carboidrato na polpa = $C_T (\%)$

$$C_T (\%) = 100 (\%) - L_p (\%) \quad \text{Eq. 3g}$$

$$\frac{C_T (\%) \cdot (\text{Rend Dep}) (\%)}{(\%) \text{ Holocelulose na madeira}} = T (\%) \quad \text{Eq. 3h}$$

$$100 (\%) - T (\%) = C_R (\%) = \text{Teor de carboidrato removido} \quad \text{Eq. 3i}$$

Dividindo-se 3f por 3i, obtém-se a relação de seletividade.

$$\frac{L_R (\%)}{C_R (\%)} = \text{Relação de Seletividade} \quad \text{Eq. 3j}$$

3.4 - Branqueamento Seletivo com Clorito de Sódio para Medida da Viscosidade Real da Polpa Celulósica

O clorito de sódio é o agente oxidante que pode ser empregado, com bons resultados, no branqueamento e/ou na deslignificação residual da pasta celulósica.

As condições empregadas para um branqueamento seletivo com clorito de sódio são: pH 4,0 a 5,0; consistência 12%; temperatura $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$; tempo de reação de 3 horas.

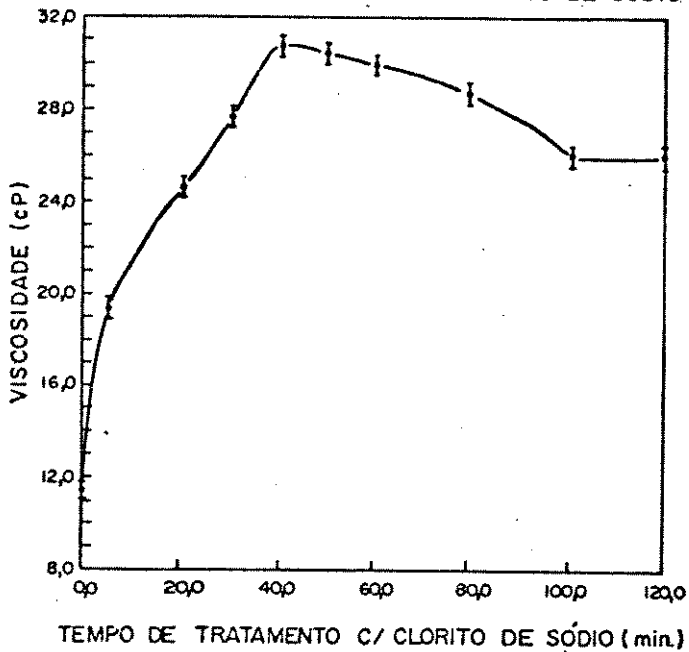
Para a preservação da viscosidade da polpa celulósica, em reação de deslignificação seletiva (desmascaramento da polpa), utiliza-se condições mais brandas, como: solução tampão de acetato de sódio e ácido acético, que situa o pH em 4,7; tempos menores de exposição aos reagentes (5 a 120 minutos).

Nessas condições a degradação dos carboidratos é mínima, pois o dióxido de cloro formado (vide reação 3a) apresenta alta seletividade com lignina, reagindo com a unidade de fenil-propeno.



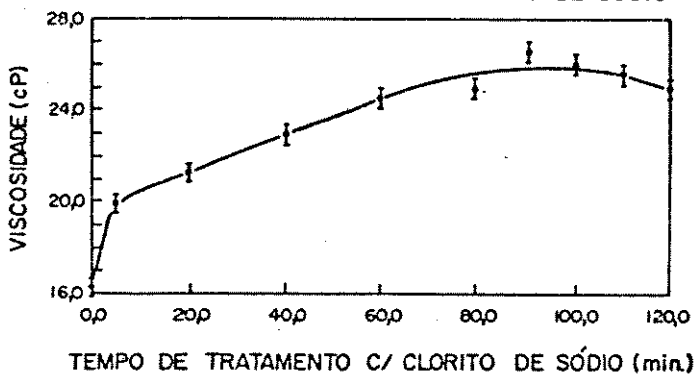
O produto comercial estabilizado, é uma solução contendo 30% em peso de reagente. Apesar de ser um reagente mais convincente que o dióxido de cloro, quanto a facilidade de manuseio e equipamentos, seu custo de fabricação é muito elevado e não justifica a aplicação industrial.

Figura 3d: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO
COM CLORITO DE SÓDIO



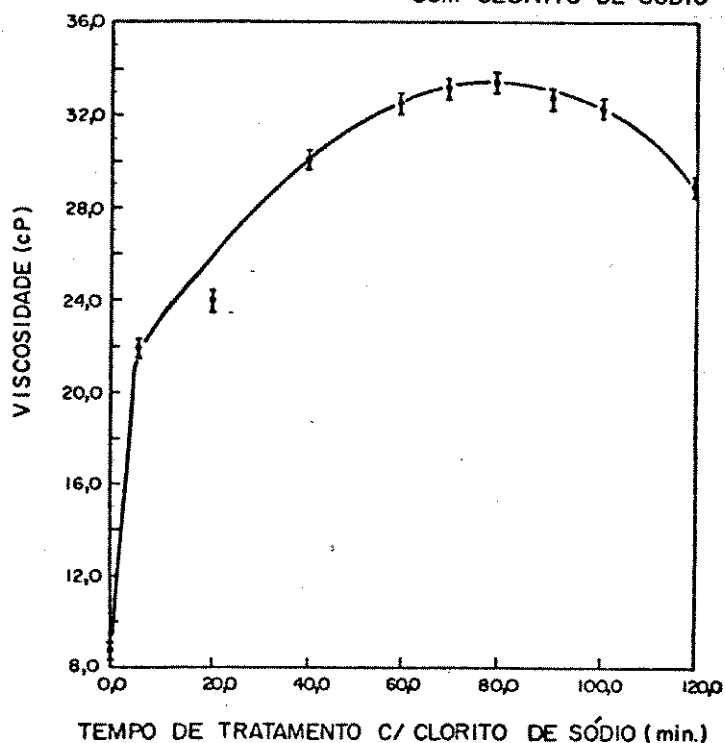
| TEMPO DE TRAT. (min) | VISCOSID. (cP) |
|----------------------|----------------|
| 0 | 11,4 |
| 5 | 19,5 |
| 20 | 24,7 |
| 30 | 27,7 |
| 40 | 30,8 |
| 50 | 30,5 |
| 60 | 30,1 |
| 80 | 28,8 |
| 100 | 26,0 |
| 120 | 26,0 |

Figura 3e: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO
COM CLORITO DE SÓDIO



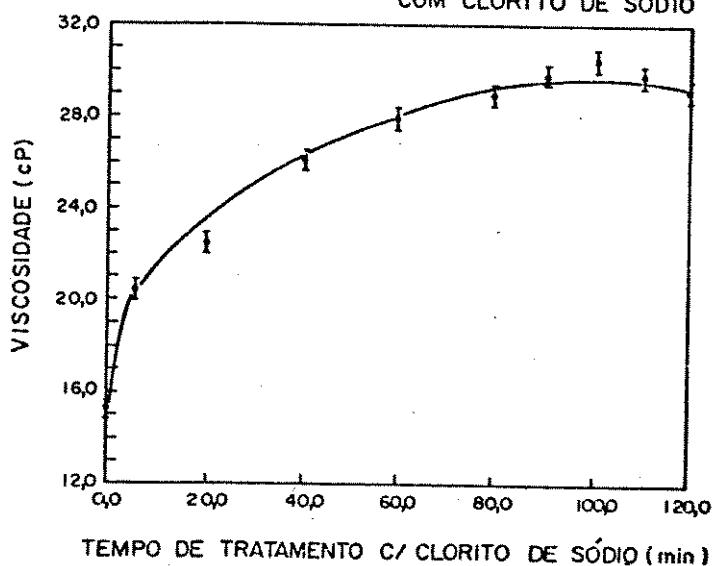
| TEMPO DE TRAT. (min) | VISCOSID. (cP) |
|----------------------|----------------|
| 0 | 16,0 |
| 5 | 20,0 |
| 20 | 21,4 |
| 40 | 22,8 |
| 60 | 24,6 |
| 80 | 24,8 |
| 90 | 26,4 |
| 100 | 26,0 |
| 110 | 25,6 |
| 120 | 25,1 |

Figura 3f: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO COM CLORITO DE SÓDIO



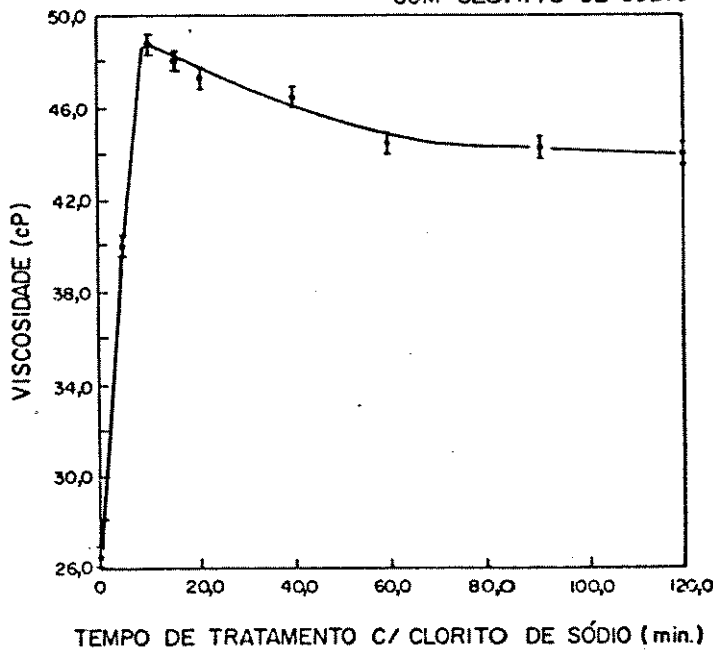
| TEMPO DE TRAT.(min.) | VISCOSID. (cP) |
|----------------------|----------------|
| 0 | 8,8 |
| 5 | 21,9 |
| 20 | 23,9 |
| 40 | 30,3 |
| 60 | 32,6 |
| 70 | 32,9 |
| 80 | 33,3 |
| 90 | 32,8 |
| 100 | 32,4 |
| 120 | 28,9 |

Figura 3g: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO COM CLORITO DE SÓDIO



| TEMPO DE TRAT.(min.) | VISCOSID. (cP) |
|----------------------|----------------|
| 0 | 15,2 |
| 5 | 20,6 |
| 20 | 22,3 |
| 40 | 27,2 |
| 60 | 28,0 |
| 80 | 28,9 |
| 100 | 30,5 |
| 120 | 29,0 |

Figura 3h: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO COM CLORITO DE SÓDIO



| TEMPO DE TRAT.(min) | VISCOSID. (cP) |
|---------------------|----------------|
| 0 | 26,4 |
| 5 | 39,9 |
| 10 | 48,8 |
| 15 | 48,1 |
| 20 | 47,3 |
| 40 | 46,5 |
| 60 | 44,4 |
| 90 | 44,2 |
| 120 | 43,9 |

3.5 - Apresentação Sucinta das Diversas Etapas de Polpação e de Testes das Polpas.

3.5.1 - Polpação

Como primeira fase do trabalho de polpação, foram realizados cozimentos pelos processos: kraft, soda, álcool-água-soda, álcool-etílico-água, com o objetivo de balizar o andamento das pesquisas.

Para que fosse possível obter dados comparativos iniciais, procurou-se manter fixas as variáveis comuns a todos os processos: tempo até a temperatura máxima = 80 minutos (iniciando em 30°C); temperatura máxima de cozimento = 170°C; tempo à tempe-

ratura máxima = 30 minutos e relação licor/madeira = 4,26/1,0.

Os cozimentos foram realizados em digestor experimental tipo autoclave de 20 litros, com aquecimento indireto por resistência elétrica e homogeneização através de rotação ao redor de um eixo horizontal. Utilizou-se 1000g de cavacos a.s.

As variáveis inerentes a cada processo de polpação neste estudo foram: sulfidez = 25% (Na_2O) (polpação kraft); teor de etanol = 20% v/v (polpação etanol-soda). Chegou-se à conclusão que a 170°C , a pressão atingida no processo etanol-soda era inconveniente para sua aplicação nas instalações da Ripasa (cerca de 12 bar). Com o estudo da variação da temperatura, chegou-se à conclusão de que a mais conveniente seria a de 160°C (pressão c.a 9 bar).

A seguir foi realizado o estudo da influência do tamanho do cavaco, da concentração alcalina, do teor de etanol, da relação licor/madeira, da temperatura e do tempo de cozimento. Nesta primeira fase objetivou-se e obteve-se polpa com número kappa 25, aproximadamente, com rendimento similar ao método kraft, conforme tabela 3e a seguir.

TABELA 3e: Quadro Geral do Estudo de Otimização dos Parâmetros de Polpação Etanol-Soda em Relação a kraft e Soda Convencionais.

| VARIÁVEIS | PROCESSO | | | COND.FIXAS (VIDE OBS) |
|--|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------|
| | SODA | KRAFT | ETANOL-SODA | |
| | Parâmetros usuais | | Parâmetros estudados | |
| Frações | Cavaco classif. (tabela 3a) | cavaco classif. (tabela 3a) | 1 a 6 (vide tabela 3b) | 1;2;3 4;5;7 |
| Alcali Efetivo c/ Na ₂ O (%) | 25,0 | 12,5 | 15,0 a 25,0 | 1;3;4 5;6;7 |
| Etanol (% v/v) | - | - | 0 a 70X | 1;2;4 5;6;7 |
| Sulfidez c/Na ₂ O(%) | - | 25,0 | - | - |
| Temperatura Máxima (°C) | 160 | 170 | 155;160;165;170;175;180 | 2;3;4 5;6;7 |
| Tempo até a tempera- tura máxima (min.) | 60 | 80 | 60;70;80;90 | 1;2;3 5;6;7 |
| Tempo à tempera- tura máxima (min.) | 65 | 30 | 15;30;45;65;85;100 | 1;2;3 4;6;7 |
| Relação licor/Madeira mantendo constante e concentração dos reagentes | 4,26:1,0 | 4,26:1,0 | 3,8:1,0;4,26:1,0;5,0:1,0; 7,0:1,0;10,0:1,0 | 1;2;3 4;5;6 |
| Relação Licor/Madeira mantendo constante a dosagem de reagentes sobre a madeira | 4,26:1,0 | 4,26:1,0 | 3,8:1,0;4,26:1,0;5,0:1,0; 7,0:1,0;10,0:1,0 | 1;2;3 4;5;6 |

Obs: Para o estudo da influência de cada variável foram fixadas todas as outras.
Os valores fixados, excetuando-se o caso em estudo, foram:

- 1 - T_{máx} (°C) = 160
- 2 - Alcali Efetivo (Na₂O)% = 20,0
- 3 - Etanol (% v/v) = 20,0
- 4 - Tempo até temperatura (min) = 60
- 5 - Tempo à temperatura (min) = 65
- 6 - Madeira = cavaco classificado (tabela 3a).
- 7 - Relação Licor/Madeira = 4,26:1,0

Para uma curva de levantamento e repouso de 60/65 minutos a 160°C , encontrou-se os melhores resultados em torno de 20% de álcali efetivo (Na_2O) e de 18 a 21% v/v de etanol.

Para um melhor delineamento das curvas já obtidas, realizou-se uma variação matricial das concentrações de etanol e álcali na região que forneceu os melhores resultados, isto é, entre 17% e 22% para cada um. Foram realizados 36 cozimentos (vide apêndice IV).

Chegou-se à conclusão de que para as condições padrão utilizadas no cozimento etanol/soda (vide obs. tabela 3e), o ponto ótimo de concentração de reagentes situa-se, para o etanol em torno de 20% v/v, e para o álcali entre 19 e 20%, aproximadamente. Para a análise cinética da degradação e da solubilização dos carboidratos e da lignina, foi realizada uma série de cozimentos variando o tempo total (0, 20, 40, 60, 75, 90, 105, 125, 145, 160 minutos). As condições padrão de cozimento foram utilizadas de acordo com a tabela 3e. O tempo de levantamento, até a temperatura máxima (160°C), foi fixado em 60 minutos. Consequentemente, até este limite, os cozimentos foram realizados em temperatura ascendente, inferior a 160°C .

Foi realizado um estudo do tempo de levantamento da temperatura em função da concentração de álcali efetivo. Utilizou-se respectivamente, os seguintes tempos até a temperatura de 160°C e as seguintes concentrações de álcali (Na_2O): 100 min. e 16%; 90 min. e 17%; 80 min. e 18%; 70 min. e 19%; 60 min. e 20%.

Mantiveram-se constantes as demais condições estabelecidas anteriormente (vide obs. tabela 3e).

TABELA 3f: Condições dos Cozimentos Otimizados e Características das Polpas Etanol-Soda (E.S); Soda e Kraft.

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | PROCESSO DE POLPAÇÃO | | | | | |
|--|----------------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|--------------------------------|
| | E.S. ₁ | E.S. ₂ | E.S. ₃ | Soda | Kraft | E.S. ₁ [*] |
| Concentração Alcalina (g/l) | 46,9 | 44,6 | 46,9 | 58,7 | - | 46,9 |
| Alcali Efetivo (%) | 20,0 | 19,0 | 23,4 | 25,0 | 12,5 | 20,0 |
| Alcool (% v/v) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | - | - | 20,0 |
| Sulfidez (%Na ₂ O) | - | - | - | - | 25,0 | - |
| Relação Licor(l)/madeira (kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 5,0/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| Tempo até a Temperatura (min) | 60 | 60 | 60 | 60 | 80 | 60 |
| Tempo à Temperatura (min) | 65 | 65 | 65 | 65 | 30 | 65 |
| Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 170 | 160 |
| NO kappa (k) | 25,6±0,2 | 27,4±0,2 | 22,3±0,6 | 25,1±0,4 | 25,2±0,8 | 25,2±0,2 |
| Teor de Lignina na Polpa (%) | 3,2±0,1 | 3,6±0,1 | 2,6±0,1 | 3,1±0,1 | 3,1±0,2 | 3,1±0,1 |
| Teor de Carboidrato na Polpa (%) | 96,8±0,1 | 96,4±0,1 | 97,5±0,2 | 96,9±0,1 | 96,9±0,2 | 96,9±0,1 |
| Pentosanas na Polpa (%) | 21,0±0,5 | 24,0±0,5 | 19,8±0,3 | 19,2±0,1 | 28,0±0,5 | 21,0±0,5 |
| Viscosidade (cP (μ)) | 30,8±0,5 | 33,3±0,5 | 30,5±0,5 | 26,4±0,5 | 48,8±0,5 | 31,2±0,5 |
| Relação μ/k | 1,20 | 1,22 | 1,36 | 1,05 | 1,94 | 1,23 |
| Rendimento Bruto (%) | 51,8±0,3 | 52,0±0,2 | 50,0±0,4 | 49,5±0,2 | 52,2±0,3 | 51,8±0,3 |
| Rendimento Depurado (%) | 51,6±0,2 | 51,6±0,2 | 49,9±0,4 | 49,2±0,3 | 51,3±0,3 | 51,6±0,2 |
| Rejeito Base Celulose (%) | 0,36±0,08 | 0,67±0,05 | 0,18±0,03 | 0,51±0,04 | 1,68±0,05 | 0,32±0,08 |
| Rejeito Base Madeira (%) | 0,18±0,04 | 0,34±0,03 | 0,09±0,01 | 0,26±0,03 | 0,86±0,03 | 0,17±0,04 |
| Alcali Ativo Residual (g/l) | 19,2±0,3 | 18,1±0,4 | 20,2±0,3 | 26,3±0,3 | 3,6±0,9 | 19,0±0,3 |
| p.H. | 13,2±0,1 | 13,0±0,1 | 13,5±0,1 | 13,6±0,1 | 12,5±0,1 | 13,2±0,1 |
| Sólidos (%) | 18,7±0,2 | 18,7±0,2 | 19,5±0,4 | 17,7±0,3 | 15,6±0,4 | 18,6±0,2 |
| Teor de Lignina Rem. no Coz (X) (Lp) | 93,8±0,1 | 93,0±0,1 | 95,2±0,3 | 94,2±0,2 | 93,9±0,3 | 94,0±0,1 |
| Teor de Carb. Rem. no Coz (X) (Cp) | 28,6±0,2 | 28,9±0,2 | 30,5±0,4 | 31,9±0,2 | 29,0±0,4 | 28,6±0,2 |
| Relação Lp/Cp | 3,27 | 3,22 | 3,12 | 2,95 | 3,24 | 3,29 |

Obs: Os desvios foram calculados entre 3 polpações de cada processo, para cada análise individualizada.

E.S. = Polpação Etanol-Soda; com asterisco corresponde à polpa úmida; sem asterisco corresponde à polpa seca ao ar.

Realizou-se três cozimentos kraft, três soda e doze etanol-soda para fins de comparação. Procedeu-se à análise das polpas, separadamente. Os valores médios obtidos podem ser vistos na tabela 3f.

Após o término de cada polpação, descarregavam-se os cavacos no interior de uma caixa, cujo fundo é dotado de uma malha de 70 mesh, onde se procedia a lavagem com água industrial, à temperatura ambiente, até que esta se apresentasse incolor.

Para todas as polpações realizadas, recolheu-se amostras de licor negro, que foram avaliadas quanto ao pH e a álcali ativo residual e porcentagem de sólidos.

Os cavacos foram desfibrilados em um desfibrilador com capacidade para 3 litros (Regmed mod. D 3000). O tempo de batimento foi de 3 minutos. As amostras das polpas foram depuradas em classificador Regmed, dotado de tela com fendas de 0,2 milímetros de abertura.

3.5.2 - Análise das Polpas

Foram determinados os números kappa, teores de rejeitos e rendimentos total e depurado de todas as polpas produzidas. Após estas determinações, as respectivas polpas foram misturadas com suas repetições. Determinou-se a seguir, a viscosidade em polpas branqueadas com clorito de sódio (pH = 4,7; tampão acetato; temp. = $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$) durante 1 hora (vide apêndice II).

No estudo cinético de cozimento etanol-soda, os cavacos ou polpas obtidas, após a determinação do rendimento total, foram

misturados com suas respectivas repetições e uma amostra de cada foi transformada em serragem (40 mesh) para determinação do teor de extrativos, lignina, holocelulose e pentosanas (vide apêndice I).

3.5.3 - Branqueamento da Polpa Bruta

Verificou-se o desempenho das pastas kraft soda e etanol-soda (E.S.1; E.S.2; E.S.3 e E.S.1*) produzidas e otimizadas.

Procurou-se primeiramente otimizar as concentrações dos reagentes de branqueamento sobre a massa seca da pasta celulósica, utilizando neste ensaio 10g de material a.s. (vide apêndice V).

Na etapa de extração alcalina controlou-se o pH entre 11 e 11,3 e nas etapas de hipocloração I e II (pH 9,3-9,5).

Os branqueamentos seguiram condições próximas às empregadas na planta de branqueamento, na sequência CE H₁H₂ (vide tabelas 3q e 3r), visando atender os padrões mínimos de qualidade exigidos pela Ripasa (viscosidade \geq 10 cP e alvura \geq 82%PV).

Os branqueamentos foram realizados com 250g de massa a.s. depurada e com uma repetição.

Na execução do branqueamento é requerida uma determinação precisa de consistência e estimativa de massa seca. As amostras, retiradas para análise de viscosidade, kappa; alvura e outras, devem ser quantificadas com precisão, e as perdas de massa devem ser evitadas ao máximo, pois levam a erros acumulados. Da amostra inicial de polpa deve-se usar para os ensaios de branqueamento uma alíquota correspondente a, aproximadamente, 10% do total.

Quando são executados branqueamentos com pastas de origens diferentes para fins de comparação, deve-se partir de n^{os} kappa aproximadamente iguais (neste caso $25,0 \pm 0,5$).

3.5.4 - Ensaio Físico-Mecânicos

Amostras de polpas kraft, soda e etanol-soda, das polpas brutas e branqueadas, conforme item 3.5.3, contendo o equivalente a 16g a.s., foram refinadas em moinho Jockro, a 6% de consistência, de modo a conseguir graus de refinação até 60^{OS.R.}, aproximadamente, variando o tempo de refino.

As folhas para os testes físico-mecânicos, foram confeccionadas em formador Köthen-Rapid e condicionadas durante dois dias numa sala a 25^oC. As moagens foram realizadas conforme as normas da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel 95.

Determinou-se:

- Curva de refino (^oSR)
- Alongamento (%)
- Comprimento de auto-ruptura (m) e/ou índice de tração (N.m/g)
- Resistência ao estouro (kgf/cm²) e/ou índice de estouro (kPa.m²/g)
- Resistência ao rasgo (gf) e/ou índice de rasgo (N.m²/kg)
- Resistência às dobras duplas
- Densidade aparente
- Alvura (% PV)
- Opacidade (% PV)

- Lisura (ml ar/min)
- Volume específico aparente (bulk) (cm³/g)
- Resistência ao ar Gurley (s/100 ml)

3.5.5 - Recuperação do Etanol e do Álcali Ativo Residual Titulável

Ao final do cozimento, o etanol está presente em três pontos: no licor de cozimento; no vapor; na água de lavagem da polpa.

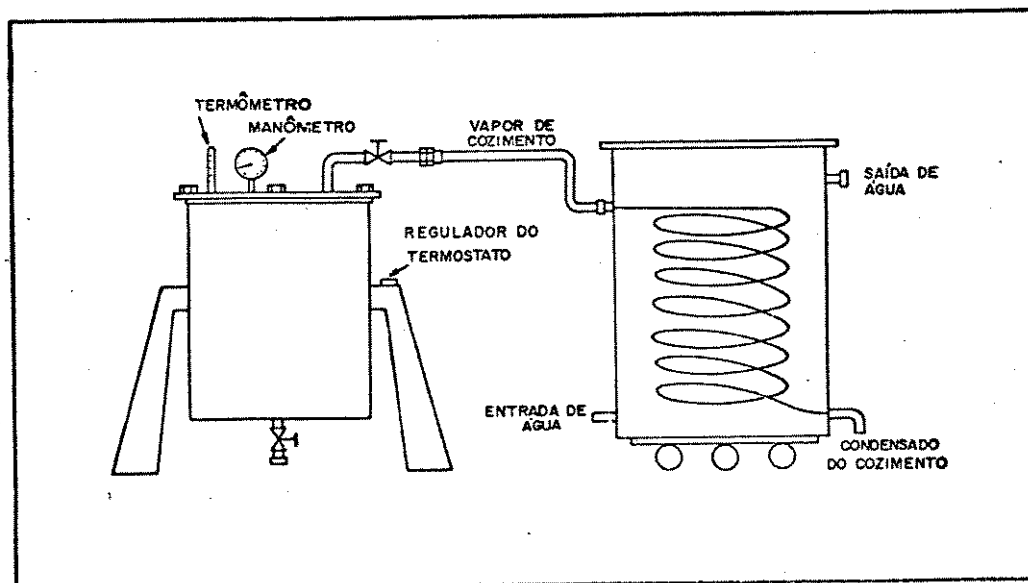
Para a análise do vapor, construiu-se um condensador, que foi ligado ao digestor, através de mangueira de teflon, cinturada com aço. A serpentina, em aço inox sem costura, de 5 mm. de diâmetro, mede 30 metros.

Neste sistema, em rápida degasagem, o vapor se condensou totalmente em torno de 1 minuto, o que minimizou a condensação dentro do digestor (vide fig. 3i). A serpentina foi lavada com um pouco de água que foi adicionada ao condensado. O volume foi medido. Recolheu-se a polpa em uma caixa com tela e espremeu-se, para recolher o licor negro (lixívia).

A polpa foi lavada com 94 litros de água, à temperatura ambiente.

Amostras do condensado, do licor de cozimento e da água de lavagem foram analisadas, quanto ao teor de etanol e de álcali ativo titulável, através, respectivamente, de cromatografia gasosa (vide apêndice III) e de titulação ácido-base até pH 8,3. Os resultados se encontram nas tabelas 3u e 3v.

Figura 3i: Sistema de Recuperação do Vapor de Cozimento



3.6 - Discussão e Resultados Experimentais. (I) Frações de Cavacos, Temperatura, Álcali, Etanol, Relação Licor/Madeira, Tempo de Levantamento e de Repouso, Remoção dos Constituintes da Madeira, Branqueamento (C.E.H₁.H₂), Propriedades Físicas, Recuperação do Etanol e do Álcali

3.6.1 - Variação do Tamanho do Cavaco

Utilizaram-se 6 frações de cavacos pré-selecionadas e classificadas. A fração nº 6 não foi classificada por constituir-se de fragmentos muito pequenos (pó) e de silicatos (areia).

Os estudos destas polpações foram realizados conforme as condições mostradas na tabela 3g. Os gráficos 3.6.1a à 3.6.1g, referem-se aos dados desta tabela.

Pelo gráfico 3.6.1a, nota-se, que a viscosidade apresenta-se melhor na região da fração 1 (cavaco maior) até a fração 3 (cavaco médio), enquanto que o número kappa, se encontra em níveis menores, da fração 3 à fração 5.

No gráfico 3.6.1b, observou-se que o teor de lignina na polpa, diminuiu dos cavacos maiores para os menores, até a fração 5, quando então tem um aumento acentuado.

O gráfico 3.6.1c representa as relações μ/k e L_R/C_R . A primeira relação indica que as melhores frações estão no intervalo compreendidos entre a 1 e a 4. A segunda relação de seletividade, indica as frações 3 e 5 como melhores.

No gráfico 3.6.1d, percebe-se que o melhor rendimento depurado foi obtido entre as frações 3 e 5, sendo que o mínimo teor de rejeitos (vide gráfico 3.6.1e), localiza-se nas frações 4 e 5.

Pelo gráfico 3.6.1f, evidenciou-se que o teor de sólidos produzidos nas polpações aumentou ligeiramente da fração 2 para a 5, diminuindo para a fração 6. O álcali ativo residual, passa por um máximo na fração 4, em torno de 23g/l, indicando um maior consumo e maior efeito de cozimento nesta faixa.

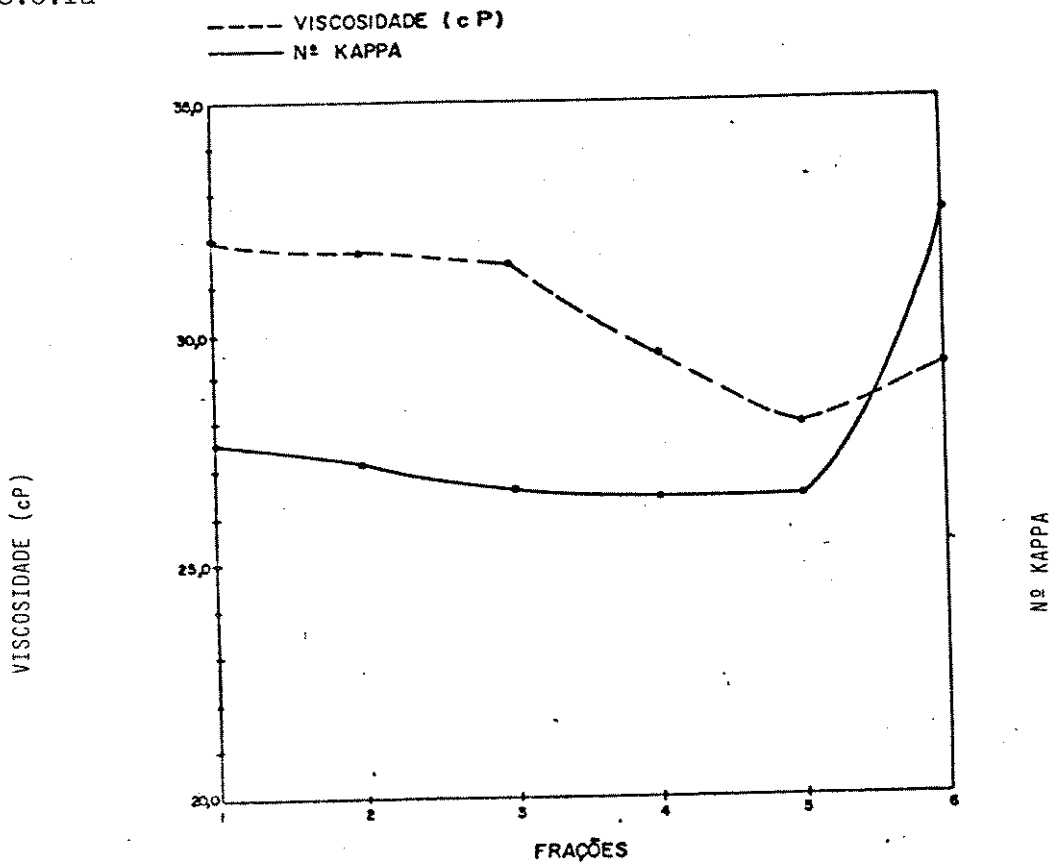
No gráfico 3.6.1g, pode-se observar que a lignina removida varia muito pouco no intervalo entre as frações 1 e 5, enquanto que o carboidrato removido, foi mínimo para as frações 3, 4 e 5. Para as outras frações de cavaco percebe-se um aumento significativo na remoção de carboidrato, principalmente na fração 6.

Em função dos resultados obtidos, no estudo da influência do tamanho do cavaco, pode-se concluir que a melhor opção situa-se entre as frações 3 e 5.

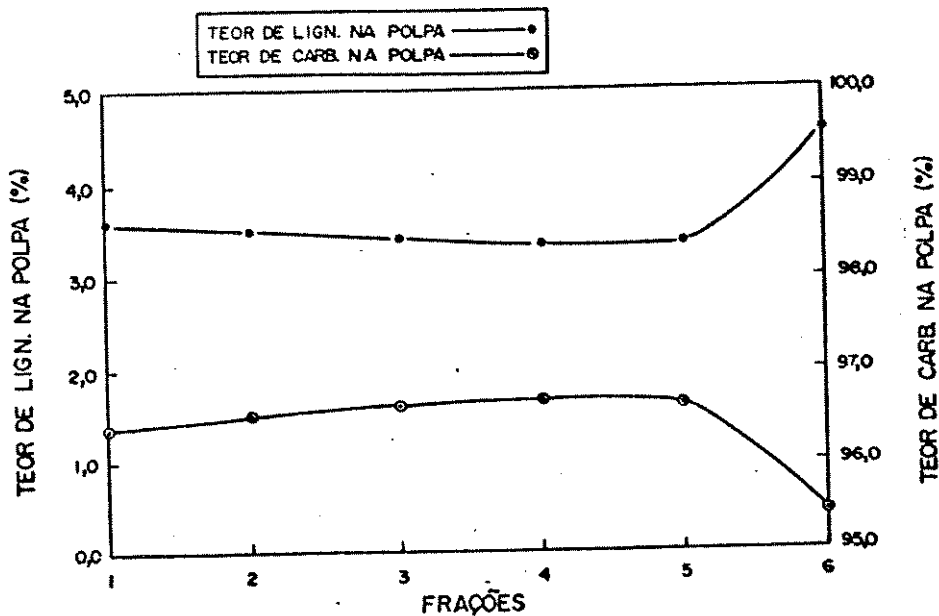
TABELA 35: Efeito da Variação do Tamanho do Cavaco na Polpação Etanol-Soda:

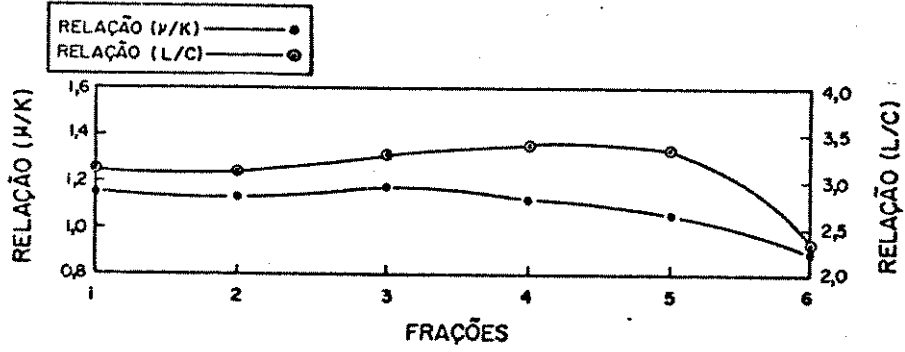
| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | FRAÇÕES (Vide tabela 3b) | | | | | |
|--|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Fração 1 | Fração 2 | Fração 3 | Fração 4 | Fração 5 | Fração 6 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efetivo (%) s/ Mad. | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X peso s/Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 |
| -Nº Kappa (K) | 27,6 | 27,2 | 26,6 | 26,4 | 26,4 | 32,6 |
| -Teor de Lignina na Polpa (X) | 3,6 | 3,5 | 3,4 | 3,4 | 3,4 | 4,6 |
| -Teor de Carb. na Polpa (X) | 96,4 | 96,5 | 96,6 | 96,6 | 96,6 | 95,4 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 32,0 | 31,7 | 31,5 | 29,5 | 28,0 | 29,3 |
| -Relação µ/k | 1,16 | 1,17 | 1,18 | 1,12 | 1,06 | 0,90 |
| -Rendimento Bruto (%) | 51,5 | 51,0 | 52,5 | 52,5 | 52,2 | 46,2 |
| -Rendimento Depurado (%) | 51,0 | 50,6 | 52,0 | 52,5 | 52,2 | 44,0 |
| -Rejeitos Base Celulose (X) | 0,99 | 0,69 | 0,39 | 0,06 | 0,08 | 4,76 |
| -Rejeitos Base Madeira (X) | 0,51 | 0,35 | 0,20 | 0,03 | 0,04 | 2,20 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 21,4 | 23,2 | 23,7 | 24,4 | 21,9 | 18,0 |
| -pH | 13,1 | 13,1 | 13,1 | 13,1 | 13,0 | 12,8 |
| -Sólidos Totais (X) | 19,6 | 19,6 | 19,7 | 20,2 | 20,3 | 14,9 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (X) | 93,0 | 93,3 | 93,3 | 93,3 | 93,4 | 92,4 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (X) | 29,8 | 30,2 | 28,2 | 27,5 | 27,9 | 40,0 |
| -Relação de Seletividade Lr/Gr | 3,13 | 3,09 | 3,30 | 3,39 | 3,34 | 2,31 |

VISCOSIDADE E N° KAPPA EM FUNÇÃO DAS FRAÇÕES



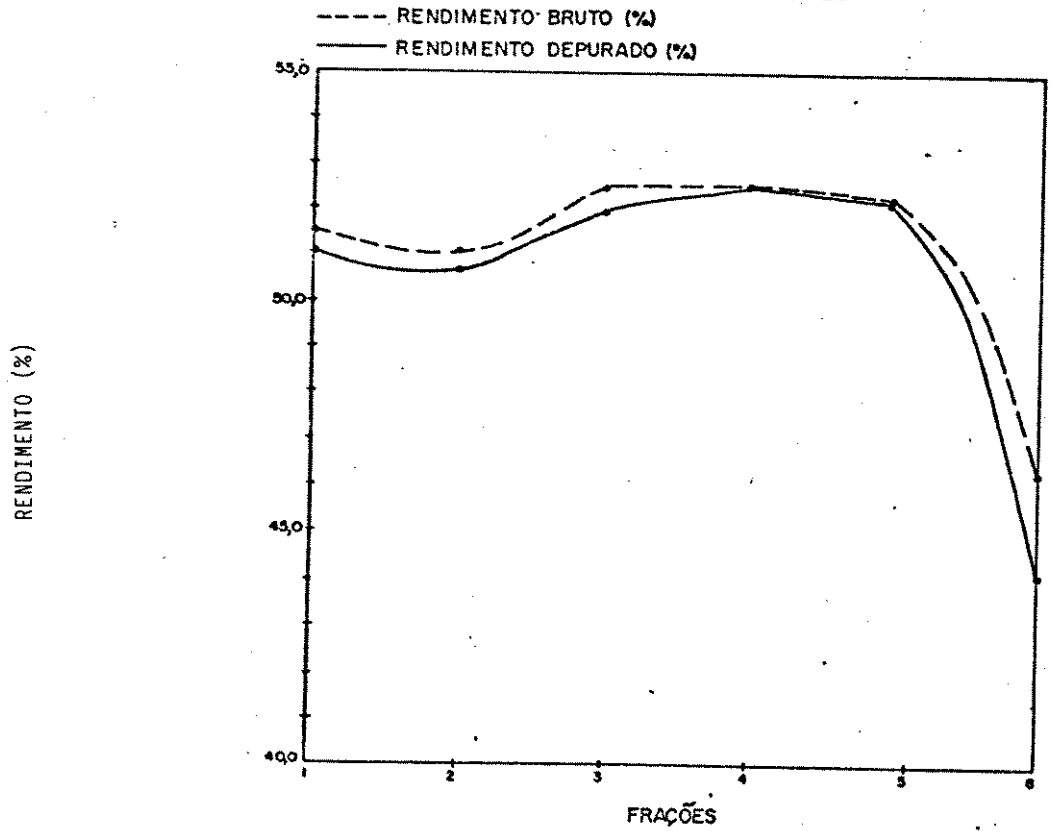
TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO DAS FRAÇÕES





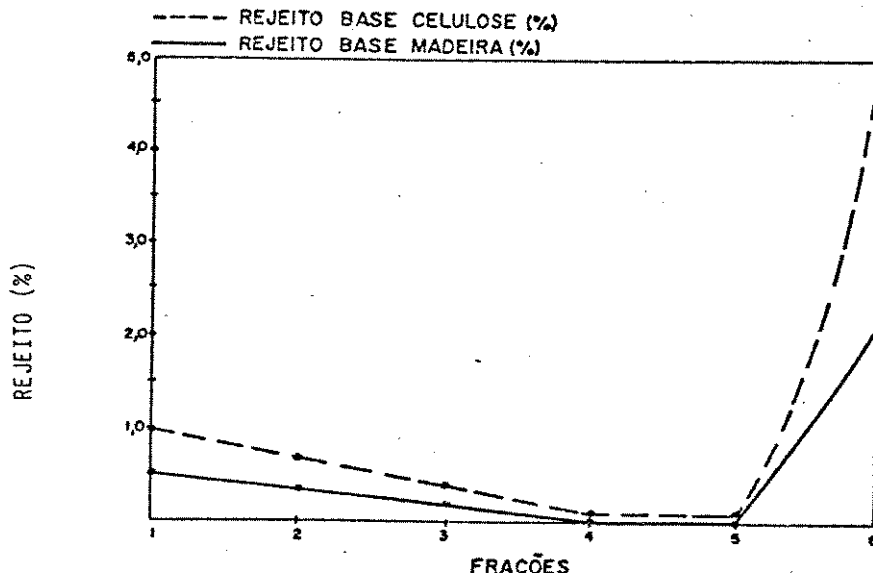
3.6.1d

RENDIMENTOS EM FUNÇÃO DAS FRAÇÕES

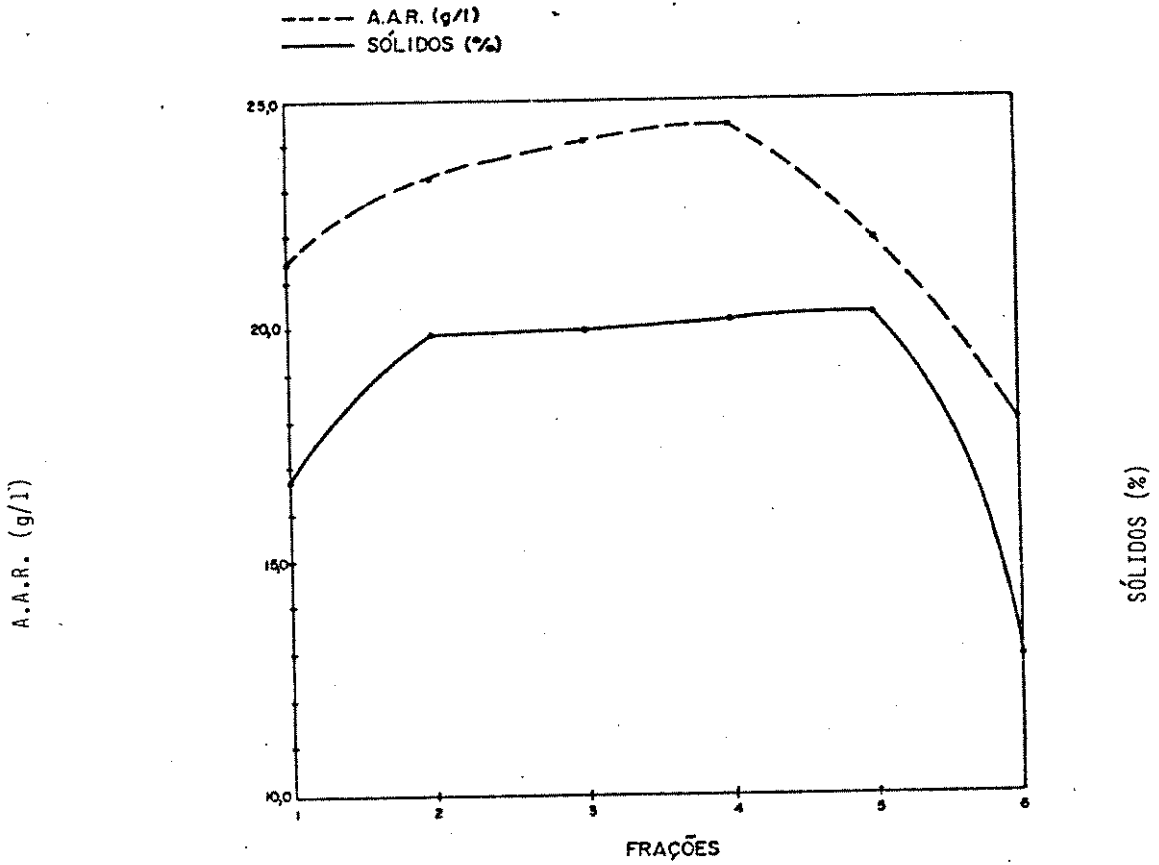


3.6.1e

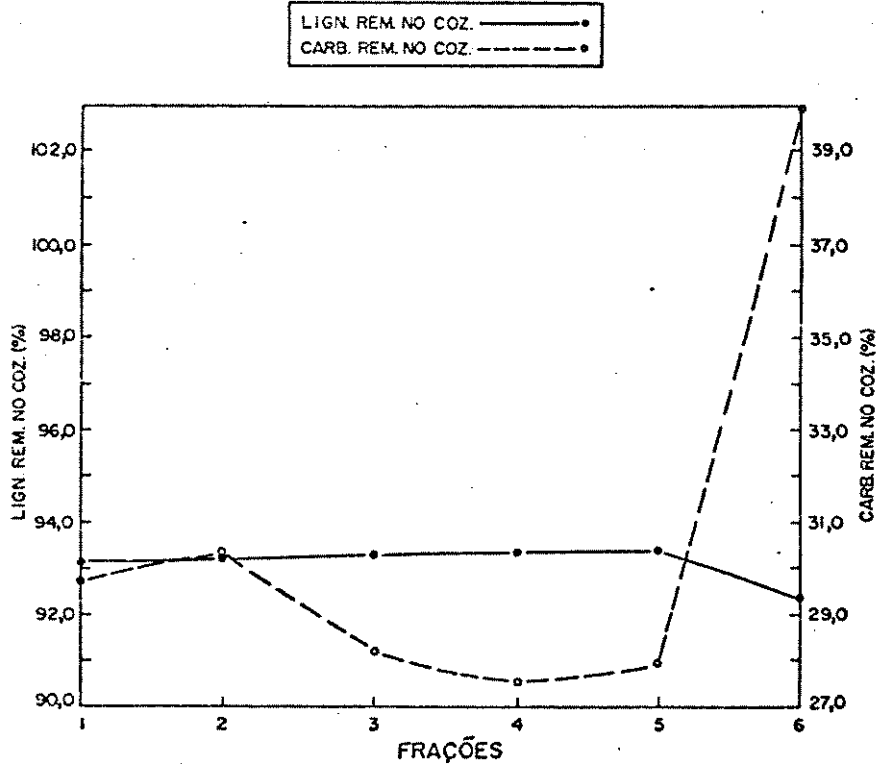
REJEITOS EM FUNÇÃO DAS FRAÇÕES



3.6.1f A.A.R. E SÓLIDOS EM FUNÇÃO DAS FRAÇÕES



3.6.1g LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DO CAVACO



3.6.2 - Variação da Temperatura de Polpação

As condições empregadas neste estudo, são apresentadas na tabela 3h. Variou-se a temperatura entre 155 e 180°C, de 5 em 5°C. Os gráficos de 3.6.2a a 3.6.2h, referem-se aos dados desta tabela.

O gráfico 3.6.2a relaciona a pressão máxima de cozimento em função do aumento de temperatura. Pode-se notar que, acima de 165°C obtém-se um crescimento rápido da pressão de 10 até 15 bar. Para a Ripasa S/A é conveniente trabalhar com pressões inferiores a 10 bar considerando o equipamento atual de processo. A 160°C atingiu-se uma pressão de 8,9 bar.

Pelo gráfico 3.6.2b, pode-se observar que a melhor região situa-se na faixa de 155 a 165°C. Logo após evidencia-se uma acentuada queda na viscosidade até a temperatura de 180°C (4cP). O n° kappa também acompanhou esta mesma tendência, mas com uma queda menos acentuada. Nestas condições, o melhor compromisso entre a viscosidade e o n° kappa localiza-se em 160°C.

O gráfico 3.6.2c demonstra que o teor de carboidrato na polpa aumenta com a diminuição da lignina na polpa.

Nota-se no gráfico 3.6.2d que a relação μ/k passa por um ponto ótimo em 160°C, enquanto que a relação de seletividade L_R/C_R apresenta uma leve ascensão entre 155 e 175°C, caindo a seguir.

Percebe-se pelo gráfico 3.6.2e que o rendimento depurado da polpa não sofre grande alteração entre 155 e 175°C, porém, ocorre um decaimento brusco entre 175 e 180°C.

Visualiza-se no gráfico 3.6.2f um alto teor de rejeitos em 155°C. A seguir ocorre uma queda brusca a partir deste ponto, atingindo-se níveis muito baixos (0,4% a 0%).

O gráfico 3.6.2g demonstra que o teor de sólidos aumenta com a temperatura de cozimento, enquanto que o A.A.R. diminuiu.

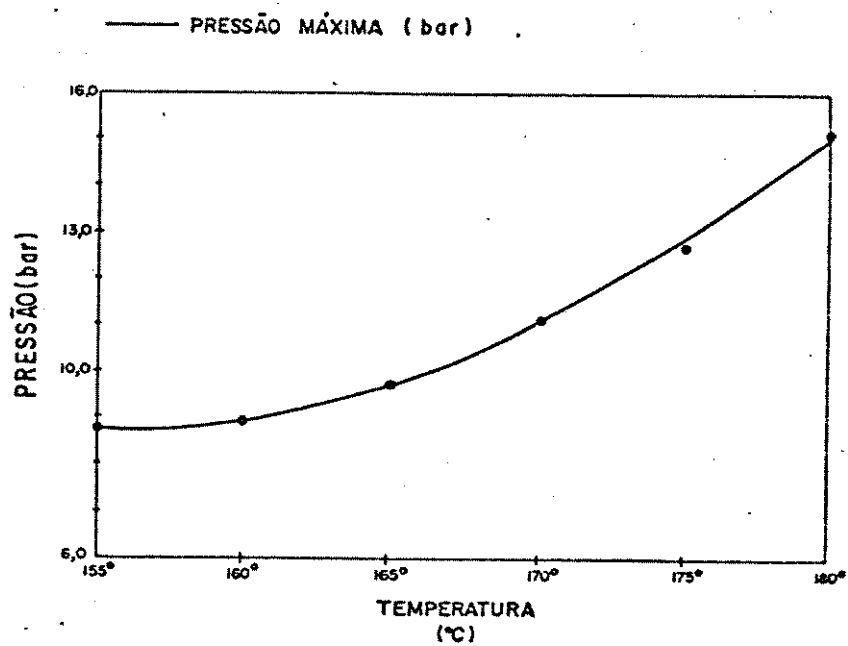
Nota-se no gráfico 3.6.2h que a quantidade de lignina removida aumenta em função da temperatura, abrangendo uma faixa de 91% (155°C) a 98% (180°C). A remoção de carboidrato atingiu valores em torno de 29% no intervalo de temperatura de 155 a 175°C, aumentando drasticamente para 36% em 180°C.

Pelos estudos realizados nesta etapa chegou-se à conclusão que o melhor compromisso entre as variáveis analisadas, tende para a faixa de temperatura de 160°C a 170°C. Devido a limitação da pressão de trabalho se situar abaixo de 10 bar, escolheu-se trabalhar a 160°C.

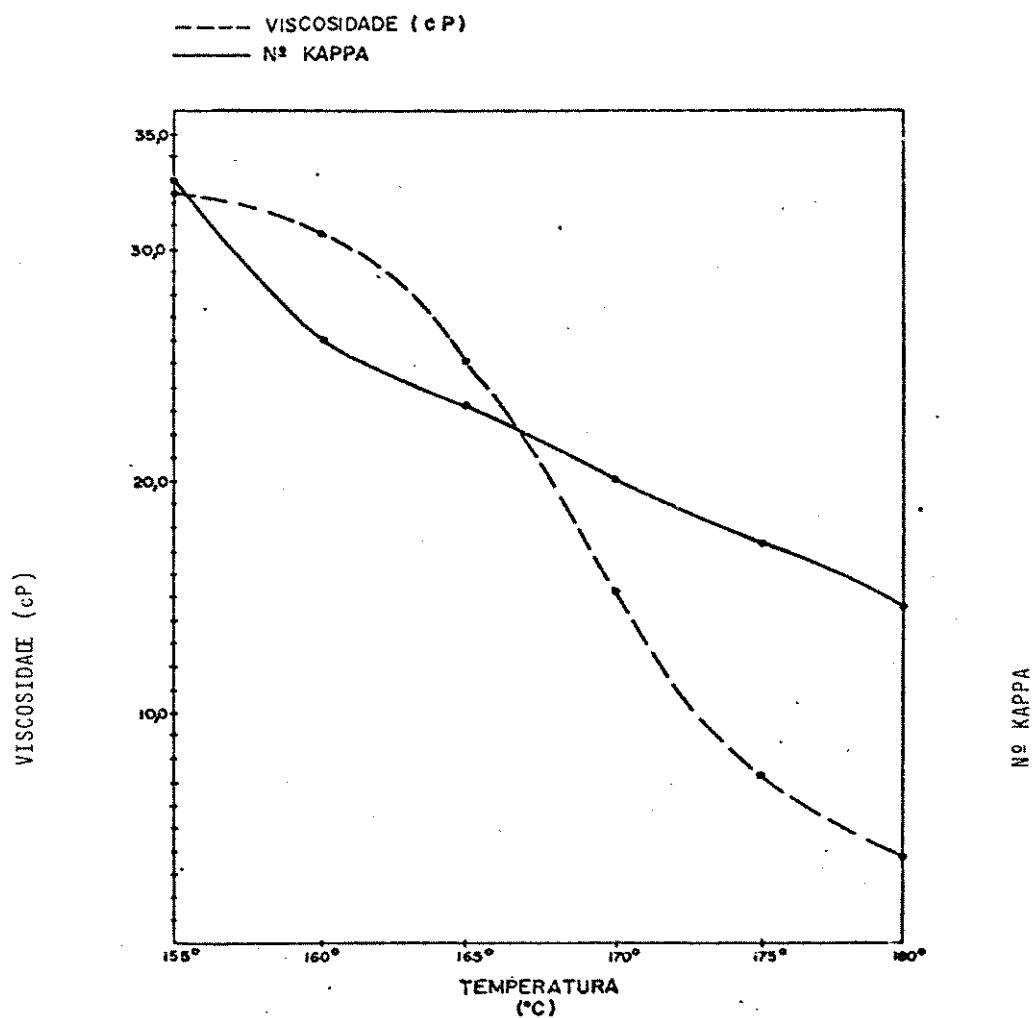
TABELA 3h: Efeito da Variação da Temperatura na Polpação Etanol-Soda.

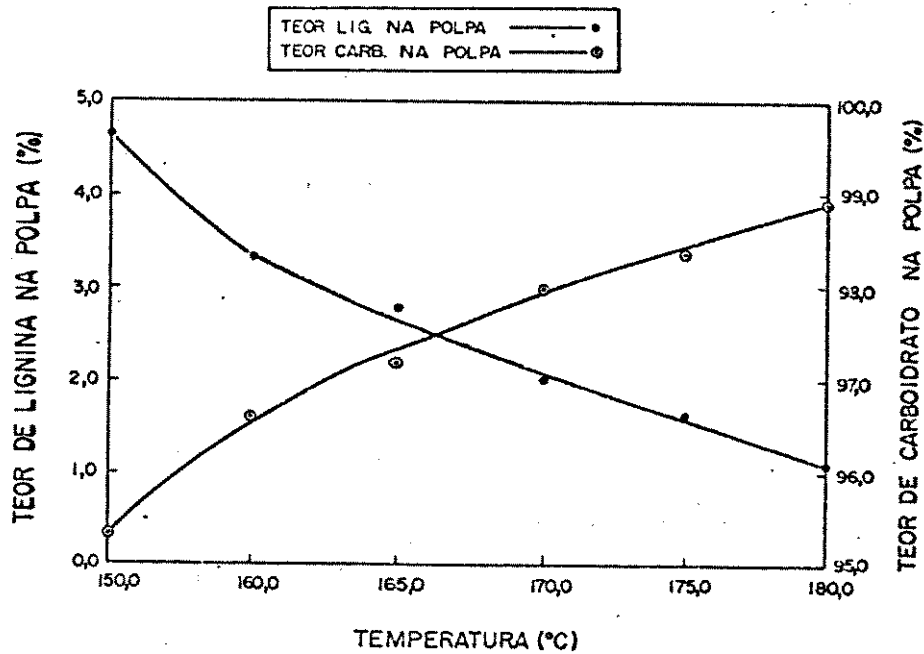
| Condições de Cozimento e Características das Polpas | Temperatura Máxima (°C) | | | |
|---|-------------------------|----------|----------|----------|
| | 155 | 160 | 165 | 175 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efetivo (X) s/ Mad. | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X peso s/Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,0 | 8,9 | 9,8 | 12,8 |
| -Nº Kappa (k) | 33,1 | 26,3 | 23,5 | 17,6 |
| -Teor de Lignina na Polpa | 4,7 | 3,3 | 2,8 | 1,7 |
| -Teor de Carb. na Polpa | 95,3 | 96,7 | 97,2 | 98,3 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 38,0 | 30,8 | 25,3 | 7,5 |
| -Relação μ/k | 0,98 | 1,17 | 1,08 | 0,43 |
| -Rendimento Bruto (%) | 52,9 | 51,8 | 51,3 | 51,2 |
| -Rendimento Depurado (%) | 52,0 | 51,7 | 51,1 | 51,1 |
| -Rejeitos Base Celulose (%) | 1,70 | 0,25 | 0,20 | 0,10 |
| -Rejeitos Base Madeira (%) | 0,90 | 0,13 | 0,10 | 0,05 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 20,9 | 20,9 | 19,6 | 18,8 |
| -pH | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,0 |
| -Sólidos Totais | 18,8 | 20,3 | 21,3 | 22,2 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 90,8 | 93,5 | 94,6 | 96,8 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 29,2 | 29,2 | 28,9 | 28,2 |
| -Relação de Seletividade LR/CR | 3,11 | 3,21 | 3,27 | 3,43 |
| | | | | 180 |
| | | | | 46,9 |
| | | | | 20,0 |
| | | | | 20,0 |
| | | | | 74,8 |
| | | | | 4,26/1,0 |
| | | | | 60/65 |
| | | | | 15,2 |
| | | | | 14,7 |
| | | | | 1,1 |
| | | | | 98,9 |
| | | | | 3,9 |
| | | | | 0,26 |
| | | | | 45,0 |
| | | | | 45,0 |
| | | | | 0,0 |
| | | | | 0,0 |
| | | | | 13,6 |
| | | | | 12,8 |
| | | | | 23,6 |
| | | | | 98,1 |
| | | | | 36,4 |
| | | | | 2,69 |

3.6.2a PRESSÃO MÁXIMA DE COZIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



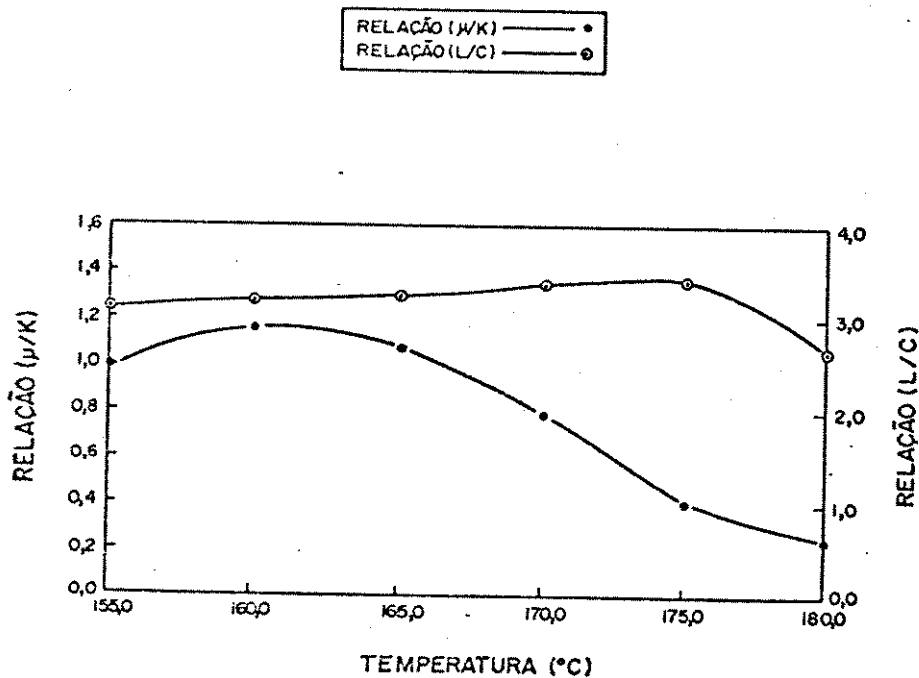
3.6.2b VISCOSIDADE E N° KAPPA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA





3.6.2d

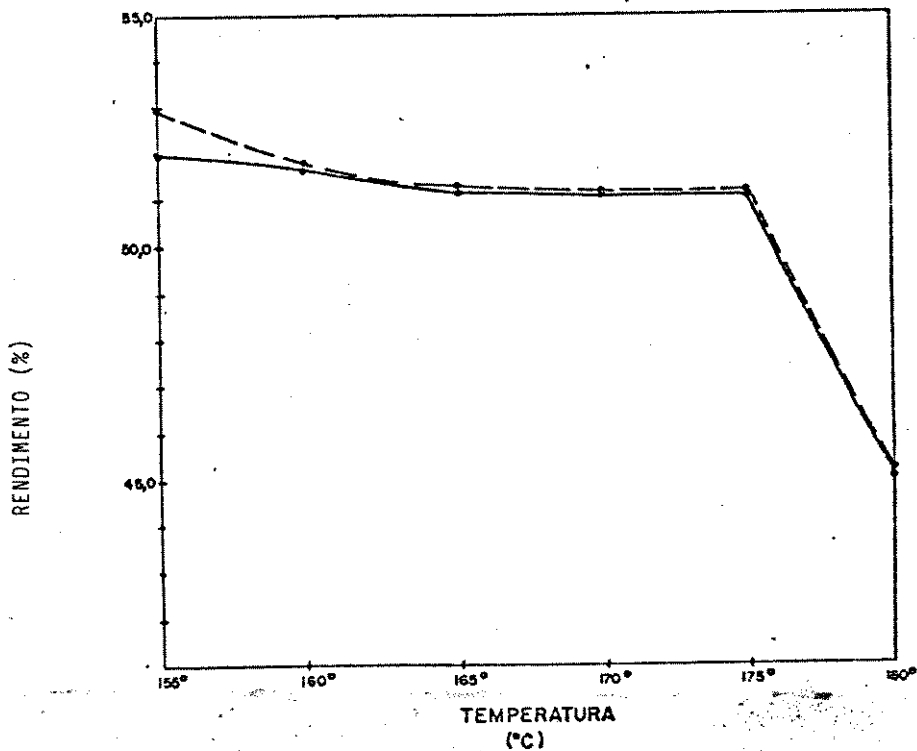
RELAÇÃO (μ/K) E (L/C) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



3.6.2e

RENDIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

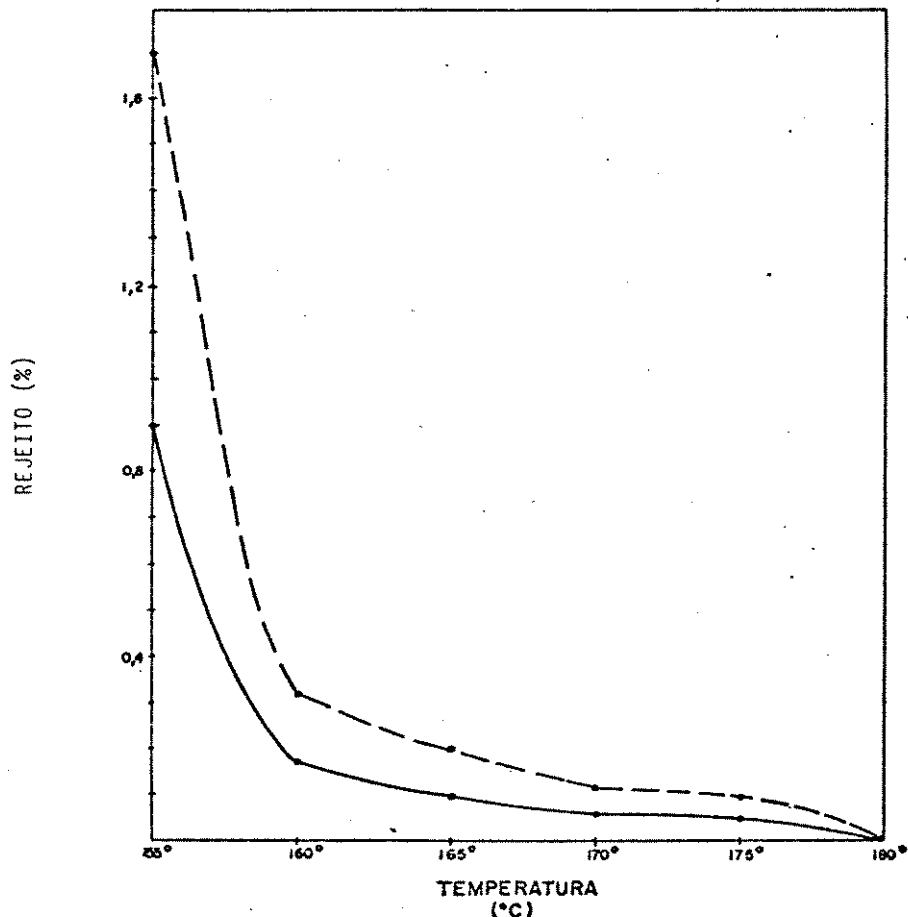
--- RENDIMENTO BRUTO (%)
 — RENDIMENTO DEPURADO (%)

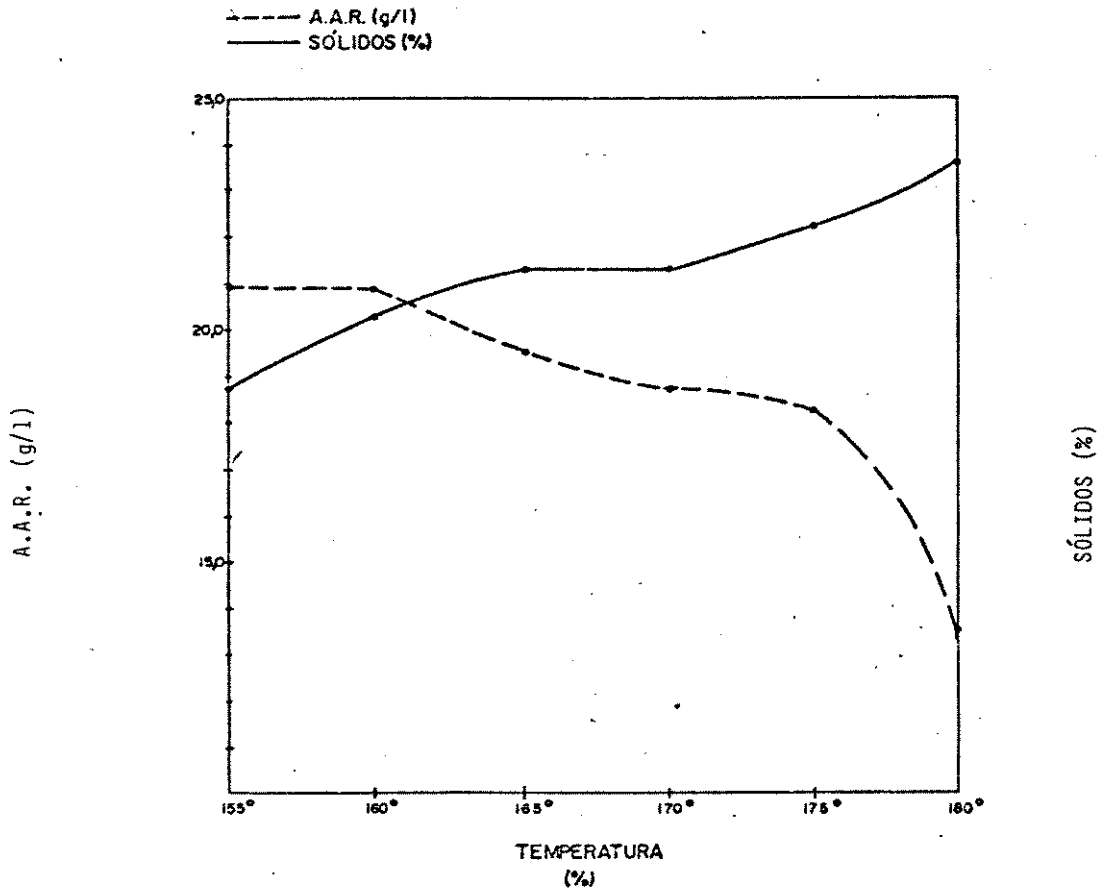


3.6.2f

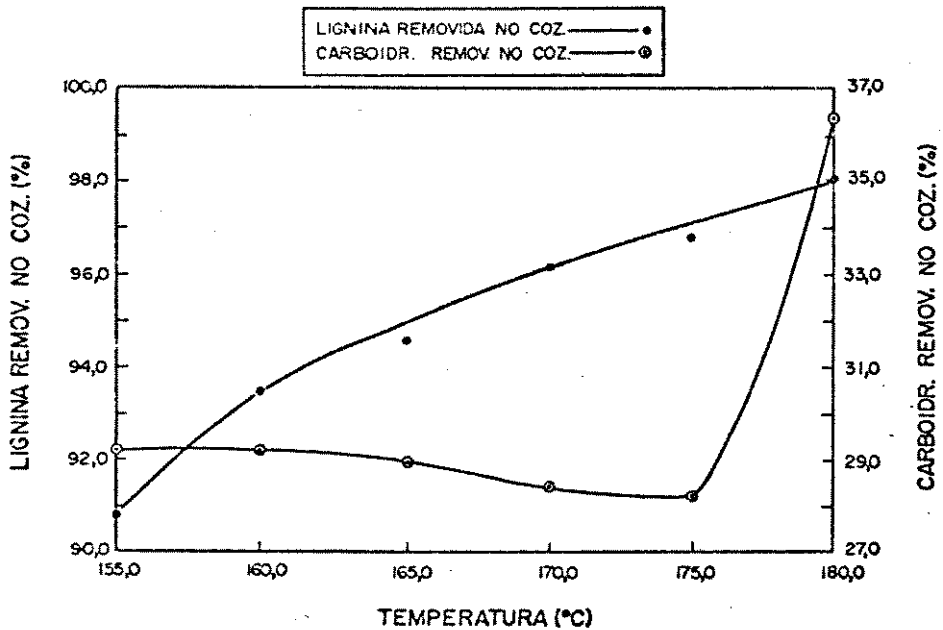
REJEITOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

--- REJEITO BASE CELULOSE (%)
 — REJEITO BASE MADEIRA (%)





3.6.2h LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



3.6.3 - Variação do Álcali Efetivo

As polpações foram realizadas conforme as condições apresentadas na tabela 3i. Os gráficos 3.6.3a à 3.6.3g se referem aos dados obtidos, descritos nesta tabela.

Ao analisar-se o gráfico 3.6.3a, nota-se um decréscimo na viscosidade e no n° kappa, em função do acréscimo de álcali efetivo no licor de polpação. Teve-se como objetivo, a obtenção de uma viscosidade maior possível e ao mesmo tempo um n° kappa baixo. O melhor compromisso, entre estas variáveis, se localiza no intervalo de 19 e 20% de álcali efetivo.

Nota-se no gráfico 3.6.3b, que a lignina residual na polpa decresce rapidamente com o aumento do álcali efetivo, aumentando o teor de carboidrato.

Pelo gráfico 3.6.3c, a relação de seletividade L_R/C_R , passa por um ótimo de 17 a 19% de álcali efetivo. A relação u/k tem um melhor compromisso na faixa de 19 a 20% de álcali.

Pode-se visualizar, pelo gráfico 3.6.3d, que ocorre um aumento do rendimento depurado da polpa de 15 para 17% de álcali.

Após este valor, ocorre um decréscimo no rendimento em função do aumento da carga alcalina, conseguindo-se rendimentos depurados em nível adequado até 22% de álcali.

O gráfico 3.6.3e, demonstra que o nível de rejeitos base celulose foi muito baixo, nesta faixa de estudo, principalmente entre 17% (0,9%) e 25% (0,3%).

Percebe-se pelo gráfico 3.6.3f, que a concentração de sólidos produzidos no cozimento, encontra-se na faixa de 17 a 22%,

variando o álcali efetivo de 15 a 25%. O A.A.R. tem um pequeno patamar na região de 18 a 20% de álcali, em torno de 21 g/l, entretanto após 21% de álcali, há um crescimento acentuado.

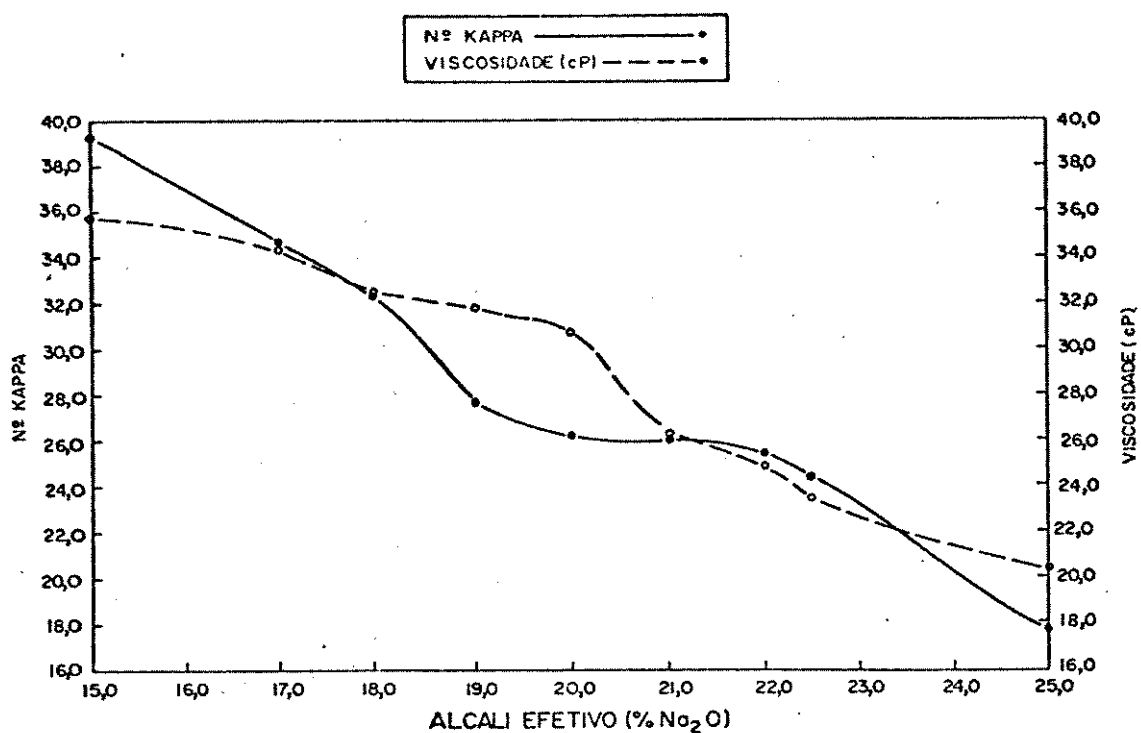
No gráfico 3.6.3g, pode-se observar que a remoção efetiva de lignina, começou a partir de 18% até 25% de álcali, atingindo valores, respectivamente de 91% e 97%. O carboidrato removido seguiu a mesma tendência da lignina, sendo que em 18% de álcali efetivo, obteve-se o melhor compromisso entre a remoção de lignina e a remoção de carboidrato.

Pelos estudos realizados nesta etapa, entende-se que o melhor compromisso, entre as variáveis analisadas, situa-se em torno de 18 a 20% de álcali efetivo.

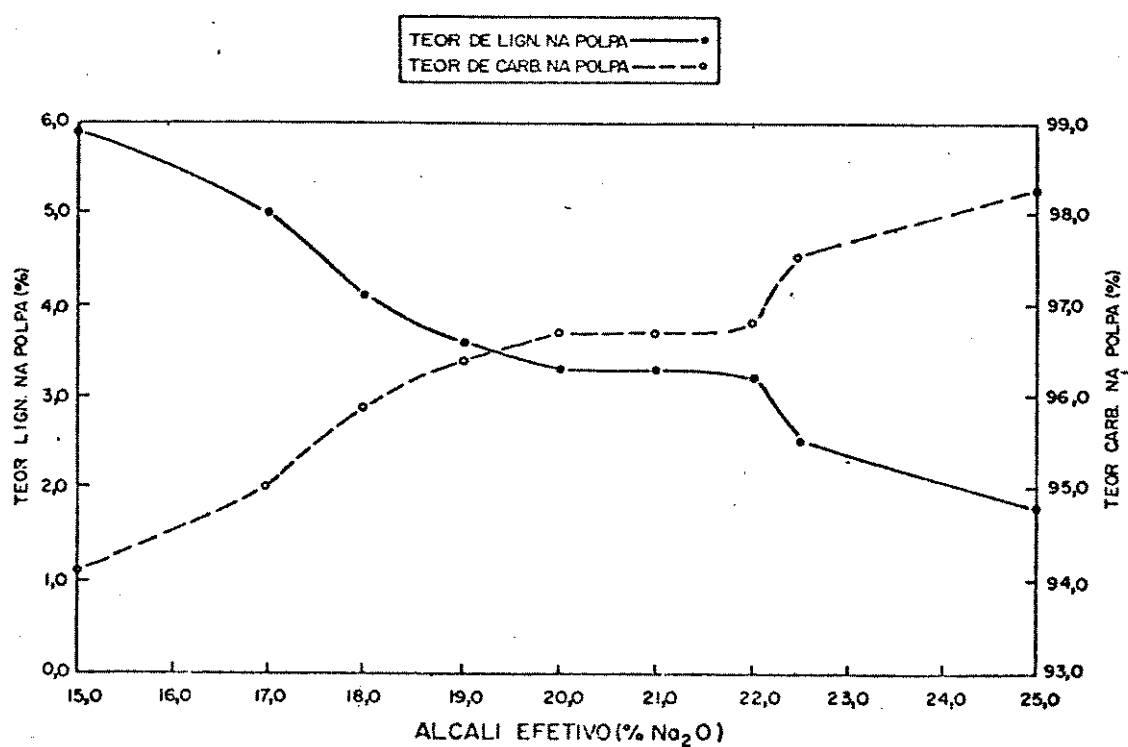
TABELA 31: Efeito da Variação do Alcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda.

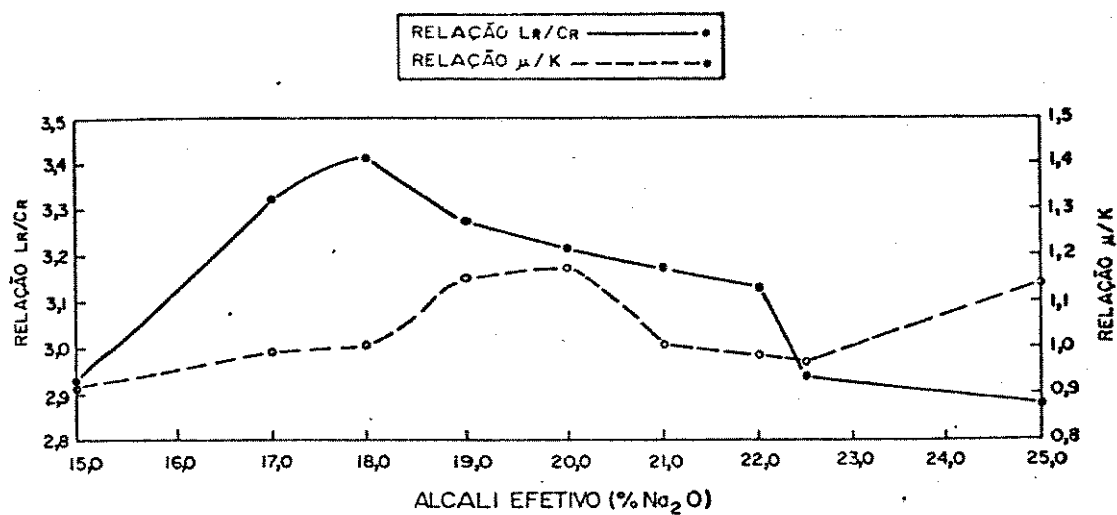
| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ALCALI EFETIVO (X Na ₂ O S/MADEIRA) | | | | | | | | |
|--|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 15,0 | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 | 22,5 | 25,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 35,2 | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 | 52,8 | 58,7 |
| -Etanol (% V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% peso sobre Mad.) | 78,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/Kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso (min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 9,0 | 9,0 | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 8,8 | 8,9 |
| -Nº Kappa (K) | 39,3 | 34,7 | 32,3 | 27,8 | 26,3 | 26,0 | 25,4 | 24,3 | 17,8 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 5,9 | 5,0 | 4,1 | 3,6 | 3,3 | 3,3 | 3,2 | 2,5 | 1,8 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 94,1 | 95,0 | 95,9 | 96,4 | 96,7 | 96,7 | 96,8 | 97,5 | 98,2 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 35,8 | 34,4 | 32,4 | 31,9 | 30,8 | 26,1 | 24,9 | 23,5 | 20,3 |
| -Relação µ/K | 0,91 | 0,99 | 1,00 | 1,15 | 1,17 | 1,00 | 0,98 | 0,97 | 1,14 |
| -Rendimento Bruto (%) | 55,0 | 54,1 | 53,7 | 52,2 | 51,8 | 51,2 | 50,8 | 48,8 | 47,5 |
| -Rendimento Depurado (%) | 51,9 | 53,7 | 53,4 | 52,0 | 51,6 | 51,0 | 50,6 | 48,6 | 47,3 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 5,64 | 0,07 | 0,57 | 0,56 | 0,32 | 0,45 | 0,47 | 0,68 | 0,25 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 3,10 | 0,46 | 0,27 | 0,26 | 0,17 | 0,21 | 0,19 | 0,35 | 0,16 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 10,3 | 14,0 | 20,2 | 20,9 | 20,9 | 23,2 | 23,2 | 27,4 | 30,4 |
| -pH | 13,2 | 13,1 | 13,1 | 13,1 | 13,2 | 13,3 | 13,3 | 13,4 | 13,4 |
| -Sólidos Totais (%) | 16,8 | 17,7 | 18,9 | 19,6 | 20,3 | 20,4 | 20,5 | 21,3 | 22,0 |
| -Teor de Lignina Rem. (%) | 88,5 | 88,9 | 91,6 | 92,9 | 93,6 | 93,7 | 93,9 | 95,4 | 96,8 |
| -Teor de Carb. Rem. (%) | 30,2 | 27,1 | 26,9 | 28,4 | 28,7 | 29,5 | 30,0 | 32,4 | 33,6 |
| -Relação de Seletividade Lp/Cp | 2,93 | 3,32 | 3,41 | 3,27 | 3,21 | 3,17 | 3,13 | 2,94 | 2,88 |

3.6.3a N° KAPPA E VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO

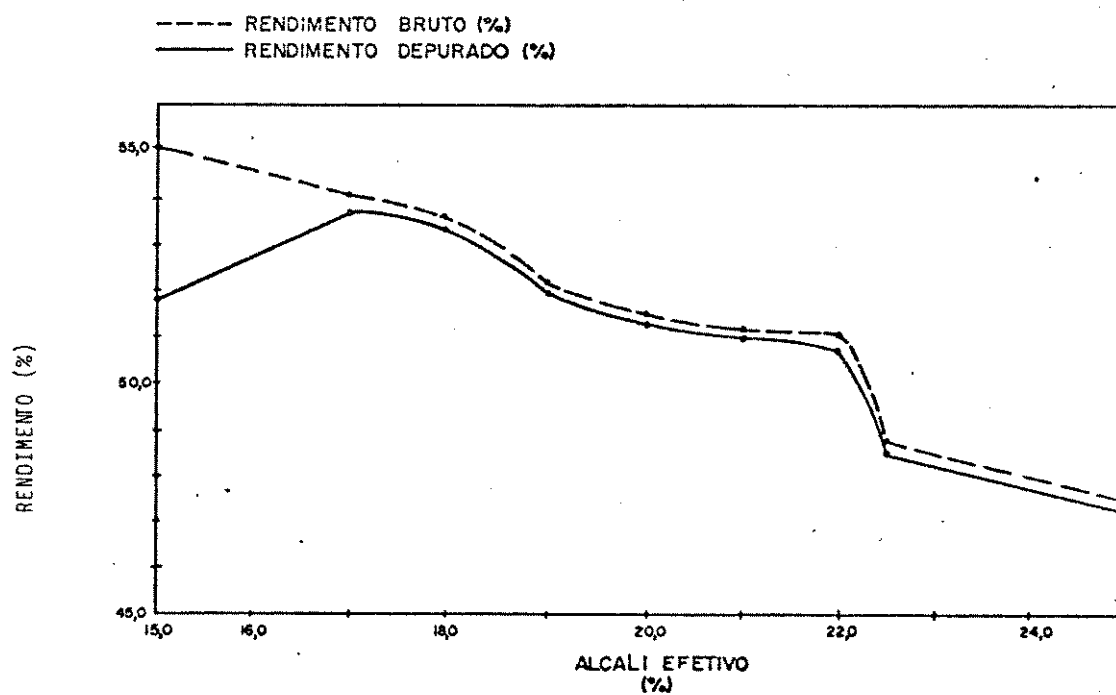


3.6.3b TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO

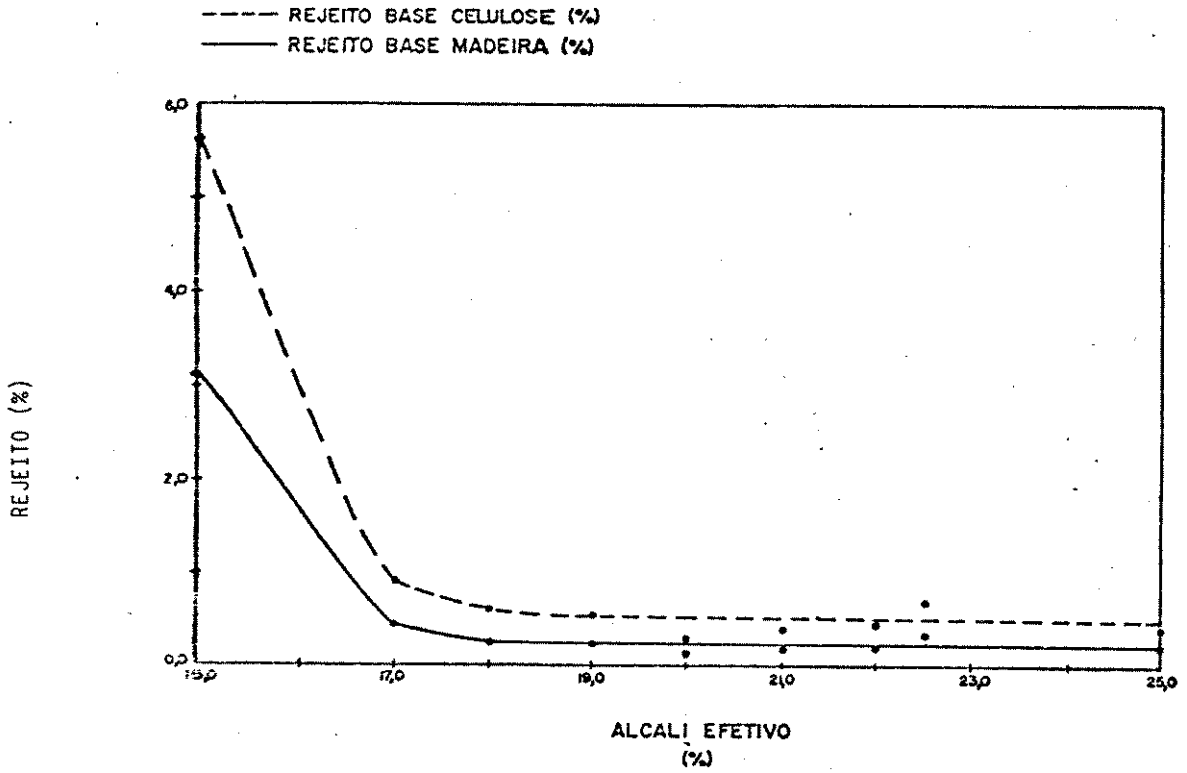


3.6.3c RELAÇÃO LR/CR E μ/K EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO

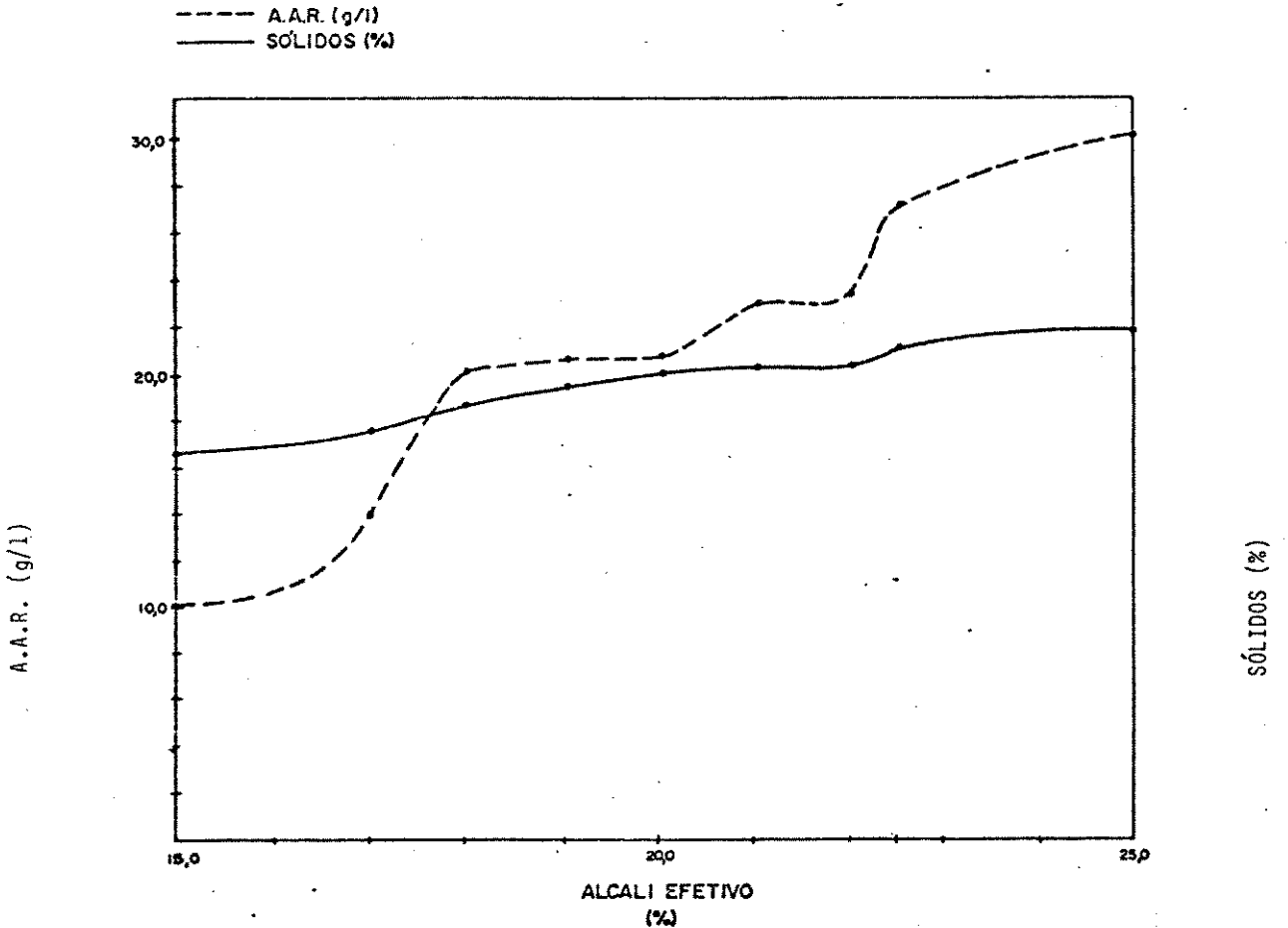
3.6.3d RENDIMENTOS EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO



3.6.3e REJEITOS EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO

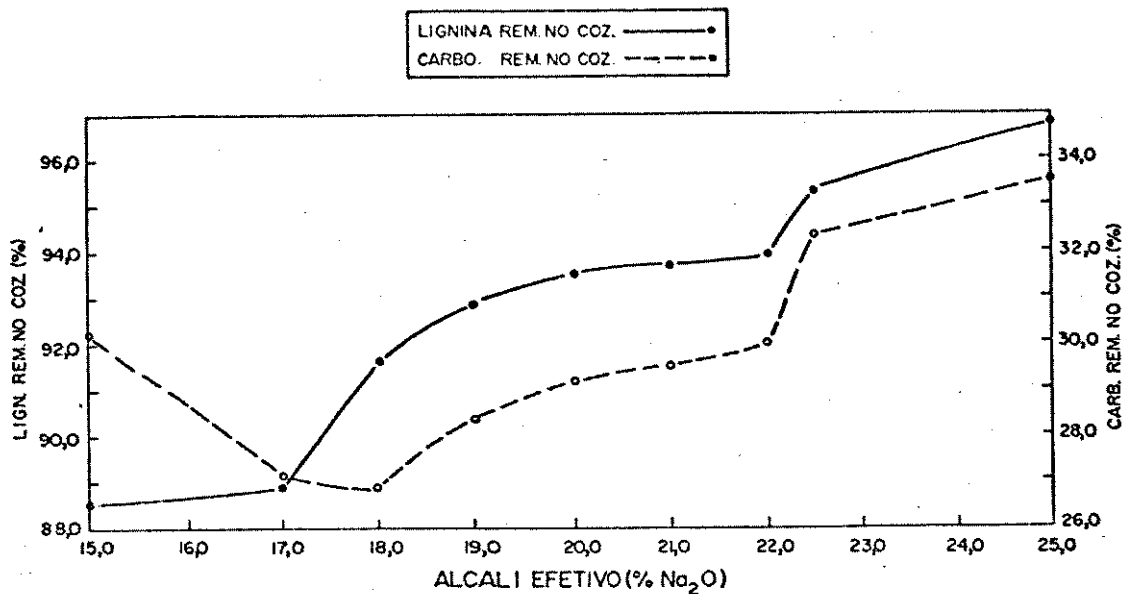


3.6.3f A.A.R. E SÓLIDOS EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO



3.6.3g

LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO NO COZIMENTO
EM FUNÇÃO DO ALCALI EFETIVO



3.6.4 - Variação da Concentração de Etanol

O estudo destas polpações foram realizados conforme as condições mostradas na tabela 3j. Os gráficos de 3.6.4a até 3.6.4h, se referem ao dados contidos nesta tabela.

Pode-se evidenciar pelo gráfico 3.6.4a, que ocorre um aumento da pressão de cozimento em função do acréscimo do etanol no licor, no intervalo de 0 até 50% v/v, sendo que encontra-se um patamar em torno de 12 bar, na região de 50 a 70% v/v.

O gráfico 3.6.4b, demonstra que o n° kappa diminui em função do acréscimo da concentração de etanol no licor de polpação, estabilizando-se por volta de 42% de etanol v/v. Tem-se como objetivo, manter a viscosidade da pasta celulósica, sempre, em índices altos, com n° kappa o mais baixo possível. Portanto, a

melhor faixa de trabalho situa-se de 10 a 25% de etanol v/v. A maior diferença entre viscosidade e n° kappa se localiza na região de 19 a 20% de etanol v/v.

O gráfico 3.6.4c, demonstra que a concentração de lignina na polpa é diminuída na medida em que se aumenta a concentração de etanol, até o teor aproximado de 40% v/v.

Pelo gráfico 3.6.4d, nota-se claramente que a relação de seletividade L_R/C_R passa por dois pontos de ótimo, sendo que um se situa na região de 20% de etanol v/v e outro na região de 50% de etanol v/v. Entretanto, na relação μ/k , visualiza-se somente um ponto ótimo na região de 20% de etanol v/v, enquanto que, na região de 50% de etanol v/v, esta relação encontra-se com índices muito baixos (ca. 0,60), devido à baixa viscosidade da polpa obtida nesta concentração de etanol. Analisando-se estas duas indicações da qualidade da polpa, nota-se que a melhor região situa-se em torno de 20% v/v. Não se descarta, contudo, a região de 50% v/v.

Pode-se observar no gráfico 3.6.4e, que o rendimento depurado da polpa, passa por dois pontos de ótimo, o primeiro na região de 20% de etanol v/v e o outro em 50% v/v, atingindo rendimentos depurados, respectivamente, de 51,7% e de 52,4%.

Percebe-se pelo gráfico 3.6.4f, que o teor de rejeitos foi mínimo nas regiões de 20% v/v e de 50% de etanol v/v.

Nota-se no gráfico 4.6.4g, que o A.A.R passa por um patamar na região de 20% v/v de etanol, decrescendo rapidamente na região de 40 a 50% de etanol v/v. Neste último valor encontra-se o menor A.A.R do sistema etanol-soda. Em compensação, a porcen-

tagem de sólidos produzidos na polpação, teve uma tendência inversa.

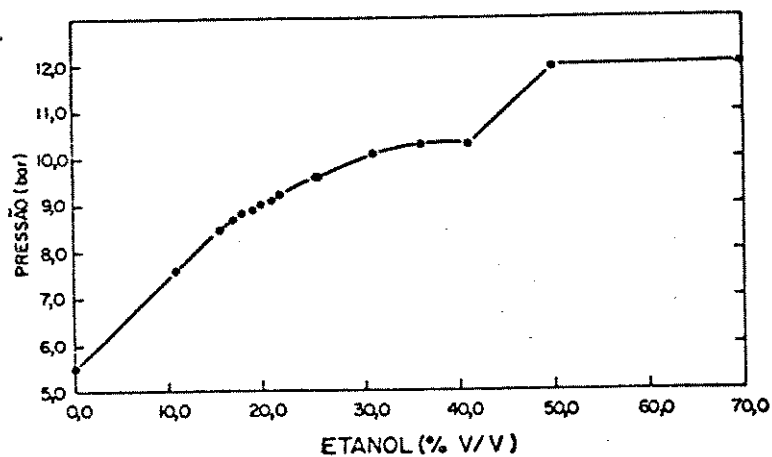
No gráfico 3.6.4h, pode-se perceber que o teor de lignina removida cresce na medida que se aumenta o teor de etanol, até por volta de 40% v/v, estabilizando-se após este ponto. Entretanto, o teor de carboidrato removido teve um comportamento diferenciado nos pontos de ótimo citados anteriormente. Em torno de 50% v/v de etanol obteve-se uma mínima remoção de carboidrato, sendo que o outro ponto de pouca remoção foi em 20% de etanol v/v.

Ao avaliar-se todas as variáveis em função da concentração do etanol, pode-se concluir que o melhor compromisso situou-se ao redor de 20% de etanol v/v. Ressalva-se que o ponto em torno de 50% de etanol v/v, possui boas características e seletividade (rendimento e deslignificação), apresentando contudo uma baixa viscosidade, que reflete o grau de polimerização da pasta celulósica.

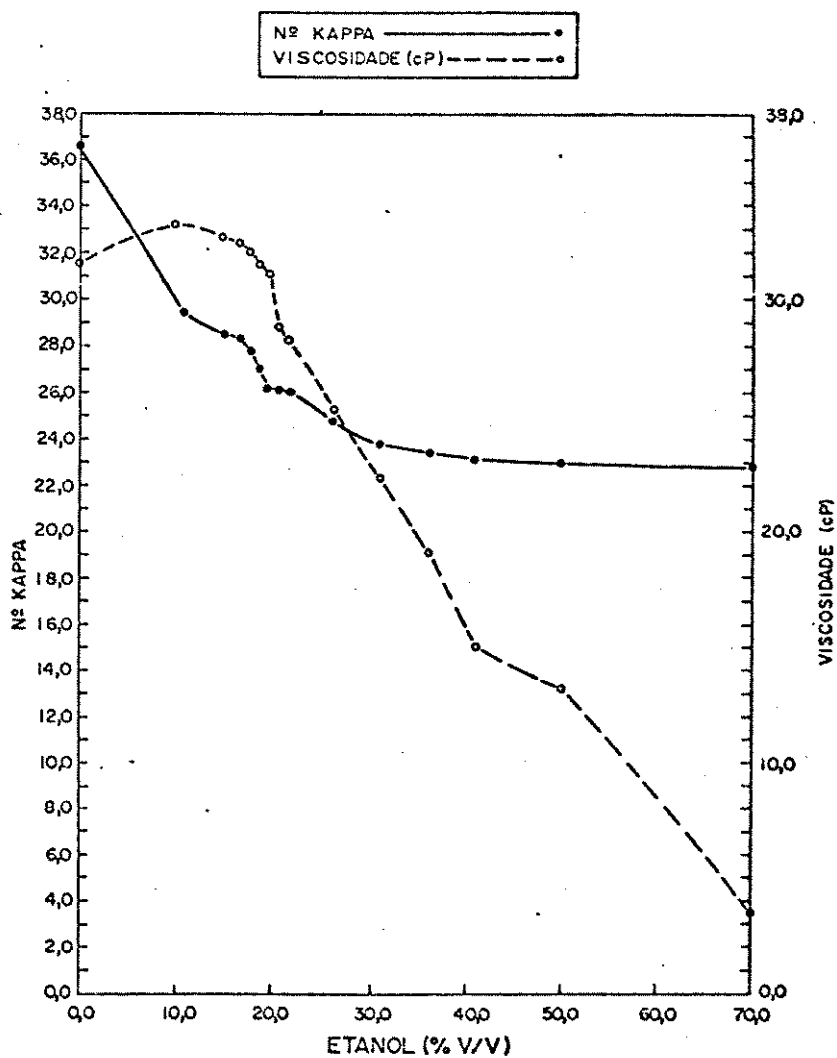
TABELA 3j: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda.

| | | ETANOL (X V/U DA SOLUÇÃO DE POLPAÇÃO) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 9,0 | 11,3 | 15,4 | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 | 25,0 | 30,7 | 36,0 | 41,2 | 50,0 | 70,0 |
| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CAPACIDADES DAS PULPAS | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efeito (X Na ₂ O) s/ Mad.) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X peso sobre Mad) | 0,0 | 49,5 | 57,6 | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 | 86,3 | 96,5 | 115,6 | 134,6 | 154,1 | 187,0 | 261,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| -Pressão Máxima (bar) | 5,5 | 7,6 | 8,5 | 8,7 | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,2 | 9,3 | 9,4 | 9,6 | 10,1 | 10,3 | 10,3 | 12,0 | 12,0 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -HQ Kappa (t) | 36,6 | 29,5 | 28,5 | 28,3 | 27,8 | 27,0 | 26,3 | 26,2 | 26,1 | 26,1 | 24,8 | 23,9 | 23,4 | 23,1 | 23,7 | 22,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (X) | 5,3 | 4,0 | 3,0 | 3,7 | 3,6 | 3,5 | 3,3 | 3,3 | 3,3 | 3,3 | 3,2 | 2,8 | 28,8 | 2,7 | 2,1 | 2,7 |
| -Teor de Carb. na Polpa (X) | 94,7 | 96,0 | 96,2 | 96,3 | 96,4 | 96,5 | 96,7 | 96,7 | 96,7 | 96,7 | 96,9 | 97,1 | 97,2 | 97,3 | 97,3 | 97,3 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 31,5 | 33,2 | 32,6 | 32,4 | 32,0 | 31,5 | 30,8 | 28,8 | 28,3 | 28,3 | 25,3 | 22,4 | 19,1 | 15,0 | 13,2 | 3,6 |
| -Relação M/A | 0,84 | 1,13 | 1,14 | 1,14 | 1,15 | 1,17 | 1,18 | 1,09 | 1,08 | 1,08 | 1,02 | 0,94 | 0,82 | 0,44 | 0,57 | 0,16 |
| -Rendimento Bruto (X) | 54,5 | 52,4 | 51,6 | 51,6 | 51,7 | 51,8 | 51,8 | 51,9 | 51,8 | 51,8 | 49,6 | 49,9 | 50,2 | 52,0 | 52,6 | 50,9 |
| -Rendimento Depurado (X) | 50,6 | 51,8 | 51,1 | 51,3 | 51,5 | 51,7 | 51,6 | 51,6 | 51,5 | 51,5 | 49,3 | 49,4 | 49,8 | 51,6 | 52,4 | 50,1 |
| -Rejeito Base Celulose (X) | 7,10 | 1,05 | 0,91 | 0,43 | 0,59 | 0,27 | 0,32 | 0,52 | 0,50 | 0,50 | 0,58 | 0,98 | 0,96 | 0,85 | 0,34 | 0,35 |
| -Rejeito Base Madeira (X) | 3,99 | 0,53 | 0,47 | 0,22 | 0,20 | 0,14 | 0,17 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,29 | 0,49 | 0,45 | 0,44 | 0,18 | 0,18 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 18,4 | 22,6 | 22,3 | 21,7 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,7 | 20,3 | 20,0 | 19,2 | 14,0 | 14,7 |
| -pH | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 |
| -Sólidos (X) | 13,3 | 19,6 | 19,7 | 19,8 | 20,0 | 20,2 | 20,3 | 20,3 | 20,5 | 20,5 | 20,6 | 21,6 | 21,8 | 22,0 | 24,3 | 24,4 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (X) | 89,8 | 92,2 | 92,8 | 92,8 | 92,9 | 93,2 | 93,5 | 93,5 | 93,6 | 93,6 | 94,1 | 94,6 | 94,8 | 94,7 | 94,6 | 94,9 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (X) | 31,6 | 20,9 | 29,7 | 29,4 | 29,1 | 28,7 | 28,6 | 28,7 | 28,8 | 28,8 | 31,8 | 31,5 | 30,7 | 28,3 | 27,2 | 30,3 |
| -Relação de Seletividade L ₀ /C ₀ | 2,84 | 3,19 | 3,12 | 3,15 | 3,19 | 3,25 | 3,27 | 3,25 | 3,25 | 3,25 | 2,94 | 3,41 | 3,09 | 3,35 | 3,40 | 3,13 |

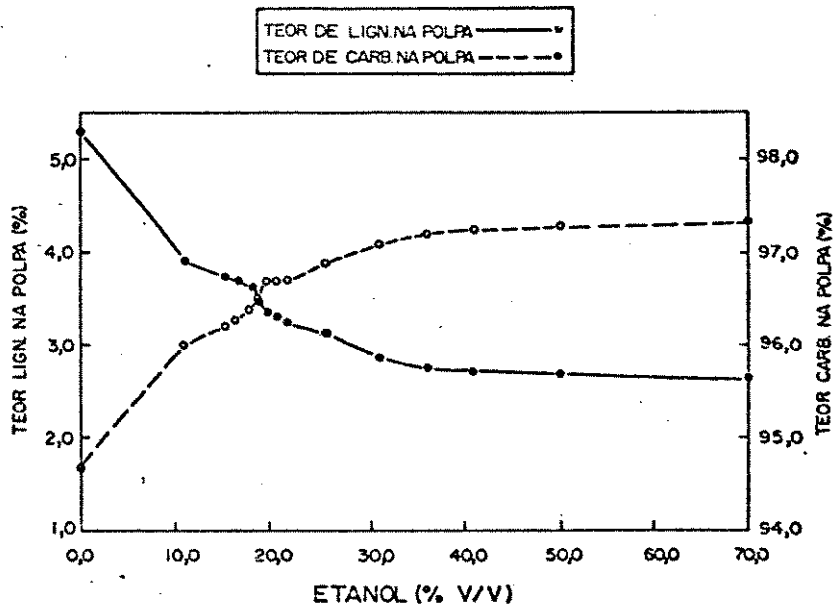
3.6.4a PRESSÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL
T = 160°C



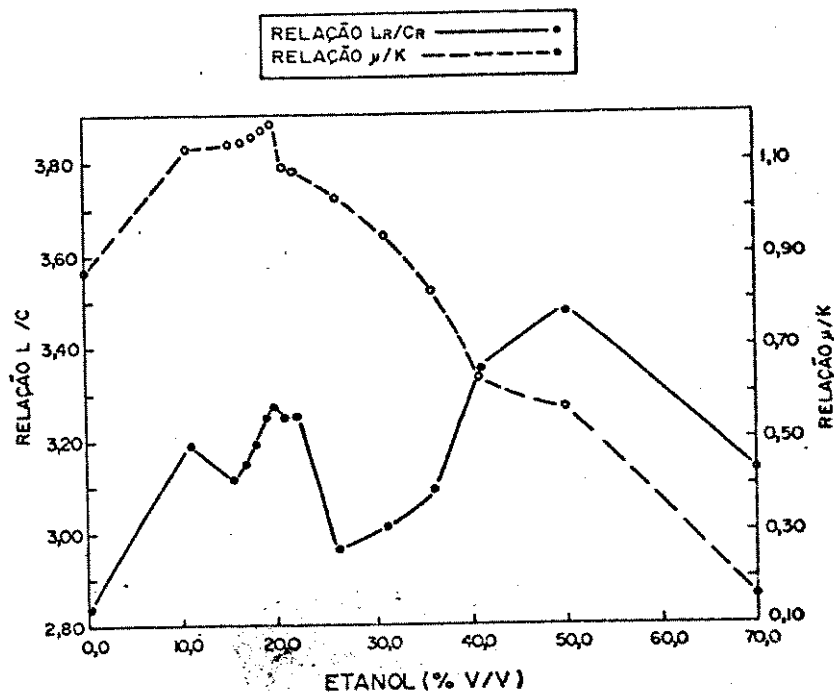
3.6.4b Nº KAPPA E VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL



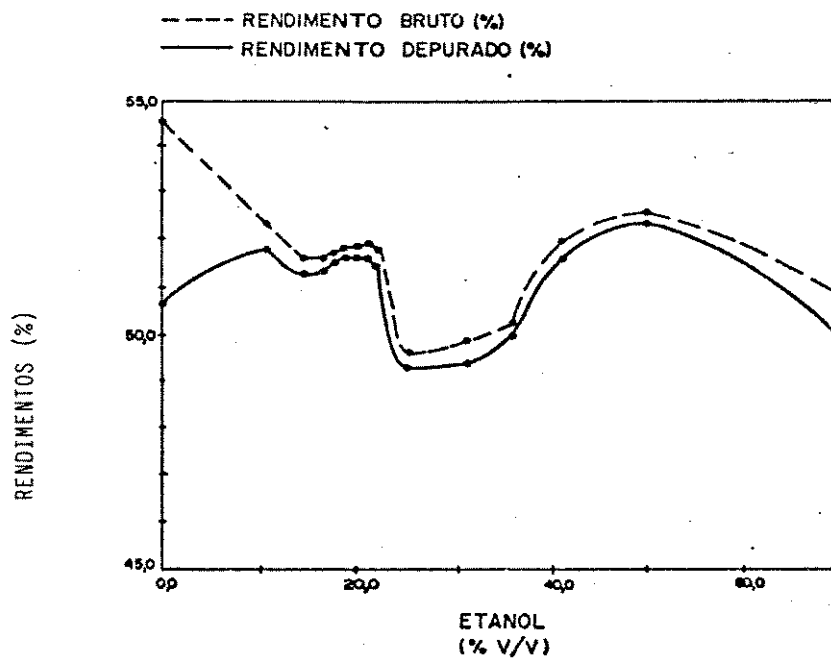
3.6.4c TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL



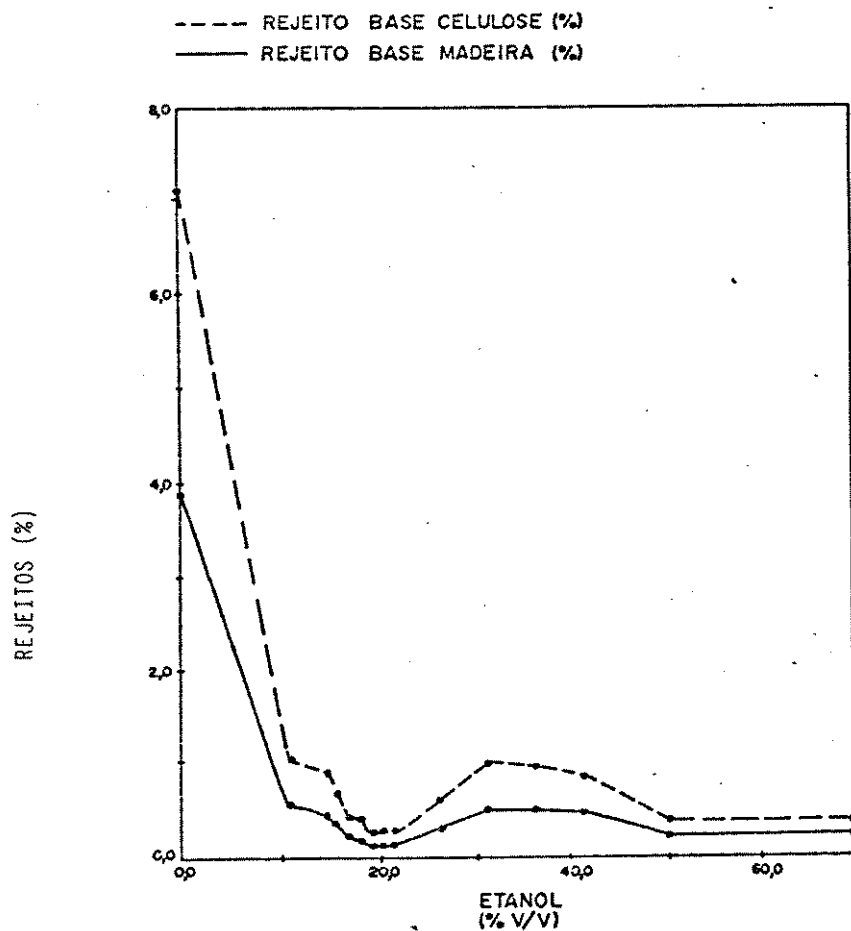
3.6.4d RELAÇÃO LR/CR E μ/K EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL



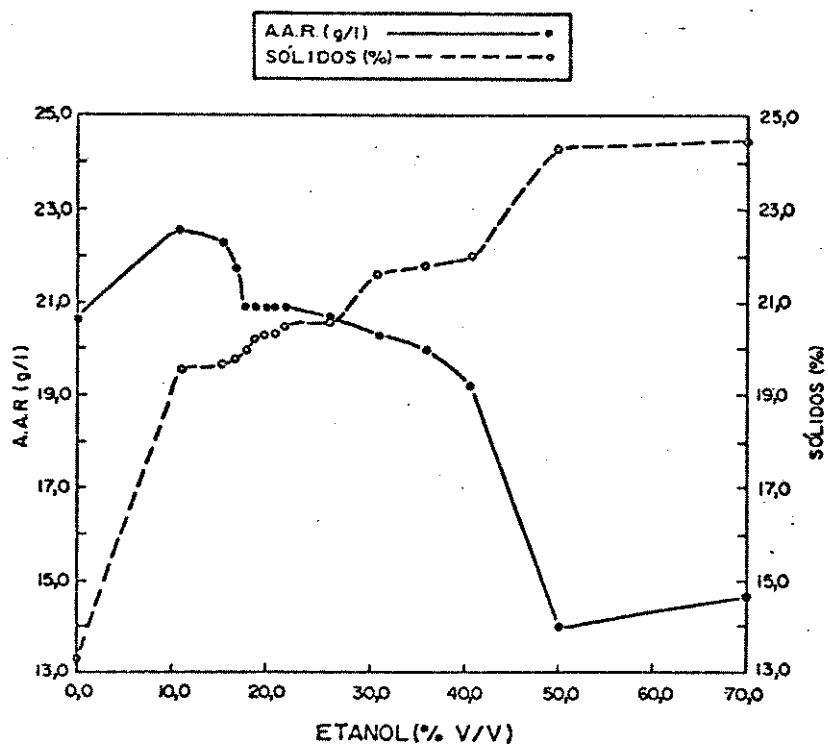
3.6.4e RENDIMENTOS EM FUNÇÃO DO ETANOL



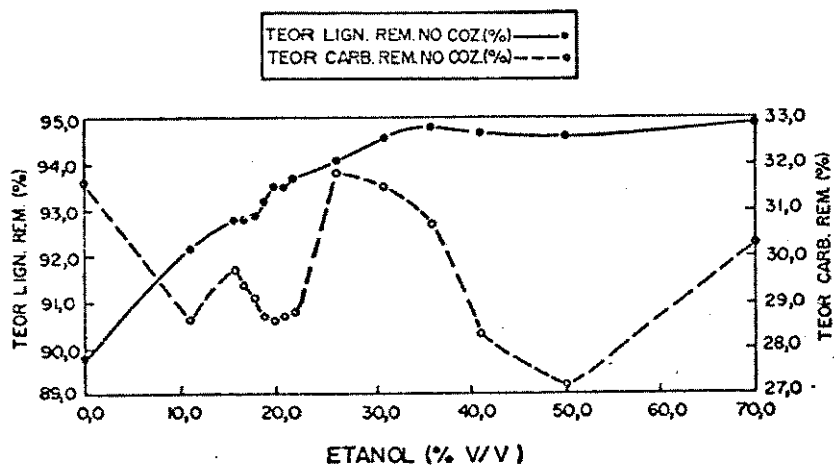
3.6.4f REJEITOS EM FUNÇÃO DO ETANOL



3.6.4g A.A.R. E SÓLIDOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL



3.6.4h TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL



3.6.5 - Variação da Relação Licor/Madeira, Mantendo-se Constante a Concentração dos Reagentes na Solução de Polpação.

As polpações de madeira foram realizadas conforme as condições apresentadas na tabela 3k. Os gráficos de 3.6.5a até 3.6.5g, se referem aos dados desta tabela.

O gráfico 3.6.5a, demonstra que o n° kappa decresce acentuadamente na faixa de relação de 3,0/1,0 (36,1) até 7,0/1,0 (17,5). A viscosidade da polpa celulósica acompanha a tendência do n° kappa, obtendo-se valores de 35,5 cP a 26,0 cP. Na extensão da relação licor/madeira de 7,0/1,0 a 10,0/1,0, percebe-se uma pequena diminuição no n° kappa, de 17,5 a 16,4. O efeito sobre a viscosidade foi maior, variando de 26,0 cP para 24,3 cP.

Evidencia-se no gráfico 3.6.5b, que a lignina residual da polpa decresce com o aumento da relação licor/madeira; principalmente entre 3,0/1,0 e 5,0/1,0. No gráfico 3.6.5c, pode-se observar que a relação de seletividade L_R/C_R teve a região de máximo na faixa de relação licor/madeira de 3,8/1,0 a 4,26/1,0, enquanto que para a relação μ/k , o intervalo de máximo ficou entre 5,0/1,0 até 9,0/1,0.

Pode-se notar pelo gráfico 3.6.5d, que ocorre uma rápida diminuição no rendimento depurado em função do aumento da relação licor/madeira, principalmente para a região de 3,0/1,0 até 7,0/1,0. Nota-se, depois, leve decréscimo até 10,0/1,0.

Pelo gráfico 3.6.5e percebe-se que, a partir da relação 4,0/1,0 o nível de rejeitos é quase desprezível.

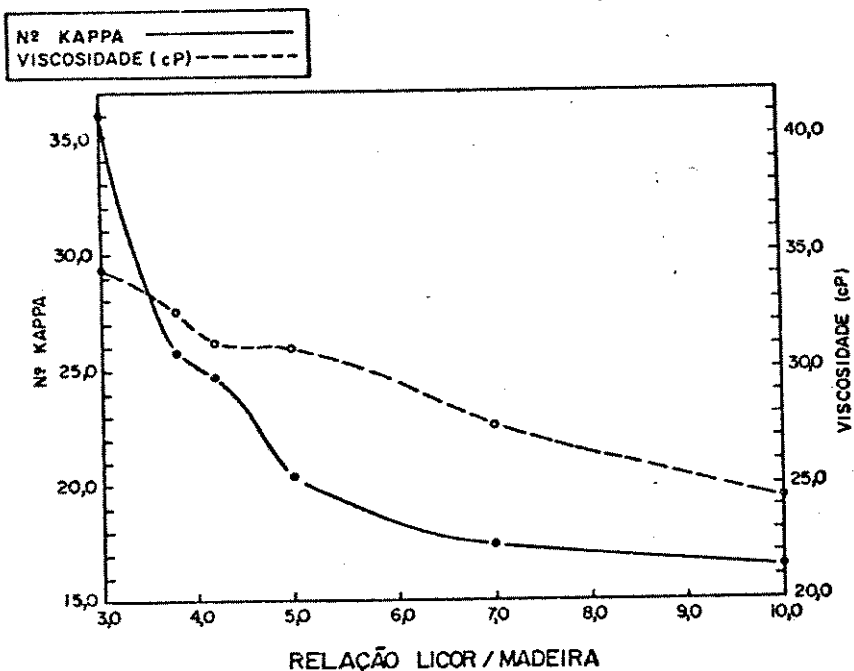
No gráfico 3.6.5f, visualiza-se um aumento no A.A.R. e, conjuntamente, uma diminuição nos sólidos produzidos na polpação em função do aumento da relação licor/madeira. Isto é devido à maior quantidade de álcali efetivo aplicada e, também, devido à diluição dos sólidos com o aumento da relação licor/madeira.

Através do gráfico 3.6.5g, pode-se notar que a melhor faixa de relação licor/madeira, situa-se entre 3,8/1,0 a 5,0/1,0, em se tratando de lignina e carboidrato removidos durante a polpação.

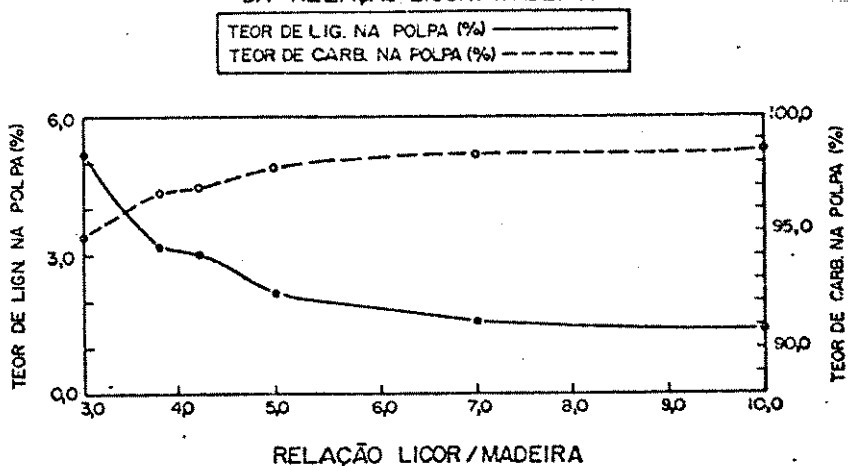
Neste estudo, após se analisar as diversas variáveis em função da relação licor/madeira, conclui-se que a melhor faixa de relação licor/madeira situa-se entre 3,5/1,0 e 4,5/1,0 l/kg.

TABELA 3k: Efeito da Variação da Relação Licor/Madeira (Mantendo Constante a Concentração do Licor de Cozimento na Polpação Etanol-Soda.

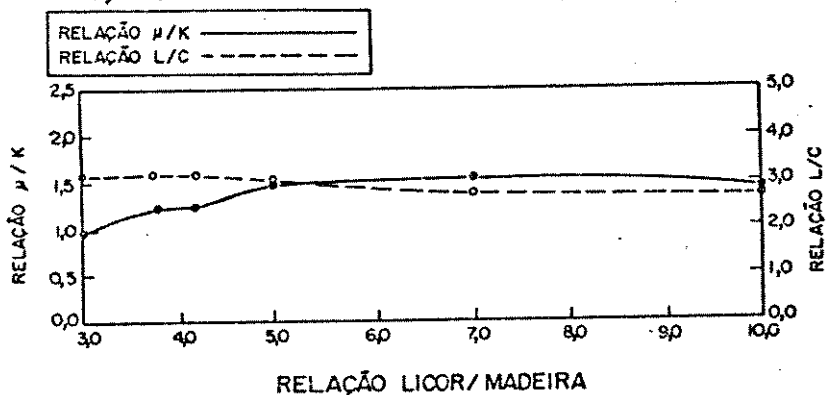
| CONDICÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DA POLPA | RELAÇÃO LICOR/MADEIRA (l/kg) | | | | | |
|--|------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| | 3,00/1,0 | 3,80/1,0 | 4,26/1,0 | 5,00/1,0 | 7,00/1,0 | 10,00/1,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 49,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/ mad. | 14,1 | 17,8 | 20,0 | 23,0 | 32,8 | 46,9 |
| -Etanol (% V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% peso s/mad) | 52,7 | 66,7 | 74,8 | 87,8 | 122,9 | 175,6 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso (min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 8,9 | 9,0 | 8,9 |
| -Nº Kappa (k) | 36,1 | 25,8 | 24,9 | 20,4 | 17,5 | 16,4 |
| -Teor de Lignina na Polpa | 5,2 | 3,2 | 3,1 | 2,2 | 1,6 | 1,4 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 94,8 | 96,8 | 96,9 | 97,8 | 98,4 | 98,6 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 35,5 | 32,6 | 31,2 | 31,0 | 26,0 | 24,3 |
| -Relação μ/k | 0,96 | 1,26 | 1,25 | 1,52 | 1,58 | 1,48 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,3 | 51,9 | 51,4 | 49,2 | 46,4 | 45,6 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,2 | 51,5 | 51,2 | 49,1 | 46,4 | 45,6 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 2,20 | 0,77 | 0,44 | 0,20 | 0,06 | 0,00 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 1,10 | 0,40 | 0,23 | 0,10 | 0,03 | 0,00 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 11,6 | 17,6 | 18,9 | 23,7 | 39,5 | 41,1 |
| -PH | 13,0 | 13,4 | 13,4 | 13,6 | 13,6 | 13,8 |
| -Sólidos (%) | 22,2 | 20,6 | 20,2 | 18,0 | 16,8 | 13,9 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 89,5 | 93,7 | 94,0 | 95,9 | 97,1 | 97,5 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 27,8 | 28,8 | 29,1 | 31,4 | 34,8 | 35,8 |
| -Relação de Seletividade LR/CR | 3,20 | 3,25 | 3,23 | 3,06 | 2,79 | 2,75 |



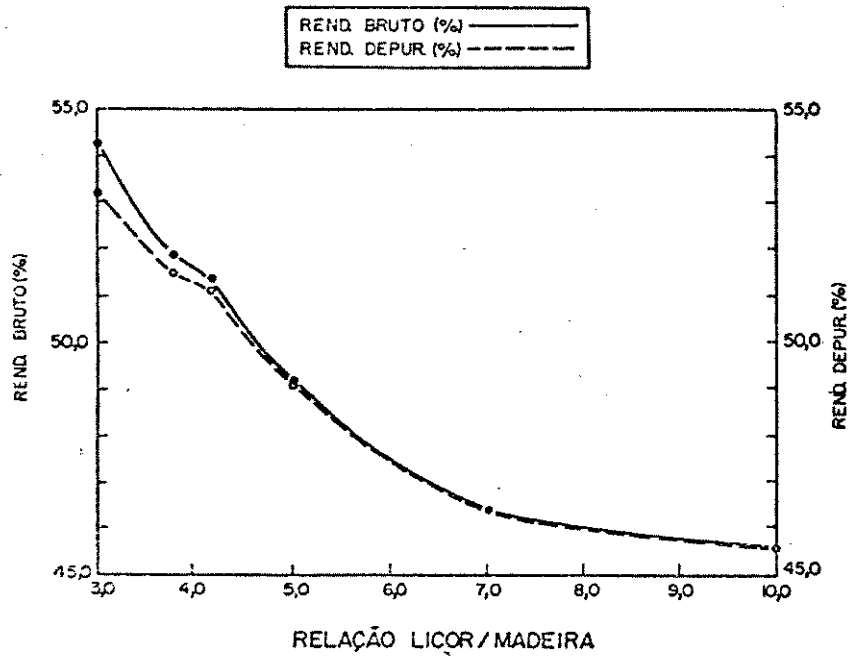
3.6.5b TEOR DE LIGNINA e CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



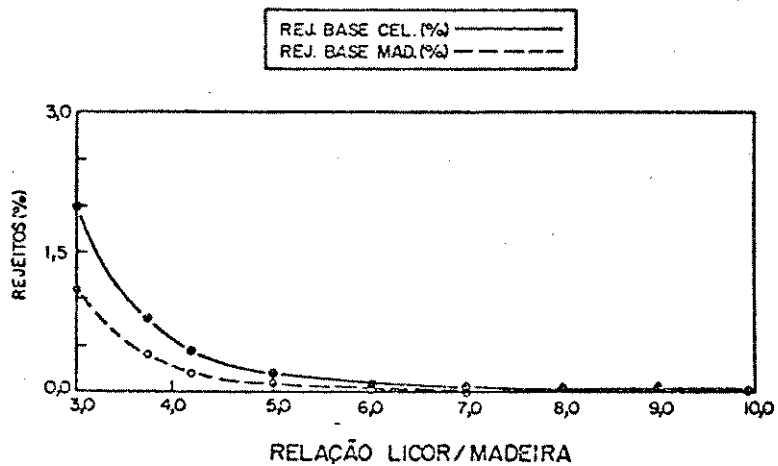
3.6.5c RELAÇÃO μ/K e L/C EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



3.6.5d RENDIMENTO BRUTO e DEPURADO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA

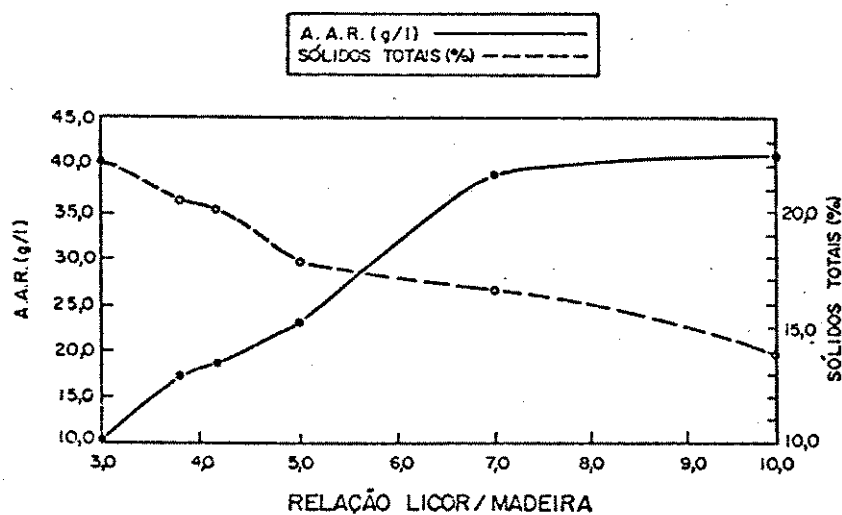


3.6.5e REJEITO BASE CELULOSE e MADEIRA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



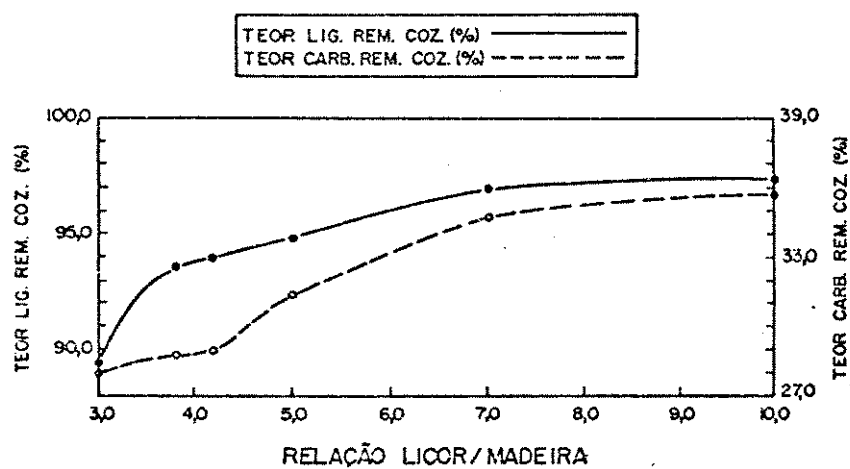
3.6.5f

A.A.R. e SÓLIDOS TOTAIS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



3.6.5g

LIGNINA e CARBOIDRATO REMOVIDO NO COZ. EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



3.6.6 - Variação de Relação Licor/Madeira, Mantendo-se Constante a Dosagem de Reagentes sobre a Madeira.

As polpações da madeira foram realizadas conforme as condições da tabela 31. Os gráficos de 3.6.6a até 3.6.6g, referem-se aos dados desta tabela.

O gráfico 3.6.6a, demonstra que o n° kappa e a viscosidade crescem em função do aumento da relação licor/madeira. O mesmo comportamento pode ser visto no gráfico 3.6.6b para a lignina residual na polpa. Pelo gráfico 3.6.6a, ainda, nota-se um aumento muito grande na viscosidade, até 5,0/1,0.

Evidenciou-se pelo gráfico 3.6.6c, que a região ótima para as relações L_R/C_R e μ/k foi em torno da relação licor/madeira de 4,26/1,0.

Pode-se observar no gráfico 3.6.6d, que o melhor rendimento depurado, situa-se de 4,26/1,0 a 7,0/1,0, sendo que o nível de rejeitos cresce bruscamente, a partir da relação 5,0/1,0 até a relação 10,0/1,0 (vide gráfico 3.6.6e).

Pelo gráfico 3.6.6f, nota-se que o A.A.R passa por uma região de máximo, em torno da relação licor/madeira de 4,26/1,0. Além disso, pode-se ver que a partir da relação 3,8/1,0, a quantidade de sólidos produzidos na polpação começa a decrescer, devido à diluição.

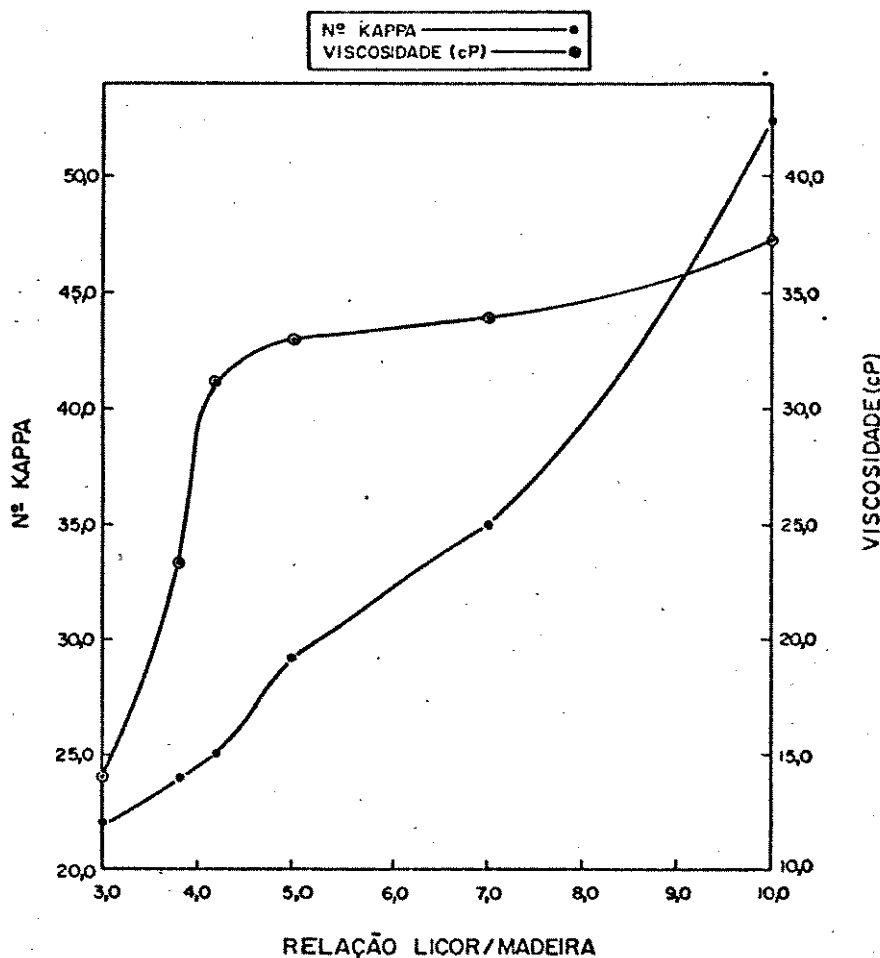
Visualiza-se no gráfico 3.6.6g que a menor remoção de carboidrato, ficou na região da relação licor/madeira de 3,0/1,0 a 7,0/1,0.

Após a análise das diversas variáveis, em função da relação licor/madeira (dosagem de reagentes fixa em relação à madeira), verifica-se, como melhor opção, a região compreendida entre 3,8/1,0 e 5,0/1,0 l/kg.

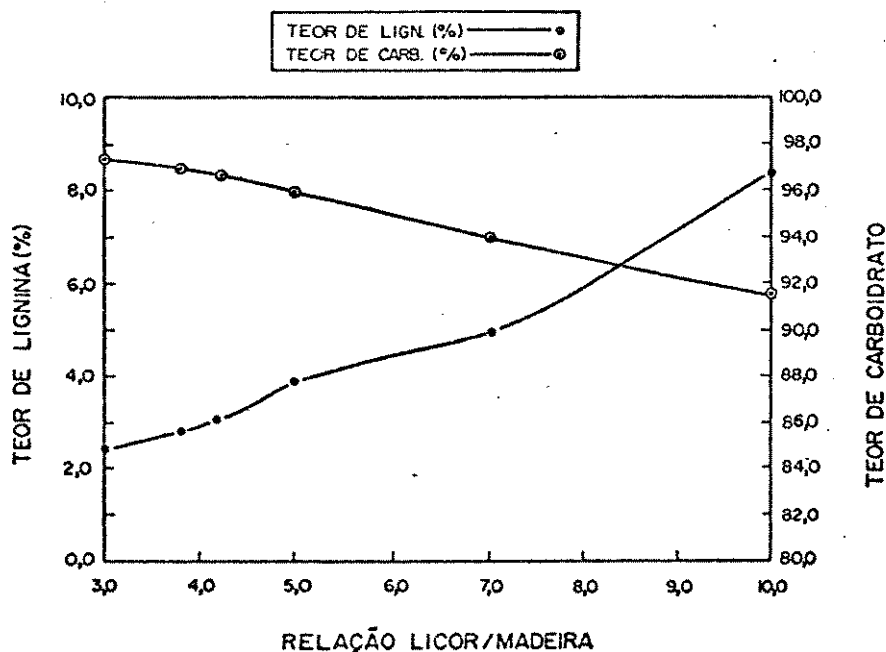
TABELA 3 1: Efeito da Relação Licor/Madeira (Mantendo Constante a Dosagem sobre a Madeira) na Polpação Etanol-Soda.

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | RELAÇÃO LICOR/MADEIRA (1/kg) CONST. DOSAGEM S/MAD. | | | | | |
|---|--|----------|----------|----------|----------|-----------|
| | 3,00/1,0 | 3,80/1,0 | 4,26/1,0 | 5,00/1,0 | 7,00/1,0 | 10,00/1,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 66,6 | 52,6 | 46,9 | 40,0 | 28,5 | 20,0 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂ O) s/ Mad. | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% V/V) | 28,4 | 22,4 | 20,0 | 17,0 | 12,2 | 8,5 |
| -Etanol (% peso s/Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso (min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Nº Kappa (k) | 22,0 | 24,0 | 24,9 | 29,3 | 34,9 | 52,4 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 2,5 | 2,9 | 3,1 | 3,9 | 5,0 | 8,4 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 97,5 | 97,1 | 96,9 | 96,1 | 95,0 | 91,6 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 14,0 | 23,5 | 31,2 | 33,1 | 34,1 | 37,4 |
| -Relação μ/k | 0,63 | 0,98 | 1,25 | 1,13 | 0,98 | 0,71 |
| -Rendimento Bruto (%) | 50,1 | 50,1 | 51,4 | 52,2 | 53,7 | 60,2 |
| -Rendimento Depurado (%) | 49,9 | 49,9 | 51,2 | 51,1 | 51,6 | 36,6 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,37 | 0,34 | 0,44 | 0,97 | 4,00 | 39,3 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,19 | 0,17 | 0,23 | 0,49 | 2,15 | 23,6 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 17,2 | 17,8 | 18,9 | 15,2 | 12,4 | 10,8 |
| -pH | 13,4 | 13,4 | 13,4 | 13,2 | 13,2 | 13,0 |
| -Sólidos Totais (%) | 23,2 | 22,5 | 20,2 | 16,5 | 12,0 | 7,9 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 95,3 | 94,5 | 94,0 | 92,4 | 90,2 | 90,1 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 30,5 | 30,8 | 29,1 | 29,9 | 30,0 | 47,9 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,12 | 3,07 | 3,23 | 3,09 | 3,01 | 1,88 |

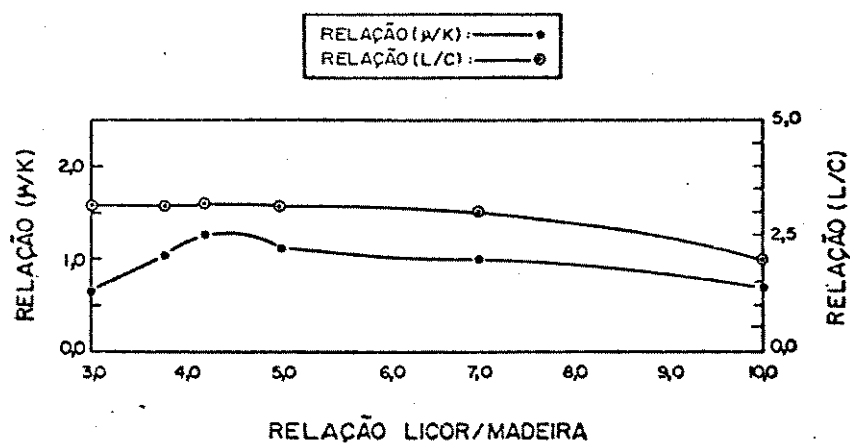
3.6.6a N° KAPPA E VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO (L/M)
 ETAPA: VARIÇÃO DA RELAÇÃO L/M MANTENDO FIXO ETANOL E A SODA/MADEIRA



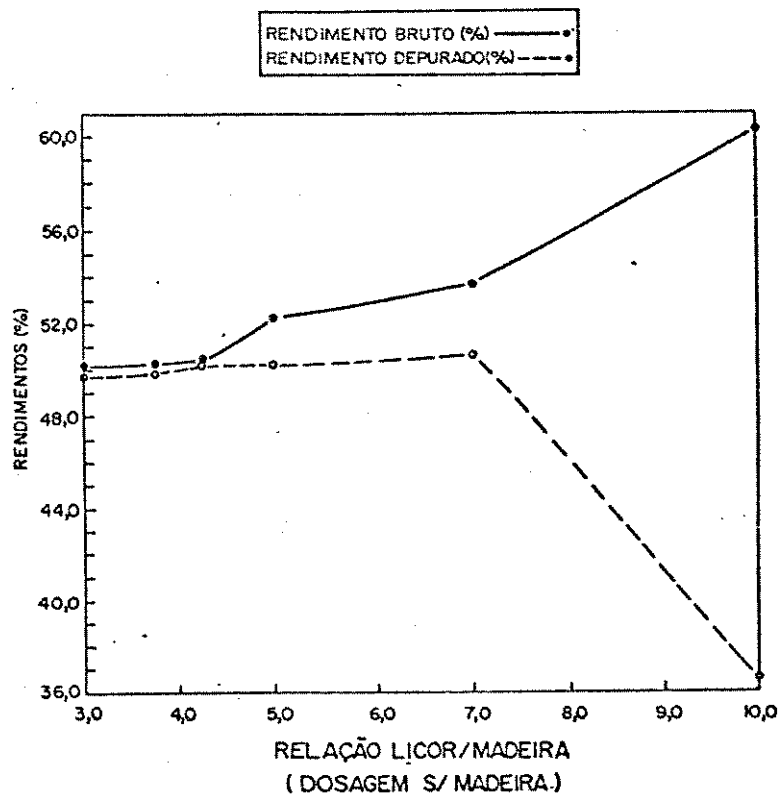
3.6.6b TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO NA POLPA
 EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO (L/M)



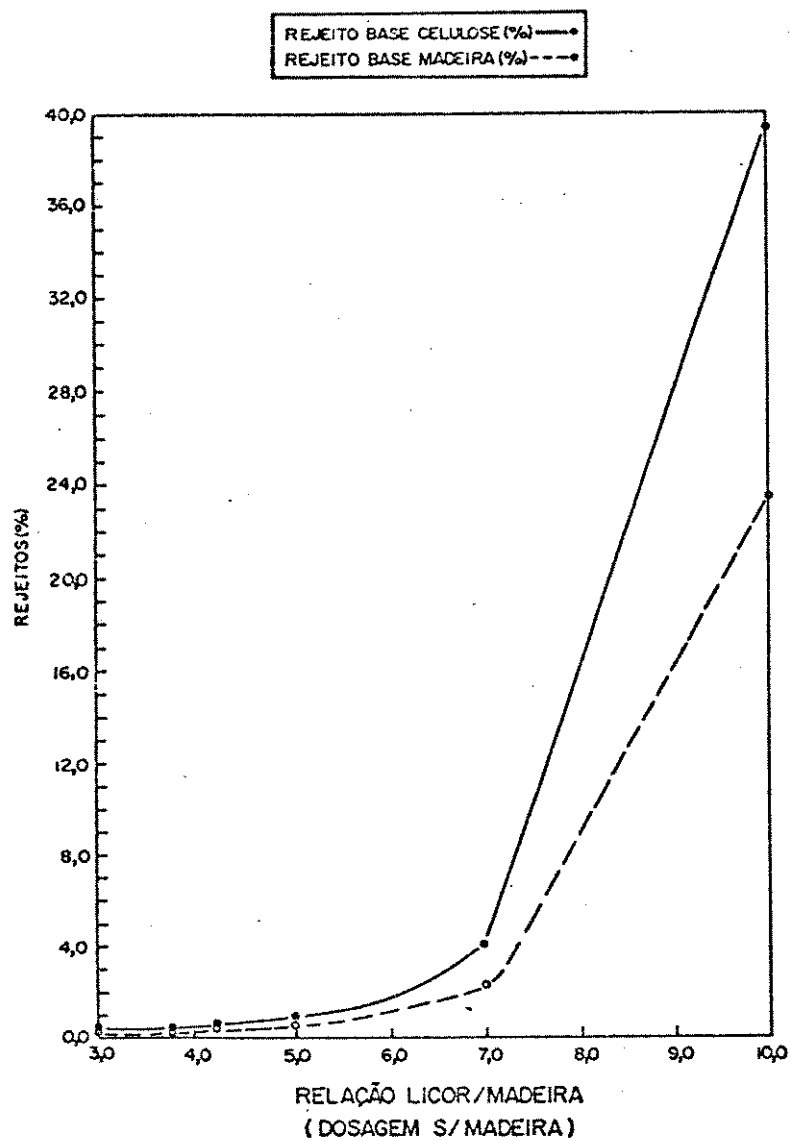
3.6.6c RELAÇÃO (μ/K) E (L/C) EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA
 ETAPA: VARIÇÃO DA RELAÇÃO L/M MANTENDO FIXO ETANOL E A SODA/MADEIRA



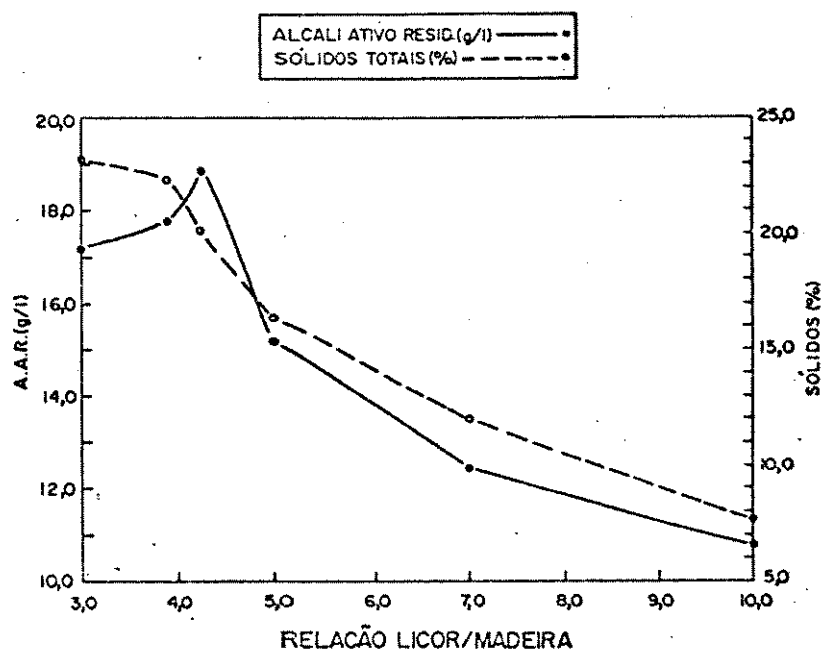
3.6.6d RENDIMENTOS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



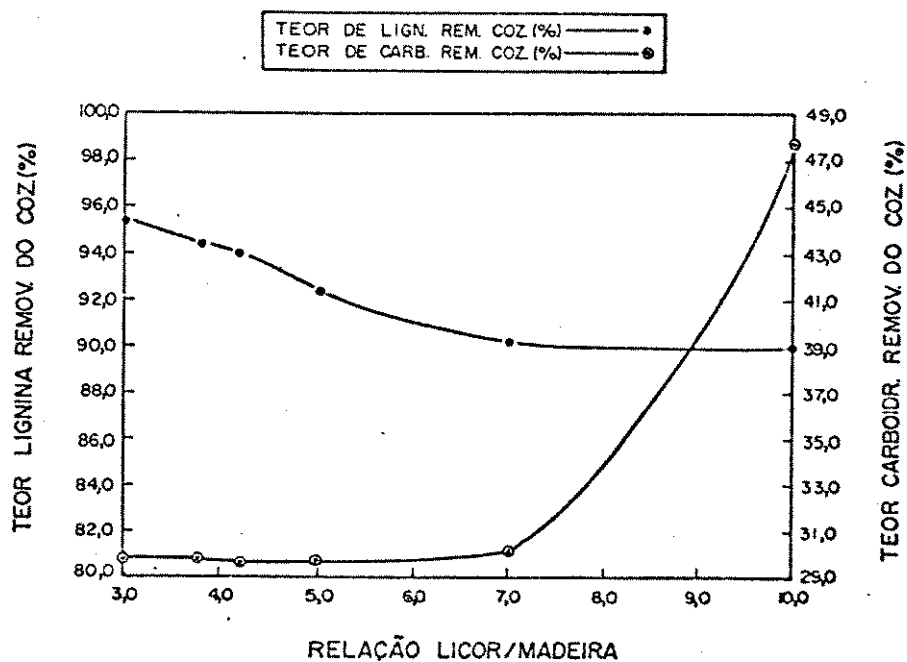
3.6.6e

REJEITOS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA
(CONST. DOSAGEM S/ MADEIRA)

3.6.6f A.A.R. E SÓLIDOS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO LICOR/MADEIRA



3.6.6g LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO NO COZIMENTO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO (L/M)



3.6.7 - Variação do Tempo de Levantamento até a Temperatura Máxima

As polpações foram realizadas conforme condições apresentadas na tabela 3m. Os gráficos 3.6.7a a 3.6.7g referem-se aos dados contidos nesta tabela.

Pode-se notar, pelo gráfico 3.6.7a, que a viscosidade e o número kappa decrescem com o aumento no tempo de levantamento. A relação μ/k , no entanto, aumenta para períodos maiores de tempo (gráfico 3.6.7c).

Pelo gráfico 3.6.7b, fica evidente que a lignina residual, na pasta celulósica, diminui com o aumento do tempo de levantamento.

A relação de seletividade (gráfico 3.6.7c) L_R/C_R , decresce de 3,23 (60 min) para 3,14 (90 min). Neste mesmo intervalo, a relação μ/k aumenta de 1,25 a 1,38.

O gráfico 3.6.7d demonstra que o rendimento depurado decresceu cerca de 0,8% a 70 min, quando comparado com o de 60 minutos. Entre 70 e 90 min, esta diminuição é menor (ca. 0,5%).

O teor de rejeitos (gráfico 3.6.7e) é sempre, relativamente baixo. Ocorre uma diminuição, contudo, com o aumento do tempo de levantamento.

Pelo gráfico 3.6.7f, nota-se que a A.A.R e os sólidos produzidos aumentam ligeiramente de 60 para 90 minutos de levantamento. Os respectivos valores médios são 19,1 g/l e 20,4%.

A remoção da lignina e o teor de carboidrato removido (gráfico 3.6.7g) aumentam em função do tempo de levantamento. O

melhor compromisso, se situa entre 60 e 75 minutos, aproximadamente.

Pelos dados obtidos nesta etapa, conclui-se que tempos maiores de levantamento (90 min) tendem a produzir uma polpa de melhor qualidade. Contudo, para 90 min há uma perda de 1,3% no rendimento depurado em relação a 60 min.

Na tabela 3n, são mostrados dados referentes à variação decrescente da concentração de álcali em função do aumento do tempo de levantamento. Fica evidente, pelo número kappa, teor de lignina na polpa, etc., que a deslignificação é muito mais dependente da concentração de hidróxido de sódio.

TABELA 3m: Efeito da Variação do Tempo de Levantamento na Polpação Etanol-Soda

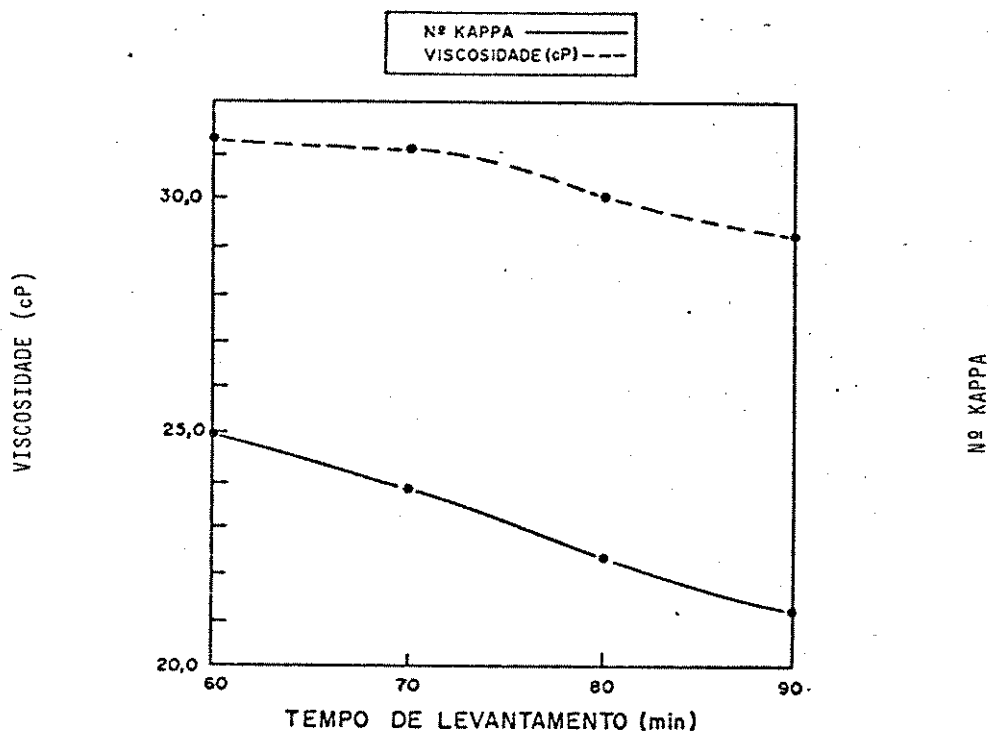
| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PÓLPAS | TEMPO DE LEVANTAMENTO ATÉ À TEMPERATURA MÁXIMA (min) | | |
|---|--|----------|----------|
| | 60 | 70 | 80 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efetivo (%) s/ Mad. | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% U/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% peso sobre Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Repouso na Temperatura (min) | 65 | 65 | 65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,9 | 8,9 | 8,9 |
| -NO Kappa (k) | 24,9 | 23,8 | 22,3 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 3,1 | 2,9 | 2,6 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 96,9 | 97,1 | 97,4 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 31,2 | 31,0 | 30,0 |
| -Relação μ/k | 1,25 | 1,30 | 1,34 |
| -Rendimento Bruto (%) | 51,4 | 50,6 | 50,2 |
| -Rendimento Depurado (%) | 51,2 | 50,4 | 50,1 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,40 | 0,40 | 0,27 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,20 | 0,20 | 0,10 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 18,9 | 19,0 | 19,2 |
| -pH | 13,3 | 13,3 | 13,3 |
| -Sólidos Totais (%) | 20,2 | 20,2 | 20,5 |
| -Teor de Lignina Rem. (%) | 94,0 | 95,5 | 95,1 |
| -Teor de Carb. Rem. (%) | 29,1 | 30,4 | 30,3 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,23 | 3,15 | 3,14 |

TABELA 3n: Efeito da Variação do Tempo de Levantamento com a Diminuição do Alkali Efetivo na Polpação Etanol-Soda

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | TEMPO DE LEVANTAMENTO (min) | | | | |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 37,6 | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 |
| -Alkali Efetivo (% Na ₂ O) s/ Mad. | 16,0 | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 |
| -Etanol (% U/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Repouso (min) | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| -Temperatura Máxima | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| -Nº Kappa (k) | 31,5 | 29,6 | 27,2 | 26,2 | 24,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,4 | 4,0 | 3,5 | 3,3 | 3,1 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,6 | 96,0 | 96,5 | 96,7 | 96,9 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 33,4 | 33,1 | 32,6 | 31,4 | 31,2 |
| -Relação µ/k | 1,06 | 1,12 | 1,20 | 1,20 | 1,25 |
| -Rendimento Bruto (%) | 53,8 | 53,5 | 52,1 | 52,1 | 51,4 |
| -Rendimento Depurado (%) | 52,8 | 52,9 | 51,1 | 50,7 | 51,2 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 1,76 | 1,27 | 1,15 | 0,92 | 0,44 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,95 | 0,63 | 0,60 | 0,49 | 0,23 |
| -Alkali Ativo Residual (g/l) | 10,5 | 13,2 | 15,8 | 18,6 | 18,9 |
| -pH | 13,0 | 13,1 | 13,2 | 13,4 | 13,4 |
| -Sólidos (%) | 17,6 | 19,3 | 19,5 | 19,5 | 20,2 |
| -Teor de Lignina Rem. (%) | 91,3 | 92,0 | 93,2 | 93,6 | 94,0 |
| -Teor de Carb. Rem. (%) | 27,8 | 27,4 | 29,6 | 30,0 | 29,1 |
| -Relação de Seletividade Lp/Cp | 3,28 | 3,36 | 3,15 | 3,12 | 3,23 |

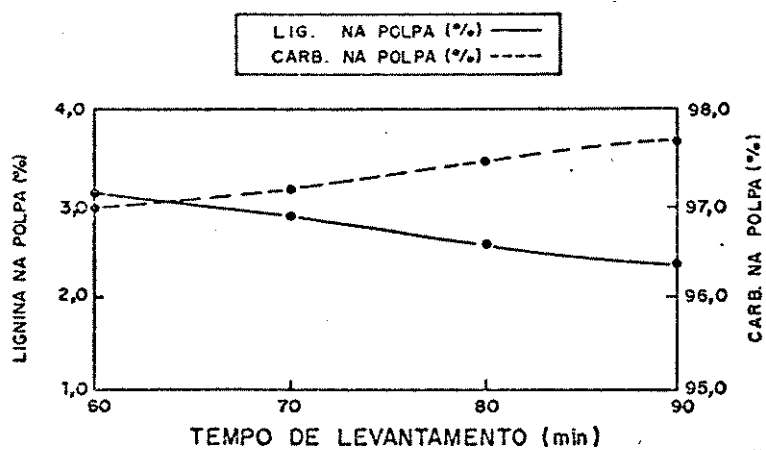
3.6.7a

Nº KAPPA e VISCOSIDADE EM FUNÇÃO
DO TEMPO DE LEVANTAMENTO



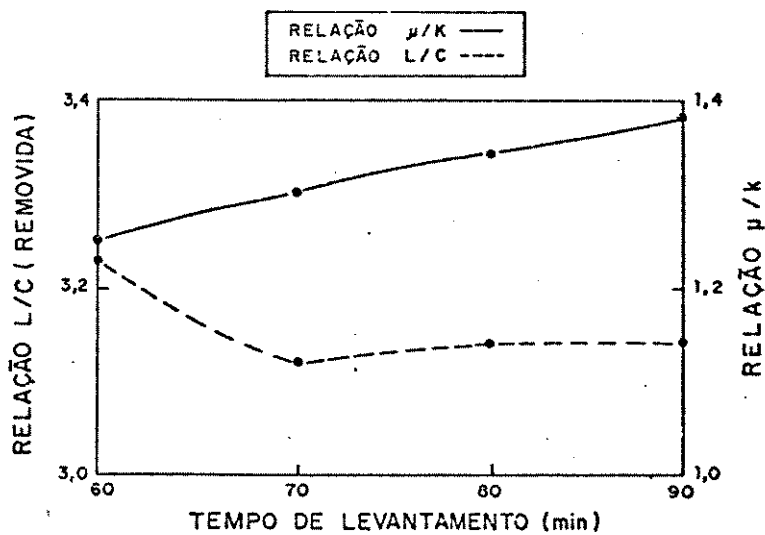
3.6.7b

LIGNINA e CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO
DO TEMPO DE LEVANTAMENTO



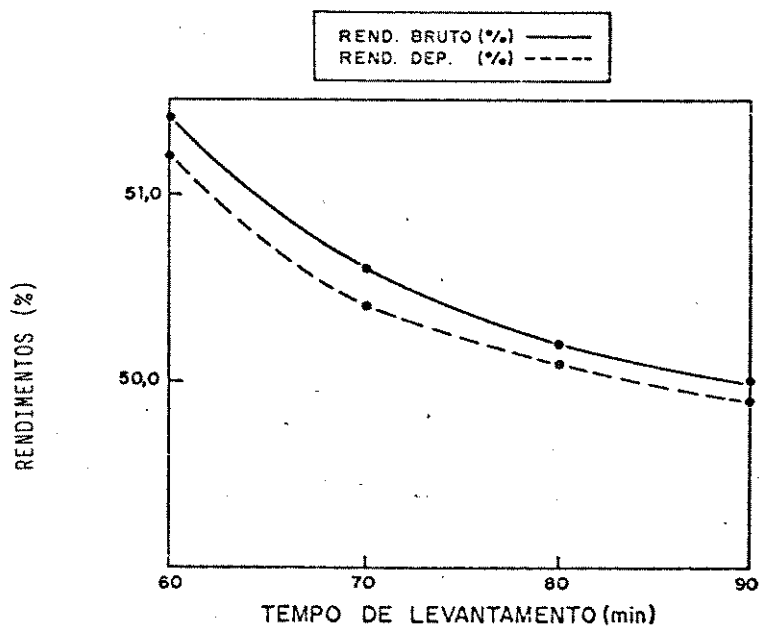
3.6.7c

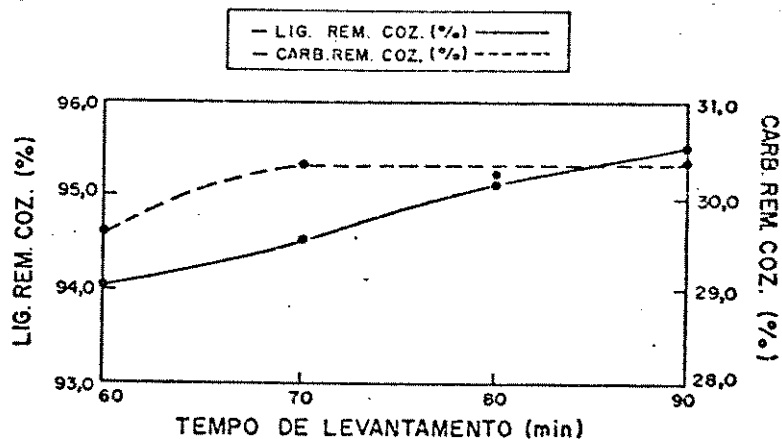
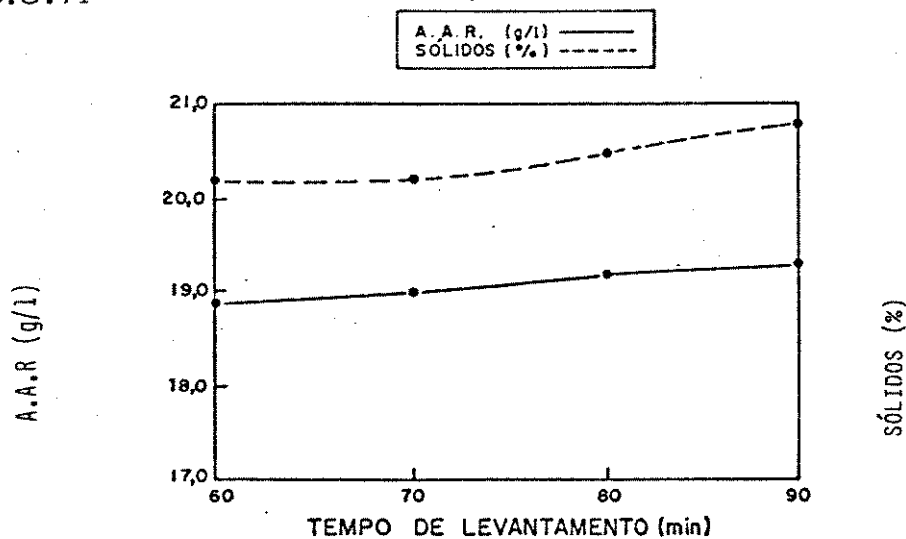
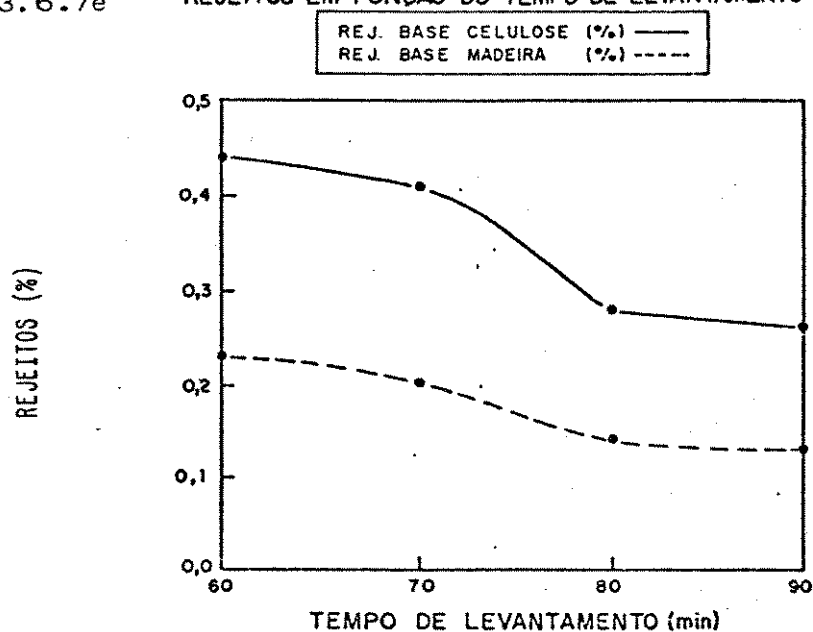
RELAÇÕES μ/K e L/C EM FUNÇÃO
DO TEMPO DE LEVANTAMENTO



3.6.7d

RENDIMENTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE LEVANTAMENTO





3.6.8 - Variação do Tempo de Repouso na Temperatura Máxima

O estudo destas polpações foi realizado conforme as condições mostradas na tabela 3o. Os gráficos de 3.6.8a até 3.6.8h, referem-se aos dados contidos nesta tabela.

O gráfico 3.6.8a, demonstra que a viscosidade e n^o kappa decrescem em função do aumento do tempo de repouso. O melhor compromisso entre μ e k situa-se entre 45 e 65 minutos.

Evidencia-se pelo gráfico 3.6.8b, que a lignina residual da polpa, decresce rapidamente de 7,7% (15 min) até 2,0% (100 min de repouso). A deslignificação principal ocorre durante os primeiros 65 minutos de repouso, onde se teve um ganho de remoção, entre 15 min a 65 min, de 4,6%, numa média de 0,092% de lignina removida/minuto.

Entre 65 e 100 min, teve-se um ganho de 0,9% de remoção com uma média de deslignificação de 0,025% de lignina removida/minuto.

Pode-se perceber no gráfico 3.6.8c, que as relações de seletividade possuem a região de ótimo em torno de 65 min de repouso.

Pelo gráfico 3.6.8d, observa-se que dos primeiros minutos de repouso até 30 min, obteve-se polpa com um baixo rendimento depurado e um alto teor de rejeitos (vide gráfico 3.6.8e). No intervalo de 30 a 65 min de repouso, o rendimento depurado passa por um patamar com rápida diminuição a seguir. Tem-se uma diminuição significativa no teor de rejeitos entre 15 e 30 minutos, chegando em níveis mínimos (0,4%) em 65 min. (gráfico 3.6.8e). A

partir de 65 minutos de repouso (gráfico 3.6.8d) os rendimentos bruto e depurado decrescem rapidamente, a níveis abaixo de 48%.

O gráfico 3.6.8f, indica que A.A.R diminui rapidamente na faixa de 15 a 65 min de repouso, estabilizando logo após na região de 65 a 85 min e tornando a decrescer, novamente. O teor de sólidos aumenta de 18,6 a 20,5% no intervalo estudado.

Pode-se notar no gráfico 3.6.8g, a tendência inversa do gráfico 3.6.8b, no qual comentou-se sobre velocidade de remoção da lignina. Deve-se ressaltar que a remoção de carboidrato foi mais baixa em 65 minutos.

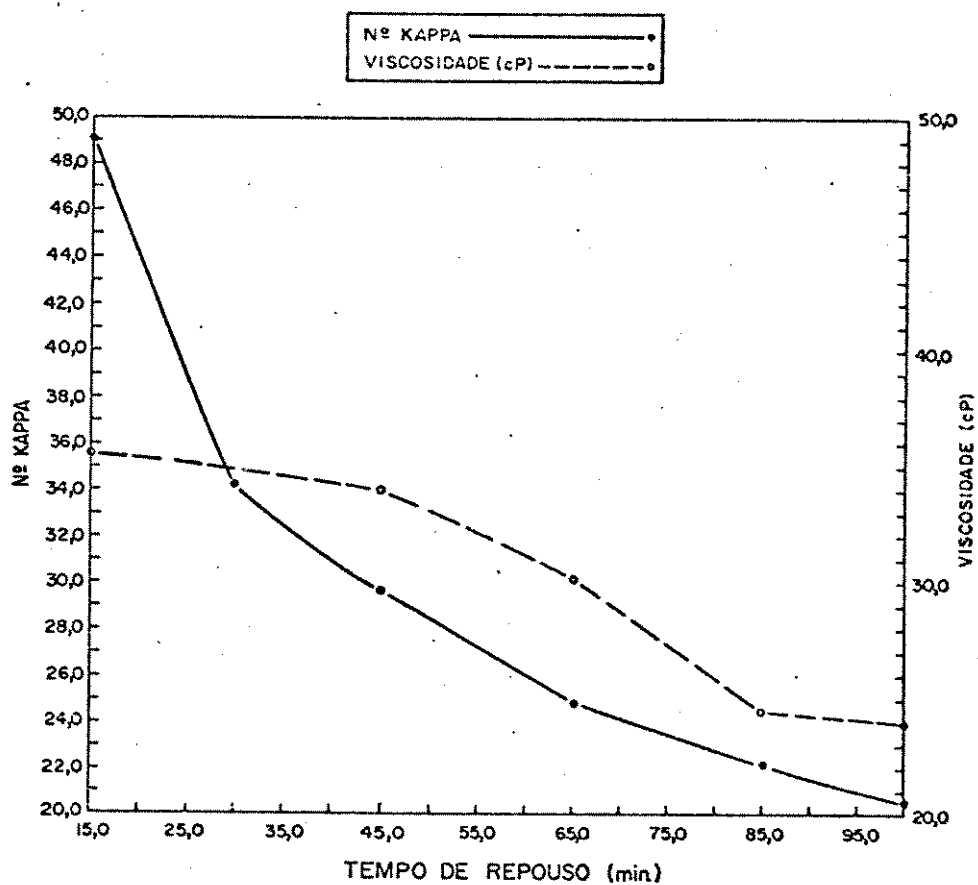
Conclui-se, após analisar-se as variáveis neste estudo, que o melhor compromisso para as condições empregadas, fica em torno de 65 min de repouso.

TABELA 3o: Efeito da Variação do Tempo de Repouso na Polpação Etanol-Soda.

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | TEMPO DE REPOUSO À TEMPERATURA MÁXIMA (min) | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 15 | 30 | 45 | 65 | 85 | 100 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efeito (% Na ₂ O) s/ Mad. | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% peso sobre Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Tempo de Levantamento (min) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,9 | 8,9 | 8,9 |
| -Nº Kappa (k) | 49,0 | 34,2 | 29,7 | 24,9 | 22,2 | 20,5 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 7,7 | 4,9 | 4,0 | 3,1 | 2,6 | 2,2 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 92,3 | 95,1 | 96,0 | 96,9 | 97,5 | 97,8 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 35,6 | 34,2 | 34,0 | 31,2 | 24,5 | 24,0 |
| -Relação µ/k | 0,73 | 1,00 | 1,14 | 1,25 | 1,09 | 1,17 |
| -Rendimento Bruto (%) | 55,6 | 52,5 | 52,0 | 51,5 | 49,9 | 47,8 |
| -Rendimento Depurado (%) | 45,8 | 51,2 | 51,2 | 51,3 | 49,8 | 47,7 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 17,65 | 2,48 | 1,44 | 0,40 | 0,24 | 0,21 |
| -Rejeitos Base Madeira (%) | 9,81 | 1,30 | 0,75 | 0,20 | 0,12 | 0,10 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 24,8 | 22,6 | 20,9 | 18,9 | 18,6 | 16,4 |
| -pH | 13,4 | 13,4 | 13,4 | 13,3 | 13,2 | 13,0 |
| -Sólidos (%) | 18,6 | 19,4 | 19,7 | 20,2 | 20,4 | 20,5 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 86,6 | 90,5 | 92,3 | 94,0 | 95,2 | 96,0 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 39,6 | 30,4 | 29,8 | 29,1 | 30,7 | 33,4 |
| -Relação de Seletividade Lr/Cr | 2,18 | 2,98 | 3,10 | 3,23 | 3,10 | 2,89 |

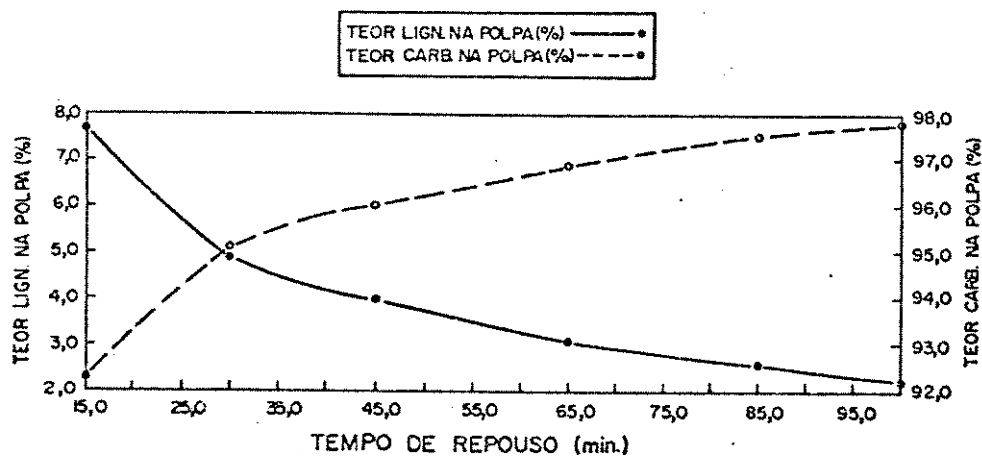
3.6.8a

Nº KAPPA E VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO

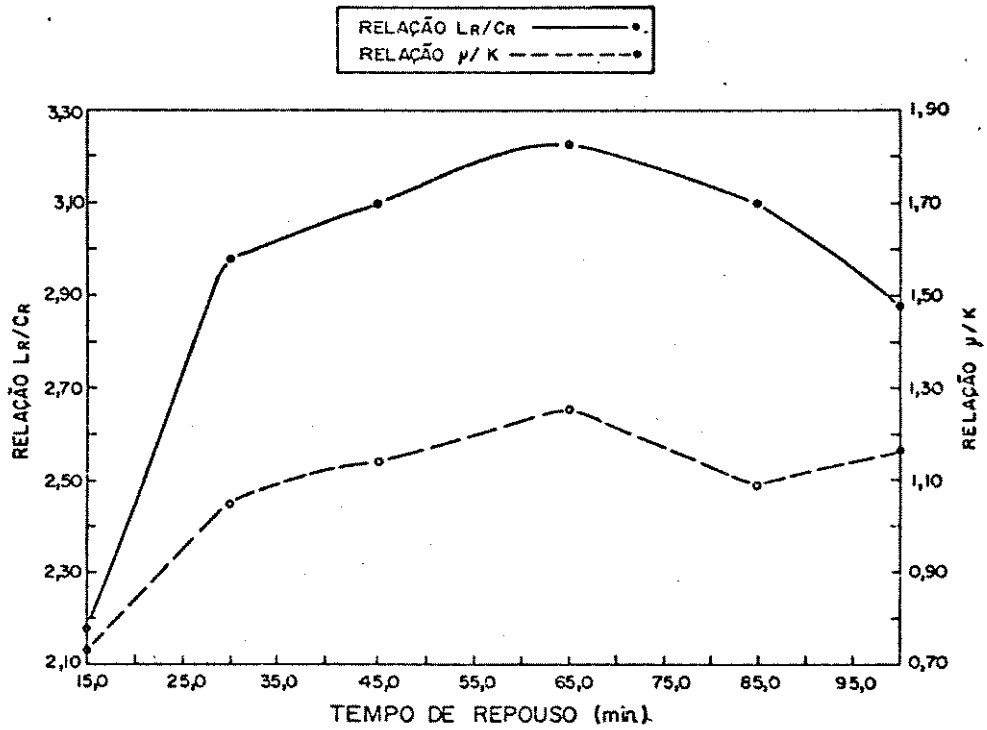


3.6.8b

TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO NA POLPA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO

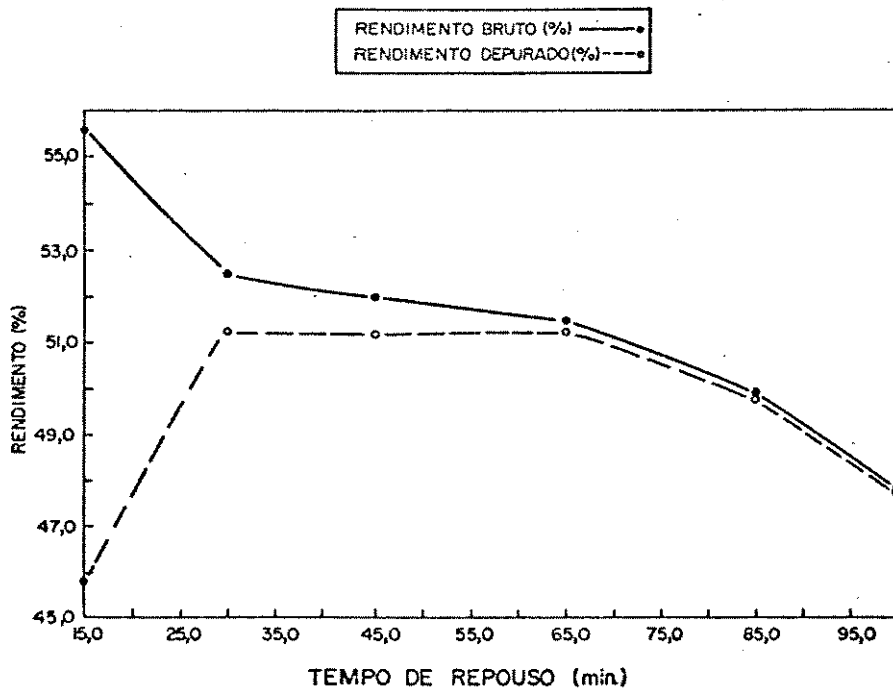


3.6.8c

RELAÇÃO L_R/C_R E μ /K EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO

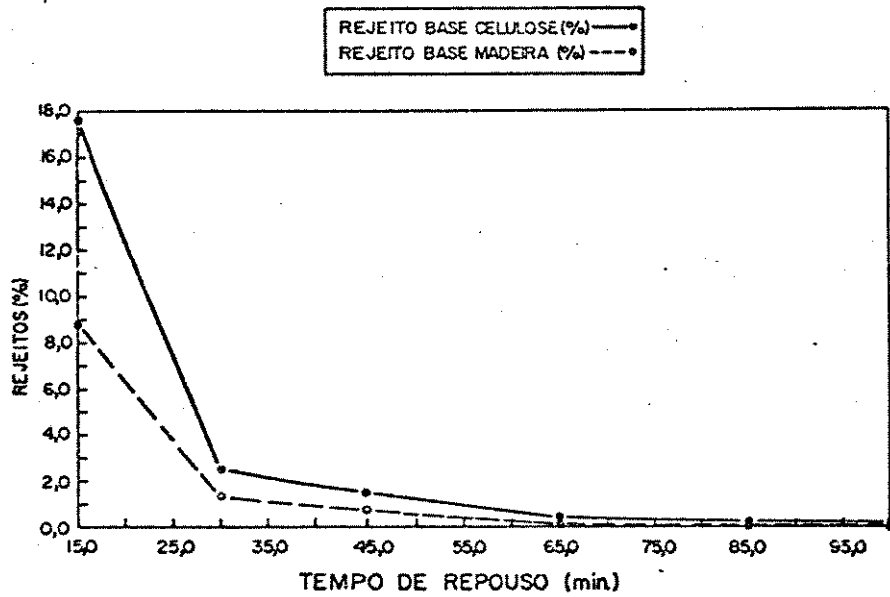
3.6.8d

RENDIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO



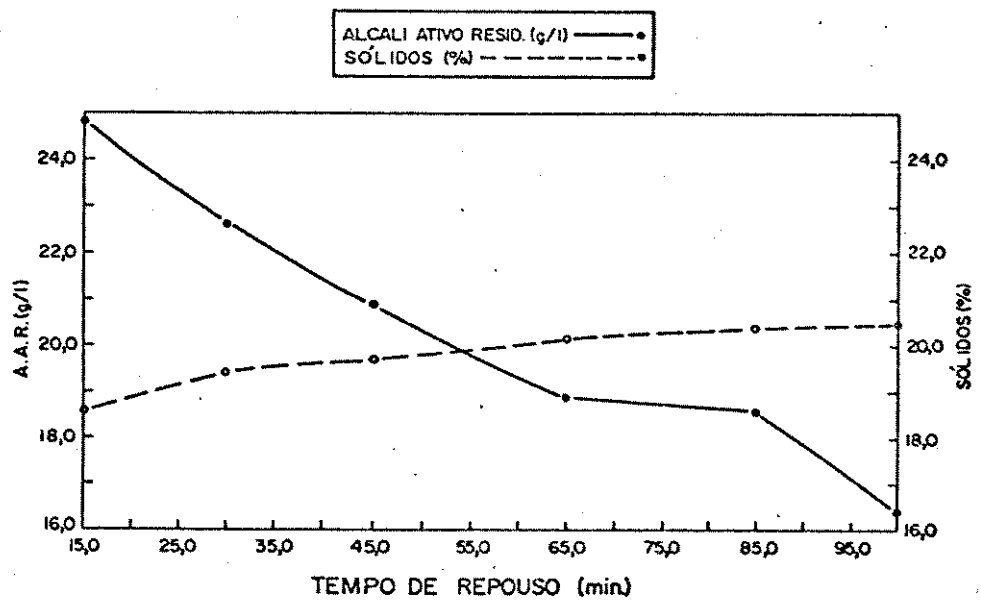
3.6.8e

REJEITO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO

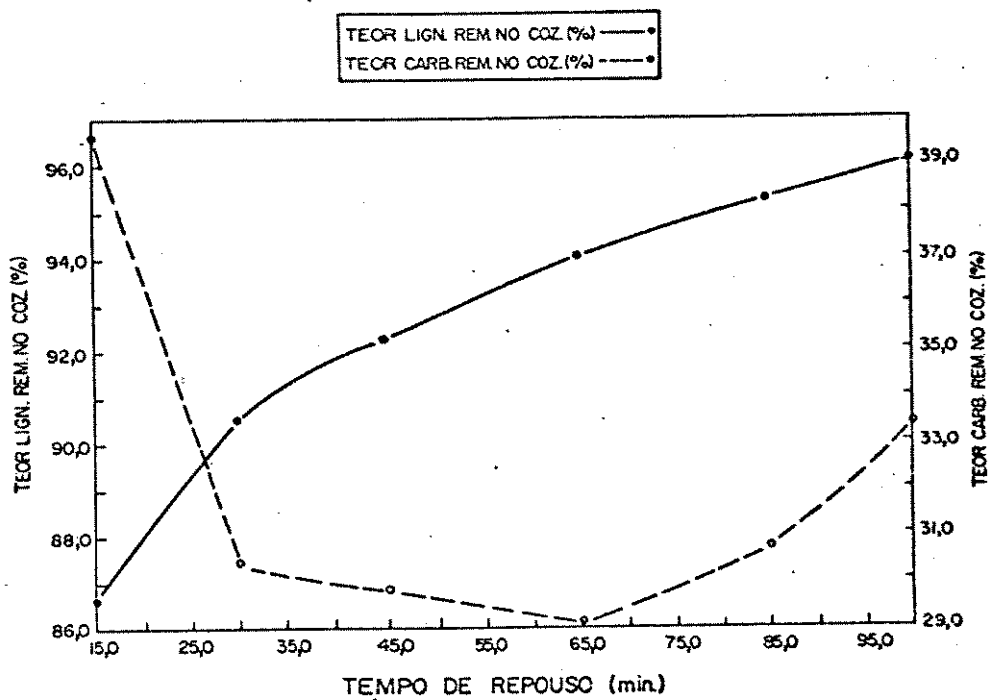


3.6.8f

A.A.R. E SÓLIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO



3.6.8g TEOR DE LIGNINA E CARBOIDRATO REMOVIDO NO COZIMENTO
EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO



3.6.9 - Estudo da Cinética de Remoção de Constituintes da Madeira

Este estudo foi desenvolvido através de uma série de polpações realizadas conforme condições apresentadas na tabela 3p. Os gráficos 3.6.9a e 3.6.9b referem-se aos dados desta tabela.

Pode-se constatar no gráfico 3.6.9a, que houve remoção de holocelulose e de pentosanas durante a polpação. A remoção principal de pentosanas ocorre nos primeiros 60 minutos de polpação. No caso da holocelulose, este processo ocorre, principalmente, até, por volta de 80 minutos. Deve-se notar que a temperatura máxima, de 160°C, só foi alcançada aos 60 minutos de reação.

Pelo gráfico 3.6.9b, percebe-se que quase noventa por cento, da lignina inicialmente presente, é retirada nos primeiros 80 minutos. Esta remoção é acompanhada por um decréscimo no rendimento bruto, o que, sem dúvida ocorre, também, devido à degradação da holocelulose.

É difícil tecer considerações acerca do mecanismo de reação de deslignificação no processo de cozimento. A complexidade do sistema químico não permite afirmações seguras. Pode-se, especulativamente, a partir da temperatura de 160°C (60 minutos) observar o gráfico 3.6.9c, do logarítmo da quantidade de lignina residual na polpa em função do tempo. Observa-se uma reta, o que indicaria um reação de pseudo primeira ordem. Não se pode fazer o mesmo com os dados anteriores pelo fato de não terem sido obtidos na mesma temperatura. Contudo, analisando-se em conjunto os gráficos 3.6.9b e 3.6.9c, poderíamos supor que a deslignificação ocorre em duas fases, uma rápida e outra lenta.

A dificuldade de tecer considerações mecanísticas acerca da deslignificação, pode ser visualizada pelo gráfico 3.6.9d, que representa a variação entre o inverso da quantidade de lignina

residual em função do tempo total de polpação. A partir de 60 minutos (160°C) observa-se uma relação linear. Este gráfico indicaria uma reação bimolecular de segunda ordem.

Na produção de polpa etanol-soda com número kappa $25,0 \pm 0,5$, (teor de lignina na polpa $\sim 3\%$) foram removidos cerca de 54% das pentosanas e 29% da holocelulose, inicialmente presentes na madeira. Comparando-se estes valores com os obtidos para polpas kraft e soda (vide tabela 3p) percebe-se que: em relação ao processo soda há uma maior retenção de carboidratos do que no processo kraft.

Verifica-se pela tabela 3p, que o processo etanol-soda removeu uma maior quantidade de extrativos etanol-tolueno, que os processos convencionais (soda e kraft) para um mesmo teor de lignina residual.

OBS: Para determinação do teor de pentosanas usou-se o método de determinação por transformação em furfural e reação com $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ (vide apêndice I item I.4). Este método fornece, facilmente, resultados altos. As análises, no entanto, foram feitas em duplicata ou triplicata e apresentaram desvios sempre menores que 2%.

As limitações deste método se referem, principalmente a:

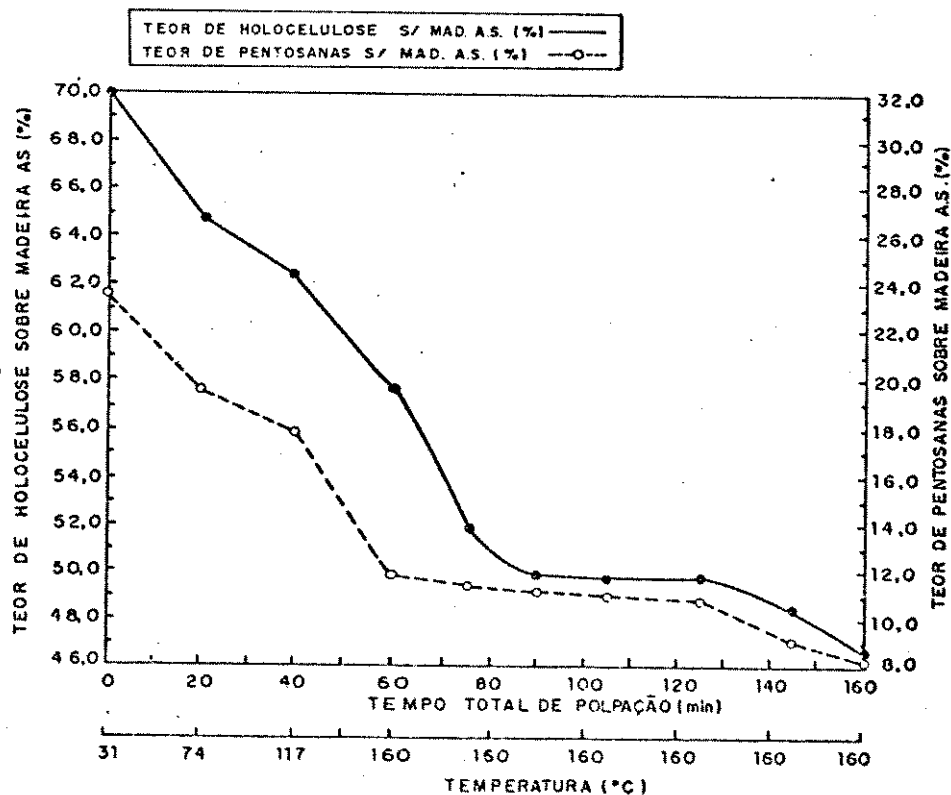
- i) transformação parcial das pentosanas em furfural;
- ii) perda de furfural na destilação;
- iii) perda de bromo por volatilização;
- iv) possibilidade de ocorrência de duas reações de bromação no furfural, dando estequiometrias de 1:1 e 2:1. Os itens i e ii fornecem resultados baixos, enquanto que, iii e iv conduzem a resultados altos.

TABELA 3p: Cinética de Remoção dos Constituintes Básicos da Madeira em Relação ao Tempo Total da Polpação Etanol-Soda.

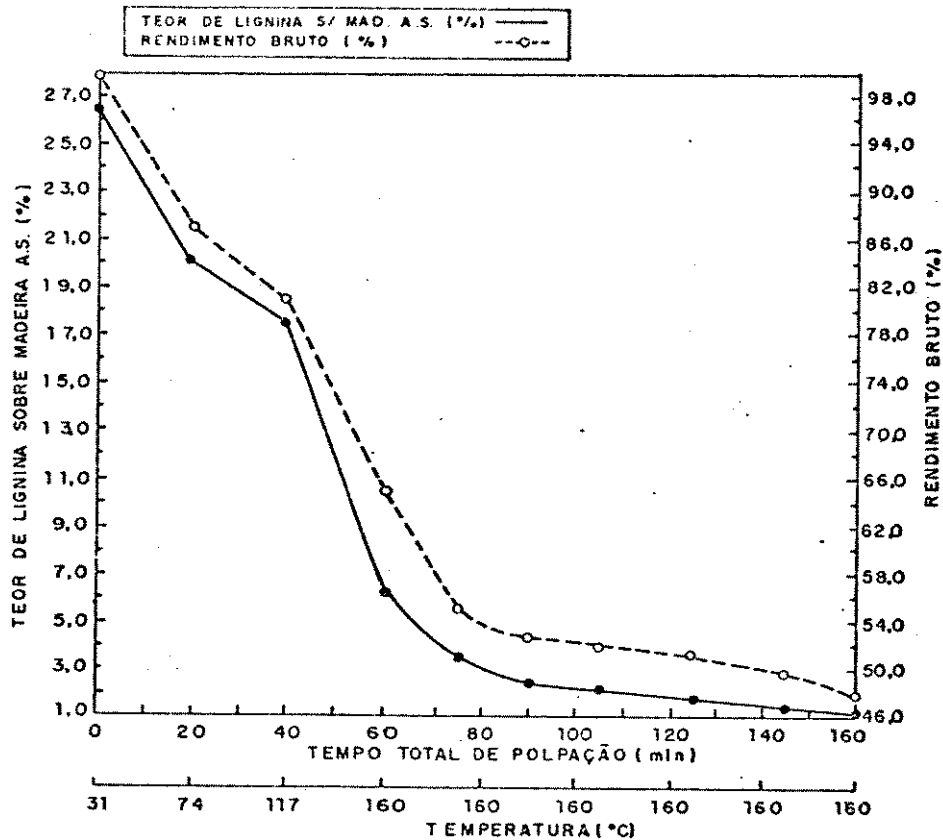
| PROCESSO | TEMPO TOTAL DE POLPAÇÃO (Min) | TEMPERATURA DE POLPAÇÃO (°C) | LIGNINA RESIDUAL (%) | Nº KAPPA | RENDIMENTO BRUTO (%) | RENDIMENTO DEPURADO (%) | VISCOSIDADE (CP) | HOLOCELULOSE (%) | PENTOSANAS (%) | EXTRATIVOS ETANOL/Tol. (%) | PERDAS DE PENTOSSES (%) |
|--|-------------------------------|------------------------------|----------------------|----------|----------------------|-------------------------|------------------|------------------|----------------|----------------------------|-------------------------|
| E.S.1 -Alcali Efetivo = 20,0 (X Na ₂ O) -Etanol = 20 (X V/V) -Relação Licor/Had = 4,26/1,0 | 0 | 31 | 26,4 | - | 100 | - | - | 70,0 | 13,59 | 1,00 | - |
| | 20 | 74 | 20,0 | - | 85,4 | - | - | 64,2 | 19,6 | 1,20 | - |
| | 40 | 117 | 17,7 | - | 81,1 | - | - | 62,4 | 17,8 | 0,76 | - |
| | 60 | 160 | 6,3 | - | 64,2 | - | - | 57,7 | 11,8 | 0,25 | - |
| | 75 | 160 | 3,5 | 49,0 | 55,6 | 45,8 | 35,6 | 51,9 | 11,3 | 0,15 | - |
| | 90 | 160 | 2,5 | 34,2 | 52,5 | 51,2 | 34,2 | 49,9 | 11,1 | 0,12 | - |
| | 105 | 160 | 2,1 | 29,7 | 52,0 | 51,2 | 34,0 | 49,8 | 11,0 | 0,11 | - |
| | 125 | 160 | 1,6 | 24,9 | 51,5 | 51,3 | 31,2 | 49,8 | 10,8 | 0,10 | 54,1 |
| | 145 | 160 | 1,3 | 22,2 | 49,9 | 49,8 | 24,5 | 48,5 | 9,0 | 0,10 | - |
| | 160 | 160 | 1,1 | 20,5 | 47,0 | 47,7 | 24,0 | 46,6 | 8,1 | 0,10 | - |
| E.S.2 -Alc. Efetivo = 19,0 (X Na ₂ O) -Etanol = 20,0 (X V/V) -Relação Licor/Had = 4,26/1,0 | 125 | 160 | 1,9 | 27,4 | 52,0 | 51,6 | 33,3 | 50,0 | 12,4 | 0,14 | 47,2 |
| | 125 | 160 | 1,3 | 22,3 | 50,0 | 49,9 | 30,5 | 48,6 | 9,9 | 0,08 | 57,8 |
| | 125 | 160 | 1,5 | 25,1 | 49,5 | 49,2 | 26,4 | 47,9 | 9,5 | 0,17 | 59,8 |
| Soda -Alcali Efetivo = 25,0 (X Na ₂ O) -Relação Licor/Had (4,26/1,0) | 110 | 170 | 1,6 | 25,2 | 32,2 | 51,3 | 48,8 | 50,4 | 14,4 | 0,13 | 38,9 |
| | 125 | 160 | 1,5 | 25,1 | 49,5 | 49,2 | 26,4 | 47,9 | 9,5 | 0,17 | 59,8 |
| | 125 | 160 | 1,5 | 25,1 | 49,5 | 49,2 | 26,4 | 47,9 | 9,5 | 0,17 | 59,8 |
| Kraft -Alcali Efetivo = 12,5 (X Na ₂ O) -Sulfidez = 25,0 (X Na ₂ O) -Relação Licor/Had 4,26/1,0 | 110 | 170 | 1,6 | 25,2 | 32,2 | 51,3 | 48,8 | 50,4 | 14,4 | 0,13 | 38,9 |
| | 125 | 160 | 1,5 | 25,1 | 49,5 | 49,2 | 26,4 | 47,9 | 9,5 | 0,17 | 59,8 |
| | 125 | 160 | 1,5 | 25,1 | 49,5 | 49,2 | 26,4 | 47,9 | 9,5 | 0,17 | 59,8 |

OBS: Os valores de lignina, pentosanas, holocelulose e solúveis em etanol/tolueno, são em relação ao peso absolutamente seco da madeira.

3.6.9a TEOR DE HOLOCELULOSE E PENTOSANAS DA MADEIRA DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE POLPAÇÃO ETANOL - SODA



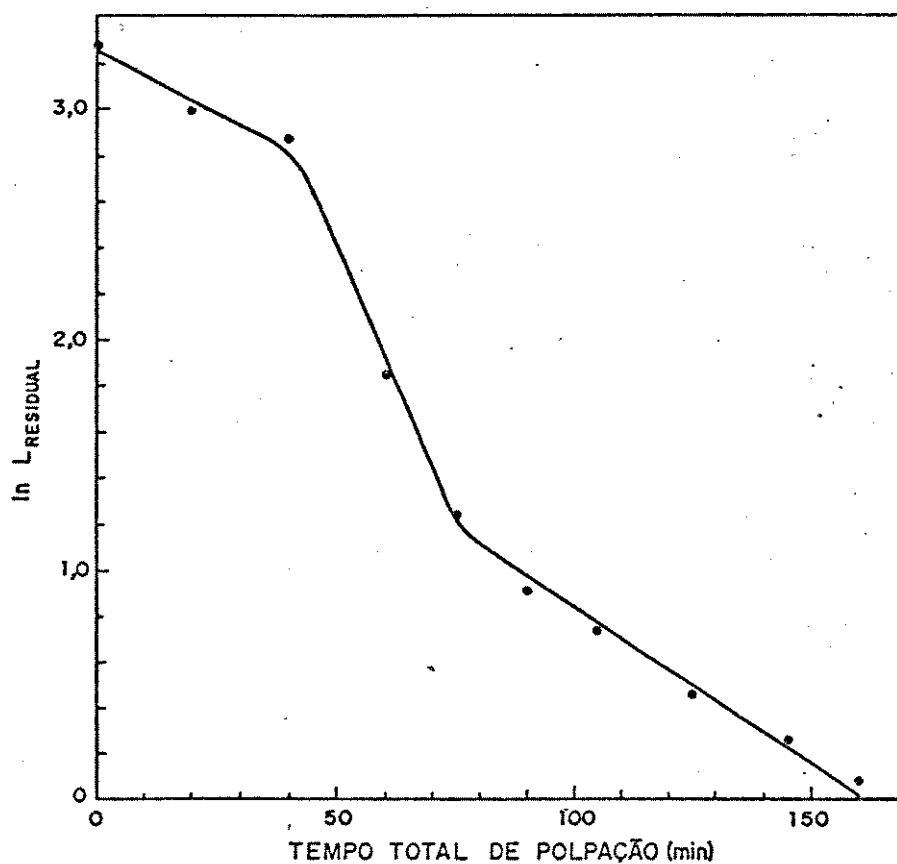
3.6.9b DESLIGNIFICAÇÃO E RENDIMENTO BRUTO DA MADEIRA DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA CINÉTICA DE POLPAÇÃO ETANOL SODA



3.6.9c

LOGARITMO NATURAL DA LIGNINA RESIDUAL NA POLPA EM FUNÇÃO DO TEMPO TOTAL DE POLPAÇÃO

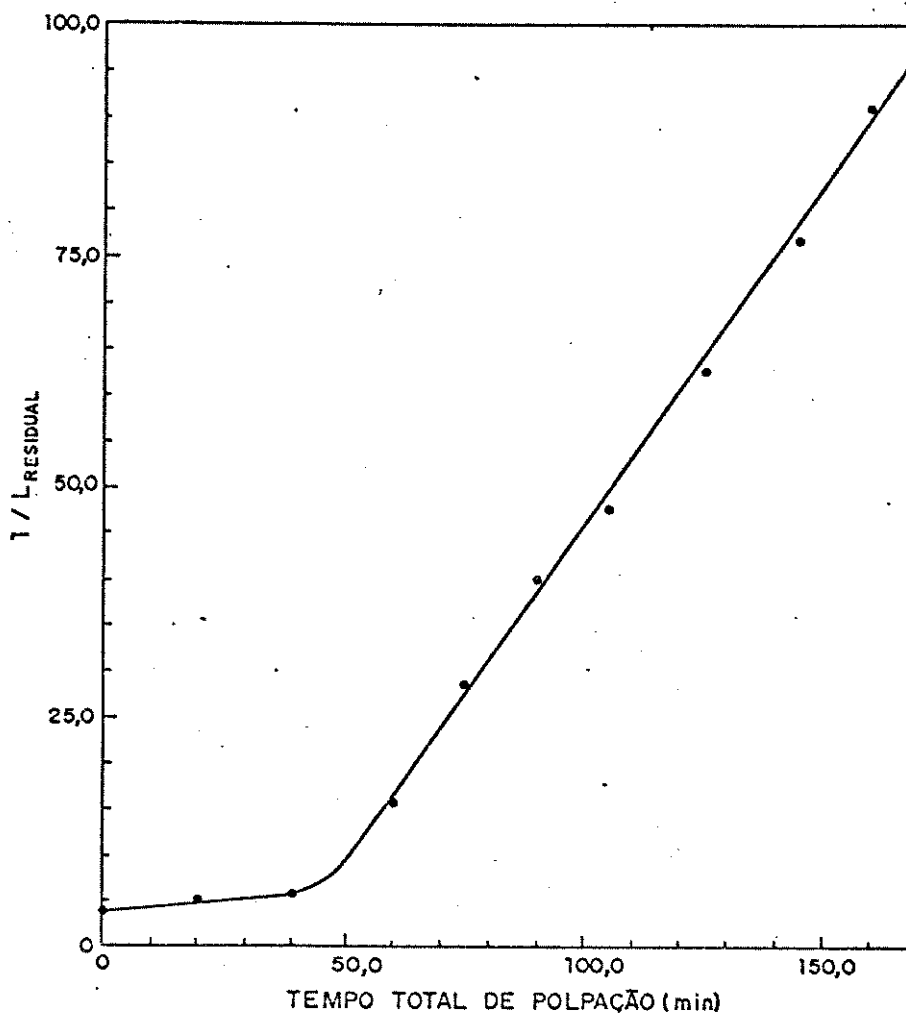
| TEMPO DE POLPAÇÃO (min) | LIG. RESIDUAL | $\ln L_{\text{RESIDUAL}}$ |
|-------------------------|---------------|---------------------------|
| 0 | 26,4 | 3,27 |
| 20 | 20,0 | 2,99 |
| 40 | 17,7 | 2,87 |
| 60 | 6,3 | 1,84 |
| 75 | 3,5 | 1,25 |
| 90 | 2,5 | 0,91 |
| 105 | 2,1 | 0,74 |
| 125 | 1,6 | 0,47 |
| 145 | 1,3 | 0,26 |
| 160 | 1,1 | 0,09 |



3.6.9d

INVERSO DA CONCENTRAÇÃO LIGNINA RESIDUAL EM FUNÇÃO DO
TEMPO TOTAL DE POLPAÇÃO

| TEMPO DE POLP. | $1/L_{\text{RESIDUAL}} \times 10^{-2}$ |
|----------------|--|
| 0 | 3,78 |
| 20 | 5,00 |
| 40 | 5,65 |
| 60 | 15,9 |
| 75 | 28,6 |
| 90 | 40,0 |
| 105 | 47,6 |
| 125 | 62,5 |
| 145 | 76,9 |
| 160 | 90,9 |



3.6.10 - Branqueamento das Polpas Kraft, Soda e Etanol-Soda pela Sequência C.E. H₁.H₂

Este estudo foi desenvolvido com o intuito de otimizar a dosagem de reagentes, em cada etapa de branqueamento, sobre cada polpa (vide apêndice V).

As condições otimizadas encontradas para cada etapa são apresentadas na tabela 3q. Os resultados das análises de qualidade das polpas, em cada etapa, são apresentados na tabela 3r.

Cloração-Extração Alcalina: Pode-se constatar, pela tabela 3r, que houve uma grande remoção de lignina, após as etapas de cloração e extração alcalina. Comparando-se entre as polpas de número kappa semelhante (ao redor de 25), que receberam dosagem similar de cloro ativo (água de cloro - 4,0%), nota-se que os números kappa decrescem de 21,4 (84,9%) (kraft), 20,7 (82,1%) (Etanol-Soda-E.S.₁*), 21,0 (82,0%) (Etanol-Soda-E.S.₁) e 19,5 (77,7%) (Soda). Para a polpa etanol-soda E.S.₂, de maior número kappa inicial, tem-se uma diminuição de 23,1 (84,3%).

Pela tabela 3r e pelos gráficos 3.6.10a e 3.6.10b, nota-se que as perdas de viscosidade das polpas ficaram, em torno de: 18 cP (36,9%) (kraft); 11,4 cP (36,5%) (E.S.₁*); 8,9 cP (33,7%) (Soda) e 8,6 cP (27,9%) (E.S.₁). Para a polpa E.S.₂ observa-se uma queda de 12,7 cP (38,1%).

No que se refere ao ganho de alvura, observa-se: 14,1 %PV (32,3%) (E.S.₁*); 10,5 %PV (25,0%) (kraft); 9,0 %PV (20,8%) (E.S.₁); 9,1 %PV (20,0%) (Soda); 12,3 %PV (28,0%) (E.S.₂).

Pelos resultados do decaimento no número kappa, fica claro que a lignina resultante no processo kraft é mais reativa em relação ao cloro, que as resultantes nos outros métodos aqui considerados. A lignina obtida no processo etanol-soda apresenta em relação ao cloro, uma reatividade um pouco menor. A lignina menos reativa, neste caso, é a do processo soda.

O gráfico 3.6.10c cujos dados se referem a tabela 3q, mostra claramente o consumo de cloro e de hidróxido na fase de cloração e extração-alcálica.

Hipocloração H₁: Pelos gráficos 3.6.10a e 3.6.10b que correspondem à tabela 3r, percebe-se que as perdas de viscosidade e os ganhos de alvura das polpas em relação à etapa C.E respectivamente, situam-se em torno de: 4,8 cP (15,6%) e 21,8 %PV (41,5%) (kraft); 2,5 cP (12,6%) e 16,3 %PV (28,9%) (E.S.₁*); 4,4 cP (19,8%) e 20,6 %PV (39,4%) (E.S.₁); 2,5 cP (14,3%) e 16,9 %PV (30,9%) (Soda); 3,6 cP (17,5%) e 16,5 %PV (29,3%) (E.S.₂).

No gráfico 3.6.10c, cujos dados se referem a tabela 3q, podemos observar o consumo de hipoclorito, por cada polpa, nesta primeira etapa de hipocloração.

Hipocloração H₂: Pode-se observar pelos gráficos 3.6.10a e 3.6.10b (tabela 3r) as seguintes quedas na viscosidade e ganhos na alvura em relação à etapa H₁: 11,7 cP (45,0%) e 11,5 %PV (15,5%) (kraft); 4,3 cP (24,9%) e 10,6 %PV (14,3%) (E.S.₁*); 5,5 cP (30,9%) e 12,8 %PV (17,6%) (E.S.₁); 5,2 cP (34,7%) e 13,3 %PV (18,6%) (Soda); 4,9 cP (28,8%) e 13,0 %PV (17,8%) (E.S.₂*).

Analisando-se os resultados finais, das diversas, polpas branqueadas, percebe-se que a kraft atingiu uma viscosidade de

14,3 cP contra 9,8 cP da soda. As polpas etanol-soda apresentaram valores melhores de viscosidade em relação ao processo soda, principalmente, no caso da E.S.₁* com 13,0 cP.

Em termos de alvura os valores obtidos podem ser considerados muito próximos entre si, principalmente se levarmos em conta um desvio de $\pm 0,5$ %PV. De qualquer modo, os maiores valores de alvura podem ser relacionados com o maior consumo de cloro ativo. Assim, para a polpa E.S.₁*, poder-se-ia atingir índice melhor com o uso de mais cloro. Com isto, no entanto, haveria uma tendência a diminuir, um pouco, a viscosidade.

Verificando, no entanto, o compromisso da viscosidade versus consumo total de cloro, podemos admitir que, para um dosagem de 5,2% de cloro ativo, se obteria uma viscosidade da ordem de 12,5 cP. A alvura deverá atingir valor em torno de 85 e 86 %PV, por analogia com a polpa E.S.₁, ou seja, igual à da kraft.

O consumo total de álcali, durante as etapas de branqueamento, foi menor para a polpa E.S.₁, seguida da kraft, E.S.₁*, Soda e E.S.₂.

TABELA 39: Condições Otimizadas nos Estágios de Branqueamento

| Estágio | Reagentes | E.S.1 | E.S.2 | Reagente a Soda Kraft | *E.S ₁ | Consist. (%) | Tempo de Retenção (min) | Temp. (°C) | pH |
|---------|------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|-------------------|--------------|-------------------------|------------|-----------|
| C | -Água Clorada | 4,00 | 4,50 | 4,00 | 4,00 | 3,9 | 10,0 | 48 | - |
| E | -Hidróx. de Sódio | 1,40 | 2,20 | 2,00 | 1,42 | 1,65 | 10,0 | 67 | 11,0-11,3 |
| H1 | -Hipocloração -Hidrox. de Sódio | 0,70 0,19 | 0,55 0,17 | 0,60 0,23 | 0,60 0,23 | 0,55 0,17 | 10,0 | 60,0 | 9,3-9,5 |
| H2 | -Hipocloração -Hidrox. de Sódio | 0,55 0,20 | 0,60 0,20 | 0,72 0,31 | 0,60 0,20 | 0,55 0,18 | 10,0 | 60,0 | 9,3-9,5 |

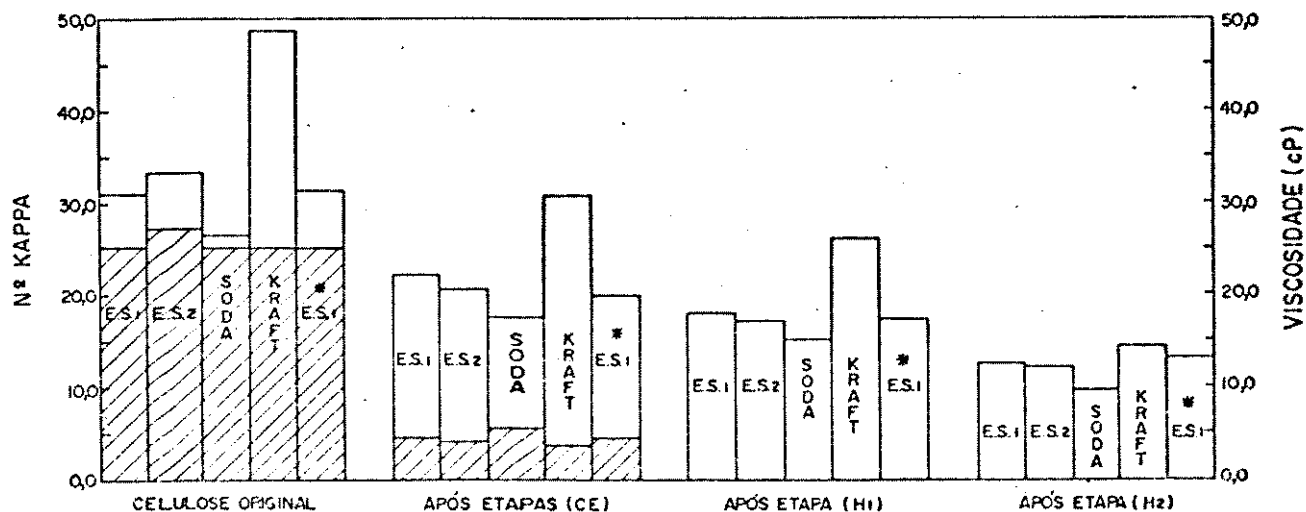
a: massa de reagente por 100g de polpa a.s

TABELA 3r: Resultados dos Branqueamentos Otimizados na Sequência C.E. H₁.H₂.

| ETAPAS | DETERMINAÇÕES | PROCESSOS DE POLPAÇÃO | | | |
|--|----------------------|-----------------------|-------|------|-----------------|
| | | E.S.1 | E.S.2 | SODA | KRAFT |
| Celulose Original | Nº Kappa | 25,6 | 27,4 | 25,1 | 25,2 |
| | Viscosidade (cP) | 30,8 | 33,3 | 26,4 | 48,8 |
| | Alvura (% PV) | 43,3 | 44,0 | 45,6 | 42,0 |
| Celulose após Cloração-Extração [C.E.] | Nº Kappa | 4,6 | 4,3 | 5,6 | 3,8 |
| | Viscosidade (cP) | 22,2 | 20,6 | 17,5 | 30,8 |
| | Alvura (%PV) | 52,3 | 56,3 | 54,7 | 52,5 |
| | Perda de Massa (%) | 4,0 | 4,2 | 6,1 | 3,7 |
| Celulose após Hipocloração (1) [H ₁] | Viscosidade (cP) | 17,8 | 17,0 | 15,0 | 26,0 |
| | Alvura (PV) | 72,9 | 72,8 | 71,6 | 74,3 |
| | Perda de Massa | 1,6 | 0,8 | 0,8 | 1,9 |
| Celulose após Hipocloração (2) [H ₂] | Viscosidade (cP) | 12,3 | 12,1 | 9,8 | 14,3 |
| | Alvura (% PV) | 85,7 | 85,8 | 84,9 | 85,8 |
| | Perdas de Massa (%) | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 0,9 |
| | Rend. Total (%) | 93,6 | 94,6 | 92,1 | 93,5 |
| -Consumo Total de Reagentes nas Etapas | Cloro Ativo (%) | 5,25 | 5,65 | 5,32 | 5,20 |
| | Hidrox. de Sódio (%) | 1,79 | 2,57 | 2,54 | 1,85 |
| | | | | | E.S.1* ÚMIDA |
| | | | | | 25,2 |
| | | | | | 31,2 |
| | | | | | 43,6 |
| | | | | | 4,5 |
| | | | | | 19,8 |
| | | | | | 57,7 |
| | | | | | 4,9 |
| | | | | | 17,3 |
| | | | | | 74,0 |
| | | | | | 1,3 |
| | | | | | 13,0 |
| | | | | | 84,6 |
| | | | | | 0,6 |
| | | | | | 93,3 |
| | | | | | 5,00 |
| | | | | | 2,00 |

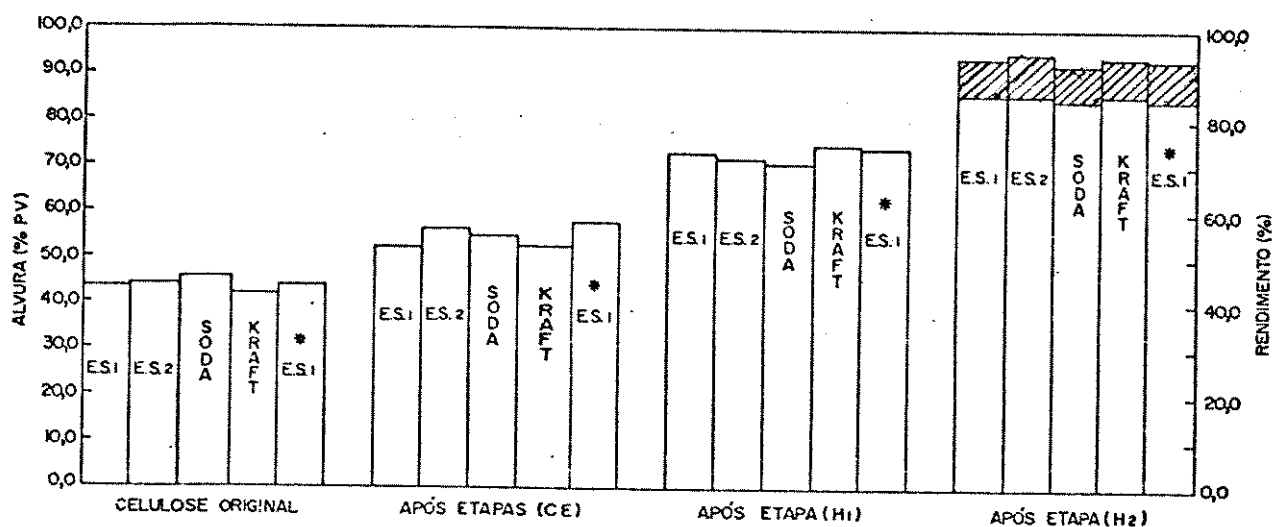
3.6.10 a - VISCOSIDADE DAS POLPAS EM ESTUDO EM FUNÇÃO DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO (C.E, H₁, H₂)

| VARIÁVEL | LEGENDA |
|------------------|---------|
| VISCOSIDADE (cP) | |
| Nº KAPPA | |

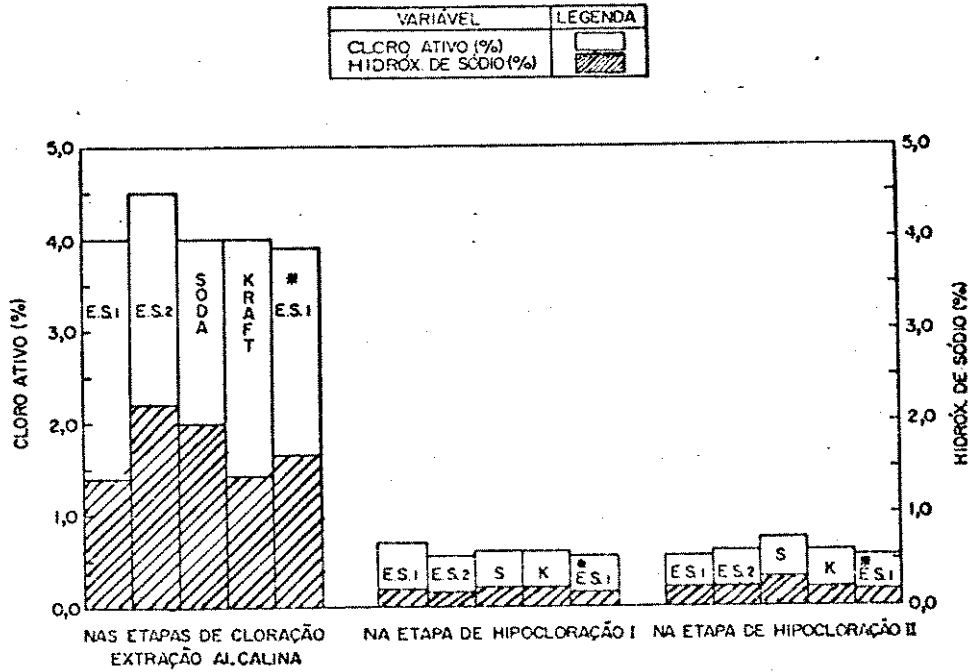


3.6.10 b - ALVURA DAS POLPAS EM ESTUDO EM FUNÇÃO DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO (C.E, H₁, H₂)

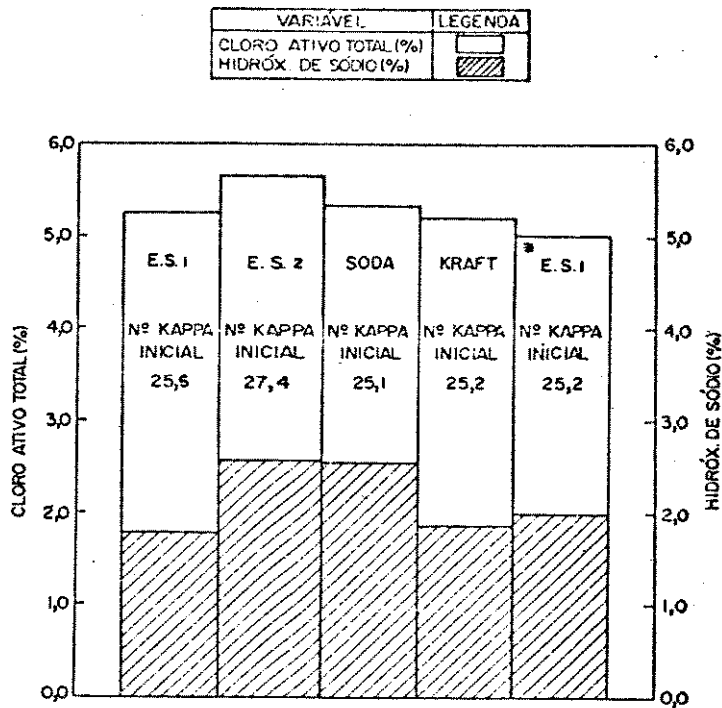
| VARIÁVEL | LEGENDA |
|----------------|---------|
| ALVURA (% PV) | |
| RENDIMENTO (%) | |



3.6.10 c - DOSAGEM DE REAGENTES SOBRE AS POLPAS EM FUNÇÃO DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO



3.6.10 d - DOSAGEM TOTAL DOS REAGENTES CONSUMIDOS DURANTE O BRANQUEAMENTO



3.6.11 - Verificação das Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas Brutas e Branqueadas.

Para melhor caracterização das polpas brutas e branqueadas obtidas pelo processo etanol-soda (E.S.1, E.S.2 e E.S.1*) comparou-se as suas propriedades físico-mecânicas com polpas soda e kraft convencionais, preparadas no mesmo equipamento, com a mesma madeira. O refino destas polpas foi realizado em moinho Jockro, em consistência de 6% (16g de polpa a.s. em 251g de H₂O). Utilizou-se tempos de refino adequados para que as polpas atin-gissem graus Schopper-Riegler similares entre si. Tomou-se, es-pecial cuidado com o refino ao redor de 35^oSR, sendo que estas polpas são importantes por serem utilizadas na fabricação de pa-pel de imprimir e escrever.

Nas tabelas 3s e 3t podem ser vistos os resultados obti-dos. Os gráficos correspondentes para as polpas brutas são os de 3.6.11.1a até 3.6.11.1g e para as branqueadas os de 3.6.11.2a até 3.6.11.2i.

3.6.11.1 - Testes Físico-Mecânicos das Polpas Brutas

Desenvolvimento do Grau Schopper Riegler: As polpas eta-nol-soda e soda apresentaram um comportamento similar perante o refino. As duas atingiram graus ^oSR próximos, em igual tempo. A polpa kraft, por outro lado, mostrou-se mais sensível, desenvol-vendo o mesmo grau ^oSR que as outras polpas, em menos tempo (grá-fico 3.6.11.1a).

Alvura: No que se refere a alvura, percebemos que, nas polpas não refinadas, a soda apresenta a maior % PV, seguida da E.S.₂, E.S.₁^{*}, E.S.₁ e finalmente da kraft.

Com o desenvolvimento do refino, todas as polpas perdem alvura. Contudo, relativamente, as etanol-soda e a soda têm menos tendência à perda de alvura que a kraft, considerando um mesmo número kappa.

Volume Específico Aparente: As polpas etanol-soda apresentaram, em 35^oSR, valores maiores que a da polpa kraft e similares à polpa soda (gráfico 3.6.11.1c).

Resistência ao ar Gurley: A polpa kraft se apresentou com menor porosidade que as polpas soda e etanol-soda, as duas últimas com comportamentos similares.

Índice de Tração: A polpa etanol-soda úmida (E.S.₁^{*}) apresentou o melhor comportamento em relação à tração em tempo zero de refino. Enquanto que para o grau de refino em torno de 35^oSR, a polpa kraft obteve o maior índice (91,76 N.m/g), seguida pelas polpas etanol-soda E.S.₁^{*} (76,36 N.m/g), E.S.₂ (73,27 N.m/g), E.S.₂ (73,27 N.m/g), E.S.₁ (64,90 N.m/g) e finalmente a soda (56,31 N.m/g) (3.6.11.1d).

Alongamento: Observa-se neste caso que a polpa etanol-soda E.S.₁^{*}, em tempo zero de refino, atingiu índices superiores às outras polpas, seguida pela kraft. Em torno do grau de refino 35^oSR, pode-se observar que o melhor valor ficou para a polpa kraft (1,7%), seguida de perto pela E.S.₁^{*} (1,5%) (gráfico 3.6.11.1e).

índice de Rasgo: Para as polpas sem refino o melhor índice ficou para a polpa E.S.₁* (5,83 N.m²/g) seguida pela kraft (2,67 N.m²/kg), E.S.₂ (2,22 N.m²/kg), E.S.₁ (1,78 N.m²/kg) e soda (1,48 N.m²/kg). Enquanto que, em torno do grau de refino 35^oSR, a polpa kraft foi superior (11,12 N.m²/kg), em relação às outras, seguida pela E.S.₁* (9,78 N.m²/kg) (gráfico 3.6.11.1f).

índice de Estouro: Para as polpas sem refino a etanol-soda (E.S.₁*), obteve o melhor índice (0,6 kPa.m²/g). Em grau de refino de aproximadamente 35^oSR, a polpa kraft obtém um índice superior (6,16 kPa.m²/g), seguido pela E.S.₁* (4,44 kPa m²/g) E.S.₂, E.S.₁ e por último a soda (2,64 kPa m²/g) (gráfico 3.6.11.1g).

Dobras (Mit): No tempo zero de refino somente E.S.₁* apresentou alguma resistência. Para os outros graus de moagem evidenciou-se uma grande superioridade da polpa kraft em relação às outras. As polpas etanol-soda foram ligeiramente superiores à soda.

Lisura: As polpas celulósicas brutas apresentaram-se similares em grau de refino 35^oSR.

Pode-se, em resumo, concluir que as polpas brutas do processo etanol-soda possuem, em relação à kraft, uma maior alvura e maior volume específico (bulk).

Em relação aos testes de resistência físico-mecânicos, de modo geral, as polpas etanol-soda se apresentaram superiores à polpa soda e inferiores à polpa kraft.

No que se refere à polpa úmida E.S.₁*, observa-se que há uma melhora geral em relação às outras polpas etanol-soda (E.S.₁ e E.S.₂) secas ao ar.

TABELA 3s: Resultados Médios^a das Características Físico-Mecânicas das Polpas Brutas dos Processos Etanol-Soda (E.S.) Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto.

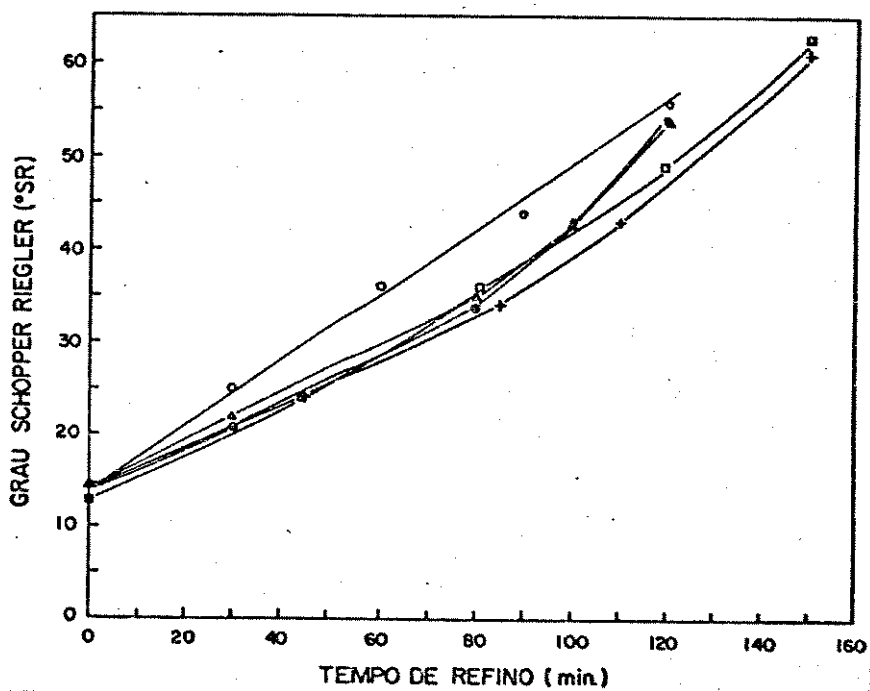
| POLPA | TEMPO DE REFINO (min) | GRAU SCHOPPER RICGLER (OSR) | ALVURA (APV) | GRAMATURA (g/m ²) | DENSIDADE APARENTE (t/m ³) | VOLUME ESPECÍFICO APARENTE (cm ³ /g) | RESISTÊNCIA AO AR GURLEY (seg/100ml de ar) | RUPURA COMPRI-MENTO (m) | ALONGA-MENTO (t) | RASCO RESISTÊNCIA (gf) | RESISTÊNCIA (kgf/cm ²) | ESTOURO RESISTÊNCIA (kgf/cm ²) | BOBRAS (MIT) | LISURA (TELA SECUNDARIA) |
|---------|-----------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------------|--|---|--|-------------------------|------------------|------------------------|------------------------------------|--|--------------|--------------------------|
| | 0 | 14 | 43,3 | 66,2 | 368 | 2,72 | 0,4 | 755 | 7,40 | 12 | 1,78 | 0,0 | 0 | 1185 |
| | 30 | 22 | 42,8 | 65,2 | 494 | 2,02 | 1,2 | 3210 | 51,00 | 45 | 7,56 | 1,4 | 4 | 714 |
| | 80 | 35 | 42,0 | 61,4 | 525 | 1,90 | 2,6 | 4620 | 64,90 | 51 | 7,56 | 2,0 | 18 | 507 |
| | 100 | 43 | 41,5 | 61,1 | 541 | 1,85 | 4,4 | 6682 | 65,61 | 65 | 9,64 | 2,2 | 13 | 522 |
| | 120 | 54 | 40,8 | 60,7 | 540 | 1,82 | 7,8 | 6547 | 64,19 | 61 | 9,64 | 2,7 | 17 | 498 |
| | 0 | 13 | 44,0 | 64,1 | 373 | 2,68 | 0,4 | 624 | 6,12 | 15 | 2,22 | 0 | 0 | 1158 |
| | 45 | 24 | 43,4 | 62,3 | 520 | 1,92 | 1,4 | 6419 | 62,04 | 45 | 9,64 | 1,7 | 6 | 692 |
| | 80 | 36 | 43,2 | 60,8 | 543 | 1,84 | 2,8 | 7474 | 73,27 | 56 | 7,47 | 2,4 | 12 | 579 |
| | 120 | 49 | 42,9 | 59,4 | 555 | 1,80 | 5,4 | 10004 | 82,26 | 54 | 8,00 | 2,6 | 20 | 533 |
| | 150 | 63 | 42,2 | 57,7 | 584 | 1,71 | 12,3 | 7047 | 76,93 | 51 | 7,56 | 2,6 | 22 | 556 |
| | 0 | 14 | 45,6 | 65,9 | 383 | 2,61 | 0,4 | 573 | 5,61 | 10 | 1,48 | 0 | 0 | 1161 |
| | 30 | 21 | 43,6 | 63,0 | 488 | 2,05 | 1,3 | 4078 | 40,81 | 42 | 6,23 | 1,3 | 4 | 783 |
| | 80 | 34 | 42,3 | 63,0 | 534 | 1,87 | 2,6 | 5744 | 56,31 | 64 | 9,49 | 1,7 | 9 | 583 |
| | 100 | 43 | 41,9 | 61,4 | 535 | 1,87 | 4,9 | 6180 | 60,37 | 54 | 8,01 | 2,0 | 10 | 572 |
| | 120 | 54 | 41,5 | 60,1 | 557 | 1,86 | 6,5 | 7173 | 70,32 | 53 | 8,61 | 2,3 | 18 | 505 |
| | 0 | 14 | 42,0 | 64,3 | 402 | 2,49 | 0,5 | 995 | 9,75 | 18 | 2,67 | 0,0 | 0 | 1117 |
| | 30 | 25 | 39,5 | 63,3 | 551 | 1,81 | 2,6 | 8555 | 83,57 | 84 | 12,45 | 3,1 | 32 | 639 |
| | 60 | 36 | 37,4 | 61,7 | 566 | 1,76 | 4,7 | 9360 | 91,76 | 75 | 11,12 | 3,9 | 30 | 588 |
| | 90 | 49 | 36,5 | 60,1 | 572 | 1,75 | 10,9 | 10193 | 99,93 | 72 | 10,67 | 4,1 | 81 | 541 |
| | 120 | 61 | 35,6 | 59,2 | 592 | 1,69 | 23,6 | 10248 | 100,47 | 70 | 10,38 | 4,5 | 127 | 520 |
| | 0 | 14 | 43,6 | 68,4 | 431 | 2,32 | 0,6 | 3018 | 29,58 | 39 | 5,83 | 0,4 | 1 | 946 |
| | 45 | 24 | 41,0 | 60,8 | 524 | 1,90 | 2,1 | 7033 | 69,84 | 40 | 6,92 | 2,2 | 12 | 658 |
| | 85 | 34 | 40,2 | 60,7 | 544 | 1,84 | 2,9 | 7759 | 76,54 | 46 | 7,78 | 2,8 | 16 | 593 |
| | 110 | 43 | 39,5 | 59,9 | 551 | 1,82 | 4,3 | 8037 | 80,73 | 46 | 9,73 | 2,8 | 25 | 513 |
| | 150 | 61 | 39,3 | 58,4 | 576 | 1,74 | 14,3 | 8378 | 82,14 | 53 | 7,86 | 2,8 | 28 | 497 |
| D.P.M.b | | 1,6 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 0,8 | 4,6 | 4,4 | 4,0 | 4,9 | 3,4 |

^a 4 repetições de testes em folhas individualizadas em cada tempo de refino em moino jocko.

^b Desvio Padrão Relativo Médio. (%)

3.6.11.1a GRAU SCHOPPER RIEGLER EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REFINO

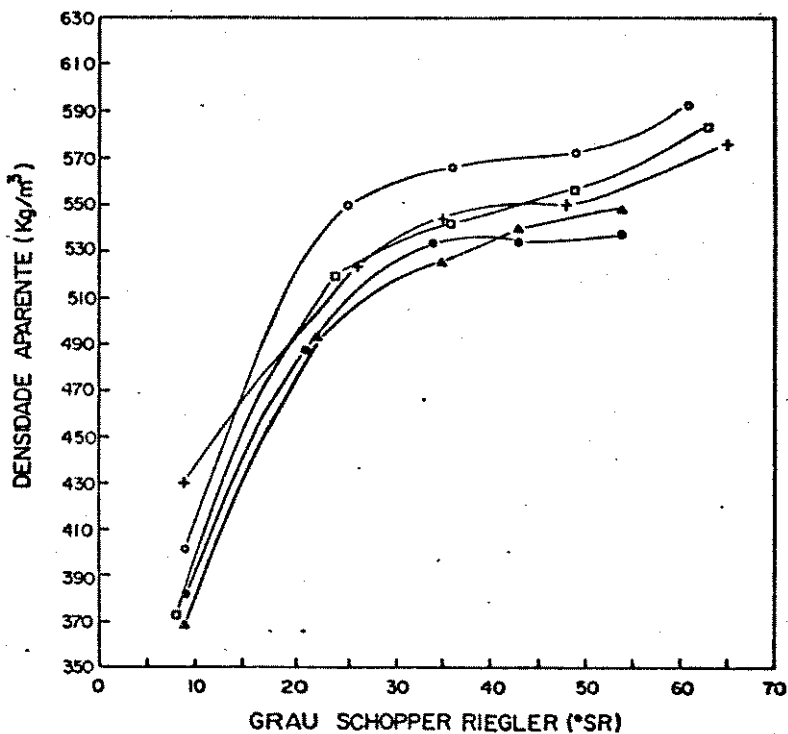
| POLPA BRUTA | LEGENDA |
|-------------|---------|
| E.S. 1 | —△— |
| E.S. 2 | —□— |
| SODA | —●— |
| KRAFT | —○— |
| * E.S. 1 | —+— |



3.6.11.1b

DENSIDADE APARENTE EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER

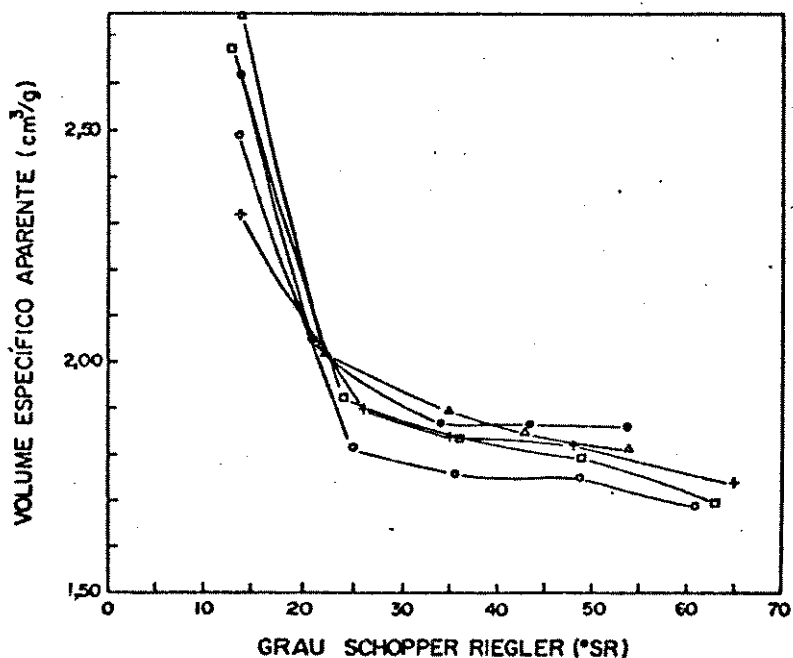
| POLPA BRUTA | LEGENDA |
|-------------|---------|
| ES.1 | —△— |
| ES.2 | —□— |
| SODA | —●— |
| KRAFT | —○— |
| *ES.1 | —+— |



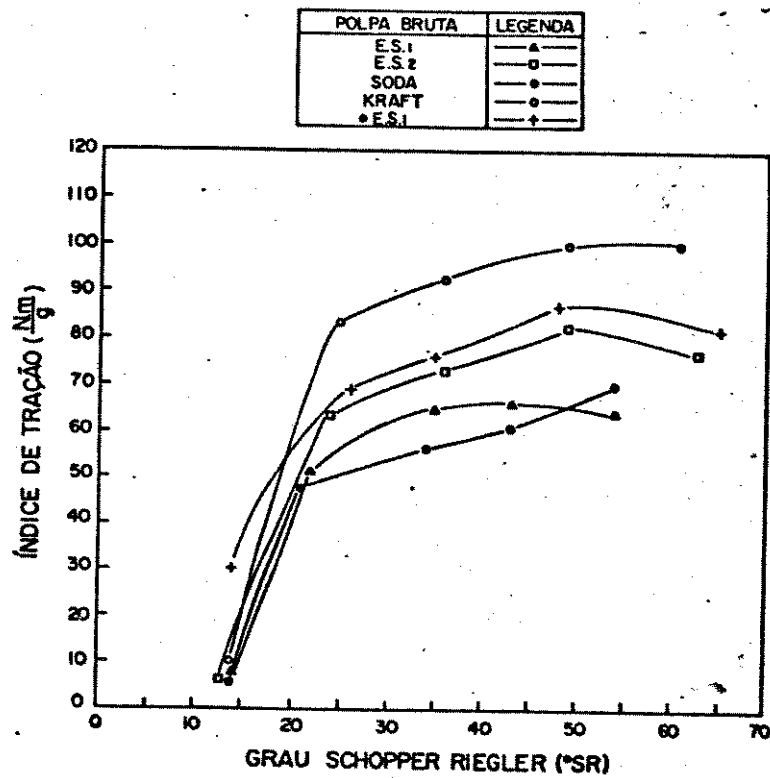
3.6.11.1c

VOLUME ESPECÍFICO APARENTE EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER

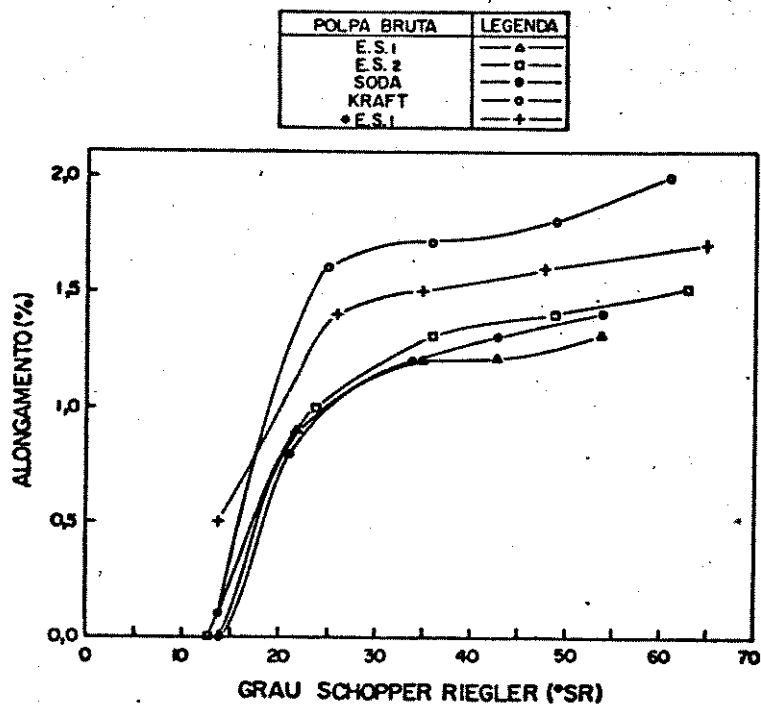
| POLPA BRUTA | LEGENDA |
|-------------|---------|
| ES.1 | —△— |
| ES.2 | —□— |
| SODA | —●— |
| KRAFT | —○— |
| *ES.1 | —+— |

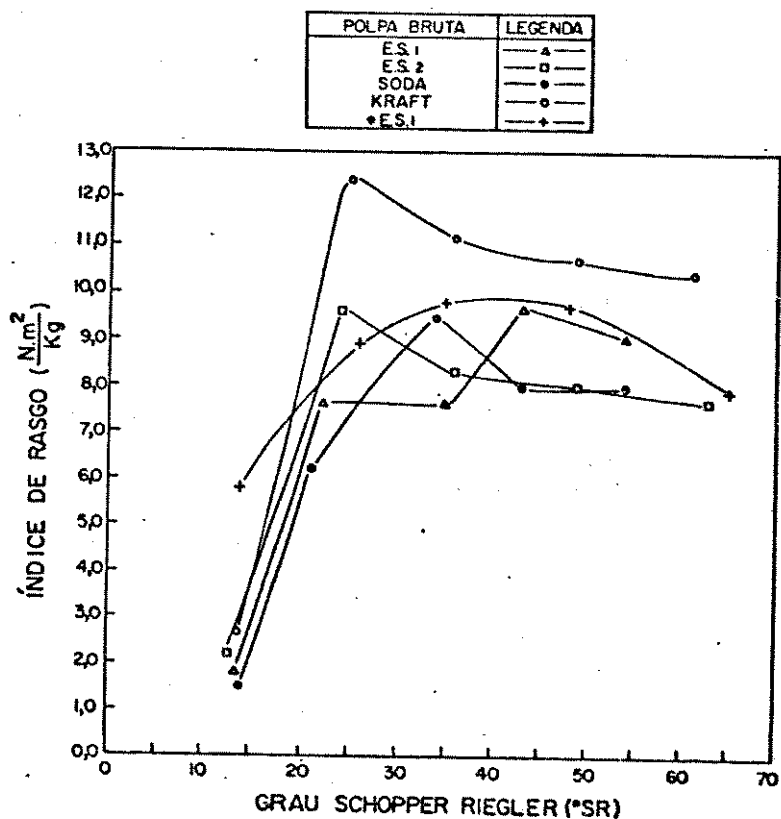


3.6.11.1d ÍNDICE DE TRACÇÃO EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER



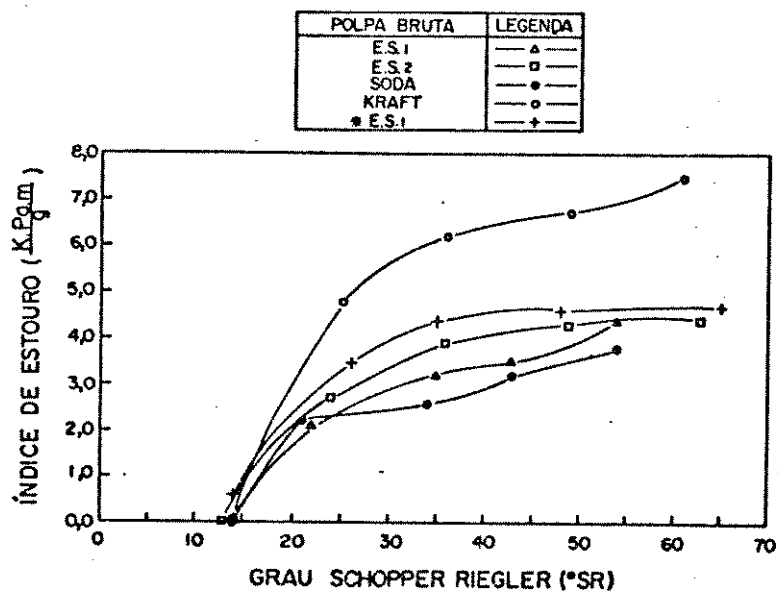
3.6.11.1e ALONGAMENTO EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER





3.6.11.1g

ÍNDICE DE ESTOURO EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER



3.6.11.2 - Testes Físico Mecânicos das Polpas Branqueadas

Desenvolvimento do Grau Schopper-Riegler: As polpas etanol-soda e soda apresentaram comportamento similar durante o refino, exceto a polpa E.S.₁* que se mostrou intermediária entre aquelas e a kraft (gráfico 3.6.11.2a).

Alvura: Nota-se que as alvuras iniciais são semelhantes, com exceção do E.S.₁*. Em relação ao decaimento da alvura durante o refino, observa-se que a queda mais acentuada foi para a polpa kraft (6,9%PV), seguida pela E.S.₁ e E.S.₂ (5,0%PV), soda (5,3%PV) e E.S.₁* (4,7%PV). Assim pode-se afirmar que as polpas etanol-soda, têm tendência a uma menor perda de alvura do que a kraft, durante o refino, para um mesmo nº kappa (gráfico 3.6.11.2b).

Opacidade: A polpa soda apresentou uma maior opacidade, sendo que, as polpas etanol-soda (E.S.₁, E.S.₂ e E.S.₁*) ficaram um pouco abaixo desta (vide gráfico 3.6.11.2c) e bem acima do valor da kraft.

Volume Específico Aparente: As polpas etanol-soda (E.S.₁ e E.S.₁*) mostraram valores superiores à polpa kraft e ligeiramente maiores que a soda (gráfico 3.6.11.2c).

Resistência ao Ar Gurley: A polpa kraft se apresentou com menor porosidade. As polpas etanol-soda e soda apresentaram porosidade similar entre si.

Índice de Tração: A polpa etanol-soda úmida (E.S.₁*) apresentou o melhor comportamento em tempo zero de refino. Enquanto que no grau de refino 36^oSR a polpa kraft obteve o melhor

(70,06 N.m/g), soda (65,66 N.m/g) e E.S.₁ (64,22 N.m/g) (gráfico 3.6.11.2f).

Alongamento: Em torno do grau de refino 36^oSR, nota-se que o melhor valor ficou para a polpa kraft (1,9%), seguida pela E.S.₁* (1,6%) e finalmente pela (E.S.₁, E.S.₂ e soda) (1,4%) (gráfico 3.6.11.2g).

Índice de Rasgo: Para as polpas sem refino, o melhor índice ficou para a polpa E.S.₁* (3,92 N.m/g), seguida pela kraft (2,97 N.m²/g) e soda (2,52 N.m²/g). Enquanto que, em torno do grau de refino 36^oSR esta tendência se manteve para a E.S.₁* (10,52 N.m²/g), seguida pela kraft (10,23 N.m²/g), E.S.₁ (10,08 N.m²/g) e soda (9,93 N.m²/g) (gráfico 3.6.11.2h).

Índice de Estouro: Para as polpas sem refino, a polpa etanol-soda (E.S.₁*), obteve a melhor marca (0,44 kPa m²/g). Em grau de refino, de aproximadamente 35^oSR, a polpa kraft obteve um índice superior, cerca de (5,88 kPa m²/g), seguido pela E.S.₁* (4,38 kPa m²/g) e por fim à soda (3,23 kPa m²/g) (gráfico 3.6.11.2i).

Dobras (MIT): Evidenciou-se grande superioridade da polpa kraft neste teste, sendo que a polpa etanol-soda foi ligeiramente superior à soda.

Lisura: A polpa kraft se apresentou mais lisa e a soda, a mais rugosa, sendo que a etanol-soda (E.S.₁*, E.S.₁) ficaram em posição intermediária, comparando-se sempre em relação a um mesmo n^o kappa inicial.

Pode-se, em resumo, concluir que as polpas branqueadas do processo etanol-soda possuem em relação a kraft, uma alvura simi-

lar, uma maior opacidade e um maior volume específico (bulk).

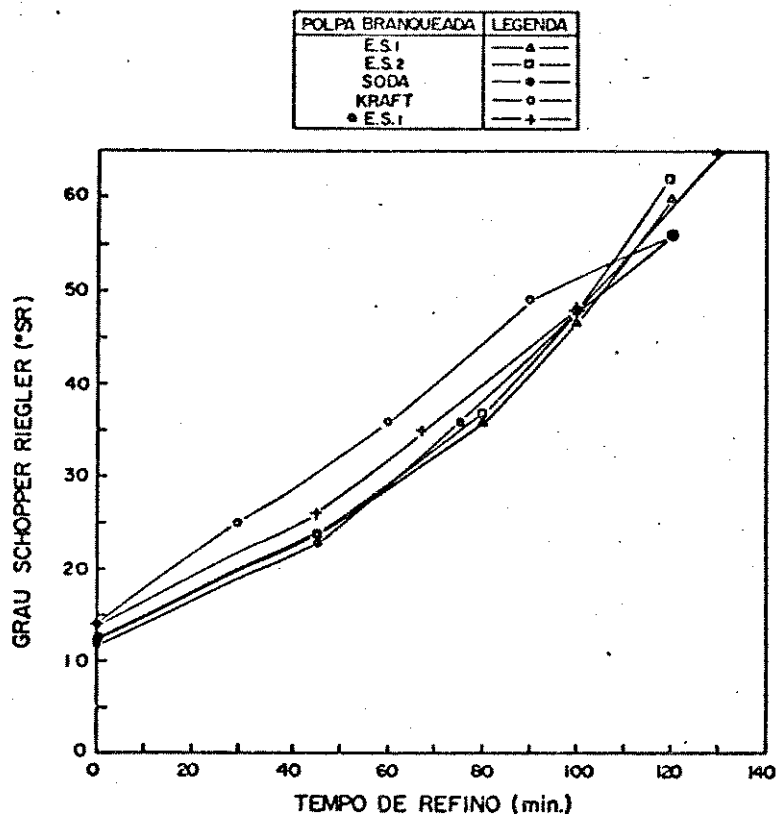
Em relação aos testes de resistência físico-mecânicos, de modo geral, as polpas etanol-soda se apresentaram superiores à polpa soda e inferiores à kraft, exceto no índice de rasgo, onde a polpa E.S.₁^{*}, apresentou índice maior que a kraft, igualando-se à E.S.₁. A polpa E.S.₁^{*} apresentou uma melhora geral, nas propriedades físico-mecânicas no tempo zero de refino em relação aos outros processos.

TABELA 3t: Resultados Médios^a das Características Físico-Mecânicas das Polpas Branqueadas dos Processos Etanol-Soda (E.S.) Kraft e Soda de Madeira de Eucalipto.

| POLPA | TEMPO DE REFINO | GRAU SCHOPPER RIEGLER | ALVURA | OPACIDADE | GRAMATURA | DENSIDADE APARENTE | VOLUME ESPECÍFICO APARENTE (Bullt) | RESISTÊNCIA AO AR GURTES-MENTO | RUPTURA COMPTI-MENTO | (N. m/g) | (K) | ALONGA-MENTO | RASGO RESISTÊNCIA | ÍNDICE | ESTOURO RESISTÊNCIA | ÍNDICE | DOBRAS (UNIT) | LISURA (TELA SECADORA) |
|-----------------|-----------------|-----------------------|--------|-----------|---------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------|-----|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|------------------------|
| | (min) | (GR) | (%PU) | (%PU) | (g/m ²) | (kg/m ³) | (cc ² /g) | (seg/100ml) ar | (m) | (N. m/g) | (K) | (g/t) | (N. m ² /kg) | (KPa.m ² /g) | (kg/cm ²) | (KPa.m ² /g) | | (ml ar/min) |
| E.S. 1 seca | 0 | 13 | 82,9 | 83,2 | 64,6 | 382 | 2,62 | 0,4 | 1114 | 10,92 | 0 | 12 | 1,78 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1100 |
| | 45 | 24 | 79,6 | 76,6 | 63,7 | 526 | 1,90 | 2,0 | 5966 | 57,90 | 1,3 | 78 | 11,56 | 2,1 | 2,1 | 3,24 | 9 | 494 |
| | 80 | 36 | 78,6 | 75,4 | 62,4 | 557 | 1,80 | 4,2 | 6550 | 64,22 | 1,4 | 68 | 10,08 | 2,6 | 2,6 | 4,09 | 16 | 583 |
| | 180 | 47 | 78,4 | 75,0 | 61,8 | 561 | 1,78 | 6,2 | 6769 | 66,36 | 1,4 | 61 | 9,94 | 2,7 | 2,7 | 4,29 | 17 | 555 |
| 120 | 60 | 77,9 | 74,7 | 60,2 | 578 | 1,73 | 13,7 | 7236 | 70,94 | 1,4 | 52 | 7,71 | 2,4 | 2,4 | 3,91 | 22 | 544 | |
| E.S. 2 seca | 0 | 13 | 83,2 | 83,3 | 62,9 | 384 | 2,60 | 0,4 | 930 | 6,82 | 0 | 14 | 2,08 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1188 |
| | 45 | 24 | 80,3 | 76,0 | 62,9 | 556 | 1,80 | 1,6 | 6998 | 59,78 | 1,0 | 63 | 9,34 | 1,8 | 1,8 | 2,80 | 10 | 712 |
| | 80 | 37 | 79,1 | 75,2 | 60,6 | 573 | 1,75 | 3,3 | 7146 | 70,86 | 1,4 | 60 | 8,90 | 2,0 | 2,0 | 3,23 | 13 | 638 |
| | 180 | 48 | 78,8 | 75,0 | 59,7 | 579 | 1,73 | 5,4 | 7038 | 69,80 | 1,5 | 52 | 7,71 | 2,2 | 2,2 | 3,62 | 14 | 417 |
| 120 | 62 | 78,2 | 74,6 | 57,7 | 589 | 1,70 | 9,4 | 6785 | 66,53 | 1,5 | 46 | 6,92 | 2,0 | 2,0 | 3,43 | 13 | 583 | |
| Soda seca | 0 | 12 | 82,9 | 83,8 | 63,2 | 369 | 2,56 | 0,5 | 1108 | 10,86 | 0 | 17 | 2,32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1079 |
| | 45 | 23 | 79,8 | 77,6 | 61,0 | 533 | 1,80 | 1,5 | 6817 | 58,99 | 1,3 | 56 | 8,30 | 1,7 | 1,7 | 2,70 | 6 | 717 |
| | 75 | 36 | 78,5 | 77,0 | 60,7 | 562 | 1,70 | 3,0 | 6697 | 65,66 | 1,4 | 67 | 9,93 | 2,0 | 2,0 | 3,23 | 11 | 608 |
| | 180 | 48 | 78,0 | 76,9 | 60,6 | 577 | 1,73 | 4,6 | 6669 | 65,29 | 1,1 | 55 | 8,15 | 2,2 | 2,2 | 3,56 | 13 | 567 |
| 120 | 56 | 77,6 | 76,5 | 60,2 | 590 | 1,69 | 6,7 | 6462 | 60,22 | 1,1 | 53 | 7,86 | 2,1 | 2,1 | 3,42 | 14 | 550 | |
| Kraft seca | 0 | 14 | 83,1 | 81,9 | 64,0 | 410 | 2,44 | 0,6 | 1771 | 17,36 | 0,1 | 20 | 2,97 | 0,1 | 0,1 | 0,15 | 0 | 1655 |
| | 30 | 25 | 79,2 | 73,2 | 4,3 | 374 | 1,74 | 3,0 | 8013 | 86,40 | 1,7 | 70 | 11,56 | 3,3 | 3,3 | 5,34 | 36 | 578 |
| | 40 | 36 | 78,0 | 71,5 | 63,4 | 592 | 1,69 | 5,3 | 9207 | 90,26 | 1,9 | 69 | 10,23 | 3,8 | 3,8 | 5,88 | 69 | 522 |
| | 90 | 49 | 77,8 | 78,6 | 61,3 | 595 | 1,60 | 10,1 | 9293 | 91,11 | 1,9 | 68 | 10,83 | 4,2 | 4,2 | 6,78 | 94 | 585 |
| 115 | 63 | 76,2 | 68,7 | 59,1 | 597 | 1,68 | 29,1 | 9783 | 95,13 | 2,0 | 63 | 9,34 | 4,5 | 4,5 | 7,51 | 117 | 480 | |
| E.S. 1 úmida | 0 | 14 | 81,7 | 82,2 | 64,6 | 439 | 2,28 | 0,7 | 2398 | 23,49 | 0,2 | 26 | 3,92 | 0,3 | 0,3 | 0,45 | 1 | 1100 |
| | 45 | 26 | 78,7 | 77,4 | 63,6 | 553 | 1,81 | 1,8 | 6930 | 67,94 | 1,6 | 69 | 11,66 | 2,2 | 2,2 | 3,45 | 14 | 607 |
| | 47 | 35 | 78,3 | 75,1 | 61,5 | 558 | 1,79 | 2,9 | 7542 | 73,94 | 1,6 | 71 | 10,52 | 2,0 | 2,0 | 4,38 | 17 | 558 |
| | 180 | 48 | 77,6 | 74,8 | 60,6 | 580 | 1,72 | 4,5 | 7768 | 76,87 | 1,7 | 58 | 9,66 | 2,4 | 2,4 | 4,26 | 23 | 541 |
| 120 | 65 | 77,0 | 74,6 | 60,4 | 594 | 1,68 | 13,2 | 7289 | 71,54 | 1,7 | 53 | 7,83 | 2,6 | 2,6 | 4,22 | 28 | 555 | |
| D.P.R.M.B. | 1,7 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 0,9 | 0,0 | 0,6 | 4,5 | 4,2 | 3,9 | 4,8 | 3,8 | 3,5 | |

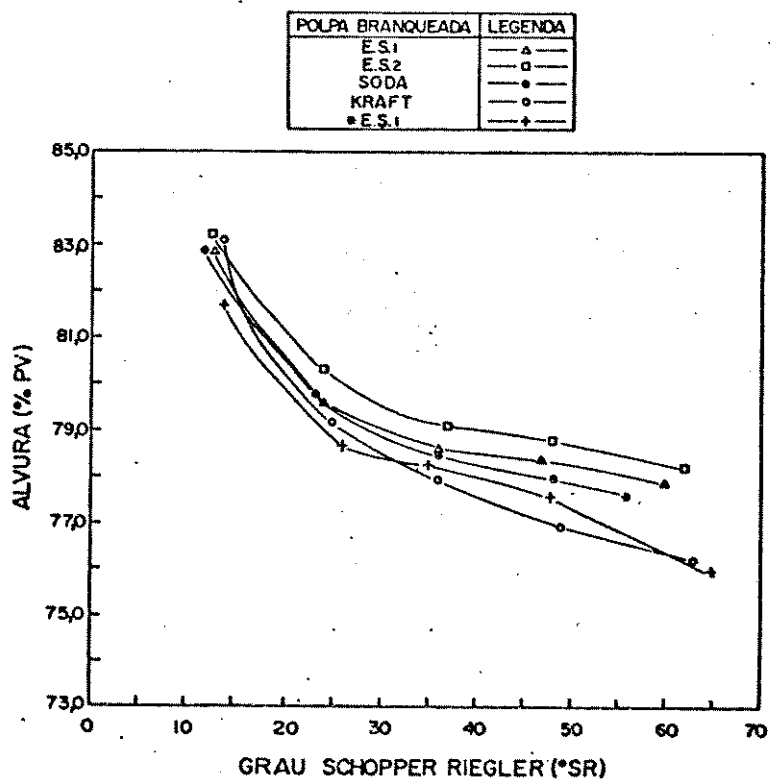
^a 4 repetições de teste em folhas individualizadas em cada tempo de refino em máquina Jockiro.

^b Desvio Padrão Relativo Médio (%)



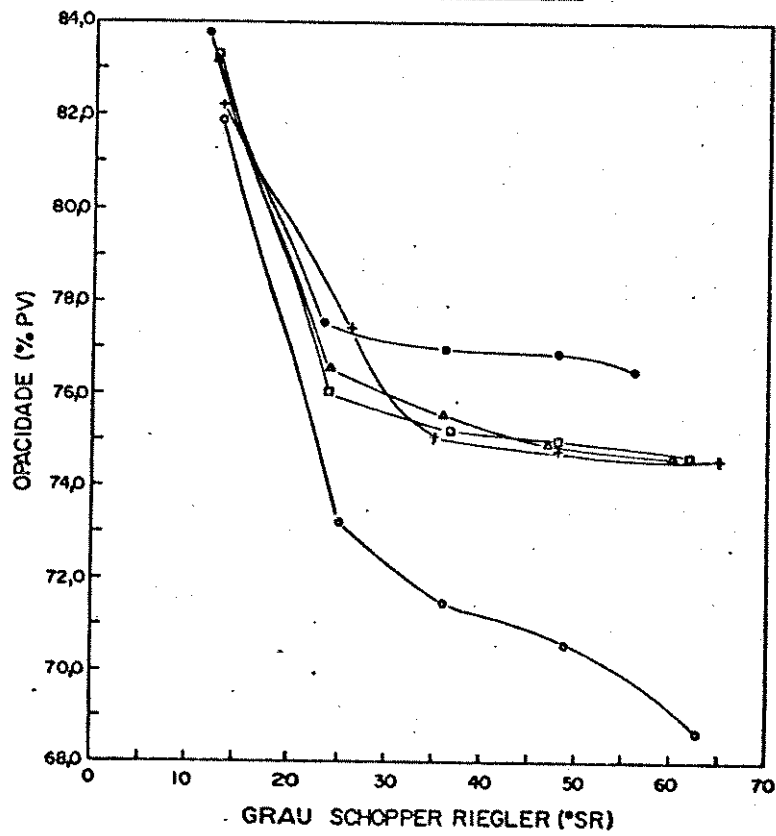
3.6.11.2b

ALVURA EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER



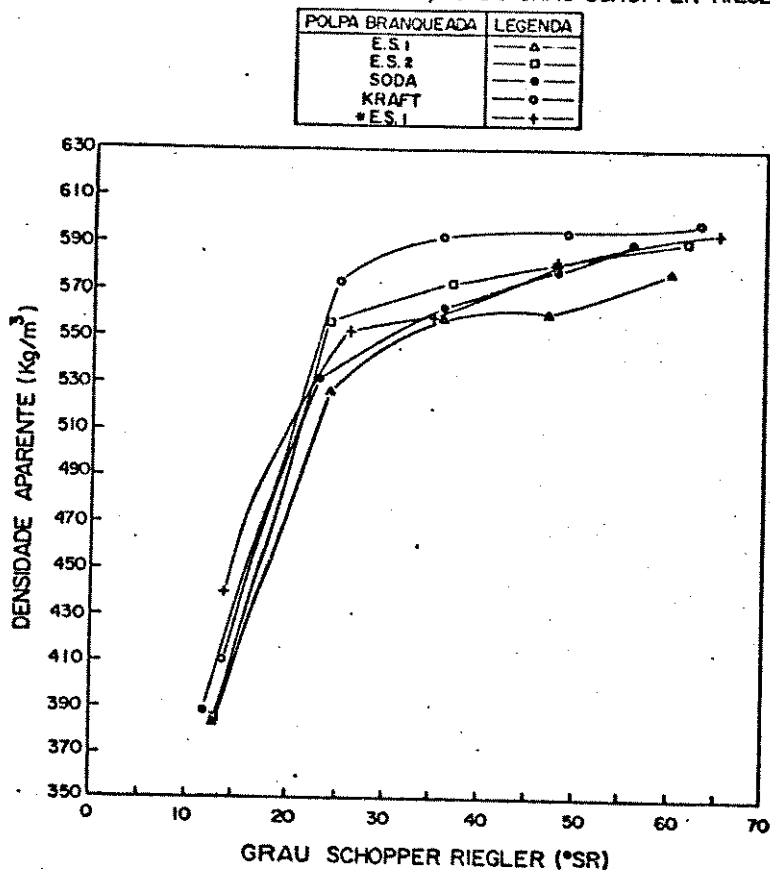
3.6.11.2c OPACIDADE EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER

| POLPA BRANQUEADA | LEGENDA |
|------------------|---------|
| E.S.1 | —▲— |
| E.S.2 | —□— |
| SODA | —●— |
| KRAFT | —○— |
| ± E.S.1 | —+— |



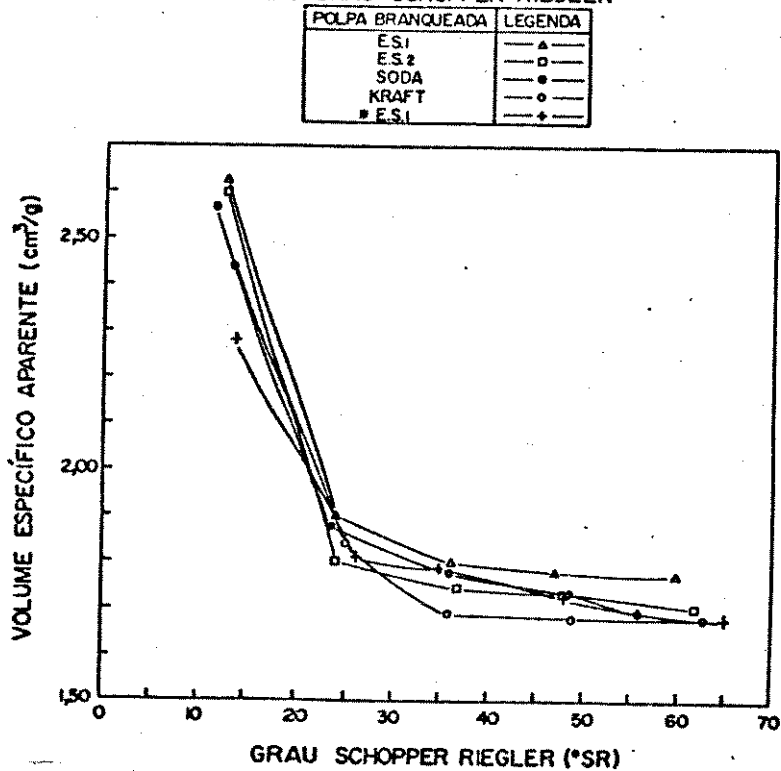
3.6.11.2d

DENSIDADE APARENTE EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER

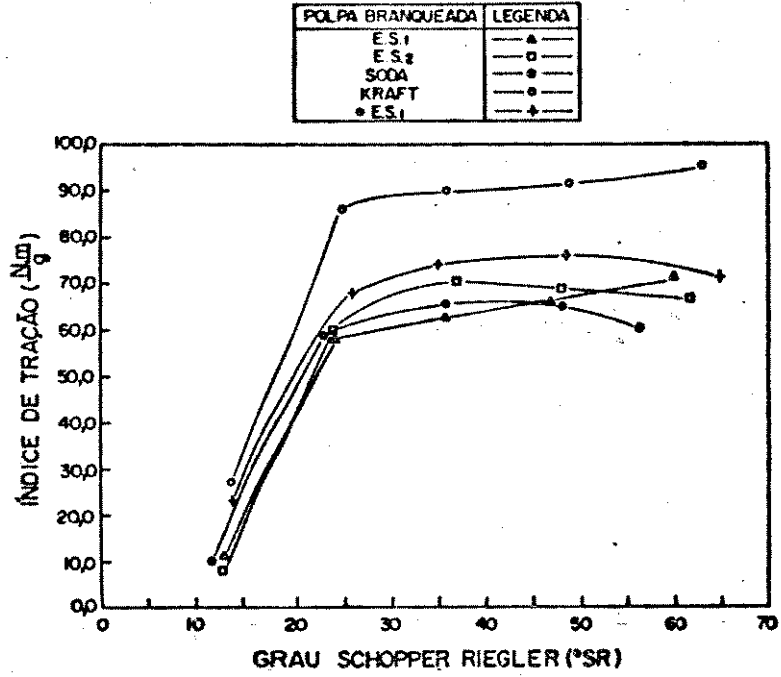


3.6.11.2e

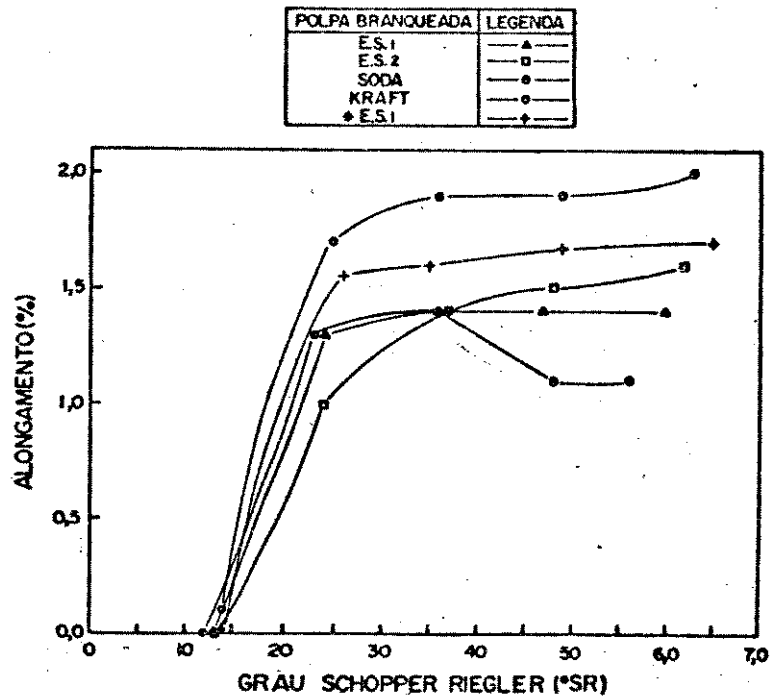
VOLUME ESPECÍFICO APARENTE EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER

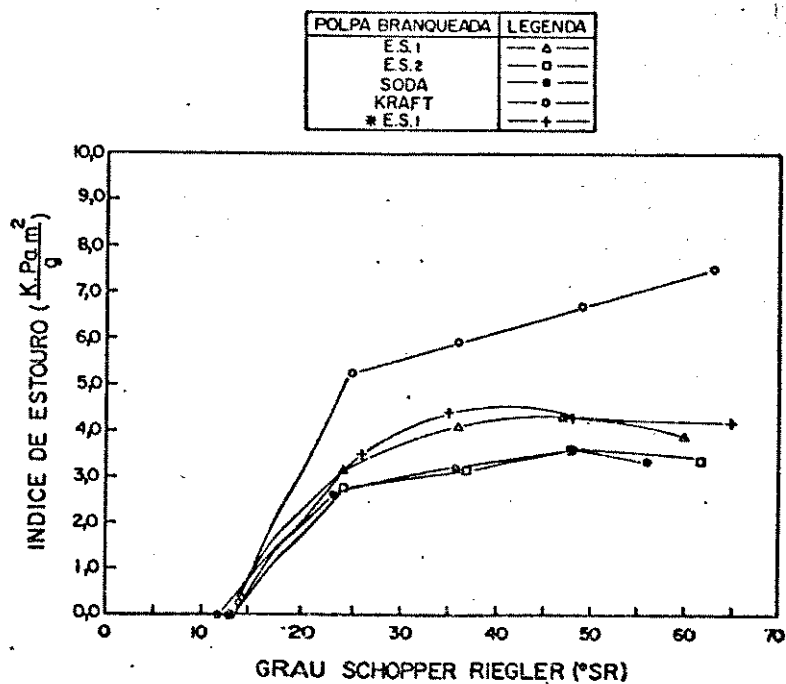
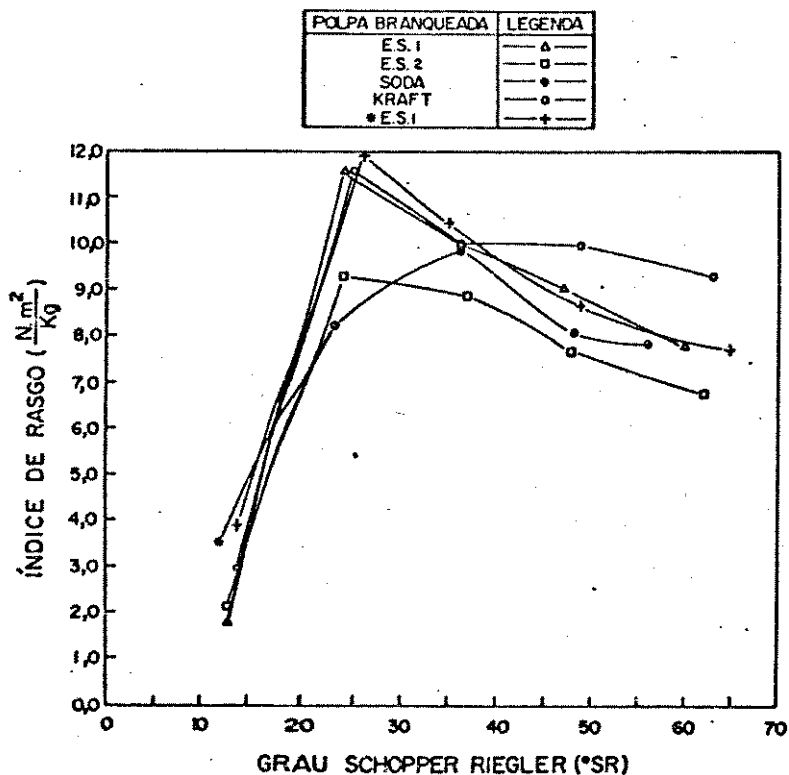


3.6.11.2f ÍNDICE DE TRACÇÃO EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER



3.6.11.2g ALONGAMENTO EM FUNÇÃO DO GRAU SCHOPPER RIEGLER





3.6.12 - Recuperação do Etanol e do Álcali

Etanol: Para o estudo da recuperação do etanol, construiu-se um condensador conforme descrição no item 3.5.5.

O material coletado foi analisado cromatograficamente (vide apêndice III). Os resultados podem ser vistos na tabela 3u.

Nota-se que cerca de 80% do etanol pode ser recuperado diretamente do condensado, sem necessidade de grandes equipamentos adicionais. Em princípio, basta um condensador. O restante do álcool, contido no licor e nas águas de lavagem, pode ser recuperado, dependendo dos custos, nos evaporadores ou em colunas de destilação.

A recuperação total possível atinge aproximadamente 93%, ou mais, segundo dados obtidos.

Álcali: O álcali titulável recuperável, segundo os dados da tabela 3v, corresponde à, cerca de, 12% do inicial.

TABELA 3u: Resultados da Recuperação do Etanol na Polpação Etanol-Soda (E.S1)

| PONTOS DE DETERMINAÇÃO | (%) DE EtOH v/v NOS LICORES COLETADOS | VOLUME (ml) TOTAL DOS LICORES | VOLUME (ml) DO ETANOL NOS PONTOS RECUPERADO | % DE EtOH RECUPERADO | (%) MÉDIA DE EtOH RECUPERADO |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|----------------------|------------------------------|
| Inicial | 96,0 | 886,1 | 852,0 | 100,0 | - |
| Condensado | 23,5 | 3000 | 705,0 | 82,7 | 80,6 ± 2,2 |
| | 38,8 | 1771 | 687,0 | 80,6 | |
| | 25,5 | 2620 | 668,0 | 76,4 | |
| Água de Lavagem da Polpa | 0,1 | 94000 | 94,0 | 11,0 | 10,8 ± 0,3 |
| | < 0,1 (0,096) | 94000 | 90,0 | 10,5 | |
| | 0,1 | 94000 | 94,0 | 11,0 | |
| Licor Negro de Cozimento | 9,6 | - | 9,6 | 1,1 | 1,2 ± 0,1 |
| | 10,7 | - | 10,7 | 1,3 | |
| | 10,3 | - | 10,3 | 1,2 | |
| TOTAL RECUPERÁVEL | | | | | 92,6 ± 2,2 |

TABELA 3v: Resultados da Recuperação do Alkali Residual Titulável na Polpação Etanol-Soda (E.S1)

| | A.A.R (g/l) NOS LICORES COLETADOS | VOLUME (ml) TOTAL DOS LICORES | g DE Na ₂ O RECUPERADO | % MEDIA DE Na ₂ O RECUPERADO | PH |
|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---|------------|
| INICIAL | 46,9 | 4260 | 200,0 | 100% | c.a 14,0 |
| CONDENSADO | 0,02 0,03 0,02 | 3000 1771 2620 | 906 0,05 0,05 | 0,03 ± 0,01 | 9,8 ± 0,1 |
| ÁGUA DE LAVAGEM | 0,16 0,18 0,15 | 94000 94000 94000 | 15,04 16,92 14,10 | 7,68 ± 0,71 | 11,7 ± 0,1 |
| LICOR NEGRO DO COZIMENTO | 20,60 21,10 20,80 | 400 370 430 | 8,24 7,81 8,94 | 4,17 ± 0,29 | 13,3 ± 0,1 |

Total de Na₂O Titulável Recuperável = 11,88% ± 0,77

4 - DISCUSSÃO COMPACTA DOS RESULTADOS (II)

4.1 - Análise Química da Madeira

As análises químicas referentes aos teores de extrativos, lignina, holocelulose, pentosanas e a carga inorgânica foram realizadas com a finalidade de caracterizar quimicamente a madeira utilizada. Os resultados serviram para um balanço de massa dos constituintes principais da madeira, que foi realizado em cada polpação. Tinha-se como objetivo, determinar a relação de seletividade L_R/C_R , que é importante na otimização dos cozimentos.

O teor de lignina foi calculado como a somatória dos valores da lignina solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico. O teor de lignina solúvel em ácido, correspondeu, neste caso, em torno de 8% do valor da lignina total, portanto, a lignina insolúvel contribui com 92% da total.

O teor dos componentes solúveis na sequência de extração de etanol-tolueno, etanol e água quente, correspondeu, aproximadamente, a 3,6% do peso da madeira, enquanto que a solubilidade em etanol-tolueno ficou em torno de 1,8%.

Os teores da holocelulose e pentosanas* ficaram em torno de 70,0 e 23,5% respectivamente, e podem ser considerados normais para esta espécie de madeira, como também a carga de inorgânicos em 0,27%.

*OBS: vide observação no final do item 3.6.9

4.2 - Polpações de Madeira de Eucalipto pelo Processo Etanol-Soda e Comparações com os Processos Convencionais (kraft e soda)

4.2.1 - Rendimentos e Rejeitos

Trabalhou-se, nestas polpações, com frações de cavacos cujos tamanhos estão compreendidos entre a fração 2 e a fração 5 (vide tabela 3a e 3b). Manteve-se um certo teor de cascas para ficar o mais próximo possível das condições atuais da RIPASA. O melhor rendimento depurado, em função da temperatura, ficou em torno de 160 a 175°C.

Evidenciou-se que, com o aumento da concentração de etanol e do álcali efetivo, o teor de rejeitos e o rendimento depurado decrescem. Para o álcool obteve-se dois pontos de máximo para o rendimento depurado, isto é, em 20% e 50% v/v, com rendimentos de 51,7% e 52,4%, respectivamente, e com teor de rejeito mínimo (0,3%). Para o álcali o melhor compromisso ficou na região de 19 a 20% de Na₂O.

Observou-se um decréscimo de rendimento e de rejeitos em função do aumento da relação licor-madeira. A melhor região situa-se em torno de 3,8/1,0 e 4,5/1,0, aproximadamente.

Na análise da variação nos tempos de polpação, observou-se que o aumento no tempo de levantamento, fez decrescer o rendimento depurado e os rejeitos, entretanto, com o acréscimo do tempo de repouso, o rendimento depurado aumentou durante os 30 minutos iniciais (gráfico 3.6.8d), estabilizando-se entre 30 e 60 mi-

nutos, tornando então a decrescer.

Comparando-se os processos em cozimentos otimizados na tabela 3f, torna-se claro, para pastas celulósicas com nº kappa similar, que o rendimento depurado da pasta etanol-soda (E.S.₁* e E.S.₁) foi superior em 0,3%, aproximadamente, à pasta kraft. Com a polpa soda obteve um rendimento 2,4 e 2,1% inferior a estas, respectivamente. Mesmo com a polpa etanol-soda de menor nº kappa (E.S.₃), ainda assim, o rendimento desta foi superior ao da polpa soda otimizada, em torno de 0,7%, o que evidencia uma celulose menos degradada.

Analisando-se o teor de rejeitos base-celulose, para polpas com nº kappa similar, nota-se claramente que a polpação etanol-soda (E.S.₁ e E.S.₁*) obteve o menor índice (0,36 e 0,32%) seguida pela soda (0,51%) e kraft (1,68%).

Durante todo o projeto, as polpas etanol-soda demonstraram sempre baixos índices de rejeitos.

Pode-se concluir que com a adição de etanol houve um "efeito de proteção" dos carboidratos quanto a sua solubilização no licor de polpação. A solubilidade das hemiceluloses no sistema solvente, deve ter sido diminuída, resultando em maior retenção de carboidratos, em comparação à polpação soda convencional.

O baixo teor de rejeitos na polpação etanol-soda poderia ser explicado pela redução da tensão superficial do licor de polpação, o que promoveria a penetração do álcali nos cavacos e a difusão dos produtos de decomposição química da lignina da madeira, para o licor. Isto asseguraria uma melhor distribuição dos reagentes, resultando em uma polpação mais homogênea.

Os pontos de maior rendimento, onde se tem a máxima estabilização dos carboidratos, ocorreram em 20 e 50% v/v de etanol em 20% de Na₂O. Não encontramos, até o momento, uma explicação realmente satisfatória para a dependência do rendimento em função do teor de etanol (gráfico 3.6.4.e).

De qualquer modo, os resultados obtidos em 20% v/v de etanol, são altamente interessantes devido ao menor volume de álcool utilizado, o que representa um menor custo e baixo risco de combustão do solvente.

4.2.2 - Viscosidade e Deslignificação

O tamanho do cavaco escolhido favoreceu estas variáveis.

Pode-se notar que houve um decréscimo na viscosidade e um acréscimo de deslignificação em função do aumento da temperatura, álcali efetivo, etanol, relação licor madeira, tempo de levantamento e de repouso.

Os pontos de melhor compromisso entre a viscosidade e deslignificação situam-se em: temperatura em torno de 160°C; álcali efetivo de 19 a 20%; etanol em 20% v/v; relação licor-madeira de 4,26/1 a 5,0/1; tempo de levantamento entre 60 e 80 minutos; tempo de repouso entre 45 e 65 minutos.

Comparando-se os processos em polpações otimizadas (vide tabela 3f), evidencia-se claramente que para polpas com grau de deslignificação similares, a viscosidade das pastas celulósicas etanol-soda (E.S.₁ e E.S.₁*) foi menor do que a kraft (ca. 36,4%) e superior à polpa soda (ca. 14,9%). Percebeu-se que a quantida-

de de álcali efetivo influenciou em muito a viscosidade da polpação etanol-soda na concentração de etanol utilizada. Ao reduzirmos em 1,0% o álcali efetivo, nota-se um aumento em torno de 2,3 cP na polpa E.S.2.

Chegou-se à conclusão que a adição de etanol ao licor alcalino de cozimento causou um efeito benéfico aumentado a deslignificação. Isto pode ser atribuído, provavelmente, à diminuição da reação de condensação da lignina. Browning ¹⁰⁵ cita que a etanólise resulta em grande quantidade de produtos na forma de monômeros, enquanto que a hidrólise aquosa e/ou ácida contém apenas traços de produtos monoméricos.

Conforme Sarkanen e Ludwig ¹⁰⁶, o etanol reage com a lignina causando etilação. Esta reação poderia diminuir a possibilidade de ocorrência de reações de condensação. Isto foi provado por Daima et alli ^{77,78,80} na polpação metanol-soda onde ocorre metilação da lignina, o que favorece a solubilização da mesma.

Pode-se notar pela tabela 3f que a viscosidade da polpa etanol-soda bruta é superior à polpa soda e inferior à kraft.

A presença de álcool causaria um aumento da concentração de álcali efetivo dentro do cavaco, o que pode acelerar a degradação dos polímeros da madeira. Este fenômeno foi observado por Green e Sanyer ¹³ em outros sistemas de solventes, tais como, aminas, butanol, propanol e metanol.

4.2.3 - Álcali Ativo Residual e Porcentagem de Sólidos Produzidos.

Neste estudo foi observado que houve um decréscimo do álcali ativo residual e um aumento dos sólidos produzidos em função do aumento das seguintes variáveis: temperatura, álcool e tempo de repouso.

Nos estudos do tamanho do cavaco, a quantidade de sólidos aumentou do menor para o maior, tendo-se um álcali residual maior para as frações medianas.

Ao aumentar a carga alcalina nas polpações, evidenciou-se um crescimento do AAR e dos sólidos produzidos, aparecendo uma estabilização em torno de 20% de Na_2O .

No estudo da relação licor madeira percebeu-se um crescimento do AAR e um decréscimo dos sólidos produzidos, em função do aumento da quantidade de licor.

Na variação do tempo de levantamento, estes mantiveram-se constantes.

4.2.4 - Seletividade de Polpação.

Por seletividade entendemos a relação entre lignina removida e carboidrato não degradado, contido na polpa.

Ao utilizarmos as frações de cavacos, levamos em conta as relações de seletividade que melhor se apresentaram na faixa das frações 2 a 5 (vide gráfico 3.6.1c).

Em relação à temperatura, nota-se que a relação de seletividade (u/k) é melhor em 160°C , enquanto que o ponto de máximo da relação L_R/C_R está em torno de 170 a 175°C .

Para o álcali efetivo o melhor comportamento da relação de seletividade situa-se na faixa de 19 a 20% de Na_2O , como é mostrado no estudo do apêndice IV (tabela IVa a IVf).

Quanto ao etanol, evidenciou-se claramente a existência de dois pontos de ótimo para a relação de seletividade L_R/C_R . Um situando-se em 20% de etanol v/v e o outro na região de 50% de etanol v/v. Na relação de seletividade u/k , aparece somente um ponto de ótimo na região de 20% de etanol v/v.

Os pontos de ótimo relacionados acima (L_R/C_R e u/k) sugerem que o etanol pode produzir dois efeitos opostos, ou seja, a retenção e a degradação dos carboidratos.

No estudo da relação licor/madeira observou-se que a região de maior seletividade para a relação L_R/C_R foi de $3,8/1,0$ a $4,3/1,0$, enquanto que para a relação u/k este intervalo ficou em $5,0/1,0$ a $7,0/1,0$. Utilizando-se a relação licor/madeira com dosagens constantes de reagentes sobre a madeira, chega-se à conclusão de que a melhor relação é de $4,3/1,0$.

Na variação do tempo de levantamento pode-se observar que a melhor relação de seletividade L_R/C_R foi em 60 minutos (3,23), contudo a relação u/k foi melhor em 90 minutos (1,38).

No estudo do tempo de repouso nota-se que, para as duas relações de seletividade, obteve-se uma região de ótimo em torno de 65 minutos.

Após comparação dos cozimentos utilizados para polpas com teor de lignina similar em processos diferentes, conforme tabela 3f, pode-se notar que a relação de seletividade L_R/C_R , para as polpas etanol-soda foi de 3,29 (E.S.₁*) e 3,27 (E.S.₁) e, para a kraft 3,24, enquanto que para a polpa soda foi em torno de 2,95. Conclui-se, portanto, que a seletividade da polpação etanol-soda nestas condições é superior ao processo kraft e ao soda. A relação viscosidade/número kappa, evidencia a superioridade do processo kraft, mas, pode-se notar que as polpações etanol-soda (E.S.₁, E.S.₂, E.S.₃ e E.S.₁*) tiveram um comportamento intermediário e bem superior à polpa soda.

5 - CONCLUSÃO

Dentro dos objetivos considerados, isto é, desenvolver um método de polpação, de madeira de eucalipto, que pudesse substituir o kraft, sem grandes modificações de uma planta já instalada, concluiu-se que as melhores polpações para o processo etanol-soda podem ser realizadas nas seguintes condições: álcali efetivo entre 19 a 20% (Na_2O); etanol ao redor de 20% v/v; relação licor/madeira de 4,26/1,0; temperatura máxima de 160°C (9,0 bar); tempo de levantamento até 160°C = 60 min; tempo de repouso em 160°C = 65 min.

Encontrou-se também bons resultados na relação licor/madeira 5,0/1,0 com 23,4% Na_2O , mantidas as demais condições citadas acima. O licor de polpação com 50% v/v de etanol, teve um excelente rendimento e boa deslignificação, mas a celulose obtida apresenta-se mais degradada e, também, o uso de mais etanol encareceria o processo, além de aumentar o risco quanto a incêndio.

Estudos preliminares, realizados a 170°C, com curvas de tempo de levantamento/repouso de 80/30, utilizando-se menor concentração de álcali efetivo (17 a 19%) e 20,0% v/v de etanol, demonstraram uma remoção semelhante de lignina, bom rendimento e boa viscosidade em relação à polpa kraft. A pressão máxima atingida, por volta de 12 bar, impediria a aplicação em plantas de reator batelada, já existentes, particularmente da RIPASA.

A tabela 5a, a seguir, compara os processos convencionais otimizados (soda e kraft) com o processo etanol-soda otimizado

Quadro 5a: Comparação entre os processos de polpação, etanol-soda (E.S.), soda e kraft.

| VARIÁVEL DE ANÁLISE | PROCESSOS ^a | | |
|---|---|--|--|
| | ETANOL-SODA | SODA | kraft |
| <u>COZIMENTO</u> | | | |
| -Rendimento Depurado (X) | c.a 51,6 | c.a 49,2 | c.a 51,3 |
| -Rejeito Base Celulose (X) | c.a 0,32 | c.a 0,51 | c.a 1,69 |
| -Viscosidade (cP) | c.a 31,0 | c.a 26,0 | c.a 48,8 |
| -Velocidade de Deslignificação | igual a kraft p/ a mesma temperatura | menor em relação às outras | rápida |
| <u>Relações de Seletividade</u> | | | |
| -L _R /C _R | 3,29 | 2,95 | 3,24 |
| -μ/k | 1,23 | 1,05 | 1,94 |
| -Alvura da Polpa Bruta (XPV) | c.a 43,6 | c.a 45,6 | c.a 42,0 |
| -Evaporação do Licor Negro | mais fácil | - | - |
| <u>Condensação do Vapor da Polpação</u> | | | |
| -Condensação | fácil | vagarosa | problemática |
| -Destino do Condensado | Reutilizado diretamente em novos cozimentos (83% do etanol inicial) | Na lavagem alcalina, etc. | Stripping |
| Etanol Total Recuperável | c.a 93% | - | - |
| <u>BRANQUEAMENTO</u> (C.E. H ₁ H ₂) | | | |
| <u>Qualidade da Polpa Final</u> | | | |
| .Viscosidade (cP) | c.a 12,6 | c.a 9,8 | c.a 14,3 |
| .Alvura (XPV) | c.a 85,1 | c.a 84,9 | c.a 85,8 |
| <u>Consumo de Reagentes</u> | | | |
| .Cloro Ativo Total (X) | c.a 5,13 | 5,32 | 5,20 |
| .Álcali (X) | c.a 1,90 | 2,54 | 1,85 |
| <u>TESTE DE RESISTÊNCIA</u> | | | |
| .Polpa Bruta | Comportamento intermediário; maior bulk e índice de rasgo semelhante ao kraft | inferior a kraft e etanol-soda | superior às outras polpas exceto rasgo, e bulk |
| .Polpa Branqueada | Comportamento intermediário; com o índice de rasgo, opacidade e bulk superior à kraft | inferior às outras polpas, exceto em opacidade | superior à polpa soda e etanol-soda, exceto rasgo, opacidade e bulk |
| <u>MEIO AMBIENTE</u> | | | |
| .Efluentes Hídricos (Cor) | mais claro | semelhante ao (E.S.) | escuro |
| .Odor dos gases de cozimento | levemente de saponificação e de álcool | Saponificação | cheiro de compostos de enxofre reduzido (Mercaptanas e H ₂ S) |

^a: Teor de Lignina Residual nas Polpas são Similares em Todos os Processos

neste estudo. Percebe-se que a polpação etanol-soda apresentou maior rendimento depurado, com o menor teor de rejeitos em relação à soda e à kraft. Apresenta, também, uma viscosidade superior à polpa soda e inferior à polpa kraft, para um mesmo teor de lignina residual.

Notou-se que a adição de etanol ao licor alcalino, aumentou a velocidade de deslignificação, melhorando também a seletividade da polpação (L_R/C_R) de 2,95 (soda) para ca. 3,29 (E.S.), removeu mais lignina e reteve mais carboidrato. Isto pode ser visto pelo aumento da relação u/k de 1,05 (soda) para ca. 1,23 (E.S.).

O processo etanol-soda, ainda, apresentou, em relação ao kraft, as vantagens de ser livre de compostos de enxofre (mercaptanas e H_2S), maior facilidade de concentração do licor negro e fácil precipitação da lignina, através de acidulação.

A condensação do vapor de cozimento é mais fácil do que da kraft, podendo-se reutilizar diretamente este condensado em outros cozimentos, pois o mesmo contém cerca de 80% do volume inicial utilizado de etanol e é levemente básico. A recuperação total de etanol, com a lavagem da polpa etanol-soda, atingiu cerca de 93%.

O álcali ativo titulável recuperável, ficou em torno de 12% do inicial.

Frente à sequência de branqueamento C.E.H₁.H₂, notou-se um desempenho bem superior ao soda, quanto a consumo de reagentes totais e à qualidade de polpa.

As polpas brutas do processo etanol-soda, possuem em relação à polpa kraft, um maior volume específico aparente (bulk) e

maior alvura. De maneira geral, nos testes de resistência físico-mecânicos, a polpa etanol-soda se apresentou superior à soda e inferior à kraft, exceto no índice de rasgo, que foi ligeiramente inferior.

Após o branqueamento, as polpas etanol-soda, no que se refere às propriedades físico-mecânicas, apresentaram certa melhora, em relação à bruta. A opacidade e o volume específico aparente, foram superiores à kraft. De modo geral a polpa branqueada etanol-soda superou a polpa soda e ficou inferior à kraft, exceto no índice de rasgo que foi maior para as polpas etanol-soda (E.S.₁ e E.S.₁^{*}) em grau de refino, ao redor de 36^oSR.

Deve-se salientar o fato que a polpa etanol-soda, quando seca ao ar, com umidade em torno de 10%, apresenta certa perda em algumas das suas propriedades físico-mecânicas. Compare-se, por exemplo, a polpa E.S.₁^{*} (úmida) com as outras que foram secas.

Infelizmente, apenas na fase final da tese, através de literatura recente, pudemos levantar esta possibilidade, não havendo tempo hábil para testarmos as polpas soda e kraft quanto à este aspecto. Contudo, em seminário recente na ABTCP, em São Paulo, ficou evidente que, dos presentes, ninguém havia observado diferença de comportamento entre polpas úmidas ou secas nestes dois últimos processos.

Embora não tenhamos realizado testes, por falta absoluta de tempo, consideramos, por analogia ao trabalho de Chacon ⁷ que a adição de antraquinonas em baixas concentrações, ao licor, deve melhorar as características da polpa obtida.

6 - RECOMENDAÇÕES

1º) Fazer um estudo detalhado dos constituintes químicos do licor residual de polpação, principalmente dos sub-produtos (lignina e carboidrato degradados) no intuito de aproveitá-los economicamente.

2º) Estudar efeitos reais sobre o meio ambiente (ar e água).

3º) Testar o processo em planta piloto, para medir e avaliar o desempenho dos equipamentos, ajustando o método para produções industriais.

4º) Monitorar os valores de retenção de água na polpa etanol-soda de folhosas e medir as perdas de resistência físico-mecânica, principalmente, rasgo e tração.

5º) Explorar as características especiais da nova polpa, para o desenvolvimento e aplicação em produtos, testando-se a mesma para tissue, cartões e até para se fazer celulose solúvel.

6º) Estudar, o processo em cozimentos semi-batch, em dois ou mais estágios, como também, em digestor contínuo, onde o processo deve se tornar, ainda mais seletivo na extração da lignina e na retenção de carboidratos não degradados.

7º) Testar o processo etanol-soda para a produção de pastas quimiotermodinâmicas (CTMP) e (BCTMP).

8º) Deve-se investigar a adição de reagentes, como antraquinona e sais de metais alcalinos terrosos.

9º) Estudos mais profundos sobre o branqueamento destas pastas devem ser feitos, principalmente, utilizando-se sequências mais avançadas, contendo: deslignificação prolongada com oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, cloração com uréia e extração alcalina oxidativa, o que não foi possível neste trabalho.

10º) Testar se é possível a integração de uma mini-fábrica etanol-soda com uma fábrica de raion, pois ao se analisar os processos, parece ser viável.

11º) Por fim, recomenda-se a realização de um estudo qui-
miométrico nas variáveis de polpação.

BIBLIOGRAFIA

1. RYDHOLM, S.A. & GUEDDA, L.F., Quality and economy of pulps in fine paper production. Paper Technology, 8(3): 217-227 (1967).
2. WATSON, A.J. & COHEN, W.E., Pulping of eucaliptus and historical survey. APPITA, 22 (4): VOL XII-XXXI, (1966).
3. WOSTER, H.E., The present and future of alkaline pulping. Pulp and Paper, Canada, 75 (10): T 345-50, (1974).
4. SAUL, C.M., Chemical pulp: Its status and future. Appita, 32 (5), 345-50, (1979).
5. KLEPPE, P.J., Kraft Pulping, Tappi: vol 53, nº 1-January (1970) (Review).
6. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION. Year-book of forest products (1972-1983), ROME, p: 408, (1985).
7. CHACON, G.M., Influence of ethanol on the effectiveness of soda-anthraquinone pulping. Syracuse, State University of New York College of Environment Science and Forestry, 92, pg (Tese M.S.). (1984).
8. CHEMICAL WEEK, New processing routes to paper. Chemical Week; 126 (11): 57, (1980).
9. LOWE, K.E., Is pulping technology on verge of revolution? Pulp and Paper, 48 (7): 52-7, (1974).
10. GOMIDE, J.L., Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeira - Revista "O Papel", outubro de 1980 (pg 39-48).

11. CHEMICAL ENGINEERING, Firms promote wood-pulping process. Chemical Engineering, 26: 20, (1983).
12. CHEMICAL WEEK, How solvent pulping gets more from the tree. Chemical Week, 134 (1): 26-8, (1984).
13. GREEN, J. & SANYER, N., Alkaline pulping in aqueous alcohols and amines. Tappi, 65 (5): 133-7 (1982).
14. KLEINERT, T.N., Organosolv pulping and recovery process. U.S. Pat. 3.585. 104. (1971).
15. KLEINERT, T.N., Organosolv pulping with aqueous alcohol. Tappi, 57 (8): 99-102 (1974).
16. PASZNER, L. & CHANG, P.C., COPE: catalysed organosolv pulp extraction a versatile and economical process for small scale biomass conversion into pulp and chemical feedstocks. Trabalho apresentado no 8th World Forestry Congress, Jakarta, Indonésia. 13 p (1978).
17. PASZNER, L. & BAHERA, N.C., Beating behaviour and sheet strength development of coniferous organosolv fibers. In: EU-CEPA INTERNATIONAL CONFERENCE, 21^o Torremolinos, 1984. Anais... Proceedings, Torremolinos, (1984), p. 82-7.
18. PEARL, I.A., The chemistry of lignin. New York, Marcel Dekker, Inc. 339 p. (1967).
19. KLEINERT, T.N. & TAYENTHAL, W., Über neuere versuche zur trennung von cellulose und inkrusten verschiedener hölze. Angew. Chem., 44: 788-91, (1931).
20. KATZEN, R.; FREDRICKSON, R.E.; BRUSH, B.F., Alcohol pulping appears feasible. Pulp & Paper, 54 (8): 144-9, (1980).

21. MARTON, R. & GRANZOW, S. Ethanol-alkali pulping. Tappi, Pulping Conference (Denver). Proc. pg. 417-22, Oct-29-21 (1981). TAPPI, 65 (6): 103-6, (1982).
22. MARTINEZ, J.A.V., Evaluation de las propiedades de celulosa de Eucalipto obtenida con el processo Kraft/Etanol. Trabalho apresentado no II Curso Panamericano em Celulose e Papel (I.P.T) -Marco (1988).
23. NAKANO, J.; DAIMA, H.; HOSOYA, S.; ISHIZY, A., Studies on alkali-methanol cooking. In: SPCI INTERNATIONAL SYMP. WOOD & PULPING. CHEM. STOCKOLM, Preprints, 1981, Anais..., vol. 2, pg.72-7. (In ABIPC, 52 (5): 532, 1981, Abst. 4879).
24. DEMUNER, D J., Polpação Etanol-Soda de Madeira de Eucalipto Viçosa, Univ. Federal de Viçosa, (1986) 73 pg (Tese M.S.).
25. GOMIDE, J.L., Química dos Processos Alcalinos de Polpação. Viçosa, Univ. Federal de Viçosa, (1979). 50 pg. (Revisão)
26. CELULOSE E PAPEL, Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. vol. 1 - SENAI - IPT - São Paulo (1988).
27. MAC DONALD, R.G., Pulp and Paper Manufacture. New York Mac Graw-Hill, vol 1 e 2 (1969).
28. RYDHOM, S.A., Pulping Processes. New York, Interscience, (1965), 1269 p.
29. BARRICHELLO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B. "Tecnologia de Celulose e Papel - Univ. de São Paulo - ESALQ -(Piracicaba) - Dep. Sivicultura.
30. BRITT, K.W.: Handbook of Pulp and Paper Technology, New York, Reinhold (1964).

31. CASEY, J.P., Pulp and Paper, Chemistry and Technology, 2ª ed Interscience, (1960).
32. SANYER, N. & CHIDESTER, G.H., Manufacture of wood pulps - The Chemistry of Wood, Interscience Publishers, (1963).
33. BUGAGER, S. et Alii. Otimização do Processo de Polpação. Kraft de Eucalipto. O Papel, 41 (2): 41-7 (1980).
34. FOEKEL, C.E.B. & BARRICHELLO, L.E.G., Deslignificação alcalina rápida de madeira Eucaliptus Saligna para produção de celulose. O Papel, 36 (9): 59-62 (1975).
35. SHREVE, R.N. & BRINK, J.A. Jr., Indústrias de Processos Químicos, 4ª ed, Ed. Guanabara, (1980).
36. ARONOVSKY, S.I. & GORTNER, R.A., The cooking process (IX) Pulping wood with alcohols and other organic reagents, Industrial and Engineering Chemistry, 28 (11): 1270-6, (1936).
37. KLEINERT, T.N., Thermischer holzaufschlup in alcohol-wassermischungen. Holzforschung und Holzverwertung, 19 (14): 60-5. (1967).
38. KLEINERT, T.N., Ethanol-water deslignification of sizable pieces of wood desintegration into stringlike fiber bundles. Holzforschung, 29 (3): 107-9, (1975).
39. KLEINERT, T.N., Ethanol-water deslignification of wood-rate constants and activation. Tappi, 58 (8): 170-1, (1975).
40. APRIL, G.C.; BHAROOCHA, R.; SHENG, J.; HANSEN, S., Prehydrolysis achieves higher organosolv deslignification. Tappi, 65 (2): 41-2. (1982).

41. BOWERS, G.H. & APRIL, G.C., Aqueous n-butanol deslignificação of southern yellow pine. Tappi, 60 (8): 102-4, (1977).
42. HANSEN, S.M. & APRIL, G.C., Predicting solvent effects in organosolv treatment of southern yellow pine. Biosources Dig. 3(1): 5-16, (1981). [In: ABIPC, 53 (10): 1147, 1983. Abst 10.607].
43. HANSEN, S.M., Role of solvent in aqueous-organic solvent deslignification of southern yellow pine. Univ. Alabama (1981), 272 p. (Tese Ph.D.) [In: ABIPC, 53 (3) 325, (1982) Abst 2912].
44. CHANG, H. & SARKANEN, K.V., Species variation in lignin effect of species on the rate kraft deslignification. Tappi, 56 (3): 132. (1973).
45. KLEINERT, T.N., Mechanisms of alkaline deslignification I. The overall reaction pattern. Tappi, 49 (2): 53-7 (1966).
46. KLEINERT, T.N., Mechanismen der zellstoffkochung, 21 (10A): 653-8, (1967).
47. WILDER, H.D. & DALESKI, E.J., Deslignification rate studies. Part II of a series on kraft pulping kinetics. Tappi, 48 (5): 293-7 (1967).
48. April, G.C.; HANSEN, S.M., BHAROOCHA, R.; SHENG, J.; BRASWELL, D., Aqueous organic solvent deslignification of southern woods (89th Symposium on Pulping and Bleaching Methods Oregon, 28 p. (1980).
49. BAUMEISTER, M.E. & EDEL, E., Ethanol-water pulping Papier. 34 (10A): v. 9-19, (1980).

50. GOMIDE, J.L., Produção de Polpa celulósica de Eucaliptus viminalis pelo processo etanol, em digestores descontínuos. Revista *Árvore*, 2 (1): 41-50, 1978.
51. GOMIDE, J.L., Produção de celulose etanol de Eucaliptus viminalis utilizando-se um sistema de multiestágios. Revista *Árvore*, 2 (2): 152-68, 1978.
52. ROBERT, R.S., MUZZI, J.D.; FASS, G.S.; BONANNO, M.A., CAPS - Contínuos accelerated pulpings system. In: Tappi Nonwovens Symposium, Myrtle Beach, SC. 1984, Anais..., p. 111-3 [In: ABIPC, 55 (5): 575, 1984. Abst. 5443].
53. APRIL, G.C.; KAMAL, M.M.; REDDY, J.A.; BOWERS, G.A.; HANSEN, S.M., Deslignification with aqueous-organic solvents of southern yellow pine. Tappi, 62 (5): 83-5, (1979).
54. GOMIDE, J.S., Caracterização química do licor residual na produção de celulose etanol. Revista *Arvore*, 2 (1): 169-185, (1978).
55. MC GEE, J.K. & APRIL, G.C., Alkali-Alcohol: Water deslignification of softwoods. In: Proc. Pacific Chem.Eng. Congr., Seoul,, Korea, 1983, Anais..., V.4, p. 209-13 [In ABIPC, 55 (8): 934, 1985. Abst 8857].
56. TUBINO, M. & TORRES. J.R.O., III ENQA, Resumos. Química Nova, 8, 217 (1985).
57. KLEINERT, T.N., Ethanol-water pulping of wood; technology and economic importance. Papier, 30 (10A): v. 18-24, 1976.
58. MC GEE, J.K. & APRIL, G.C., Chemical from renewable resources: hemicellulose behavior during organosolv deslignification of southern yellow pine. Chem.Eng. Commum, 19 (1-3): 49-56, (1982).

59. NGUYEN, X.N., Acid catalyzed organosolv process for conversion of hardwood into chemical feedstocks. A system approach. Raleigh, North Carolina State University, 222 p. (1980) (Tese Ph.D).
60. CHANG, P.C. & PASZNER, L., Recovery and GC analysis of wood sugars from organosolv saccharification of douglas-fir heartwood. Trabalho apresentado no 76th Canadian Wood Chemistry Symposium, Mont Gabriel, Canada, sept., 15 p (1976).
61. CHANG, P.C.; PASZNER, L.; BOHNENKAMP, G., Comparative dissolution rates of carbohydrate and lignin during acidified aqueous organosolv (AAOS) saccharification of alcohol benzene extrated douglas-fir and aspen woods. Trabalho apresentado no Tappi Forest Biology/Wood Chemistry Wymposium, Madison, Wisconsin, (s. ed). 18 p. (1977).
62. KOSIKOVA, B. & POLCIN, J., Isolation of lignin from spruce by acidolysis in dioxano. Wood Science Technology, 7:308-16, (1973).
63. ONOFRI, C., Organosolv prehydrolisis of Eucaliptus viminalis Wood. North Carolina State Universty, 1981: 60 p (Tese 115).
64. ONOFRI, C., CTEC XV Congresso Anual da ABCP - São Paulo (1982).
65. PASZNER, L. & CHANG, P.C., Catalized organosolv pulping of softwoods. In: Int.Symp.Wood and Pulping Chem., Japão, 1983. Anais..., Supl. p.21-8. [In: ABIPC, 54 (11): 1291, 1984 Abst. 12.168]
66. GOLDSTEIN, I.S., Applied Polymer Symposium, 28:259-267, (1975).

67. GOLDSTEIN, I.S., Composition of biomass. In Goldstein, I.S., Org. Organic Chemicals from biomass. Boca Raton, C.R.C. Press, pg. 9 (1981).
68. BORCHARDT, L.G., Tappi, (53) (2): 237 (1970).
69. SCHUCHARDT, U.; RODRIGUES, J.A.R. e SOUZA, M.F.B.; Separação e identificação dos Constituintes do Bagaco de Cana de Açúcar pelo Processo Organosolv. Ciência e Cultura, 38 (1) janeiro 86 pg 181-8.
70. EDEL, E., M.D. organosolv pulping process. Dent. Papierwirt (1): 39-42, 1984. [In: ABIPC, 5513, 316, Abst. 2969, (1984)].
71. LACHENAL, D.; WANG, S.J.; SARKANEN, K.V., Non sulfur pulping of wheat straw, In: TAPPI PULPING (CONFERENCE, HOUSTON, 1983. Proceedings, Atlanta, TAPPI, 1983, v.2 pg. 473-7.
72. LORA, J.H. & AZIZ, S., Organosolv pulping a versatile approach to wood refining. Tappi Journal, 69 (8): 94-7 (1985).
73. RIESENHUBER, J., The M.D. Organosolv pulping process Boon, M.D. Papiers, 1983, 23 p.
74. GOMIDE, J.L.; Produção de Polpa Celulósica pelo Processo Etanol e Caracterização Química do Licor Residual, Petro & Química pg: 35-44, jan. (1978).
75. PHILLIPS, M., The chemistry of lignin. Chem.Rev. 14:103-70 (1934).
76. LACIKA, E., Manufacture of pulp by deslignification with alkalis in alcoholic medea. Brastislava SVST, 1966. 43 p. (Thesis). [In: ABIPC, 39 (11): 955, 1969. Abst. 9681].

77. NAKANO, J.; TAKATUSUKA, C.; DAIMA, H., Studies on alkali-methanol cooking (1). Dissolution behaviour of lignin and carbohydrate. Japan Tappi, 30 (12): 650-5, 1976. [In: ABIPC, 48 (9): 993, (1978) Abst. 9255].
78. DAIMA, H.; NAKANO, J.; HOSOYA, S., Methylation of benzil alcohol group during alkali-methanol cooking. J. Japan Wood Res. Soc., 22 (9): 539-40, 1976 [In: ABIPC, 47 (9) 926, 1977. Abst. 8999].
79. DAIMA, H.; HOSOYA, S.; NAKANO, J., Studies on alkali-methanol cooking (3). Behavior of lignin durin cooking. Japan Tappi, 32 (4): 245-8, 1978 [In: ABIPC, 49 (3): 221, 1978 Abst. 1841].
80. DAIMA, H.; HOSOYA, S.; NAKANO, J.; ISHIZU, A., Studies on alkali-methanol cooking (4). Model experiments for behavior of lignin and carbohydrate during cooking. Japan Tappi, 33 (6): 418-22, 1979 [In: ABIPC, 50 (5): 478, 1979- Abst. 4481].
81. NAKANO, J.; TAKATSUKA, C.; DAIMA, H.; HOBAYASHI, M.E.; SASAKI, N., Studies on alkali-methanol cooking (2). Strength of pulp sheet and recovery of methanol. Japan Tappi, 31 (11): 762-6. 1977 [In: ABIPC, 48 (9): 993, 1979, Abst. 9255].
82. NAKANO, J., Studies on alkali-methanol cooking, Japan Tappi, 33 (1): 14-20, (1979).
83. MARTON, R. GRANZOW, S. Use of ethanol in alkaline pulping US. Patent - P.C.T/US/01451.
84. WARWICKER, J.O.; JEFRIES, R.L.; COLBRAN, R.L. AND ROBINSON, R.N.; Shirley Institute Pamphlet n^o 93, Shirley Institute, Didsbury, Manchester, England (1966).

85. BOLKER, H.I. & ABBOT, J.; Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Tsukuba Science City, Japan, May 23-27, Supplement vol: 11, (1983).
86. MERLO, R. Y MONTOYA, W. Pupaje Soda-etanol de madera de eucalipto. Revista Celulosa y Papel de la A.T.C.P. de Chile V. 2 abril, 1986.
87. DEMUNER, B.J.; GOMIDE, J.L.; CLAUDIO DA SILVA, JR., E., Polpação Etanol-soda de Madeira de Eucalipto, XIX Congresso Anual da ABTCP - São Paulo - Brasil - novembro (1986), pg. 145:62.
88. LEONARDO, R.B., Brazilian mill overcomes problems using 100% eucalyptus pulps. Pulp and Paper International, dez. 52-53 e 62 (1969).
89. LÓPEZ, J.V.; BAHERA, M.E.B.; ASTURIAS, C.R, Obtencion de pulpas químicas a partir de bagazo de cana de a azucar utilizando uma mescla de etanol-agua em presençia de pequenas cantidades de hidroxido de sodio. In: Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel, 3º, São Paulo, pg. 183-96, (1983).
90. LINDQUIST, R.; Polpação Alcoólica do Bagaco (um processo alternativo para produção de polpas com maior integração com a indústria acucareira). "O Papel, outubro, pg. 85-9 (1986).
91. SAN JUAN, D.R.; J. VARGAS; R. PATT; Pulpeo etanol-soda com astilhas de tronco de palma de coco (Cocus nucífera sp). IMCYP, U. de G., Revista Amatl., 1, nº 2, julio-sept. (1987).
92. WERTHEMANN, D.P., The influence of solubility on the efficacy of quinoid pulping additives. Tappi, 64 (10): 95-8 (1981).
93. WERTHEMANN, D.P., The xylophilicity/hydrophilicity balance of quinoid pulping additives. Tappi, 48 (5): 293-7 (1967).

94. VALLADARES, L.; ROLZ, C.; BERMUDEZ, ME.; BATRES, F.R.; CUSTODIO, M.A., Pulping of sugarcane bagasse with a mixture of ethanol-water solution in presence of sodium hidroxide and anthraquinone. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, SAN FRANCISCO, 1984. Anais..., Proceedins, Atlanta, TAPPI 1984, v. 1, p. 83-88.
95. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo, Normas Técnicas ABTPC (s.d.).
96. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. Tappi Standart Methods. (s.d.).
97. SHOENING, A.G. AND JOHANSSON, G., "Absorptiometric Determination of Acid-Soluble Lignin in Semichemical Bisulfite Pulps and in some Woods and Plants", Svensk Papperstid. 68 (18): 607 (1965).
98. MORITA, T. & ASSUMPCÃO, R.M.V., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes (Padronização, Preparação e Purificação), Universidade de São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltd. (1968).
99. KRAMER J.D.; WOODBRIDG, REED AND ASSOCIATES & NATRON-SIMONS CONSULTORIA E PROJETOS LTDA, "Alcool Pulping - A Strategy for Brazil? Apresentado no XXI Congresso Anual da ABPC - São Paulo - Brasil - novembro/88 pg.85-101.
100. AZIZ, S. & MEDONOUGH, T., Solvent Pulping-Promise and Programs February 1988 Tappi Journal, pg: 251-4.
101. ANON, : The ALCELL Pulping Process. Paper, 1/1988, pg. 264-9
102. E. EDEL: Investiering in Zellstoffkocher. Deutsche Papierwirtschaft 1987/1.

103. M. DOSHI AND ASSOCIATES: Conference on: Solvent Pulping - Promise and Problems, Jun 1987.
104. J. COX: Alcohol Pulping Moves from Laboratory Into The Mill, American Papermaker, January, 1988.
105. BROWNING, B.L., The Chemistry of Wood, New York, Interscience, 1963, 689p.
106. SARKANEN, K.V. & LUDWIG, C.H., Lignins-ocurrence, formation, structure and reactions, New York, Interscience, 1971, 916p.

APÊNDICE I

METODOLOGIA UTILIZADA PARA A ANÁLISE QUÍMICA
DA MADEIRA E DA POLPA.

I.1 - EXTRATIVOS

1. Objetivo

Determinar a quantidade de extrativos, da madeira, solúveis separadamente em álcool-tolueno; álcool e água quente.

2. Definição

Extrativos são aquelas substâncias que são removidas da madeira por extração com solventes, em princípio, inertes em relação às mesmas.

3. Extrações

As extrações são realizadas em extrator Soxhlet e, os extrativos são determinados gravimetricamente, após a secagem do filtrado.

4. Aparelhagem

Extrator completo Soxhlet (usar balão de 1000 ml). Chapa de aquecimento. Estufa, $(105 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Macromoinho Willey. Micro-moinho Willey.

5. Reagentes

Etanol P.A. e Tolueno P.A.

6. Preparação da Amostra

6.1. Os cavacos, livres de nós e cascas são passados, inicialmente, no macromoinho Willey, usando peneira de 10 mesh e, posteriormente, num micro Willey com peneiração de 40 mesh.

6.2. Determinar a umidade por secagem em estufa a 105°C , até massa constante

7. Procedimento

- 7.1. Pesar 1,0000 g de serragem a.s. e transferir para saquinho de papel de filtro costurado.
- 7.2. Introduzir em extrator Soxhlet adaptado a um condensador e a um balão.
- 7.3. Adicionar 600 ml de mistura tolueno-álcool na proporção 2:1 v/v.
- 7.4. Aquecer o sistema e deixar em refluxo por 8 horas.
- 7.5. Recolher o filtrado, diminuir o volume por evaporação até, aproximadamente, 10 ml e levar à estufa, num frasco tarado, até peso constante.
- 7.6. Calcular a porcentagem de extrativos solúveis em álcool/tolueno pela equação:

$$\%Ext_{A/T} = \frac{\text{massa de extrativos}}{\text{massa da amostra a.s.}} \times 100 \quad \text{Eq. Ia}$$

- 7.7. Secar o saquinho ao ar e repetir o procedimento acima usando apenas álcool.
- 7.8. Calcular a porcentagem de extrativos solúveis em álcool pela equação I.a.
- 7.9. Secar novamente o saquinho ao ar e transferir a serragem para erlenmeyer de 250 ml.
- 7.10. Adicionar 100 ml H₂O, cobrir o erlenmeyer com vidro de relógio e manter em banho-maria por 3 horas.

7.11. Filtrar em papel de filtro lento, lavar com 250 ml de H₂O quente e levar à estufa até peso constante.

7.12. Calcular a porcentagem de extrativos totais pela equação Ib:

$$\%Ext_T = \left(1 - \frac{\text{massa de serragem}}{\text{massa de amostra a.s.}}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. Ib})$$

7.13. A porcentagem de extrativos solúveis em H₂O é calculada pela equação:

$$\%Ext_{H_2O} = \%Ext_T - (\%Ext_{A/T} + \%Ext_A). \quad (\text{Eq. Ic})$$

1.2 - DETERMINAÇÃO DE LIGNINA SOLÚVEL E INSOLÚVEL EM MADEIRA E POLPA

1. Objetivo

Determinar o teor inicial de lignina (solúvel e insolúvel) na madeira e o teor residual de lignina (solúvel e insolúvel) na polpa.

2. Princípio

Os carboidratos da madeira e da polpa são hidrolizados pela ação de ácidos fortes, deixando um resíduo insolúvel de lignina, em meio ácido, determinável gravimetricamente.

A lignina solúvel é determinada espectrofotometricamente no filtrado a 205 nm.

3. Definições

A lignina é um polímero de natureza aromática com alta massa molecular que tem como base estrutural unidades de fenil-propano e, provavelmente, está ligada aos polissacarídeos da madeira.

Lignina insolúvel é a fração de lignina insolúvel em H_2SO_4 72%.

Lignina solúvel é a fração de lignina solúvel em H_2SO_4 72%

4. Aparelhagem

Banho termostaticado, papel quantitativo (Whatman 42), béqueres de 100 ml, erlenmeyer de 1000 ml, pipetas de 100 ml.

Espectrofotômetro para medidas de absorvância a 205 nm com cubetas de quartzo, de passo óptico 1,0 cm.

5. Reagentes

Ácido sulfúrico 72%.

6. Preparação da Amostra

As amostras de madeira e polpa para este teste devem estar livres de extrativos, ou seja, tomam-se as amostras após extração com álcool/tolueno, álcool e água quente.

7. Procedimento

- 7.1. Pesar 1,000 g de madeira extraída da polpa a.s. e transferir para béquer de 100 ml.
- 7.2. Adicionar 15 ml de H_2SO_4 72% e manter em banho a $20^{\circ}C$ durante 2 horas.
- 7.3. Transferir para erlenmeyer de 1 litro e adicionar 560 ml de H_2O destilada.
- 7.4. Ferver por 4 horas mantendo volume constante.
- 7.5. Deixar a lignina sedimentar.
- 7.6. Filtrar em papel de filtro quantitativo de velocidade lenta (Whatman 42) e lavar com 300 ml de H_2O quente.
- 7.7. Transferir o filtrado para balão de 1 litro e completar o volume.
- 7.8. Pipetar 100 ml da solução para balão de 250 ml e completar o volume.
- 7.9. Diluir convenientemente para a leitura da absorbância a 205 nm.
- 7.10. Medir a absorbância usando H_2SO_4 0,1 N como branco.
- 7.11. O teor de lignina solúvel é dado pela equação:

$$L_s = \frac{A}{e} \cdot 2,5 \cdot D, \text{ onde: } \text{Eq. Id}$$

L_s = teor de lignina na solução (g/l);
 A = absorvância
 $2,5.D$ = diluição
 e = absortividade da lignina a 205nm ($110 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

7.12. O resíduo de lignina retido no papel de filtro do item 7.6 é seco em estufa até peso constante e pesado para cálculo.

7.13. O teor de lignina insolúvel é calculado pela equação Ie

$$L_I = \text{massa a.s. do resíduo} \times 100 (\%) \quad \text{Eq. Ie}$$

7.14. O teor de lignina solúvel em gramas/l é recalculado em porcentagem para comparação.

a.s = absolutamente seco

I.3 - HOLOCELULOSE NA MADEIRA E POLPA

1. Objetivo

Determinar a porcentagem de holocelulose inicial na madeira e holocelulose final na polpa após cozimento.

2. Definição

Entende-se por holocelulose a fração da madeira composta por polissacarídeos, no caso celulosas e hemicelulosas.

3. Procedimento

De posse dos dados relativos aos itens anteriores, ou seja, porcentagem de extrativos e de lignina total (solúvel + insolúvel), calcula-se o teor de holocelulose pela seguinte equação If:

$$H = 100 - (E_T + L_S + L_I) \quad (\%) \quad (\text{Eq. If})$$

I.4 - PENTOSANAS NA MADEIRA E POLPA

1. Objetivo

Determinar a quantidade de pentosanas na madeira e polpa não branqueada.

2. Princípio

A hemicelulose da madeira ou polpa é hidrolisada com HCl 12% a furfural, o qual é separado por destilação e determinado volumetricamente por iodometria.

3. Definição

Pentosanas são substâncias presentes nas hemiceluloses que quando hidrolisadas produzem furfural. Como a hemicelulose contribui para a resistência do papel, altos teores de pentosanas são desejáveis.

4. Aparelhagem

Aparelhagem para destilação: um balão de 250 ml; um funil de separação; um condensador reto; um balão volumétrico de 250 ml; aquecedor elétrico, com controle de temperatura, para ser usado com o balão de 250 ml; banho de gelo para imersão do balão volumétrico; vidraria para titulação (bureta, erlenmeyers, pipetas).

5. Reagentes

- Ácido clorídrico 12%.
- Solução $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ 0,2 N: Pesar 2,78 g de KBrO_3 , 25 g de KBr e 0,5 g de Na_2CO_3 e dissolver em água até o volume de 500 ml.
- Solução de Iodeto de Potássio 1N.

- Solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 N.

6. Preparação da Amostra

6.1. Madeira

Os cavacos, livres de nós e cascas, são passados inicialmente, num macromoinho Willey usando peneira de 10 mesh e posteriormente, num micro Willey com peneira de 40 mesh.

Determinar a umidade por secagem em estufa a 105°C, até massa constante.

6.2. Polpa

Depurar a polpa, secar ao ar e determinar a umidade.

7. Procedimento

O procedimento abaixo aplica-se tanto à madeira como à polpa.

- 7.1. Pesar o equivalente a 1,5000 g de amostra a.s. e transferir para balão de destilação.
- 7.2. Juntar 100 ml de HCl 12% e algumas bolinhas de vidro.
- 7.3. Destilar vagorosamente, mantendo constante o volume dentro do balão, adicionando lentamente o HCl 12% na proporção da condensação do destilado.
- 7.4. Receber o destilado em balão volumétrico de 250 ml imerso em banho de gelo.
- 7.5. Recolher cerca de 225 ml (menos de 250 ml) de destilado, completar o volume com HCl 12% e homogeneizar.
- 7.6. Em erlenmeyer de 250 ml, com tampa esmerilhada, adicionar 10 a 12 pedras pequenas de gelo e 30 ml de HCl conc.
- 7.7. Pipetar 25 ml do destilado e transferir para o erlenmeyer.

- 7.8. Pipetar 5 ml da solução $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ 0,2 N e transferir para o erlenmeyer. Tapar imediatamente.
- 7.9. Agitar e deixar reagir por 5 minutos.
- 7.10. Adicionar 2 ml de KI e agitar vigorosamente. Lavar a tampa, deixando a água de lavagem cair dentro do erlenmeyer.
- 7.11. Titular com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N usando amido como indicador.
- 7.12. Fazer provas em branco.
- 7.13. Calcular a percentagem de pentosanas (%P) através da expressão:

$$\%P = 5 \cdot (V_E - V_B) - 1,0 \quad \text{Eq. Ig}$$

V_B - volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na prova em branco.

V_E - volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto no ensaio.

OBS: Este método de determinação de pentosanas tende a fornecer valores mais altos que os reais.

I.5 - TEOR DE CINZAS NA MADEIRA

1. Objetivo

Determinar a porcentagem de constituintes minerais presentes na madeira.

2. Princípio

O teor de cinzas é determinado por pesagem do resíduo da madeira, após calcinação a 600°C .

3. Definição

Cinzas são resíduos da calcinação da madeira, que correspondem aos constituintes minerais presentes.

4. Aparelhagem

Estufa (105°C). Mufla (600°C). Cadinhos de porcelana.

5. Preparação da amostra

Os cavacos são passados inicialmente, num macromoinho Willey, usando peneira de 10 mesh e, posteriormente, num micro Willey, usando peneira de 40 mesh.

Determinar a umidade por secagem em estufa a 105°C , até massa constante.

6. Procedimento

6.1. Calcinar o cadinho de porcelana na mufla a 600°C durante 1 hora.

6.2. Retirar da mufla, deixar esfriar em dessecador e tarar.

6.3. Pesar 2,0000 g de serragem a.s. no cadinho, levar à mufla e calcinar no mínimo durante 3 horas.

6.4. Retirar da mufla, esfriar em dessecador e pesar.

6.5. Calcular o teor de cinzas pela equação Ih.

$$C = \frac{\text{massa a.s. de resíduo}}{\text{massa a.s. de serragem}} \cdot 100 (\%) \quad (\text{Eq. Ih})$$

APÊNDICE II

METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA ANÁLISE DA
VISCOSIDADE REAL DA POLPA CELULÓSICA
(LIVRE DE LIGNINA)

II.1 - ENSAIO EXPERIMENTAL

Tratamento prévio da amostra de celulose não branqueada para determinação da viscosidade pelo método da pipeta (Fenske-Ostwald):

Pesa-se 5,0 g de polpa bruta a.s. Aquece-se até 70°C, 200 ml de água destilada em béquer de 500 ml. Mistura-se a polpa nesta água, até a homogeneização, e coloca-se em banho-maria com temperatura controlada em $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Após 15 min, adiciona-se 5,0 g de clorito de sódio, 1,0 ml de ácido acético glacial e 2,0 g de acetato de sódio.

Deixa-se reagir em tempos entre 0 a 120 min, dependendo do grau de lignina residual na pasta celulósica. Lava-se, a seguir, a polpa em funil de buchner, por 3 vezes, com 100 ml de água. Logo após faz-se diversas camadas finas, leva-se à estufa e seca-se por 3 min a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Rasga-se em pequenos pedaços e segue-se, então, o procedimento da análise da viscosidade (norma ABTCP C9/72 e/ ou TAPPI - 230-SU-63).

II.2 - CONCLUSÃO

Para as três polpas celulósicas com número kappa igual a $25,0 \pm 0,5$ (mesmo grau de lignina residual), mas obtidas por processos diferentes, chegou-se aos seguintes parâmetros:

Recomenda-se para a polpa kraft um período de tratamento ao redor de 10 minutos (figura 3h), para a soda de 80 a 100 min (figura 3e) e para etanol-soda (E.S₁) de 40 a 60 min (figura 3d).

3d). Esta diferenciação de tempo de tratamento se deve à disponibilidade e reatividade da lignina presente nas polpas. Neste caso, a lignina kraft se apresentou mais reativa ao dióxido de cloro do que a etanol-soda e a soda. A polpa etanol-soda ocupou posição intermediária, indicando ser a lignina etanol-soda mais reativa frente a dióxido de cloro do que a lignina-soda.

Para polpas desconhecidas é necessário fazer uma curva de tratamento com clorito, para se chegar no melhor tempo de aplicação e se conhecer a viscosidade da polpa (vide figuras 3f e 3g).

APÊNDICE III

ANÁLISE DE ETANOL EM LICORES E CONDENSADOS
DE POLPAÇÃO

ANÁLISE DE ETANOL EM LICORES E CONDENSADOS

O teor em etanol nos licores de lavagem e cozimento e nos condensados foi estimado por cromatografia gasosa, usando um detetor de condutividade térmica e padronização externa.

- Preparo das amostras para injeção:

- a) Licores de cozimento: 5,00 ml do licor previamente filtrado são neutralizados com solução aquosa de ácido acético 10 %. O neutralizado resultante é diluído com água destilada até 50,00 ml.
- b) Licores de lavagem: procedimento idêntico ao anterior, mas partindo de 25,00 ml do licor.
- c) Condensados: as amostras foram injetadas sem qualquer diluição ou neutralização.

- Preparo das curvas de calibração: foram preparadas, à partir de etanol p.a. e água destilada, duas curvas: uma com 14 %, 20 % e 24 % de etanol v/v (para análise dos condensados), e outra a 0,04 %, 0,08 % e 0,20 % de etanol v/v (para análise dos licores de lavagem e cozimento).

- Análise cromatográfica: injetaram-se, para cada uma das amostras e das curvas de calibração, 4 microlitros de solução, nas seguintes condições:

- Cromatógrafo CG-35, com registrador Metrohm Labograph E478;
- coluna: 30 % de Carbowax 20M sobre Anaprep 30-60 mesh; 2 metros de comprimento por 1/4 pol. de diâmetro;
- Temperaturas: injetor = 170 °C; forno = 120 °C; detetor = 170 °C;
- Gás de Arraste: hidrogênio, 30 ml/min;
- Corrente no detetor: 100 mA;
- Atenuação: 1/8 e 1/16 (condensados) e 1/1 (licores);
- Fundo de escala do registrador: 1 mV;
- Velocidade do papel: 10 mm/min.

- Resultados:

Curva de calibração 1, para condensados - atenuação = 1/8:

$$\% \text{ EtOH} = 0,990 \text{ Área} + 1,699 \quad r = 0,9996$$

Curva de calibração 2, para licores - atenuação = 1/1:

$$\% \text{ EtOH} = 0,014 \text{ Área} - 0,010 \quad r = 0,9936$$

| AMOSTRA | No. | Dil. | Aten. | Área | Curva | % EtOH v/v |
|------------|-------|------|-------|-------|-------|------------|
| Cozimento | 150.1 | 1/10 | 1/1 | 18,00 | 2 | 2,4 |
| Lavagem | 150.2 | 1/2 | 1/1 | 3,50 | 2 | 0,1 |
| Condensado | 150.3 | 1/1 | 1/8 | 22,04 | 1 | 23,5 |
| Cozimento | 151.1 | 1/10 | 1/1 | 21,33 | 2 | 2,9 |
| Lavagem | 151.2 | 1/2 | 1/1 | 2,50 | 2 | < 0,1 |
| Condensado | 151.3 | 1/1 | 1/16 | 18,75 | 1 | 38,8 |
| Cozimento | 152.1 | 1/10 | 1/1 | 18,00 | 2 | 2,4 |
| Lavagem | 152.2 | 1/2 | 1/1 | 3,50 | 2 | 0,1 |
| Condensado | 152.3 | 1/1 | 1/8 | 24,00 | 1 | 25,5 |

* Estas análises foram realizadas na UNICAMP, pelo Sr. Fábio Augusto, orientado do Professor Dr. Antonio Luiz Pires Valente.

APÊNDICE IV

ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS
REAGENTES DE POLPAÇÃO ETANOL-SODA

TABELA IVa: Efeito da Variação do Alcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (% V/V) = 17,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ALCALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Mad) | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (% V/V) | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 |
| -Etanol (% peso s/Mad) | 63,6 | 63,6 | 63,6 | 63,6 | 63,6 | 63,6 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,7 | 8,7 |
| -NO Kappa (k) | 36,5 | 31,6 | 29,5 | 28,3 | 27,8. | 25,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 5,3 | 4,4 | 4,0 | 3,7 | 3,6 | 3,3 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 94,7 | 95,6 | 96,0 | 96,3 | 96,4 | 96,7 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 34,4 | 34,0 | 32,6 | 32,1 | 28,1 | 26,2 |
| -Relação μ/k | 0,94 | 1,08 | 1,10 | 1,11 | 1,05 | 1,01 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,2 | 54,5 | 52,8 | 51,6 | 51,7 | 50,7 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,8 | 54,1 | 52,5 | 51,3 | 51,4 | 50,5 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,98 | 0,75 | 0,52 | 0,43 | 0,52 | 0,39 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,47 | 0,38 | 0,26 | 0,22 | 0,26 | 0,20 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 14,0 | 19,4 | 20,9 | 21,7 | 22,5 | 24,0 |
| -pH | 12,9 | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 13,2 | 13,2 |
| -Sólidos Totais (%) | 17,4 | 18,5 | 20,0 | 19,8 | 19,5 | 19,5 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 89,2 | 90,1 | 92,2 | 92,8 | 93,0 | 93,8 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 27,2 | 26,1 | 28,0 | 29,4 | 29,2 | 30,2 |
| -Relação de Seletividade Lr/CR | 3,28 | 3,45 | 3,30 | 3,15 | 3,18 | 3,10 |

TABELA IVb: Efeito da Variação do Alcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (% U/U) = 18,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ALCALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Mad) | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (% U/U) | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 |
| -Etanol (X peso s/Mad) | 67,3 | 67,3 | 67,3 | 67,3 | 67,3 | 67,3 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,9 | 8,9 |
| -NO Kappa (k) | 35,3 | 31,3 | 28,8 | 27,8 | 27,6 | 25,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 5,1 | 4,3 | 3,8 | 3,6 | 3,6 | 3,3 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 94,9 | 95,7 | 96,2 | 96,4 | 96,4 | 96,7 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 33,5 | 33,7 | 33,6 | 31,6 | 28,8 | 26,0 |
| -Relação μ/k | 0,95 | 1,08 | 1,17 | 1,14 | 1,05 | 1,00 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,3 | 54,0 | 52,7 | 51,7 | 51,7 | 50,6 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,9 | 53,7 | 52,4 | 51,5 | 51,3 | 50,4 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,78 | 0,62 | 0,42 | 0,39 | 0,44 | 0,34 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,40 | 0,32 | 0,22 | 0,20 | 0,23 | 0,17 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 13,2 | 18,6 | 20,9 | 20,9 | 23,2 | 24,0 |
| -pH | 12,9 | 13,0 | 13,1 | 13,2 | 13,3 | 13,3 |
| -Sólidos Totais (%) | 17,4 | 18,6 | 19,2 | 20,0 | 19,8 | 20,0 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 89,6 | 91,2 | 92,4 | 93,0 | 93,0 | 93,7 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 26,9 | 26,7 | 28,0 | 29,1 | 29,3 | 30,4 |
| -Relação de Seletividade Lp/CR | 3,33 | 3,43 | 3,30 | 3,19 | 3,17 | 3,09 |

TABELA IVc: Efeito da Variação do Alkali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (% V/V) = 19,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ALKALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Had) | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (% V/V) | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 |
| -Etanol (% peso s/Had) | 71,1 | 71,1 | 71,1 | 71,1 | 71,1 | 71,1 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,9 | 8,8 | 8,8 | 8,9 | 8,9 | 8,9 |
| -Nº Kappa (k) | 34,8 | 30,6 | 28,3 | 27,5 | 26,7 | 25,8 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 5,0 | 4,2 | 3,7 | 3,6 | 3,4 | 3,2 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,0 | 95,8 | 96,3 | 96,4 | 96,6 | 96,8 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 34,1 | 33,5 | 31,6 | 31,0 | 27,1 | 24,5 |
| -Relação µ/k | 0,98 | 1,09 | 1,12 | 1,13 | 1,01 | 0,95 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,1 | 53,7 | 52,5 | 51,8 | 51,4 | 50,8 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,8 | 53,4 | 52,3 | 51,7 | 51,2 | 50,6 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,75 | 0,60 | 0,43 | 0,25 | 0,44 | 0,41 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,37 | 0,30 | 0,23 | 0,13 | 0,23 | 0,21 |
| -Alkali Ativo Residual (g/l) | 14,0 | 20,2 | 21,7 | 20,9 | 23,2 | 24,8 |
| -pH | 12,9 | 13,0 | 13,0 | 13,2 | 13,3 | 13,2 |
| -Sólidos Totais (%) | 17,6 | 18,8 | 19,6 | 20,2 | 20,1 | 20,5 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 89,6 | 91,6 | 92,6 | 93,0 | 93,4 | 93,8 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 26,9 | 26,9 | 28,1 | 28,8 | 29,3 | 30,1 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,33 | 3,40 | 3,30 | 3,58 | 3,19 | 3,12 |

TABELA IVd: Efeito da Variação do Alcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (X V/V) = 20,0]

| CONDICÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ALCALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Mad) | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (X V/V) | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (X peso s/Mad) | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 | 74,8 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| -NO Kappa (K) | 34,3 | 30,4 | 27,8 | 26,3 | 25,8 | 25,4 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,9 | 4,1 | 3,6 | 3,3 | 3,2 | 3,2 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,1 | 95,9 | 96,4 | 96,7 | 96,8 | 96,8 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 34,4 | 32,3 | 31,1 | 30,8 | 26,1 | 24,2 |
| -Relação μ/k | 1,00 | 1,06 | 1,12 | 1,17 | 1,01 | 0,95 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,1 | 53,7 | 52,2 | 51,8 | 51,2 | 50,8 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,7 | 53,4 | 52,0 | 51,6 | 51,0 | 50,6 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,87 | 0,57 | 0,56 | 0,32 | 0,41 | 0,45 |
| -Refeito Base Madeira (%) | 0,46 | 0,27 | 0,26 | 0,17 | 0,21 | 0,23 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 14,0 | 20,2 | 20,9 | 20,9 | 23,2 | 23,2 |
| -pH | 13,0 | 13,1 | 13,1 | 13,2 | 13,3 | 13,3 |
| -Sólidos Totais (%) | 17,7 | 18,9 | 19,6 | 20,3 | 20,4 | 20,5 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 90,1 | 91,6 | 92,9 | 93,3 | 93,7 | 93,9 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 27,0 | 26,9 | 28,4 | 28,6 | 29,5 | 30,0 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,33 | 3,41 | 3,27 | 3,26 | 3,18 | 3,13 |

TABELA IVe: Efeito da Variação do Alkali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (% V/V) = 21,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ÁLCALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Mad) | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (% V/V) | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| -Etanol (% peso s/Mad) | 78,5 | 78,5 | 78,5 | 78,5 | 78,5 | 78,5 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,1 | 9,1 | 9,1 |
| -Nº Kappa (k) | 33,8 | 30,2 | 27,6 | 26,2 | 25,6 | 25,2 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,8 | 4,1 | 3,6 | 3,3 | 3,2 | 3,2 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,2 | 95,9 | 96,4 | 96,7 | 96,8 | 96,7 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 34,5 | 32,1 | 30,5 | 28,8 | 26,0 | 24,2 |
| -Relação µ/k | 1,02 | 1,06 | 1,11 | 1,10 | 1,01 | 0,92 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,1 | 53,4 | 51,8 | 51,8 | 51,4 | 51,1 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,8 | 53,1 | 51,6 | 51,6 | 51,1 | 50,8 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,76 | 0,48 | 0,43 | 0,28 | 0,49 | 0,53 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,38 | 0,24 | 0,22 | 0,14 | 0,25 | 0,27 |
| -Alkali Ativo Residual (g/l) | 14,7 | 19,4 | 20,9 | 20,9 | 23,2 | 23,2 |
| -pH | 13,0 | 13,1 | 13,1 | 13,2 | 13,2 | 13,2 |
| -Sólidos Totais (%) | 18,0 | 19,8 | 19,7 | 20,3 | 20,4 | 20,5 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 90,2 | 91,8 | 93,0 | 93,4 | 93,8 | 94,0 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 26,8 | 27,2 | 28,9 | 28,6 | 29,3 | 29,8 |
| -Relação de Seletividade Lr/CR | 3,36 | 3,37 | 3,21 | 3,26 | 3,20 | 3,15 |

TABELA IVf: Efeito da Variação do Alcali Efetivo na Polpação Etanol-Soda [Etanol Fixo (% V/V) = 22,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ALCALI EFETIVO (% de Na ₂ O s/Mad) | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 42,2 | 44,6 | 46,9 | 49,3 | 51,6 |
| -Etanol (% V/V) | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 |
| -Etanol (% peso s/Mad) | 82,3 | 82,3 | 82,3 | 82,3 | 82,3 | 82,3 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 9,1 | 9,1 | 9,1 | 9,1 | 9,1 | 9,1 |
| -Nº Kappa (k) | 33,1 | 29,9 | 27,4 | 26,0 | 25,5 | 24,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,7 | 4,0 | 3,6 | 3,3 | 3,2 | 3,1 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,3 | 96,0 | 96,4 | 96,7 | 96,8 | 96,9 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 35,0 | 32,0 | 29,5 | 28,3 | 25,4 | 22,9 |
| -Relação μ/k | 1,06 | 1,07 | 1,08 | 1,09 | 1,00 | 0,91 |
| -Rendimento Bruto (%) | 53,8 | 53,1 | 51,7 | 51,8 | 51,4 | 51,1 |
| -Rendimento Depurado (%) | 59,4 | 52,8 | 51,5 | 51,5 | 51,2 | 50,8 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,78 | 0,49 | 0,44 | 0,29 | 0,50 | 0,49 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,40 | 0,24 | 0,23 | 0,15 | 0,25 | 0,25 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 14,7 | 19,4 | 21,7 | 20,9 | 22,5 | 22,5 |
| -pH | 13,0 | 13,1 | 13,1 | 13,1 | 13,2 | 13,3 |
| -Sólidos Totais (%) | 18,3 | 20,0 | 19,8 | 19,0 | 20,7 | 20,8 |
| -Teor de Lignina Rem. (%) | 90,6 | 91,9 | 93,1 | 93,6 | 93,8 | 94,1 |
| -Teor de Carb. Rem. (%) | 27,3 | 27,6 | 29,0 | 28,7 | 29,3 | 29,7 |
| -Relação de Seletividade Lr/Cr | 3,32 | 3,33 | 3,21 | 3,25 | 3,20 | 3,17 |

TABELA IVg: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda Cálcali Fixo (% Na₂O) = 17,0J

| | ETANOL (% V/V) | | | | | |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | | | | | | |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 39,9 | 39,9 | 39,9 | 39,9 | 39,9 | 39,9 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/Mad | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,1 | 9,2 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 | 4,26/1,0 |
| -NO Kappa (k) | 36,5 | 35,3 | 34,8 | 34,3 | 33,8 | 33,1 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 5,3 | 5,1 | 5,0 | 4,9 | 4,8 | 4,7 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 94,7 | 94,9 | 95,0 | 95,1 | 95,2 | 95,3 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 34,4 | 33,5 | 34,1 | 34,4 | 34,5 | 35,0 |
| -Relação μ/k | 0,94 | 0,95 | 0,98 | 1,00 | 1,02 | 1,06 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,2 | 54,3 | 54,1 | 54,1 | 54,1 | 53,8 |
| -Rendimento Depurado (%) | 53,8 | 53,9 | 53,8 | 53,7 | 53,8 | 53,4 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,98 | 0,78 | 0,75 | 0,87 | 0,76 | 0,78 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,47 | 0,40 | 0,37 | 0,46 | 0,38 | 0,40 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 14,0 | 13,2 | 14,0 | 14,0 | 14,7 | 14,7 |
| -PH | 12,9 | 12,9 | 12,9 | 13,0 | 13,0 | 13,0 |
| -Sólidos (%) | 17,4 | 17,4 | 17,6 | 17,7 | 18,0 | 18,2 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 89,2 | 89,6 | 89,8 | 90,1 | 90,2 | 90,6 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz. (%) | 27,2 | 26,9 | 26,9 | 27,0 | 26,8 | 27,3 |
| -Relação de Seletividade Lr/Cr | 3,28 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,36 | 3,32 |

TABELA IVh: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda Cálcica
 Fixo (% Na₂O) = 18,0

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ETANOL (% V/V) | | | | | |
|---|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 42,2 | 42,2 | 42,2 | 42,2 | 42,2 | 42,2 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/Mad | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 9,0 | 9,1 | 9,2 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 |
| -Nº Kappa (K) | 31,6 | 31,3 | 30,6 | 30,4 | 30,2 | 29,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 4,1 | 4,1 | 4,0 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 95,6 | 95,7 | 95,8 | 95,9 | 95,9 | 96,0 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 34,0 | 33,7 | 33,5 | 32,3 | 32,1 | 32,0 |
| -Relação µ/k | 1,08 | 1,08 | 1,09 | 1,05 | 1,06 | 1,07 |
| -Rendimento Bruto (%) | 54,5 | 54,0 | 53,7 | 53,7 | 53,4 | 53,1 |
| -Rendimento Depurado (%) | 54,1 | 53,7 | 53,4 | 53,4 | 53,1 | 52,8 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,75 | 0,62 | 0,60 | 0,57 | 0,48 | 0,49 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,38 | 0,32 | 0,30 | 0,27 | 0,24 | 0,24 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 19,4 | 19,4 | 20,2 | 20,2 | 19,4 | 19,4 |
| -pH | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 13,1 | 13,1 | 13,1 |
| -Sólidos (%) | 18,5 | 18,6 | 18,8 | 18,9 | 19,8 | 20,0 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 90,1 | 91,2 | 91,6 | 91,6 | 91,8 | 91,9 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz (%) | 26,1 | 26,7 | 26,9 | 26,9 | 27,2 | 27,6 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,45 | 3,43 | 3,40 | 3,41 | 3,37 | 3,33 |

TABELA IVI: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda [Alcali Fixo (% Na₂O) = 19,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS | ETANOL (% V/V) | | | | | |
|---|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 44,6 | 44,6 | 44,6 | 44,6 | 44,6 | 44,6 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂ O) s/Mad | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 | 19,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,1 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 |
| -Nº Kappa (k) | 29,5 | 28,8 | 28,3 | 27,8 | 27,6 | 27,4 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 4,0 | 3,8 | 3,7 | 3,6 | 3,6 | 3,6 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 96,0 | 96,2 | 96,3 | 96,4 | 96,4 | 96,4 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 32,6 | 33,6 | 31,6 | 31,1 | 30,5 | 29,5 |
| -Relação μ/k | 1,10 | 1,17 | 1,12 | 1,12 | 1,11 | 1,08 |
| -Rendimento Bruto (%) | 52,8 | 52,7 | 52,5 | 52,2 | 51,8 | 51,7 |
| -Rendimento Depurado (%) | 52,5 | 52,4 | 52,3 | 52,0 | 51,6 | 51,5 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,52 | 0,42 | 0,43 | 0,56 | 0,43 | 0,44 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,26 | 0,22 | 0,23 | 0,26 | 0,22 | 0,23 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 20,9 | 20,9 | 21,7 | 20,9 | 20,9 | 21,7 |
| -pH | 13,0 | 13,1 | 13,0 | 13,1 | 13,1 | 13,1 |
| -Sólidos (%) | 20,0 | 19,2 | 19,6 | 19,6 | 19,7 | 19,8 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 92,2 | 92,4 | 92,6 | 92,9 | 93,0 | 93,1 |
| -Teor de Carb. Rem. no Coz (%) | 28,0 | 28,0 | 28,1 | 28,4 | 28,9 | 29,0 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,30 | 3,30 | 3,30 | 3,27 | 3,21 | 3,21 |

TABELA IVj: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda [Alcali Fixo (% Na₂O) = 20,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ETANOL (% V/V) | | | | | |
|---|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 | 46,9 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/Mad | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,1 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 |
| -Nº Kappa (k) | 28,3 | 27,8 | 27,5 | 26,3 | 26,2 | 26,0 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 3,7 | 3,5 | 3,6 | 3,4 | 3,3 | 3,3 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 96,3 | 96,5 | 96,4 | 96,6 | 96,7 | 96,7 |
| -Viscosidade (cP) (µ) | 32,1 | 31,6 | 31,0 | 30,8 | 28,8 | 28,3 |
| -Relação µ/k | 1,11 | 1,16 | 1,13 | 1,17 | 1,10 | 1,09 |
| -Rendimento Bruto (%) | 51,6 | 51,7 | 51,8 | 51,8 | 51,8 | 51,8 |
| -Rendimento Depurado (%) | 51,3 | 51,5 | 51,7 | 51,6 | 51,6 | 51,5 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,43 | 0,39 | 0,25 | 0,32 | 0,28 | 0,29 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,22 | 0,20 | 0,14 | 0,17 | 0,14 | 0,15 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 21,7 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,9 | 20,9 |
| -pH | 13,0 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,1 |
| -Sólidos (%) | 19,8 | 20,0 | 20,2 | 20,3 | 20,3 | 19,0 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 92,8 | 93,1 | 93,0 | 93,3 | 93,6 | 93,6 |
| -Teor de Carb. no Coz (%) | 29,4 | 29,0 | 29,8 | 28,6 | 28,7 | 28,8 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,15 | 3,21 | 3,58 | 3,26 | 3,26 | 3,25 |

TABELA IVk: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda (Alcali Fixo (% Na₂O) = 21,0)

| CONDICÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ETANOL (% V/V) | | | |
|---|----------------|--------|--------|--------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 49,3 | 49,3 | 49,3 | 49,3 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/Mad | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| -Etanol (X s/Mad) | 63,6 | 67,3 | 71,1 | 74,8 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,1 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 |
| -NE Kappa (k) | 27,8 | 27,6 | 26,7 | 25,8 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 3,6 | 3,6 | 3,4 | 3,2 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 96,4 | 96,4 | 96,6 | 96,8 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 28,1 | 28,8 | 27,1 | 26,1 |
| -Relação μ/k | 1,05 | 1,05 | 1,01 | 1,01 |
| -Rendimento Bruto (%) | 51,7 | 51,5 | 51,4 | 51,4 |
| -Rendimento Depurado (%) | 51,4 | 51,3 | 51,2 | 51,1 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,52 | 0,44 | 0,44 | 0,49 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,26 | 0,23 | 0,23 | 0,25 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 22,5 | 23,2 | 23,2 | 23,2 |
| -pH | 13,0 | 13,3 | 13,3 | 13,2 |
| -Sólidos (%) | 19,5 | 19,8 | 20,1 | 20,4 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 93,0 | 93,0 | 93,4 | 93,8 |
| -Teor de Carb. no Coz (%) | 29,2 | 29,3 | 29,3 | 29,3 |
| -Relação de Seletividade L _R /C _R | 3,18 | 3,17 | 3,19 | 3,20 |
| | | | | 22,0 |
| | | | | 21,0 |
| | | | | 49,3 |
| | | | | 21,0 |
| | | | | 78,5 |
| | | | | 60/65 |
| | | | | 160 |
| | | | | 9,2 |
| | | | | 4,26/1 |
| | | | | 25,6 |
| | | | | 3,2 |
| | | | | 96,8 |
| | | | | 25,4 |
| | | | | 1,00 |
| | | | | 51,4 |
| | | | | 51,1 |
| | | | | 0,50 |
| | | | | 0,25 |
| | | | | 22,5 |
| | | | | 13,2 |
| | | | | 20,7 |
| | | | | 93,8 |
| | | | | 29,3 |
| | | | | 3,20 |

TABELA IV]: Efeito da Variação da Concentração de Etanol na Polpação Etanol-Soda Cálcali

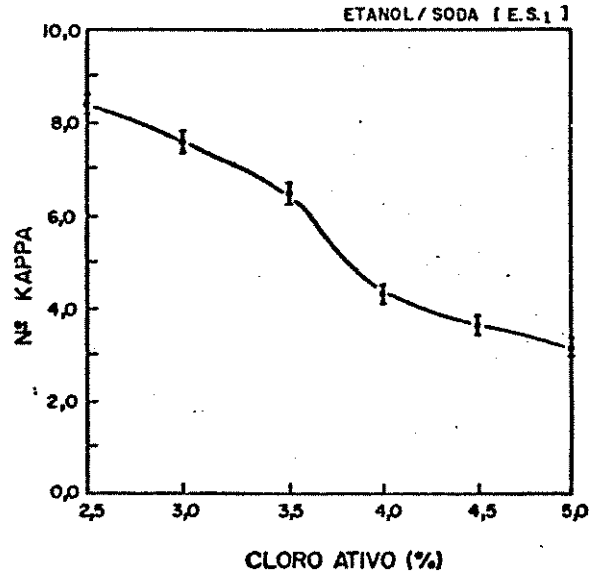
Fixo (% Na₂O) = 22,0]

| CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS DAS PULPAS | ETANOL (% V/V) | | | | | |
|--|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 17,0 | 18,0 | 19,0 | 20,0 | 21,0 | 22,0 |
| -Conc. Alcalina (g/l) no Licor de Coz. | 51,6 | 51,6 | 51,6 | 51,6 | 51,6 | 51,6 |
| -Alcali Efetivo (% Na ₂) s/Mad | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 |
| -Etanol (% s/Mad) | 61,0 | 67,3 | 71,1 | 74,8 | 78,5 | 82,3 |
| -Tempo de Levantamento/Repouso(min) | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 | 60/65 |
| -Temperatura Máxima (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| -Pressão Máxima (bar) | 8,8 | 8,9 | 9,0 | 9,0 | 9,2 | 9,2 |
| -Relação Licor/Madeira (l/kg) | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 | 4,26/1 |
| -Nº Kappa (k) | 25,9 | 25,9 | 25,8 | 25,4 | 25,2 | 24,9 |
| -Teor de Lignina na Polpa (%) | 3,3 | 3,3 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,1 |
| -Teor de Carb. na Polpa (%) | 96,7 | 96,7 | 96,8 | 96,8 | 96,8 | 96,9 |
| -Viscosidade (cP) (μ) | 26,2 | 26,0 | 24,5 | 24,2 | 24,2 | 22,9 |
| -Relação μ/k | 1,01 | 1,00 | 0,95 | 0,95 | 0,92 | 0,91 |
| -Rendimento Bruto (%) | 50,7 | 50,6 | 50,8 | 50,8 | 51,1 | 51,1 |
| -Rendimento Depurado (%) | 50,5 | 50,4 | 50,6 | 50,6 | 50,8 | 50,8 |
| -Rejeito Base Celulose (%) | 0,39 | 0,34 | 0,41 | 0,45 | 0,53 | 0,49 |
| -Rejeito Base Madeira (%) | 0,20 | 0,17 | 0,21 | 0,23 | 0,27 | 0,25 |
| -Alcali Ativo Residual (g/l) | 24,0 | 24,0 | 24,8 | 23,2 | 23,2 | 22,5 |
| -pH | 13,2 | 13,0 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,3 |
| -Sólidos (%) | 19,5 | 20,0 | 20,5 | 20,5 | 20,5 | 20,8 |
| -Teor de Lignina Rem. no Coz. (%) | 93,8 | 93,7 | 93,8 | 93,9 | 94,0 | 94,1 |
| -Teor de Carb. no Coz (%) | 30,2 | 30,4 | 30,1 | 30,0 | 29,8 | 29,7 |
| -Relação de Seletividade Lr/CR | 3,10 | 3,09 | 3,12 | 3,13 | 3,15 | 3,17 |

APÊNDICE V

ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS
REAGENTES DE BRANQUEAMENTO PELA
SEQUÊNCIA "C.E.H₁.H₂"

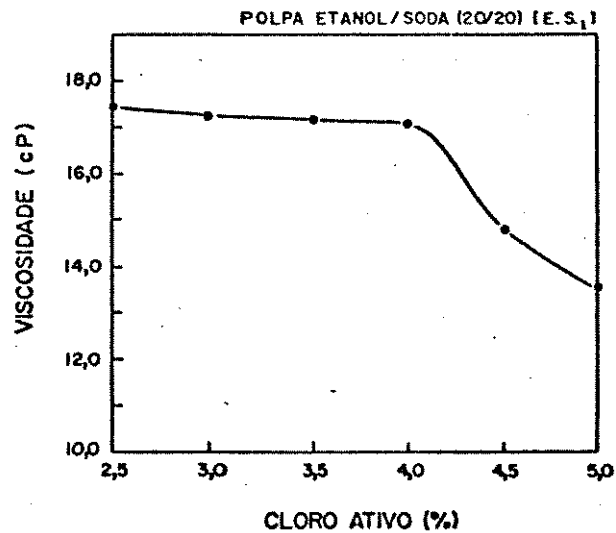
| CL ₂ ATIVO (%) | Nº KAPPA |
|---------------------------|----------|
| 2,5 | 8,4 |
| 3,0 | 7,6 |
| 3,5 | 6,5 |
| 4,0 | 4,3 |
| 4,5 | 3,7 |
| 5,0 | 3,2 |



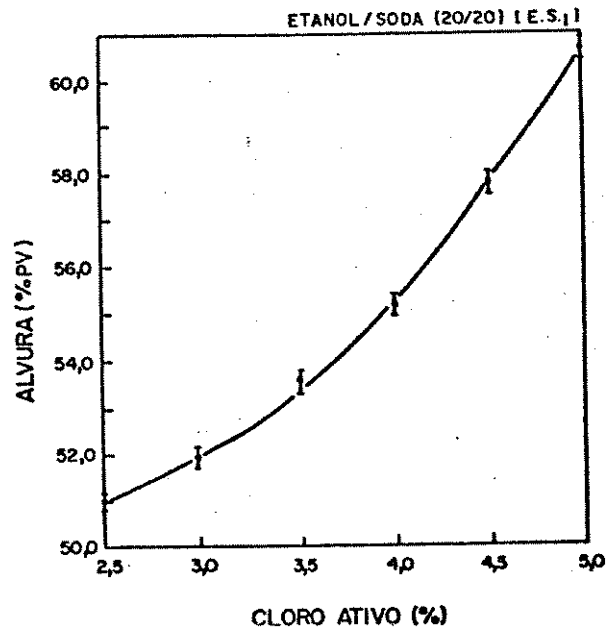
Vb

VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

| CL ₂ ATIVO (%) | VISCOSID. (cP) |
|---------------------------|----------------|
| 2,5 | 17,5 |
| 3,0 | 17,3 |
| 3,5 | 17,2 |
| 4,0 | 17,1 |
| 4,5 | 14,8 |
| 5,0 | 13,6 |



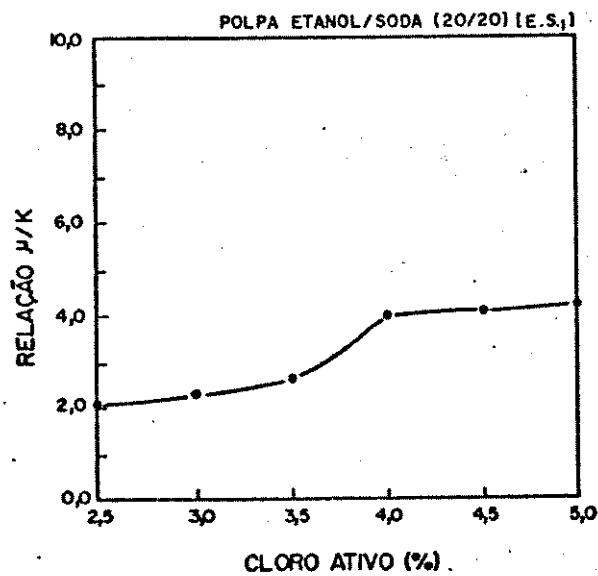
| Cl ₂ ATIVO (%) | ALVURA (%PV) |
|---------------------------|--------------|
| 2,5 | 51,0 |
| 3,0 | 52,0 |
| 3,5 | 53,6 |
| 4,0 | 55,2 |
| 4,5 | 57,8 |
| 5,0 | 60,7 |



Vd

RELAÇÃO μ/K EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

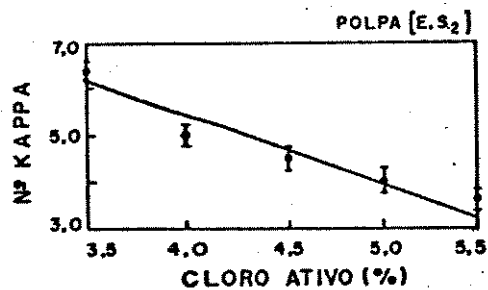
| Cl ₂ ATIVO (%) | RELAÇÃO μ/K |
|---------------------------|-----------------|
| 2,5 | 2,1 |
| 3,0 | 2,3 |
| 3,5 | 2,6 |
| 4,0 | 4,0 |
| 4,5 | 4,0 |
| 5,0 | 4,2 |



Ve

Nº KAPPA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO-EXTR. ALCALINA

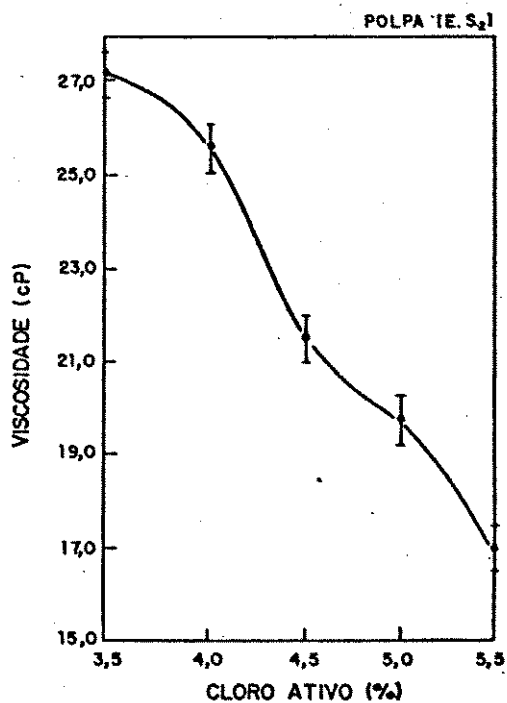
| CLORO ATIVO(%) | Nº KAPPA |
|----------------|----------|
| 3,5 | 6,4 |
| 4,0 | 5,0 |
| 4,5 | 4,5 |
| 5,0 | 4,0 |
| 5,5 | 3,6 |



Vf

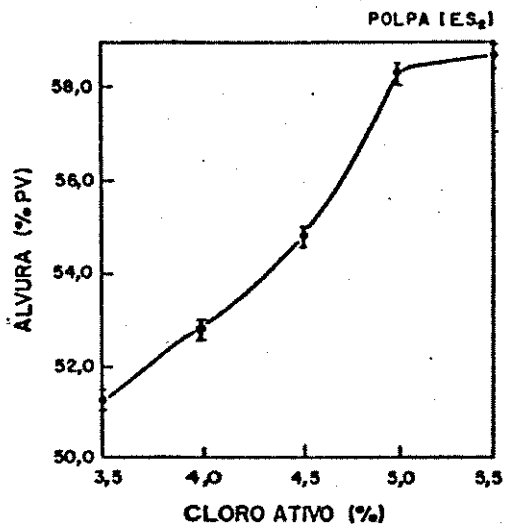
VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

| CLORO ATIVO (%) | VISCO-SIDADE (cP) |
|-----------------|-------------------|
| 3,5 | 27,1 |
| 4,0 | 25,6 |
| 4,5 | 21,5 |
| 5,0 | 18,8 |
| 5,5 | 17,0 |



ALVURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

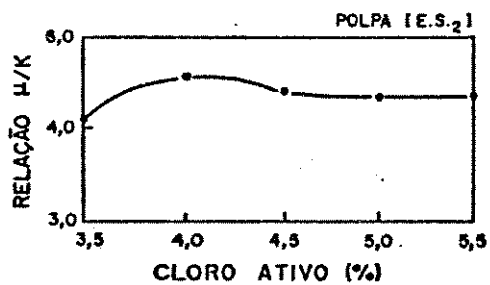
| CLORO ATIVO (%) | ALVURA (% PV) |
|-----------------|---------------|
| 3,5 | 51,3 |
| 4,0 | 52,8 |
| 4,5 | 54,8 |
| 5,0 | 58,3 |
| 5,5 | 58,6 |



Vh

RELAÇÃO μ/K EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

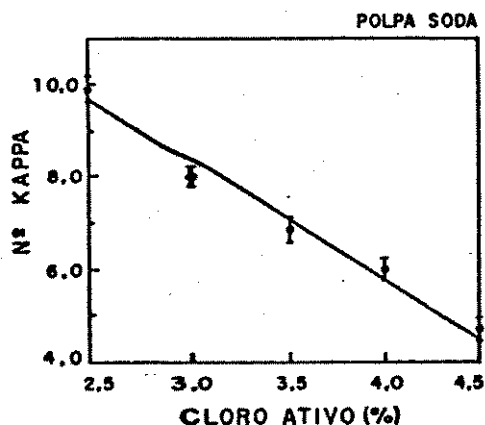
| CLORO ATIVO (%) | RELAÇÃO μ/K |
|-----------------|-----------------|
| 3,5 | 4,2 |
| 4,0 | 5,1 |
| 4,5 | 4,8 |
| 5,0 | 4,7 |
| 5,5 | 4,7 |



Vi

Nº KAPPA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO-EXTR. ALCALINA

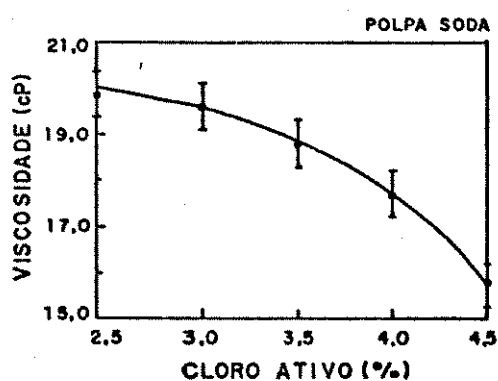
| CLORO ATIVO(%) | Nº KAPPA |
|----------------|----------|
| 2,5 | 9,9 |
| 3,0 | 8,0 |
| 3,5 | 6,9 |
| 4,0 | 6,0 |
| 4,5 | 4,7 |



Vj

VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO-EXTR. ALCALINA

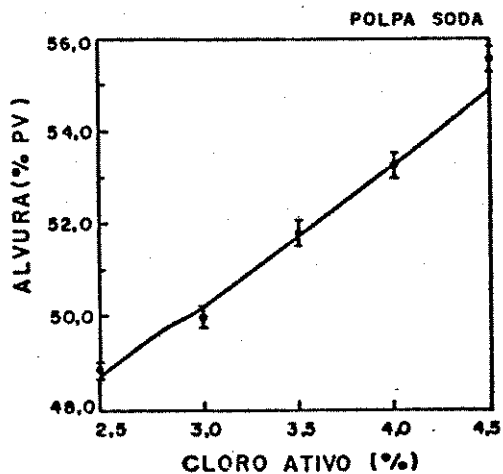
| CLORO ATIVO(%) | VISCOS (cP) |
|----------------|-------------|
| 2,5 | 19,9 |
| 3,0 | 19,6 |
| 3,5 | 18,8 |
| 4,0 | 17,7 |
| 4,5 | 15,8 |



Vk

ALVURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO-EXTR. ALCALINA

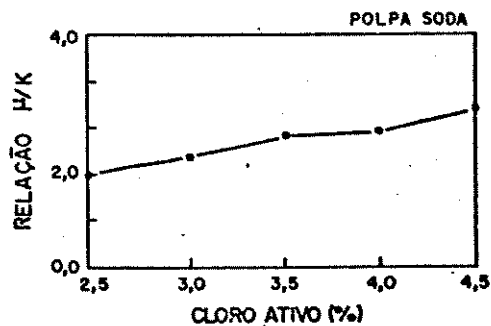
| CLORO ATIVO(%) | ALVURA (% PV) |
|----------------|---------------|
| 2,5 | 48,9 |
| 3,0 | 50,0 |
| 3,5 | 51,8 |
| 4,0 | 53,3 |
| 4,5 | 55,6 |



VI

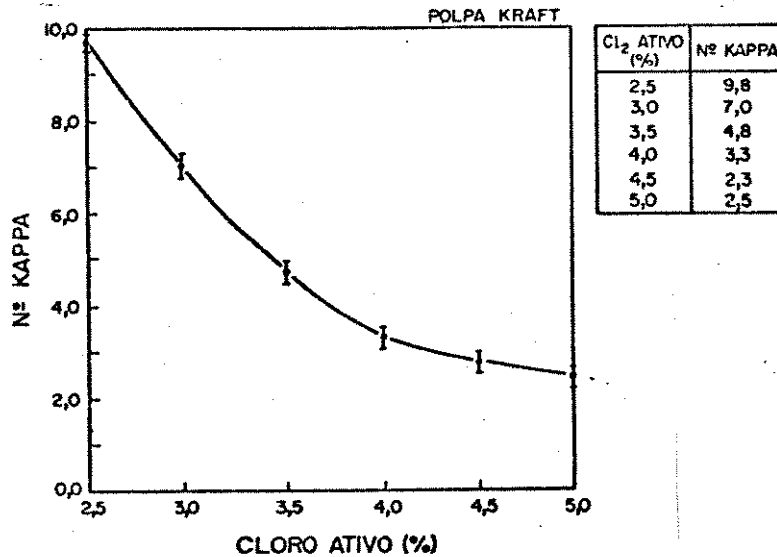
RELAÇÃO H/K EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

| CLORO ATIVO (%) | RELAÇÃO H/K |
|-----------------|-------------|
| 2,5 | 2,0 |
| 3,0 | 2,3 |
| 3,5 | 2,8 |
| 4,0 | 2,9 |
| 4,5 | 3,4 |



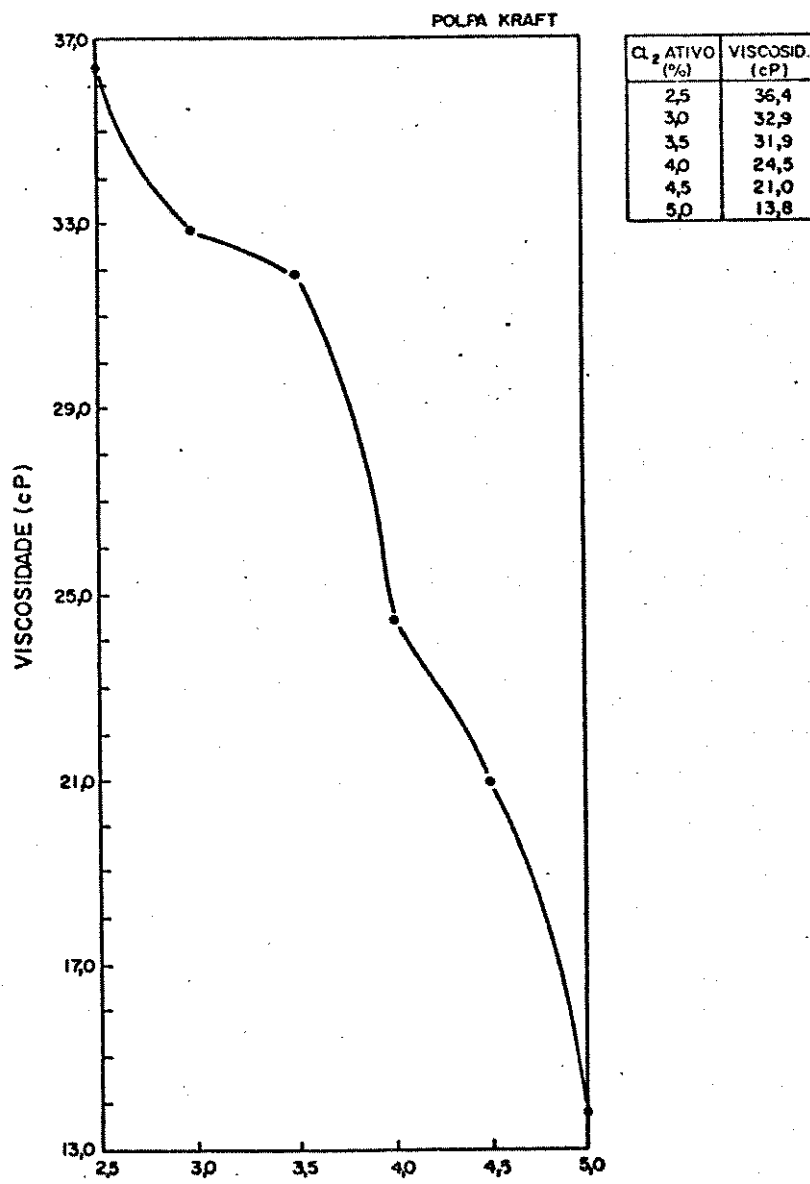
Vm

Nº KAPPA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA



Vn

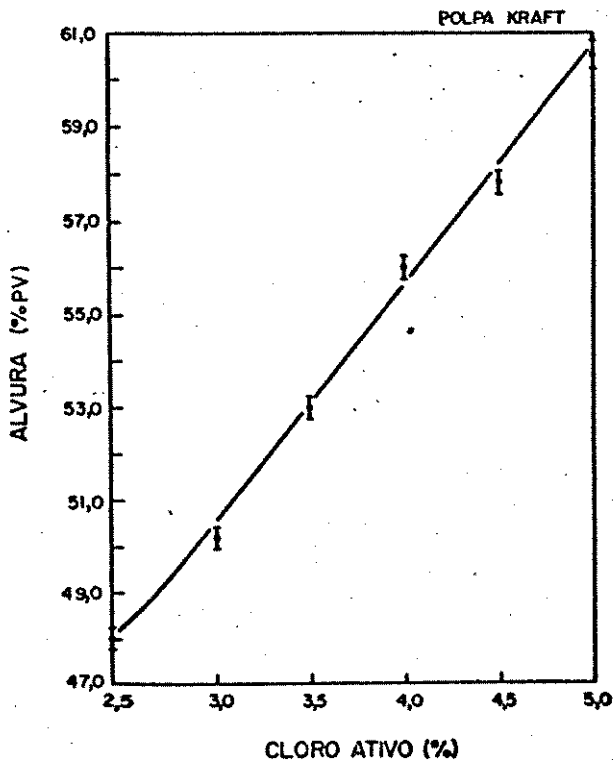
VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA



V_o

ALVURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

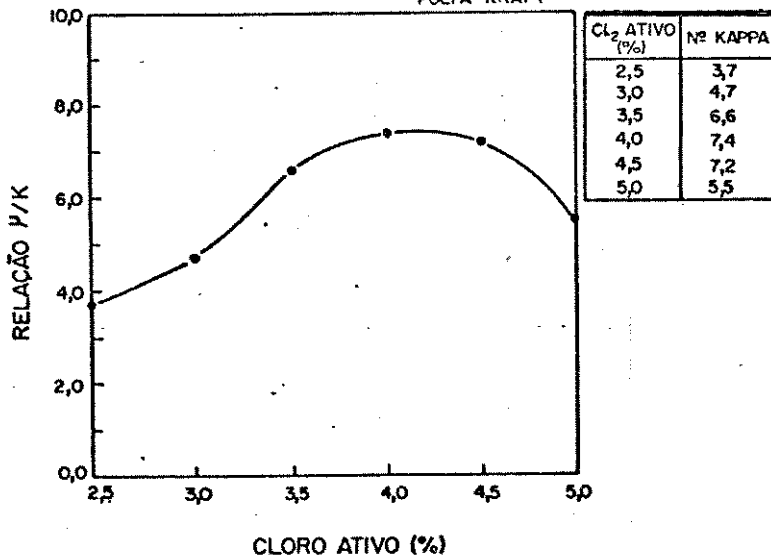
| CL ₂ ATIVO (%) | ALVURA (%PV) |
|---------------------------|--------------|
| 2,5 | 48,0 |
| 3,0 | 50,3 |
| 3,5 | 53,0 |
| 4,0 | 56,0 |
| 4,5 | 57,9 |
| 5,0 | 60,6 |



V_p

RELAÇÃO μ/K EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS CLORAÇÃO - EXTRAÇÃO ALCALINA

POLPA KRAFT

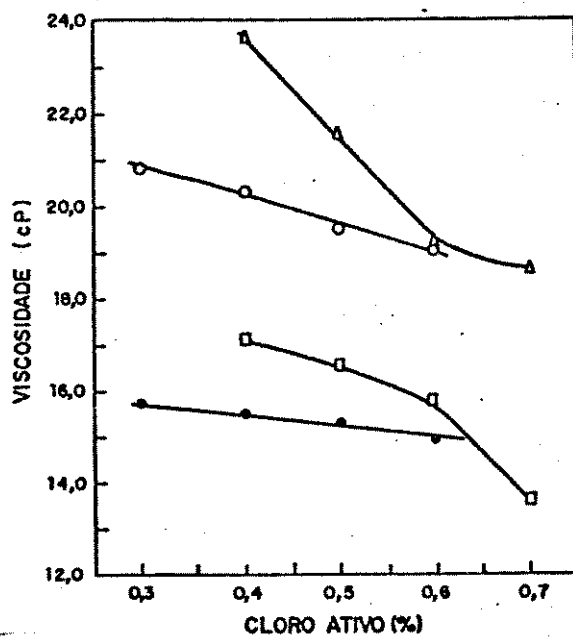


Vq

VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA : APÓS HIPOCLOROÇÃO I

| POLPA | LEGENDA |
|-------|---------|
| E.S.1 | Δ |
| E.S.2 | □ |
| SODA | ● |
| KRAFT | ○ |

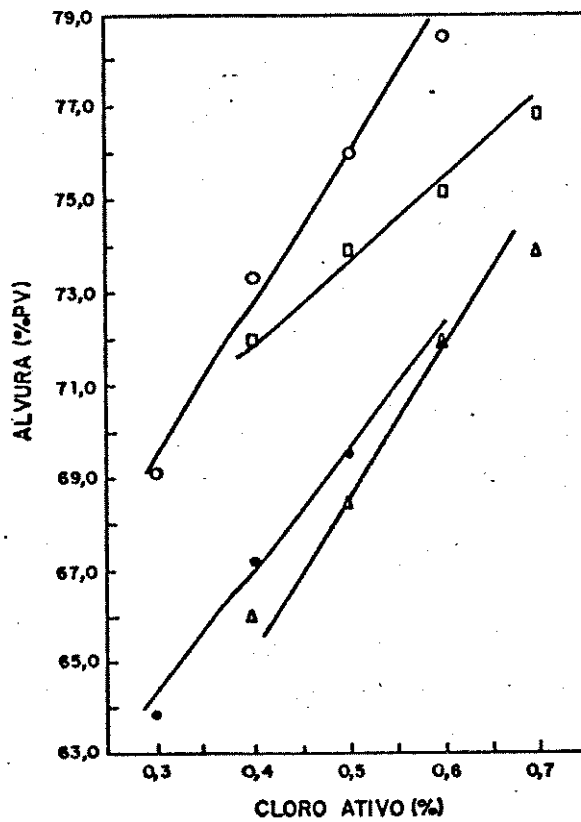
| CLORO ATIVO(%) | VISCOSIDADE (cP) | | | |
|----------------|------------------|-------|------|-------|
| | E.S.1 | E.S.2 | SODA | KRAFT |
| 0,3 | — | — | 15,7 | 20,8 |
| 0,4 | 23,6 | 17,1 | 15,5 | 20,3 |
| 0,5 | 21,6 | 16,6 | 15,3 | 19,5 |
| 0,6 | 19,2 | 15,8 | 14,9 | 19,0 |
| 0,7 | 18,6 | 13,6 | — | — |



Vr

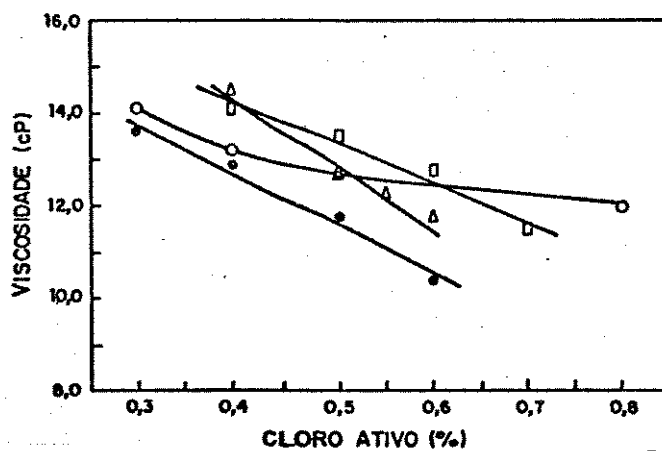
ALVURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS HIPOCLORAÇÃO I

| POLPA | LEGENDA | CLORO ATIVO (%) | ALVURA (% PV) | | | |
|-------------------|---------|-----------------|-------------------|-------------------|------|-------|
| | | | E.S. ₁ | E.S. ₂ | SODA | KRAFT |
| E.S. ₁ | Δ | 0,3 | — | — | 63,8 | 69,1 |
| E.S. ₂ | □ | 0,4 | 66,0 | 72,0 | 67,2 | 73,3 |
| SODA | ● | 0,5 | 68,5 | 73,9 | 69,5 | 76,0 |
| KRAFT | ○ | 0,6 | 71,9 | 75,2 | 71,9 | 78,5 |
| | | 0,7 | 73,9 | 76,8 | — | — |



VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS HIPOCLORAÇÃO II

| POLPA | LEGENDA | CLORO ATIVO (%) | VISCOSIDADE (cP) | | | |
|-------|---------|-----------------|------------------|-------|------|-------|
| | | | E.S.1 | E.S.2 | SODA | KRAFT |
| | | 0,30 | — | — | 13,6 | 14,1 |
| E.S.1 | Δ | 0,40 | 14,5 | 14,1 | 12,9 | 13,2 |
| E.S.2 | □ | 0,50 | 12,7 | 13,5 | 11,8 | 12,7 |
| | | 0,55 | 12,7 | — | — | — |
| SODA | ● | 0,60 | 11,8 | 12,8 | 10,4 | — |
| | | 0,70 | — | 11,5 | — | — |
| KRAFT | ○ | 0,80 | — | — | — | 12,7 |



Vt

ALVURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE CLORO ATIVO
ETAPA: APÓS HIPOCLORAÇÃO II

| POLPA | LEGENDA | CLORO ATIVO (%) | ALVURA (%PV) | | | |
|-------|---------|-----------------|--------------|-------|------|-------|
| | | | E.S.1 | E.S.2 | SODA | KRAFT |
| | | 0,30 | — | — | 80,0 | 83,8 |
| E.S.1 | Δ | 0,40 | 84,0 | 83,2 | 81,6 | 85,6 |
| E.S.2 | □ | 0,50 | 84,8 | 84,4 | 82,9 | 86,0 |
| | | 0,55 | 85,7 | — | — | — |
| SODA | ● | 0,60 | 86,0 | 85,1 | 84,0 | — |
| | | 0,70 | — | 86,6 | — | — |
| KRAFT | ○ | 0,80 | — | — | — | 86,2 |

