

EZEQUIEL ZATONI MOCELIN

**ANTRAQUINONA E SURFACTANTE PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO
KRAFT COM PINUS Spp.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Ciências Florestais”.

Orientador: Prof. Dr. Umberto Klock

**CURITIBA
SETEMBRO – 2005**

DEDICO

A todos que de alguma forma
contribuíram para melhorar minha vida
e meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me fornecido o dom da vida, o dom da sabedoria e o dom da humildade, pois sem eles não chegaria até aqui e por me fornecer a capacidade de continuar meu caminho, indo muito mais além.

Aos meus pais, Nelson e Marilene, por confiarem em mim, dando-me amor, educação, estrutura e incentivo para que eu pudesse chegar onde eu quisesse.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), em especial ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do Curso de Mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado, fornecidos durante o segundo ano do curso de mestrado, pois sem esta, muitos objetivos não seriam alcançados.

Ao Professor Dr^o Umberto Klock por ter acreditado em mim, convidando-me a trabalhar como bolsista no Laboratório de Química da Madeira e Celulose e Papel na UFPR, por ter se disponibilizado a me orientar na iniciação científica e no curso de Mestrado e pela amizade, carinho e atenção dedicada ao longo destes anos.

À Professora Dr^a Graciela Inês Bolzon de Muñiz pela orientação não só no meio acadêmico, mas em todos os aspectos da vida, tornando-se não apenas orientadora, mas sim uma grande mãe/amiga.

À Servidora da Dionéia Calixto de Souza, Técnica do Laboratório de Hidrologia e Qualidade da Água da UFPR, pelas grandiosas ajudas, no meio acadêmico, profissional e na vida, tornado-se uma inesquecível amiga.

À Servidora Tânia de Barros Baggio, responsável pela Biblioteca do Centro de Ciências Florestais e da Madeira, pela ajuda, carinho e atenção que me dedicou quando lhe solicitei ajuda nas adequações normativas do meu trabalho.

Aos colegas de mestrado Alan Sulato de Andrade e Cristiane Crepaldi e de doutorado Ivan Venson e José Anzaldo Hernández, pelas varias horas disponibilizadas em compreender e ajudar a solucionar os mais diversos problemas.

Aos eternos amigos do Laboratório de Química da Madeira e Celulose e Papel, Abel Cardoso Buarque Costa, Bruno Augusto Goetten Farias, Cilene Cristina Borges, Débora Helena Sant'Anna de Oliveira, Eliane Rodrigues de Oliveira, Gabriela Cristina de Almeida, Mayara Elita Carneiro, Verci André Marin, Rosario Rodriguez, pois sem a especial ajuda e companheirismo deles jamais teria alcançado tal êxito.

A Empresa DALQUIM Industria e Comércio LTDA, em especial ao senhor Silvio Shigueo Takayama, pelo fornecimento do material de estudo e pelo apoio e incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

Às Industrias S.E.M. de Acomodações Técnicas, pelo auxilio na manutenção dos vários equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Ezequiel Zaton Mocelin, filho de Nelson Mocelin e Marilene Zaton Mocelin, nasceu em 17 de março de 1980, no Hospital Nossa Senhora do Pilar em Curitiba, Estado do Paraná.

Concluiu o ensino fundamental na Escola Dom Orione, no Município de Quatro Barras, Paraná, em 1994.

Concluiu o ensino médio no Colégio Exponente, Curitiba, Paraná, em 1997.

Ingressou na Universidade Federal do Paraná em 1998, no curso de Engenharia Florestal.

Começou a trabalhar como bolsista de Iniciação Científica no Laboratório de Química da Madeira e Celulose e Papel, da Universidade Federal do Paraná, no ano 2000, sendo auxiliado com bolsas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação Araucária.

Graduou-se como Engenheiro Florestal, pela Universidade Federal do Paraná, em Abril de 2003.

Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal do Paraná, no ano de 2003.

Obteve o grau de Mestre em Ciências Florestais, pela Universidade Federal do Paraná, em 2005.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 O GÊNERO PINUS.....	3
2.2 QUÍMICA DA MADEIRA.....	4
2.3 PRODUÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS.....	5
2.3.1 Separação das Fibras da Madeira.....	6
2.3.2 Processos Químicos de Obtenção de Celulose.....	6
2.3.3 Processo Sulfato ou Kraft.....	7
1 Matéria-prima vegetal.....	8
2 Licor de cozimento.....	10
3 Relação licor-madeira.....	12
4 Tempo e temperatura de cozimento.....	13
5 Química do processo Kraft.....	15
2.4 PROCESSO KRAFT COM USO DE ADITIVOS.....	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 MATERIAL.....	23
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS.....	23
3.3 DENSIDADE BÁSICA DOS CAVACOS.....	24
3.4 ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA.....	25
3.5 PROCESSO DE POLPAÇÃO.....	25
3.6 RENDIMENTO BRUTO E TEOR DE REJEITOS.....	26
3.7 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DA CELULOSE.....	27
3.8 ANÁLISE DE VISCOSIDADE.....	28
3.9 ANÁLISES NO LICOR DE COZIMENTO.....	28
3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CLASSIFICAÇÃO E DENSIDADE BÁSICA DOS CAVACOS.....	30
4.2 ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DOS CAVACOS.....	32
4.3 ANÁLISE DA CELULOSE OBTIDA.....	33
4.3.1 Rendimento Bruto.....	36
4.3.2 Teor de Rejeitos.....	40
4.3.3 Número Kappa.....	44
4.3.4 Viscosidade.....	49
4.3.5 Relações entre Rendimento, Kappa e Viscosidade.....	53
4.4 ANÁLISE NO LICOR DE COZIMENTO.....	58

4.4.1	Sólidos no Licor.....	58
4.4.2	Álcali Residual.....	61
5	CONCLUSÕES.....	66
6	RECOMENDAÇÕES.....	68
7	BIBLIOGRAFIA.....	69

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	BENEFÍCIOS DA ANTRAQUINONA E SURFACTENTES NA POLPAÇÃO.....	20
FIGURA 2 –	DISTRIBUIÇÃO NORMAL E ACUMULADA DA GRANULOMETRIA DOS CAVACOS.....	31
FIGURA 3 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ NO RENDIMENTO, TEOR DE REJEITOS, NÚMERO KAPPA, VISCOSIDADE DA CELULOSE, ÁLCALI RESIDUAL E SÓLIDOS NO LICOR.....	35
FIGURA 4 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO EM CELULOSE.....	37
FIGURA 5 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO RENDIMENTO EM CELULOSE.....	38
FIGURA 6 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM O SURFACTANTE NO RENDIMENTO EM CELULOSE.....	39
FIGURA 7 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO TEOR DE REJEITOS.....	42
FIGURA 8 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO TEOR DE REJEITOS.....	42
FIGURA 9 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO TEOR DE REJEITOS.....	43
FIGURA 10 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO NÚMERO KAPPA.....	46
FIGURA 11 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO NÚMERO KAPPA.....	47
FIGURA 12 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO NÚMERO KAPPA.....	48
FIGURA 13 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.....	50
FIGURA 14 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.....	51
FIGURA 15 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.....	52
FIGURA 16 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA.....	54
FIGURA 17 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA.....	54
FIGURA 18 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA.....	55

FIGURA 19 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO ANTRAQUINONA NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.....	56
FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.....	57
FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.....	58
FIGURA 22 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NOS SÓLIDOS NO LICOR.....	59
FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NOS SÓLIDOS NO LICOR.....	60
FIGURA 24 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NOS SÓLIDOS NO LICOR.....	61
FIGURA 25 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO ÁLCALI RESIDUAL.....	64
FIGURA 26 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO ÁLCALI RESIDUAL.....	64
FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO ÁLCALI RESIDUAL.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	COMPOSIÇÃO MÉDIA DE MADEIRAS DE CONÍFERAS E FOLHOSAS.....	5
TABELA 2 –	CLASSES E TAMANHO DAS MALHAS UTILIZADAS NA CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS.....	24
TABELA 3 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE COZIMENTO PARA ESTUDO.....	26
TABELA 4 –	GRANULOMETRIA MÉDIA DOS CAVACOS UTILIZADOS NOS COZIMENTOS.....	30
TABELA 5 –	COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA MÉDIA PARA OS CAVACOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO.....	33
TABELA 6 –	RESULTADOS OBTIDOS PARA RENDIMENTO, TEOR DE REJEITOS, NÚMERO KAPPA E VISCOSIDADE, PARA OS DIFERENTES TEORES DE SULFIDEZ.....	34
TABELA 7 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO RENDIMENTO EM CELULOSE...	36
TABELA 8 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO TEOR DE REJEITOS.....	41
TABELA 9 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO NÚMERO KAPPA.....	45
TABELA 10 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NA VISCOSIDADE DA CELULOSE...	50
TABELA 11 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NOS SÓLIDOS NO LICOR.....	59
TABELA 12 –	INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO ÁLCALI RESIDUAL.....	63

RESUMO

A madeira de Pinus é atualmente a matéria-prima mais utilizada na obtenção de fibras longas para papel, juntamente com o processo Kraft pela sua versatilidade e por produzir fibras com boa resistência. As atuais perspectivas florestais apontam para uma escassez da madeira de Pinus para os diversos fins, seja para madeira processada, seja para celulose e papel. O processo Kraft tem como desvantagem o baixo rendimento em celulose, devido à solubilização não somente da lignina como também parte dos carboidratos da madeira. Com isso, varias alternativas tem sido testadas para melhorar a performance deste processo, tanto para melhorar o rendimento, quanto a qualidade das fibras obtidas. Porém as limitações da matéria-prima e do processo impedem que avanços sejam alcançados. Em 1977 Holton ao adicionar antraquinona à polpação constatou sua capacidade em promover o incremento do rendimento e melhoria nas características da polpa obtida, tecnologia essa que já é utilizada em todo o mundo. No início da década de 90 outros aditivos começaram a serem testados dentre eles os surfactantes que teriam como finalidade aumentar a eficiência do processo. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da antraquinona, de um surfactante e da mistura destes, como auxiliares do processo Kraft com madeira de Pinus, bem como as possíveis melhorias na celulose e no processo. Utilizaram-se cavacos de Pinus provenientes de empresas de papel e celulose, onde estes mostraram uma massa específica básica em torno de 415 kg/m^3 , sem variações consideráveis nos constituintes químicos. Nas análises da celulose obtida, o uso de antraquinona, do surfactante e da mistura deles, demonstraram promover várias melhorias como aumento no rendimento (3,99%), redução no teor de rejeitos (84,93%), redução no número Kappa (36,08%), aumento da viscosidade da polpa (26,83%), redução dos sólidos no licor (8,32%) e aumento do residual de álcali (14,37%), demonstrando a potencialidade de uso destes aditivos no aumento da qualidade da polpa no processo Kraft.

Palavras-chave: Processo Kraft, Antraquinona, Surfactante

ABSTRACT

The wood of Pinus is currently used raw material more in the long staple fiber attainment for paper, together with the Kraft process for its versatility and producing staple fibers with good resistance. The current forest perspectives point with respect to a scarcity of the wood of Pinus for the diverse ends, either for processed wood, either for cellulose and paper. The Kraft process has as disadvantage the low yield in cellulose, due to solubilization not only of the lignin as also part of the carbohydrates of the wood. With this, many alternatives has been tested to improve the performance of this process, as to improve the yield and the quality of staple fibers. However the limitations of the raw material and the process impais advances are reached. In 1977 Holton when adding anthraquinone to the pulping evidenced its capacity in promoting the increment of the yield and improvement in the characteristics of strength, this technology that has been used in the whole world. In the beginning of the decade of 90's other additives had started to be tested amongst them the surfactants that would have as purpose to increase the efficiency of the process. This work had as objective to evaluate the influence of anthraquinone, surfactant and mixture gave them in the Kraft processing of Pinus wood for improvements in cellulose and process. Industrial wood chips are used, where these has been basic specific gravity of 415,075kg/m³, without considerable variations in the chemical constituent. In the analyses of the cellulose obtained, the use of anthraquinone, the surfactant and the mixture of them, had demonstrated to promote varies improvements as: increase yield (3,99%), reduction rejects (84,93%), reduction Kappa number (36,08%), increase viscosity of the pulp (26,83%), reduction solids liquor (8,32%) and increase residual alkali (14,37%). Demonstrating the potentiality of these additives to improve pulp quality and Kraft process.

Key-Words: Kraft Process, Anthraquinone, Surfactant

1 INTRODUÇÃO

A utilização da madeira de *Pinus* spp. no setor industrial de celulose e papel, cresceu nas duas últimas décadas, à medida que as reservas naturais se esgotaram ou eram incluídas como áreas de preservação permanente. Com o aumento da demanda e pela oferta da madeira de *Pinus* a custos relativamente baixos, esta passou a ser a matéria-prima mais importante no Sul. Porém, conceitos negativos sobre a qualidade dessa madeira foram gerados e persistem até hoje em decorrência do desconhecimento da tecnologia adequada ao processamento e da qualidade da madeira de *Pinus*, bem como do desconhecimento de técnicas adequadas de manejo para conduzir a floresta no sentido de obter madeira com qualidade satisfatória, nos diversos ramos de aplicação.

O processo Kraft difundiu-se mundialmente pelas características de boa qualidade das fibras obtidas, por sua versatilidade em termos de matéria-prima e principalmente pela possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. Também no Brasil mais de 95% de toda celulose produzida tanto de fibra longa como de fibra curta, originam-se através deste processo. Porém sua principal característica desfavorável é o baixo rendimento obtido durante o processo, resultado da solubilização de grande parte da lignina, das hemiceluloses e parte da celulose.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para aumentar o rendimento do processo Kraft. Alguns baseados na manutenção de maiores teores de lignina residual, ou seja, com um número Kappa elevado, outros através de modificações no processo de polpação, pela adição de outras substâncias junto ao cozimento. Estas substâncias têm sido chamadas de Aditivos e são em geral facilitadoras de deslignificação, fazendo com que o processo torne-se mais eficiente, em termos de melhorias no processo e/ou melhorias nas características das fibras produzidas.

A antraquinona é um destes aditivos que vêm despertando grandes interesses devido à possibilidade de redução na carga de reagentes, redução na emissão de

poluentes, aceleração da deslignificação, aumento nos rendimentos, melhorias na polpa produzida, dentre outras melhorias. Tecnologia esta, que já vem sendo utilizada em muitas fábricas no mundo todo.

Outros aditivos têm merecido atenção, tais como os surfactantes, que adicionado ao processo Kraft convencional e Kraft/Antraquinona, são capazes de favorecer a impregnação dos reagentes na madeira fazendo com que se obtenha um cozimento mais homogêneo e possibilitando melhorias no processo. Por tratar-se de uma nova tecnologia, ainda em fase de pesquisas, não tem muita aplicação industrial devido ao pouco conhecimento das conseqüências de sua utilização.

Caracterizada a escassez de informações sobre as modificações do processo Kraft convencional, com madeira de Pinus, através da adição de Antraquinona, de determinados aditivos surfactantes e destes misturados com antraquinona, este trabalho teve como objetivo geral desenvolver parâmetros para otimização do processo Kraft, através do uso de Antraquinona e Surfactante, bem como a otimização do uso destes aditivos.

Para a avaliação das influências do processo Kraft/Antraquinona, Kraft/Surfactante e Kraft/Antraquinona com Surfactante, na obtenção de celulose comparado ao processo Kraft convencional, alguns objetivos específicos foram propostos:

- Caracterizar física e quimicamente os cavacos utilizados;
- Avaliar os parâmetros de rendimento em celulose, tais como: Rendimento Bruto e Teor de Rejeitos;
- Avaliar a celulose obtida através do número Kappa e da Viscosidade;
- Determinar as características do licor residual através do Teor de Sólidos e Álcali Residual.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O GÊNERO *PINUS*

Com uma área total de 1,8 milhão de hectares plantados no Brasil, o gênero *Pinus* caracteriza-se como uma espécie já completamente adaptada às condições brasileiras e de grande potencial para expansão. A cada dia inovações estão sendo introduzidas visando melhor aproveitamento desta espécie. Em 1990, o consumo de toras de *Pinus* no Brasil alcançava apenas 19 milhões de metros cúbicos, em 2001 alcançou 42 milhões de metros cúbicos, o que representou uma taxa média de crescimento na ordem de 7% ao ano, desde o início da última década. (TOMASELLI, TUOTO, 2002), (PEREIRA, 2004).

Decorrente de um grande impulso, na forma de incentivo fiscal, a partir da década de 60, o *Pinus* se expandiu e passou a ser utilizado em todos os segmentos da indústria de base florestal, aliviando a pressão pelo consumo de madeiras nativas do norte do país (RECH, 2002).

Atualmente, a indústria de serrados é o principal segmento consumidor de toras de *Pinus* no país, representando 48% (20 milhões de m³/ano) da demanda atual. O segmento de Celulose e Papel é um grande consumidor de toras sendo responsável por uma demanda de 12 milhões de metros cúbicos, ou seja, 29% da demanda atual (TOMASELLI, TUOTO, 2002).

A maturação dos reflorestamentos de *Pinus* implantados principalmente nas décadas de 70 e 80 permitiu uma rápida e impactante ampliação da oferta de madeira de *Pinus* no Brasil. Isso alavancou a produção de celulose e papel, bem como o desenvolvimento da indústria de madeira sólida, na maioria localizada na região Sul do país (TOMASELLI, TUOTO, 2002).

Segundo informações do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT, 2004), o setor de celulose e papel conta com 1,4 milhões de hectares com florestas próprias, principalmente eucalipto (62%) e *pinus* (35%), sendo o restante de outras espécies.

Em 2002, de toda a área reflorestada no Brasil, 29,4% era composta por espécies do gênero *Pinus*, que contribuíam com uma produção de 19,4% do total de fibras produzidas no país (BRACELPA, 2002).

Dados do BNDES (2001) mostram que os dados, do mercado de celulose, referentes à década de 90, do total produzido pelo Brasil em 1999, 51% foram pastas de mercado e 95% da produção nacional foram de fibras de eucaliptos, o que acarretou em um aumento considerável das importações de fibras longas branqueadas, correspondendo a 90% das importações.

2.2 QUÍMICA DA MADEIRA

Segundo descrito por Dueñas (1997), dentre os materiais biológicos, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado. O lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias-primas em quase todos os campos da tecnologia. Para o estudo do processo de polpação é importante conhecer a estrutura química e anatômica da madeira, já que estas influenciam a penetração dos reativos, o que afeta o curso das reações nas quais se obtém a polpa.

A madeira é o material lignocelulósico mais utilizado na obtenção de fibras para fabricar papel (DUEÑAS, 1997). Os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular (TABELA 1) são: celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina, presentes em todas as madeiras, e componentes minoritários de baixo peso molecular como extrativos e substâncias minerais que estão geralmente relacionadas a madeira de certas espécies (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

A celulose é o composto mais comum na natureza. Ela compõe entre 40 e 50% de quase todas as plantas. A celulose está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais, é caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose, sendo o principal componente da parede celular (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DE MADEIRAS DE CONÍFERAS E

FOLHOSAS*.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Polioses	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

*FENGEL, D., WEGENER, G. - **Wood. Chemistry. Ultrastructure (1989)**

O termo polioses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados à celulose, porém, com menor grau de polimerização. Em sua composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: glucoses, manoses e galactoses (hexoses) e xiloses e arabinoses (pentoses) (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

A lignina é uma substância amorfa localizada principalmente na lamela média, estando sempre associada às polioses. As moléculas são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propano, altamente irregulares em sua constituição e estrutura molecular (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

Junto aos componentes da parede celular existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos da madeira. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades da madeira, tais como: cheiro, cor, gosto, etc. Estas substâncias pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química e, portanto, há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação, sendo divididos de forma geral em material orgânico (extrativos) e inorgânico (cinzas) (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

2.3 PRODUÇÃO DE FIBRAS CELULÓSICAS

De acordo com Dueñas (1997) em 1839 o químico francês, Anselme Payen, demonstrou que ao tratar a madeira com ácido nítrico concentrado poder-se-ia obter um composto fibroso, o qual chamou celulose. Esta descoberta abriria as portas para a produção de polpa de madeira por métodos comerciais de deslignificação, incluindo os processos soda, sulfito e sulfato.

A obtenção de fibras celulósicas é a fase inicial da manufatura de papel, visto que é impossível produzir papel sem a redução inicial da matéria-prima madeira ao estado de pasta fibrosa. O passo seguinte é a purificação da celulose obtida a um grau que depende do uso final da mesma, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

2.3.1 - Separação das Fibras da Madeira

As fibras se mantêm unidas na madeira e em outras matérias fibrosas por meio de forças adesivas próprias dos polímeros intercelulares (lignina e carboidrato). A simples explicação de que a lignina atua como a única substância adesiva entre as fibras celulósicas não é satisfatória: durante a maioria das reações que ocorrem na obtenção de polpas por processos químicos, outros compostos diferentes da lignina, que se encontram co-polimerizados (interligados) são eliminados. Na obtenção de pasta mecânica, sem eliminação da lignina, a separação das superfícies ocorre tanto entre as fibras como através das paredes celulares, quebrando as fibras, de acordo com Smook (1989).

Nos processos químicos, a separação das fibras é conseguida mediante o emprego de energia química, em condições específicas de tempo, pressão, temperatura e concentração de reagentes. Conforme o balanço entre estas condições, podem ser obtidas polpas celulósicas com teor de lignina residual maior (celuloses mais duras), ou menor (celuloses mais moles), em início de degradação em virtude de condições mais drásticas de cozimento (D'ALMEIDA, 1988; DUENAS, 1997).

2.3.2 - Processos Químicos de Obtenção de Celulose

Sob o ponto de vista técnico o termo "celulose" compreende o resíduo fibroso proveniente da deslignificação parcial ou total da matéria-prima vegetal empregada (D'ALMEIDA, 1988).

A produção de celulose é a primeira fase na obtenção do papel, como produto final.

Nos processos químicos a separação ou individualização das fibras é conseguida através de produtos químicos que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média e que une os elementos fibrosos entre si. A operação inicial de deslignificação recebe o nome de cozimento ou digestão da matéria-prima empregada.

Segundo Smook (1997) e D'Almeida (1988), entre os vários processos de obtenção de celulose o processo sulfato ou Kraft é o mais importante e o mais difundido devido a: simplicidade; rapidez; versatilidade quanto às matérias-primas empregadas; excelentes características da celulose obtida quanto às resistências mecânicas; possibilidade de recuperação econômica do licor residual (licor negro).

2.3.3 Processo Sulfato ou Kraft

Existe um grande número de fatores influenciando o rendimento e a qualidade final da celulose pelo processo Kraft, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989; FENGEL, WEGENER, 1989; DUEÑAS, 1997).

As principais são:

- * Matéria-prima vegetal
- * Licor de cozimento
- * Relação licor:madeira
- * Tempo de cozimento
- * Temperatura de cozimento
- * Química do Processo.

1. Matéria-prima vegetal:

a. Espécie e tipo de fibra:

Das matérias-primas fibrosas empregadas no processo Kraft, a madeira é a mais importante, apesar de que qualquer outro tipo de vegetal fibroso estar passível de ser tecnicamente empregado no processo.

Os principais tipos de madeiras, comercialmente empregadas, podem ser classificadas entre coníferas e folhosas sendo que as primeiras se caracterizam por possuírem fibras longas e as segundas, fibras curtas e por consequência produzem celulose com características diferentes. A celulose proveniente de coníferas mostra uma maior resistência ao rasgo e aquela proveniente de folhosas uma alta resistência à tração e ao arrebentamento e um maior rendimento em celulose.

Encontram-se na literatura especializada inúmeros trabalhos que correlacionam as características das fibras da madeira com as propriedades físico-mecânicas da celulose, obtidas pelo processo Kraft (DINWOODIE, 1965).

b. Massa específica básica:

A massa específica básica da madeira é uma propriedade de fácil determinação, porém muito complexa, pois a mesma é resultado da interação entre propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira, podendo variar entre espécies, gênero dentro da mesma espécie, com a idade da árvore, com o local de plantio, no sentido base-topo e também na direção medula-casca (FOELKEL, MORA, MENOCELLI, 1992).

No processo de polpação, alta massa específica pode produzir cavacos não uniformes e prejudicar a impregnação dos licores de cozimento, levando ao aumento no consumo de álcali, aumento no teor de rejeitos e redução no rendimento, porém possibilita maior entrada de massa de madeira no digestor (WEHR, 1991).

Sua principal influência se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração do licor de cozimento, tempo de cozimento e qualidade da celulose.

Geralmente as folhosas são mais densas que as coníferas. Com o aumento da massa específica, dentro de uma mesma espécie vegetal, normalmente aumenta a espessura da parede celular, diminuem as resistências à tração e arrebentamento e aumenta a resistência ao rasgo (DINWOODIE, 1965).

c. Composição química :

Os principais componentes químicos da madeira são: celulose, polioses (ou

hemiceluloses), lignina, extrativos e compostos inorgânicos (FENGEL, WEGENER, 1989).

Geralmente as folhosas contêm maior porcentagem de celulose e hemiceluloses, enquanto as coníferas possuem maior teor de lignina. Como consequência as folhosas fornecem maior rendimento em celulose, enquanto as coníferas requerem condições mais drásticas de cozimento para se obter uma polpa com determinado grau de deslignificação (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL, WEGENER, 1989; DUEÑAS, 1997).

Quanto aos extrativos e minerais, dentro dos teores normais de ocorrência, não chegam a causar problemas graves dentro do processo Kraft pelo fato da maioria deles serem solúveis no licor de cozimento. Teores elevados são prejudiciais pelo fato de consumirem parte dos reagentes utilizados na deslignificação da madeira e podem dificultar a depuração e branqueamento da polpa (FENGEL, WEGENER, 1989).

d. Fração Granulométrica e Tamanho dos cavacos :

O tamanho do cavaco foi considerado no passado a dimensão mais importante, porém estudos mais recentes constataam que a espessura do cavaco exerce também influência marcante sobre o processo de impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, sobre a homogeneidade do processo de polpação Kraft e qualidade da polpa celulósica obtida. O processo de impregnação dos cavacos pelo álcali do cozimento ocorre por difusão. Por meio da difusão, o processo de impregnação ocorre na direção transversal e, por essa razão, a espessura dos cavacos é o parâmetro que pode restringir a penetração do licor de cozimento na superfície do cavaco, levando a maior geração de rejeitos e queda do rendimento do processo (ALMEIDA, 2003).

Para facilitar a penetração do licor de cozimento a madeira é reduzida a cavacos. O licor penetra nos cavacos em todas as direções, pelo fato das paredes celulares serem permeáveis a soluções alcalinas.

O tamanho dos cavacos não é expressa tanta influência como sua uniformidade. Cavacos muito grandes são mais difíceis de serem digeridos pelo licor e

como resultado ficam sub-cozidos, o que aumenta o teor de rejeitos e a lignina residual na celulose (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

Cavacos muito pequenos, misturados com cavacos normais são super-cozidos, o que leva a uma diminuição do rendimento e das resistências físico-mecânicas da celulose.

2. Licor de cozimento

Fundamentalmente o licor de cozimento do processo Kraft é uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) que atuam como agentes de deslignificação. O licor industrial contém uma série de outros sais de sódio que aparecem durante o cozimento ou na recuperação do licor. Os principais são: carbonato (Na₂CO₃), sulfato (Na₂SO₄), sulfito (Na₂SO₃) e tiosulfato (Na₂S₂O₃) (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989; DUEÑAS, 1997).

Nos termos citados, a referência para expressar a concentração de sais é o Na₂O. O composto Na₂O realmente não ocorre em liberdade no licor de cozimento, porém é usado como padrão para facilidade e simplificação dos cálculos.

As principais variáveis do processo relacionadas com a composição do licor de cozimento são: álcali-ativo (AA) e sulfidez, segundo Smook (1989).

a. Álcali ativo

Comercialmente é empregada uma porcentagem de álcali ativo que varia de 10 a 20%, dependendo da espécie da madeira, tipo e qualidade de celulose que se quer produzir, e dependendo inclusive das outras variáveis do processo. É importante que se pré-fixe a concentração do licor em termos de g.l⁻¹, o que pode ser conseguido conhecendo-se a relação licor madeira, o que será visto mais à frente.

Mantendo-se constante todas as variáveis envolvidas no cozimento, o aumento do álcali ativo conduz a uma diminuição do rendimento, porcentagem de rejeitos, teor de lignina residual, etc.

Para a produção de um dado tipo de celulose, a diminuição do álcali ativo geralmente requer em contrapartida, menor relação licor madeira, maior temperatura

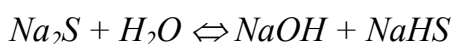
ou maior tempo de cozimento.

Altas concentrações de álcali ativo não são recomendadas devido ao ataque que a celulose e as polioses podem sofrer, diminuindo o rendimento e produzindo polpas de resistências inferiores (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

b. Sulfidez

A sulfidez do licor é dada pela presença do Na_2S . Normalmente se emprega de 20 a 30% de sulfidez o que corresponde de 2 a 6 % de Na_2S , como Na_2O , sobre a madeira absolutamente seca empregada no cozimento.

O sulfeto de sódio em solução hidrolisa-se, conforme mostrado a seguir:



Esta reação é reversível e como tal, existe um equilíbrio entre os quatro reagentes mostrados na equação. Por assim ser, o sulfeto de sódio presente no licor aumenta a disponibilidade de NaOH conforme este vai sendo consumido durante o cozimento.

Por outro lado o sulfeto de sódio aumenta a velocidade e efetividade da remoção da lignina, provavelmente porque o grupo $-\text{SNa}$ reage com a mesma tornando-a mais solúvel e evitando reação de condensação. Isto posto, durante o cozimento Kraft, forma-se tiolignina juntamente com lignina sódica (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

Outra vantagem da presença de sulfeto de sódio é a inibição em parte do ataque do hidróxido de sódio sobre a celulose e com isso melhora-se a qualidade da pasta celulósica final. A natureza redutora do Na_2S evita a oxidação da celulose dando como resultado polpa celulósica com reduzidos teores de oxi-celulose (D'ALMEIDA, 1988).

Um dos inconvenientes do sulfeto de sódio é formar durante o cozimento uma série de compostos de odores desagradáveis, entre os quais se destacam as mercaptanas e tio-éteres.

c. Aditivos

Segundo GOMIDE (1980), a antraquinona (AQ) hoje é considerada como sendo o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial para polpação alcalina e funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da madeira para as estruturas intermediárias da degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento e em menor número Kappa. Essas modificações de processo buscam alterar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SILVA JÚNIOR, et. al., 1997).

H.H. Holton em 1977 descobriu que a antraquinona (AQ) em quantidades catalíticas acelerava a deslignificação, em um sistema de polpação alcalina. Desde então têm sido aumentadas as pesquisas com antraquinona. Por outro lado, a AQ não tem sido muito aceita em uso comercial até recentemente, parte por motivos de custo e parte por motivos de dificuldade em se provar o aumento de rendimento em situações de processo. Um grande número de processos tem usado AQ agora com mais regularidade, devido à versatilidade da AQ para vários processos, tais como o processo Soda e Kraft (GOYAL, 1997).

O uso de AQ no processo Kraft tem recebido vasta aceitação. O uso de AQ tem recebido extensivos estudos como um meio de reduzir a sulfidez sem sacrificar a deslignificação. A adição de AQ no processo Kraft convencional permite o aumento da deslignificação sem o aumento do capital investido. Outros processos têm utilizado AQ com a vantagem de aumentar o rendimento no processo de polpação, porém este aumento é difícil de ser comprovado na produção industrial. Outro benefício da AQ é a redução do licor branco consumido. Tem sido reportado que com a mesma carga de álcali ocorre a redução de aproximadamente 10% no número Kappa. Uma das maiores aplicações da AQ é a diminuição da sobrecarga no forno de recuperação, devido também ao aumento no rendimento no processo de polpação (GOYAL, 1997).

3. Relação licor-madeira

A relação licor-madeira fornece o volume de licor empregado para uma determinada quantidade absolutamente seca de madeira. É expresso em termos de litros.kg⁻¹ ou m³.ton⁻¹.

A relação licor-madeira está intimamente ligada à concentração em termos de álcali ativo, sulfidez, das demais, e a concentração em g.L⁻¹. Desta maneira, pré-fixando-se uma destas variáveis, qualquer alteração nas outras refletirá em uma alteração nas demais variáveis.

Normalmente se empregam relações licor-madeira entre 3:1 a 6:1. Dependendo do tipo do digestor pode-se trabalhar com relações bastante baixas, o que se constitui numa vantagem quando o licor é recuperado, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

4. Tempo e temperatura de cozimento

O tempo de cozimento está associado a outras variáveis como a temperatura, concentração, relação licor-madeira, etc. Qualquer alteração nestas variáveis tende a aumentar ou reduzir o tempo de cozimento para se conseguir uma celulose a um dado rendimento e qualidade, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

Normalmente o tempo de cozimento é expresso em função do "tempo até temperatura máxima" e "tempo à temperatura máxima".

O tempo até temperatura máxima oscila de 1 a 2 horas e o tempo à temperatura máxima entre 30 minutos a 1 hora para madeira de folhosas e entre 1 a 2 horas para madeira de coníferas (D'ALMEIDA, M.H.O., 1988).

As temperaturas máximas usuais oscilam entre 160 e 180°C. O licor de cozimento à temperatura ambiente dissolve apreciáveis quantidades da madeira. A velocidade de dissolução é sobremaneira aumentada a altas temperaturas, quando chega a dobrar a cada acréscimo de 10°C. O efeito da temperatura em si tem pequeno efeito sobre a resistência da celulose, enquanto que o rendimento tende a cair com o seu aumento, pois a altas temperaturas, o ritmo de remoção da holocelulose tende a exceder a da lignina, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989).

a. Fator H

O processo de cozimento da madeira, ou seja, a deslignificação pode ser modelada como uma reação de primeira ordem, Dueñas (1997). Para se expressar a temperatura e o tempo de cozimento foi desenvolvida uma variável que posteriormente foi chamado de fator H. A energia de ativação é $E_a = 32000 \text{ cal.mol}^{-1}$.

A velocidade global de deslignificação da massa, expressa-se da seguinte maneira:

$$\frac{dL}{dt} = kL \quad (1)$$

onde: L = conteúdo de lignina na fibra

t = tempo (minutos)

k = constante de velocidade

Com base em dados experimentais de valores de k a várias temperaturas, a energia de ativação pode ser calculada pela equação de *Arrhenius*:

$$\ln k = \ln A - E_a/R.T \quad (2)$$

onde:

R = constante universal dos gases

A = fator de frequência

T = temperatura (K)

E_a = energia de ativação

A energia de ativação para madeira de folhosa, *Eucalyptus* sp, por exemplo, é de $12000 \text{ cal.mol}^{-1}$ para a fase inicial, e 31000 a $36000 \text{ cal.mol}^{-1}$ para a deslignificação e $27000 \text{ cal.mol}^{-1}$ para a fase final. Assumindo-se que a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a velocidade é unitária ($\ln k = 0$), o efeito do tempo de cozimento e da temperatura, pode ser expresso por meio de uma só variável, (DUEÑAS, 1997), obtendo-se:

$$k = e^{(43,33-(16161,62/T))} \quad (3)$$

$$fatorH = \int_0^t k dt \quad (4)$$

onde:

t = tempo (minutos)

T = temperatura (K)

A equação acima é válida para temperaturas maiores que 100 °C, o pré aquecimento contribui com 200 unidades de H (DUEÑAS, R.S., 1997).

5. Química do processo Kraft

Segundo Smook (1989), as reações que ocorrem no processo Kraft de polpação são complexas e não totalmente entendidas. Essencialmente, a lignina presente nos cavacos de madeira é quimicamente quebrada em fragmentos pelos íons hidroxil (OH) e hidrosulfitos (SH⁻) presentes no licor de polpação. Os fragmentos da lignina são então dissolvidas como íons fenolato ou carboxilato. Carboidratos, primariamente as polioses e a celulose são, também, quimicamente atacadas e dissolvidas em alguma extensão. Durante um cozimento típico de polpa branqueável, aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose são dissolvidas.

A deslignificação durante o processo kraft ocorre em três fases distintas:

A remoção inicial muito rápida de lignina é caracterizada como um processo de extração. Seguindo-se como uma reação de primeira ordem ocorre a remoção da maior parte da lignina, e, remoção da lignina residual.

Tipicamente os cozimentos kraft são completados a um conteúdo de lignina residual de 4 - 5% para coníferas e cerca de 3% para folhosas, bem dentro da fase de deslignificação da maior quantidade de lignina inicial.

Se os cozimentos forem deixados por mais tempo a deslignificação residual ocorrerá a uma taxa bem menor.

Sobrepondo-se às reações da lignina estão as reações com as polioses e

celulose. O conteúdo de polioses é reduzido em aproximadamente 40% durante o estágio de extração do cozimento, já a lignina em cerca de 20%. Essa perda é causada pela dissolução dos carboidratos de baixo peso molecular, remoção de grupos ácidos e degradação pela chamada reação de “peeling”.

A perda relativamente baixa de celulose, cerca de 10% é explicada pela baixa acessibilidade dos íons OH nas regiões cristalinas da celulose.

Os produtos das reações acídicas dos carboidratos consomem a maior parte do álcali no licor de cozimento.

Durante a deslignificação ocorre também uma redução na viscosidade da polpa (uma medida de peso da celulose – peso molecular médio). Permitido-se que a viscosidade da polpa caia para um nível crítico, a resistência da polpa diminui drasticamente.

A manutenção da viscosidade da polpa é a principal razão para que o cozimento Kraft deva ser terminado a um ponto onde um teor substancial de lignina residual permaneça nas fibras.

2.4 PROCESSO KRAFT COM USO DE ADITIVOS

A obtenção da celulose é uma reação química. A capacidade deste processo de produzir o produto desejado na eficiência máxima (isto é, mínima entrada de reagentes, tempo e temperatura e máximo rendimento do produto), em partes, dependente da cinética, ou seja, é dependente da taxa relativa da reação desejada (redução da lignina) em comparação à taxa das reações indesejáveis (redução dos carboidratos). Há um número de alternativas químicas disponíveis para incrementar a deslignificação alcalina. Algumas são descritas abaixo (CHEMSTONE TECHNOLOGY, 2004; SILVA, et. al., 2002):

→ A cinética mais comumente utilizada é com sulfeto de sódio. No processo Kraft, o sulfato de sódio foi adicionado para melhoria do processo soda. O sulfato de sódio é reduzido a sulfeto do sódio na caldeira da recuperação e hidrolisado para gerar

o íon hidrosulfito (HS^-). O íon hidrosulfito não protege os carboidratos, mas acelera a deslignificação e reduz o tempo e a temperatura requeridos para conseguir um determinado número Kappa, permitindo conseqüentemente um Kappa mais baixo em um rendimento dado, ou um rendimento mais elevado em um Kappa dado.

→ A antraquinona (AQ) tornou-se muito popular para realçar a polpação alcalina, na última década. Seu uso aumenta o rendimento ao acelerar a taxa de deslignificação. Em uso a AQ oxida os grupos redutores da celulose ou das hemiceluloses estabilizando a molécula contra a reação alcalina. Esta oxidação reduz a AQ transformando-a em antrahydroquinona espécie solúvel em álcali (AHQ). A AHQ pode então reagir com a lignina acelerando sua remoção, convertendo neste momento a AHQ em AQ.

→ O polissulfeto é gerado pela oxidação do licor branco. Como a AQ, impede a modificação alcalina da celulose, oxidando o grupo terminal aldeído do carboidrato. Porém, não acelera a deslignificação. É aplicado geralmente em conjunto com AQ.

→ Os surfactantes são substâncias tensoativas que, teoricamente, apresentam potencial de utilização como auxiliares de cozimento, objetivando aumento da eficiência de impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, diminuição do consumo de álcali; decréscimo do teor de rejeito e intensificação da deslignificação. Poderiam, ainda, auxiliar na solubilização de extrativos neutros, durante a etapa de cozimento. Os benefícios da utilização de surfactantes na etapa de polpação ocorreriam em razão de uma de suas propriedades que é a significativa redução na tensão superficial de líquidos.

Devido às vantagens significantes, o processo Kraft tornou-se o método de polpação dominante do mundo. Entretanto, o processo também apresenta algumas desvantagens importantes, principalmente o baixo rendimento em relação ao peso da madeira, o conteúdo de lignina residual relativamente alto nas classes da celulose branqueáveis, e os odores desagradáveis causados pelos compostos de enxofre

reduzido. Varias modificações na polpação têm sido propostas ao longo dos anos para eliminar ou reduzir uma ou mais destas desvantagens, incluindo aditivos no cozimento, pré-tratamento dos cavacos e dois estágios de cozimento. Embora o progresso neste sentido tenha sido lento, algumas destas tecnologias estão atualmente sendo consideradas e utilizadas (KLOCK, MUÑIZ, 1998).

Segundo GREER et. al. (2004), a antraquinona foi usada primeiramente como um aditivo para polpação em 1982, mas não se tornou usual até 1990. A AQ age como um catalisador para a reação de deslignificação, estabiliza também os hidratos de carbono durante o cozimento de encontro à reação de remoção sistemática de unidades da extremidade do açúcar da celulose e da hemicelulose.

Assim, os processo podem aumentar o rendimento da polpa com a incorporação de AQ (GREER, DUGGIRALA, DUFFY, 2004). Os benefícios adicionais de usar AQ são ilustrados na FIGURA 1.

Após 10 anos do uso quase contínuo, no processo da industria Canfor's Northwood no Canadá, a antraquinona provou sua eficácia como um aditivo no digestor, para a proteção da celulose, com aumento na taxa de deslignificação. A adição de 0,05% AQ, base madeira, sob condições de polpação Kraft, com número Kappa objetivo (isto é, 30,0), resultaram nos seguintes benefícios principais: um aumento em rendimento absoluto no digestor de 0,8%, mínimo (1,2% médios), redução do uso de cavacos em 1,8% mínimo (2,6% médias), uma redução de 3,5% na carga de álcali, e uma redução em 5% nos sólidos produzidos por tonelada no licor negro. As mudanças em parâmetros de qualidade da polpa incluíram uma redução a 10% na energia de refino, aumento de 2 a 3 cp na viscosidade da polpa branqueada, sutil incremento em tensão e sutil decréscimo no rasgo. Outro benefício inclui a redução nas temperaturas de cozimento (QUINDE, et. al., 2004).

Sturgeof e Pitl (1997) ao estudar as influências da redução da sulfidez utilizando AQ, em processo de polpação com madeiras duras e madeiras moles, concluiu que a AQ é um método efetivo na redução do número Kappa na polpação

Kraft, tanto de madeiras duras como de madeiras moles, porém a magnitude de redução depende da sulfidez, diminuindo conforme se aumenta a sulfidez. Este mesmo autor concluiu que a redução na deslignificação e conseqüentemente, no número Kappa é obtida sem influências no rendimento.

Goyal, Powers e Cronlund (1997) estudando os efeitos, sobre o rendimento, da deslignificação forçada pelo aumento do fator H ou pela adição de AQ e com variações de Álcali Efetivo, no processo Kraft, constatou que aumentando em 27% o Fator H, obteve-se uma redução de apenas 15% no número Kappa e que ao aumentar em 2% a carga de álcali efetivo, obtem-se uma redução de 24% no número Kappa, porém com redução do rendimento. Constatou também que ao adicionar 0,1% de AQ, ao processo, mesmo com aumento do Fator H ou da carga de álcali, obteve uma redução de 24% no número Kappa e um aumento de 2% no rendimento, não alterando as propriedades da polpa produzida. Também detectou, através do uso de AQ uma melhoria na branqueabilidade da polpa, onde a necessidade de cloro foi reduzida em 26% no processo de branqueamento.

O uso de polissulfeto-AQ, na polpação, tem recebido grande atividade de pesquisa ha alguns anos. Um grande número de publicações têm reportado os bons efeitos do uso de polissulfeto com AQ. Um aumento de 2 a 3% de rendimento tem sido reportado quando usado AQ em combinação com polissulfeto. Apesar do uso de polissulfeto - AQ não ser praticado na América do Norte, um grande número de processos tem usado AQ ou SAQ (Antraquinona solúvel) (GOYAL, 1997).

Prasad (1996) ao estudar as influências do uso de diferentes combinações entre o processo Kraft convencional, com o uso de diferentes concentrações de AQ e Polissulfetos (PS), bem como diferentes combinações destes produtos, obteve um aumento no rendimento da celulose, quando adicionou 0,04% de AQ, na ordem de 2,5%, a um número Kappa constante. Um acréscimo de 2%, no rendimento, foi obtido quando se adicionou uma quantidade de 0,8% de OS. A mistura de AQ e PS, em uma combinação de 0,04% de AQ e 1,3% de PS, proporcionaram o aumento em rendimento

de aproximadamente 5,5%.

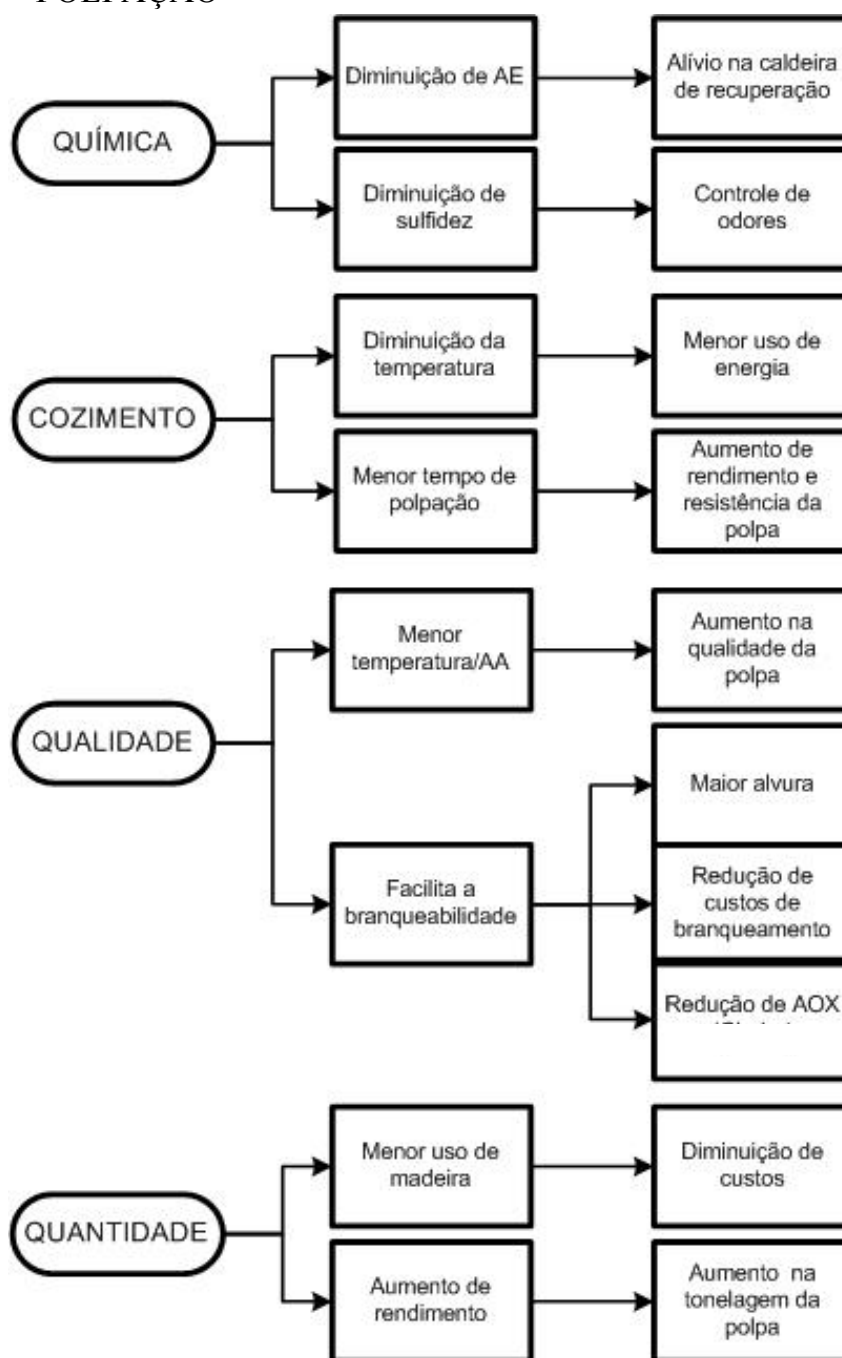
No cozimento da madeira, a penetração do licor é uma etapa importante apresentando efeito no rendimento e na qualidade final da polpa. A existência de algum tipo de impedimento que reduza a eficiência dessa etapa é um fator indesejável, como a presença de tiloses no interior dos vasos (SILVA, et. al., 2000).

As condições em que o cozimento da madeira é realizado são insuficientes para promover a remoção dos extrativos e obstruções em sua totalidade. A utilização de agentes tensoativos, como os surfactantes, seria uma alternativa química teoricamente atrativa (SILVA, et. al., 2000).

Os surfactantes são substâncias tensoativas que, teoricamente, apresentam potencial de utilização como auxiliares de cozimento. A principal finalidade do uso dessas substâncias na fabricação de celulose é aumentar o grau de pureza da polpa, visando a produção de derivados. Atualmente, além dessa aplicação, essas substâncias têm sido pesquisadas procurando-se desenvolver tecnologias para utilização como auxiliar de cozimento, objetivando aumento da eficiência de impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, diminuição do consumo de álcali; decréscimo do teor de rejeito e intensificação da deslignificação. Poderiam, ainda, auxiliar na solubilização de extrativos neutros, comuns em madeiras de eucalipto, durante a etapa de cozimento, os quais participam em grande proporção da composição de depósitos de *pitch*. Os benefícios da utilização de surfactantes na etapa de polpação ocorreriam em razão de uma de suas propriedades que é a significativa redução que causam na tensão superficial de líquidos (SILVA, ALMEIDA, GOMIDE, 2002).

Segundo Chen (1994), os surfactantes podem reduzir o teor de resina remanescente na polpa. Nesse caso, esses agentes deveriam apresentar elevado poder umectante, ser capazes de penetrar nas células através dos orifícios de comunicação, de solubilizar, de emulsionar e de manter dispersos os extrativos, de forma que contribua com sua saída do interior das mesmas, facilitando sua remoção durante a lavagem.

FIGURA 1 – BENEFÍCIOS DA ANTRAQUINONA E SURFACTANTES NA POLPAÇÃO*



* GREER, C; DUGGIRALA, P & DUFFY, B. **Digester Additives Maximize Pulping Efficiency, Reduce Bleaching Demand (2004).**

Os surfactantes com propriedade de dispersão ainda não são muito utilizados comercialmente no digestor. Existem, na literatura, alguns estudos recentes nos quais foram utilizados esses produtos, alguns com resultados positivos (SILVA, et.al., 2000).

Há um número considerável de trabalhos na literatura que sugerem que os surfactantes podem ser usados como penetrantes químicos para melhorar a impregnação dos licores de polpação na matriz permeável das microfibrilas da madeira, sendo adicionados a antraquinona, antes da polpação, para promover sua dispersão no licor (BORCHARDT, GENKO, PARADIS, 2002).

Segundo Greer, Duggirala e Duffy (2004), efeitos sinérgicos são obtidos quando um surfactante é aplicado conjuntamente com a antraquinona. A antraquinona age como um catalisador acelerando a deslignificação e preservando as hemiceluloses, enquanto o surfactante melhora a seletividade da antraquinona e realça a taxa da penetração do licor branco. A vantagem em usar um programa com antraquinona e surfactante está em otimizar o uso dos aditivos, realçar a digestão e obter significativas melhorias no processo. Os benefícios de um programa do surfactante-AQ incluem: reduzir a dosagem de AQ, mantendo o mesmo nível de desempenho da AQ, redução do teor de rejeitos, aumento da viscosidade, redução do número Kappa e aumento no rendimento.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Foram utilizados cavacos industriais de *Pinus spp*, provenientes de empresas de papel e celulose, devido a estes representarem melhor a variação de suas característica relacionada ao processo, sendo classificados em peneiras para eliminação das partículas com maior e menor dimensões. O restante foi destinado à determinação da massa específica básica, do teor de umidade e ao processo de polpação, outra parte foi transformada em serragem para análises químicas.

Os aditivos utilizados foram, uma amostra de antraquinona em dispersão e um surfactante, fornecidos pela empresa DALQUIM Industria e Comércio L.T.D.A. (informações sobre os produtos no endereço eletrônico <http://www.dalquim.com.br/celulose.html>)

A mistura dos aditivos foi feita na proporção de 1:1, ou seja, 50% de cada aditivo, misturados na entrada do digestor, com quantidade correspondente ao peso seco de madeira utilizada e às porcentagens testadas.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS

Foram selecionadas ao acaso três amostras de cavacos, com aproximadamente 500g cada. Estas foram classificadas em conjunto de peneiras, divididas em classes de tamanho, mostrados na Tabela2.

As amostras permaneceram por 15 minutos em agitador magnético de marca BERTEL.

TABELA 2 – CLASSES E TAMANHO DAS MALHAS UTILIZADAS NA CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS

Classe	Tamanho (mm)*
1	31,70
2	25,40
3	19,10
4	9,52
5	4,00
6	2,00
7	Pó

* Dimensões de acordo com as normas da ABNT/ASTM

3.3 DENSIDADE DOS CAVACOS

A densidade dos cavacos foi feita pelo Máximo Teor de Umidade que se baseia na relação existente entre a densidade básica e o máximo teor de umidade da madeira. A densidade básica é determinada sem haver a necessidade de se determinar o volume da amostra. Para tanto a amostra deve estar completamente saturada. Por causa da dificuldade de se saturar completamente amostras de maior dimensão, o método deve ser aplicado em amostras com um volume máximo de 3.000 mm³ (SIF, 1984).

O cálculo da densidade básica é feito pela seguinte fórmula, conforme proposto por Foelkel, Mora e Menochelli (1992), citados por SIF (1984):

$$\rho_b = \left(\frac{1}{\frac{PU}{PS} - 0,346} \right) * 1000 \quad (5)$$

Onde:

ρ_b = Densidade básica (kg/m³),

PU = Peso da amostra saturada (g),

PS = Peso da amostra completamente seca (g).

3.4 ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA

Para análise química quantitativa dos cavacos, foram obtidas amostras as quais foram transformadas em serragem em moinho de martelo. A serragem foi classificada em conjunto de peneiras e a fração que atravessou a peneira de malha nº16 internacional (40 mesh) e ficou retida na peneira de malha nº 24 internacional (60 mesh) foi utilizada para os ensaios. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos. Para as análises químicas foram realizadas três repetições para cada amostra.

As análises químicas foram realizadas de acordo com as normas técnicas da da Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI, 1994), que são:

- Teor de Extrativos Solúveis em Etanol-Tolueno, TAPPI T204 om - 88
- Teor de Extrativos Totais, TAPPI T264 om - 88
- Teor de Lignina, TAPPI T222 om - 88
- Teor de Material Inorgânico (Cinzas), TAPPI T211 om – 93
- Teor de Holocelulose, obtido pela diferença entre o total (100%) e o

somatório do Teor de Extrativos Totais, Teor de Lignina e teor de Cinzas.

3.5 PROCESSO DE POLPAÇÃO

Para a produção de celulose foi utilizado o processo sulfato ou Kraft, ao qual foram adicionados aditivos dentro das especificações dispostas na TABELA 3.

Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo de aço inoxidável, com 2 a 3 rpm, com capacidade de 20 litros, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, pertencente ao Laboratório de Polpa e Papel do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná.

Os cozimentos experimentais foram realizados com três repetições contendo 250g de cavaco cada.

TABELA 3 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE COZIMENTO PARA ESTUDO

	Reativos	Sulfato (Kraft)
	Madeira	Cavacos de Pinus
	Álcali Ativo*	18%
Sulfidez 15%*	Testemunha	Sem Aditivos
	Antraquinona	0,03 e 0,05 %
	Antraquinona + Surfactante (1:1)	0,03 e 0,05 %
	Surfactante	0,03 e 0,05 %
Sulfidez 20%*	Testemunha	Sem Aditivos
	Antraquinona	0,03 e 0,05 %
	Antraquinona + Surfactante (1:1)	0,03 e 0,05 %
	Surfactante	0,03 e 0,05 %
Sulfidez 25%*	Testemunha	Sem Aditivos
	Antraquinona	0,03 e 0,05 %
	Antraquinona + Surfactante (1:1)	0,03 e 0,05 %
	Surfactante	0,03 e 0,05 %
	Relação Licor Madeira	04:01
	Temperatura máxima °C	170
	Tempo à Temperatura máxima (min)	60
	Quantidade de madeira seca (g)	250
	Fator H	850

* Calculados como Na₂O

Após os cozimentos a celulose obtida foi lavada, depurada e acondicionada em sacos plásticos para posterior análise de viscosidade e número Kappa. Foram determinados também o rendimento bruto, o teor de rejeitos e o rendimento depurado.

3.6 RENDIMENTO BRUTO E TEOR DE REJEITOS

Para cada cozimento foi determinada a quantidade de celulose absolutamente seca produzida. A relação percentual entre o peso desta e o peso da madeira absolutamente seca utilizada no cozimento, forneceu o valor de rendimento bruto. Em seguida a celulose foi depurada, sendo os rejeitos obtidos secos em estufa a 103 ± 2 °C, e pela relação percentual do peso seco dos rejeitos e do peso seco de madeira utilizado

obteve-se o teor de rejeitos.

3.7 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DA CELULOSE

O objetivo da determinação do número Kappa é a verificação da branqueabilidade, ou grau de deslignificação da celulose. De acordo com a norma NBR 7537 – 1997, ABNT (1998), o “número Kappa” é definido como o número de milímetros de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,1N, consumido por um grama de pasta celulósica, equivalente a seco em estufa a 105 ± 2 °C, sob condições específicas de temperatura e especificadas pelo método. Os resultados são corrigidos para obter um consumo de 50% (massa/massa) de permanganato em contato com a amostra.

Os valores de número Kappa foram obtidos pelas equações:

$$p = (b - a)N / 0,1 \quad (6)$$

Onde:

p é o volume, em mililitros, de KMnO_4 0,1N consumidos pelo corpo de prova

b é o volume, em milímetros, de tiosulfato consumidos na prova em branco

a é o volume, em milímetros, de tiosulfato consumidos no ensaio

N é a normalidade do tiosulfato

$$\text{Log } K = \log (p / w) + 0,00093 \times (p - 50) \quad (7)$$

Onde:

K é o valor do número Kappa, desejado

p obtido na fórmula anterior

w é peso em gramas da massa seca

3.8 ANÁLISE DE VISCOSIDADE

De acordo com Mimms (1993), dissolvendo-se uma amostra da polpa em um solvente para celulose (geralmente Etilenodiamina Cúprica) e então medindo a viscosidade da solução pode-se obter uma boa estimativa do grau de polimerização da celulose, isto é, o comprimento médio da cadeia de celulose. Uma viscosidade mais baixa significa uma celulose mais degradada que consiste em cadeias mais curtas. Uma vez que a viscosidade caia abaixo de um determinado nível, a resistência da polpa começa a diminuir. A viscosidade é usada freqüentemente como uma medida da degradação da celulose durante a polpação ou branqueamento.

A viscosidade da polpa foi determinada de acordo com a norma TAPPI T230 om-94.

3.9 ANÁLISES NO LICOR DE COZIMENTO

O licor de cozimento foi coletado logo após o término do cozimento e acondicionado em garrafas de polipropileno para posterior análise de sólidos totais, álcali residual e antraquinona residual.

Para a análise de sólidos totais utilizou-se a norma TAPPI T650 om-89. Este método é projetado para medir gravimetricamente o índice de sólidos de licores negros, fracos e fortes. Os componentes pretos do licor são secos a 105°C por no mínimo 6h.

Para análise de álcali residual no licor Kraft utilizou-se o método proposto por MIMMS (1993), para Análise do Licor Kraft, chamado teste ABC onde:

- A) 5ml de licor são adicionados a 50ml de água destilada e 25ml de cloreto de bário ($BaCl_2$ 10%). Tal solução é titulada com ácido clorídrico (HCl 0,5N), usando fenolftaleína como indicador até a cor rosada desaparecer (pH 8,3). Tem-se a leitura A;

- B) A solução restante, adiciona-se 5ml de formaldeído 40%, a cor rosada reaparece. Continua-se a titulação até a cor rosada novamente desaparecer, tem-se a leitura B, e

- C) Continua-se a titulação até pH 4,0 utilizando-se alaranjado de metila como indicador até a cor vermelha aparecer, tem-se a leitura C.

Para obtenção da concentração de hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) contidos no licor utiliza-se a seguinte relação:

$$[\text{NaOH}]^* = 2 (\text{leitura A} - \text{leitura B}) \quad (8)$$

$$[\text{Na}_2\text{S}]^* = 2 \text{ leitura A} - \text{leitura B} \quad (9)$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]^* = \text{leitura C} - \text{leitura B} \quad (10)$$

* Valores expressos como normalidade de Na₂O. Para obtenção da massa dos componentes deve-se utilizar o peso molecular de cada um.

A diferença entre a quantidade de álcali total inicial e álcali total final forneceu os valores de álcali residual

3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na análise estatística dos resultados obtidos nas determinações de Rendimento Bruto, Teor de Rejeitos, Número Kappa, Viscosidade da Celulose, Teor de Sólidos no Licor, Álcali Residual e Antraquinona e/ou Aditivo Residual, os seguintes parâmetros estatísticos básicos foram estimados: média, desvio padrão, variância e intervalo de confiança.

Utilizou-se para os cálculos estatísticos simples, para análises de variância, teste “t” e análise de regressão, o programa “Statistica” versão 5, licenciado para o Departamento de Estatística da Universidade Federal do Paraná.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CLASSIFICAÇÃO E DENSIDADE DOS CAVACOS

Para facilitar a penetração do licor de cozimento a madeira é reduzida a cavacos. O licor penetra nos cavacos em todas as direções, pelo fato das paredes celulares serem permeáveis a soluções alcalinas. O tamanho dos cavacos não é tão importante como sua uniformidade. Cavacos muito grandes são mais difíceis de serem digeridos pelo licor e como resultado ficam sub-cozidos, o que aumenta o teor de rejeitos e a lignina residual na celulose. Cavacos muito pequenos, misturados com cavacos normais são super-cozidos, o que leva a uma diminuição do rendimento e das resistências físico-mecânicas da celulose (KLOCK, MUÑIS, 1998).

A TABELA 4 demonstra a distribuição, em porcentagem, das classes de espessuras e o percentual acumulado.

TABELA 4 – GRANULOMETRIA MÉDIA DOS CAVACOS UTILIZADOS NOS COZIMENTOS

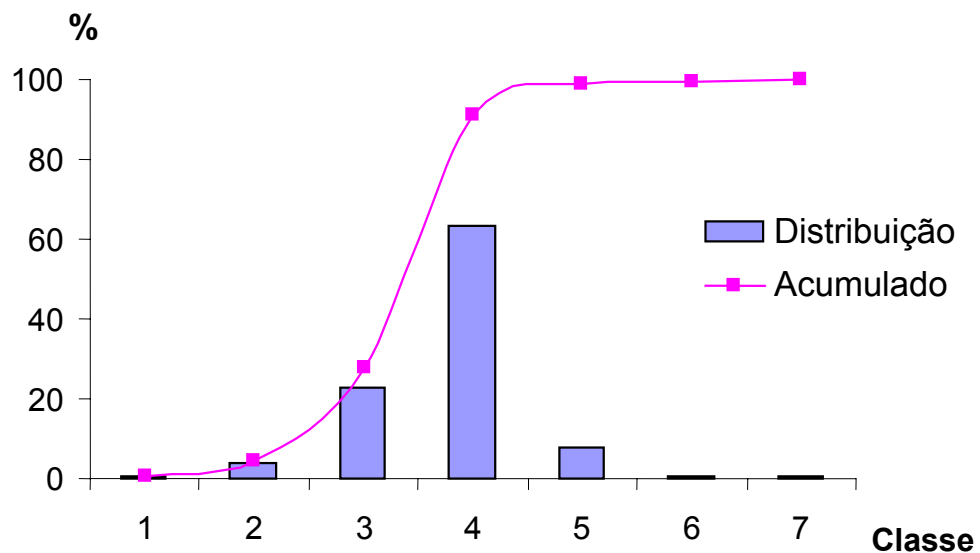
Classe	Distribuição (%)	Acumulado (%)
1 (31,7mm)	0,73	0,73
2 (25,4mm)	3,95	4,69
3 (19,1mm)	22,91	27,60
4 (9,52mm)	63,53	91,13
5 (4mm)	8,01	99,14
6 (2mm)	0,46	99,59
7 (pó)	0,41	100,00

Redução na espessura do cavaco permite uma certa taxa de polpação mais rápida e reduz acentuadamente a quantidade de rejeitos. Uma alta porcentagem de material fino no fornecimento de cavacos causará uma circulação baixa ou fraca do licor tanto nos digestores contínuos como nos digestores descontínuos (de batelada), sendo aconselhável o cozimento deste material separadamente em reatores

propriamente projetados (KLOCK, MUÑIS, 1998).

A FIGURA 2 demonstra a distribuição granulométrica dos cavacos utilizados nos cozimentos, sendo a maior parte destes (91,13%) com espessura entre 9,52 e 25,4mm, que está de acordo com o sugerido por Dueñas (1997), onde a espessura recomendável para o processo sulfato deve estar entre 16 – 25mm, onde mostra que a distribuição granulométrica pode vir a influenciar no processo de polpação.

FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO NORMAL E ACUMULADA DA GRANULOMETRIA DOS CAVACOS



Segundo Klock (1998), a principal influência da densidade básica se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração do licor de cozimento, tempo de cozimento e qualidade da celulose. Geralmente as folhosas são mais densas que as coníferas. Com o aumento da densidade básica, dentro de uma mesma espécie vegetal, normalmente aumenta a espessura da parede celular, diminuem as resistências à tração e ao estouro e aumenta a resistência ao rasgo. A densidade básica é uma propriedade física da madeira de fundamental importância para o processo de polpação, tendo em vista os aspectos econômicos relacionados ao consumo específico

de madeira, bem como as influências sobre variáveis do processo de polpação e características da polpa obtida.

Os cavacos obtidos possuíam densidade básica em torno de 415kg.m^{-3} , valor este coerente com o gênero *Pinus*, porém um pouco superior aos encontrados por Klock (2000), Hassegawa (2003) e Bittencourt (2004), para o gênero *Pinus*. Esta pequena diferença encontrada pode estar correlacionada à idade das árvores utilizadas ou por ser o material proveniente de costaneira, onde a densidade básica é mais elevada. A alta variabilidade da densidade básica na árvore e entre árvores é característica reconhecida nas espécies do gênero *Pinus* e é devida principalmente a fatores genéticos, ambientais, silviculturais entre outros, podendo chegar a 30% em relação à média da espécie (TRENDELENBURG, MAYER-WEGELIN, 1956).

4.2 ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DOS CAVACOS

A madeira apresenta uma estrutura muito complexa, na tanto por possuir um grande número de compostos químicos, mas devido às diferenças em relação as suas estruturas e composição química, resultado da interação anatômica e química de seus constituintes (TRURGILHO, LIMA, MENDES, 1996).

Smook (1997), menciona que os extrativos são compostos indesejáveis no processo de polpação, uma vez que os mesmos podem consumir reagentes químicos e provocar incrustações (pitch) em tubulações e também causar problemas de absorção de lignina e de cargas durante o processo de fabricação do papel.

Com relação ao teor de holocelulose, Almeida (2000) descreve que o mesmo está relacionado ao rendimento do processo de polpação. O autor descreve que as hemiceluloses facilitam também a refinação das fibras, desempenhando papel fundamental no desenvolvimento das propriedades de resistência físico-mecânica da polpa e na interação química entre as fibras e produtos químicos adicionados ao processo de fabricação do papel.

A TABELA 5 mostra os resultados obtidos na determinação da composição

química dos cavacos.

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA MÉDIA PARA OS CAVACOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO

ANÁLISE	(%)
Umidade	0,89
Extrativos Totais	3,46
Etanol-Tolueno	1,80
Lignina	30,62
Cinzas	0,27
Holocelulose	65,65

Para análise química quantitativa dos cavacos, os resultados estão dentro dos esperados e encontrado por diversos autores como Klock (2000), Bortoletto Junior (1999), Muñis (1993), Tomaseli (1980), Foelkel (1976), tais valores estão dentro do normal encontrado para o gênero *Pinus*, não mostrando influenciar de forma negativa no processo de obtenção de celulose.

Almeida (2003), ao analisar o efeito da quantidade de extrativos na acessibilidade do licor na polpação Kraft, com clones de *Eucalyptus*, destacou que o consumo de álcali, causado pelos extrativos, é dependente da quantidade e qualidade destes. Teores elevados são prejudiciais pelo fato de consumirem parte dos reagentes utilizados na deslignificação da madeira e podem dificultar a depuração e branqueamento da polpa (KLOCK, MUÑIS. 1998).

Embora os extrativos estejam presentes em pequenas proporções, algumas dessas substâncias podem provocar problemas ao longo da produção de polpa e da fabricação de papel (SILVA, et. al., 2000).

4.3 ANÁLISE DA CELULOSE OBTIDA

O interesse em reduzir a carga de sulfidez com uso de aditivos, com redução de odores sem redução da carga alcalina, fez com que fosse testada a carga ideal de aditivos. Para isso diferentes cargas de aditivos foram analisadas com diferentes cargas

de sulfidez. A modificação na qualidade das fibras e do processo foram devidamente identificadas.

Os resultados obtidos (TABELA 6) mostram que a sulfidez influenciou significativamente as características da polpa. Maior sulfidez forneceu o aumento da viscosidade, a redução do número Kappa, agregando assim maior rendimento à polpação e redução no teor de rejeitos. A sulfidez influenciou as variáveis do licor negro residual, aumentando a quantidade de sólidos e a carga de álcali residual (FIGURA 3).

TABELA 6 – RESULTADOS OBTIDOS PARA RENDIMENTO, TEOR DE REJEITOS, NÚMERO KAPPA E VISCOSIDADE, PARA OS DIFERENTES TEORES DE SULFIDEZ.

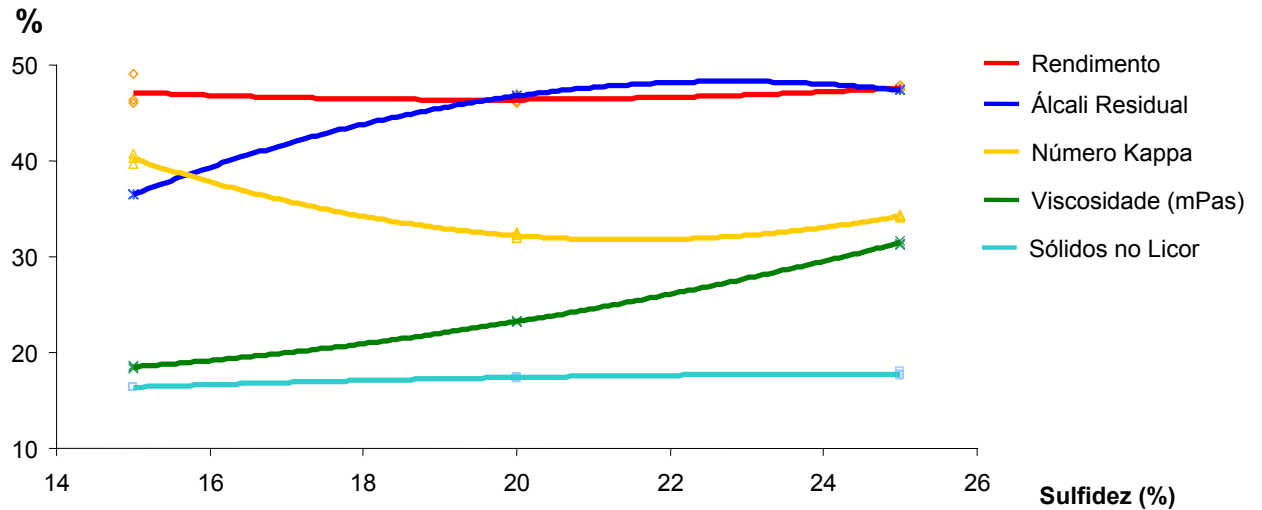
Sulfidez	Rendimento (%)	Teor de Rejeitos (%)	Nº Kappa	Viscosidade (mPas)	Sólidos no Licor (%)	Álcali Residual (%)
15%	47,19 A	0,73 B	40,25 C	18,49 A	16,40 A	36,52 A
20%	46,43 A	0,20 A	32,20 A	23,23 A	17,41 B	46,78 B
25%	47,63 A	0,57 B	34,27 B	31,45 C	17,79 C	47,39 C

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais.

De acordo com Klock, Muñis (1998), a presença de sulfeto de sódio inibe em parte o ataque do hidróxido de sódio sobre a celulose e com isso melhora a qualidade da pasta celulósica final. A natureza redutora do Na₂S evita a oxidação da celulose dando como resultado polpa celulósica com reduzidos teores de oxi-celulose. Comparando à polpação soda (sem sulfeto), o processo Kraft com coníferas é mais eficiente, resultando em maiores rendimentos e celulose mais resistente.

O aumento da sulfidez não influenciou significativamente o rendimento em celulose, porém promoveu uma redução significativa no número Kappa, onde este variou entre 40,25 e 32,20. O teor de rejeitos também foi influenciado pela sulfidez. A viscosidade foi incrementada, variando entre 18,49 a 31,45mPas, mostrando diferenças significativas.

FIGURA 3 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ NO RENDIMENTO, TEOR DE REJEITOS, NÚMERO KAPPA E VISCOSIDADE DA CELULOSE



Para as análises no licor residual, o aumento da sulfidez demonstrou influenciar significativamente tanto nos sólidos no licor, variando entre 16,4 e 17,79%, quanto o residual de álcali, variando entre 36,52 e 47,39%.

Um dos inconvenientes do sulfeto de sódio é formar durante o cozimento uma série de compostos de odores desagradáveis, dentre os quais se destacam as mercaptanas e tio-éteres.

Sturgeoff, Pitl (1997), ao testar níveis crescentes de sulfidez, para madeira de coníferas, obteve redução do número Kappa (23%) e leve aumento em rendimento (1,9%). O mesmo autor destaca que altas taxas de sulfidez influenciam a eficiência da antraquinona na redução do número Kappa.

Holton, em 1977, foi o primeiro a mostrar que a AQ é altamente eficaz na polpação soda e seu efeito diminui com o aumento da sulfidez no processo Kraft. Um mecanismo equivalente de designificação para AQ e sulfidez foi proposto em 1980, onde se demonstrou que a sulfidez pode ser substituída por AQ mantendo um número Kappa constante, sem variar álcali ativo ou fator H (STURGEOFF, PITL, 1997).

Os resultados obtidos para os diferentes tratamentos, dentro de cada sulfidez,

com adição de antraquinona e surfactante, bem como a mistura destes, são mostrados a seguir.

4.3.1 Rendimento Bruto

Como se pode observar (TABELA 6) a sulfidez influencia o rendimento bruto em celulose, onde o aumento da sulfidez repercutiu em aumento de rendimento. Já os aditivos mostram serem influenciados pelo aumento da sulfidez (TABELA 7).

Para o rendimento bruto, pode-se notar que o uso de sulfidez a 15% influenciou de forma negativa a ação dos aditivos, demonstrando redução no rendimento de forma significativa. Já com o aumento da sulfidez alguns aditivos obtiveram resultados sobressalentes, tais como: aplicação de surfactante a 0,05% a uma sulfidez de 20%, com aumento de aproximadamente 4% em relação à testemunha e aplicação de antraquinona com surfactante a 0,03% com sulfidez de 25% demonstrou um aumento de aproximadamente 2,5% em relação à testemunha, apesar dos outros tratamentos também terem demonstrado resultados promissores (TABELA 7).

TABELA 7 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO RENDIMENTO EM CELULOSE.

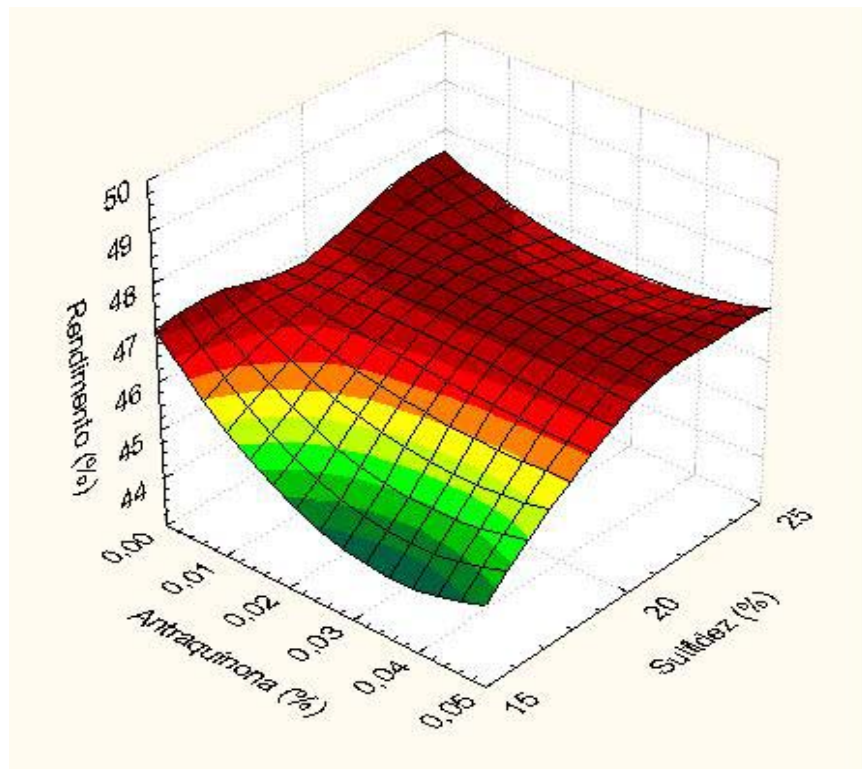
Tratamento	SULFIDEZ 15%		SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
	Rendimento (%)	Desvio Padrão	Rendimento (%)	Desvio Padrão	Rendimento (%)	Desvio Padrão
Testemunha	47,19 C	1,718	46,43 AB	0,512	47,63 A	0,190
AQ 0,03%	44,13 A	0,328	47,34 AB	0,499	46,53 A	0,391
AQ 0,05%	44,76 AB	0,323	46,97 AB	0,714	47,09 A	1,468
AQ+SURF 0,03%	44,70 AB	0,777	46,97 AB	0,445	48,90 A	1,790
AQ+SURF 0,05%	46,57 BC	0,591	46,78 AB	0,512	47,65 A	0,077
SURF 0,03%	45,749 ABC	0,523	46,30 A	0,321	47,53 A	0,298
SURF 0,05%	46,13 ABC	0,778	48,36 B	1,373	46,66 A	0,384

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais

Estudo realizado por Goel, Ayronnd e Branch (1980), para implementação de

antraquinona em meio industrial, demonstrou resultados confirmando que a adição de 0,05% de AQ, base madeira seca, em cozimento Kraft, reduziu a carga alcalina de 14,2% para 12,6% e aumentou o rendimento de 56,1% para 57,8%, sem afetar o número Kappa e as qualidades da polpa e do produto final.

FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO EM CELULOSE.

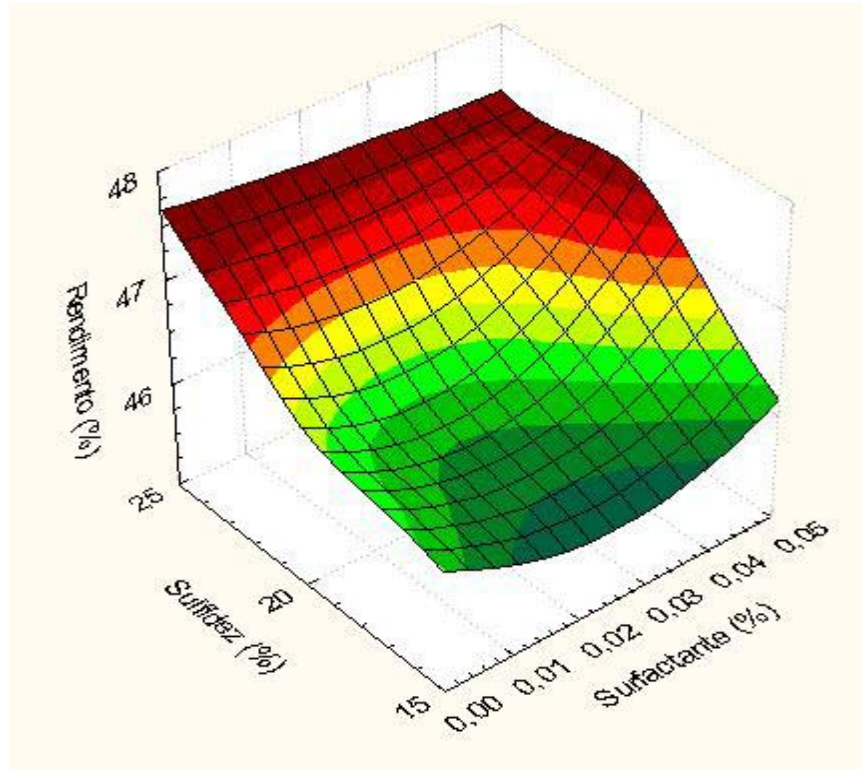


O aumento da sulfidez promoveu aumento em rendimento, isso devido a maior proteção dos carboidratos promovida pelo sulfeto de sódio. Em baixa sulfidez, o aumento da quantidade de antraquinona promoveu redução no rendimento (FIGURA 4), isso devido à grande redução da quantidade de lignina residual na celulose (FIGURA 10) e da viscosidade (FIGURA 13), essa devido à baixa proteção dos carboidratos. Com o aumento da sulfidez e conseqüente maior proteção dos carboidratos, o uso da antraquinona demonstrou potencialidade no aumento do rendimento, com redução de número Kappa

Rajan (1997) ao testar o uso de antraquinona para Pinus provenientes do sul demonstrou que para um número Kappa 30, a adição de 0,1% de antraquinona com

18% de álcali ativo, resultou em um acréscimo de 1% em rendimento.

FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO RENDIMENTO EM CELULOSE.

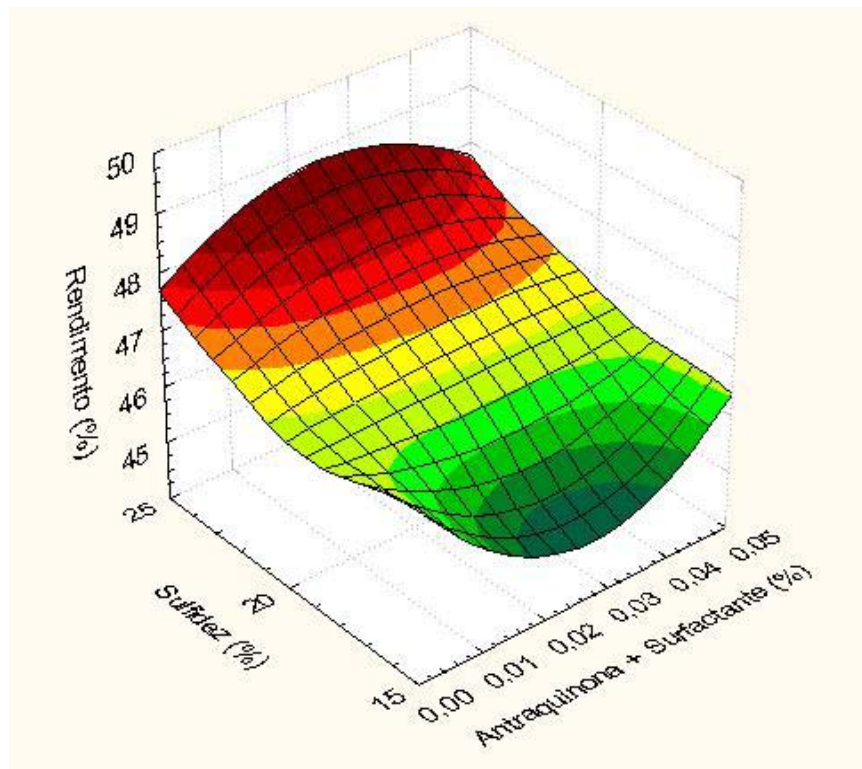


Com baixas concentrações de surfactante tem-se uma queda em rendimento, isso devido provavelmente à queda do número Kappa, porém com o aumento da concentração deste tem-se o aumento do rendimento, com conseqüente aumento de Kappa (FIGURA 5). O aumento da concentração de surfactante promoveu o aumento do rendimento independente da sulfidez, porém em alta sulfidez a influência do surfactante fica mais expressiva, evidenciando uma tendência de aumento em rendimento com o aumento da concentração do surfactante. Demonstrando a potencialidade deste aditivo para situações onde necessite serem mantidas altas taxas de sulfidez.

A sulfidez também mostrou influenciar o efeito dos aditivos individualmente, dentro da mistura. Com baixa sulfidez a antraquinona indicou queda em rendimento e o surfactante também, porém o aumento da quantidade de surfactante demonstrou

tendência de aumento em rendimento, que pode ser visto com a mistura dos aditivos (FIGURA 6), onde a princípio demonstrou uma tendência de redução do rendimento, devido a antraquinona com posterior tendência de aumento devido ao surfactante. O aumento da sulfidez demonstrou inverter estas tendências, isso devido a antraquinona não ser tão expressiva em alta sulfidez e o surfactante ser, a princípio, potencializado com o aumento da sulfidez, demonstrando uma tendência de aumento em rendimento.

FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM O SURFACTANTE NO RENDIMENTO EM CELULOSE.



Estudo com o uso de antraquinona e surfactantes, separados e em conjunto, foi conduzido por Duggirala (1999), utilizando madeira de conífera. Nos resultados apresentados pode-se verificar que o uso individual de 0,05% de AQ contribuiu para aumento de rendimento em 1,6 ponto percentual, mantendo o número Kappa em 30, em relação à polpa Kraft convencional. Foi observado efeito sinérgico entre os dois aditivos que permitiu ganhos adicionais entre 0,5 e 0,8% de rendimento na faixa de número Kappa entre 30 e 40. O autor conclui, ainda, que o uso de 0,025% de

surfactante permite reduzir em 20% a dosagem típica de AQ de 0,05%. Esse uso combinado permite benefício adicional de diminuir o residual de AQ e, com isso, problemas de incrustações associados à antraquinona nos evaporadores.

Borchardt, Genco e Paradis (2002), ao testar dois diferentes surfactantes, antraquinona e a mistura de antraquinona com surfactante, destacou que os três aditivos foram capazes de aumentar o rendimento do processo Kraft e que a mistura de antraquinona com surfactante não demonstrou incrementar rendimento. A antraquinona foi a que mais se destacou com incremento de 5%. Os surfactantes não demonstraram diferenças entre si, com ganhos de 3,1 e 3,3% em rendimento. O autor destaca que os aditivos promoveram o aumento de rendimento e redução do número Kappa da polpa.

Se os valores de Kappa forem levados todos a um mesmo patamar, será possível destacar melhor a influência dos aditivos no rendimento em celulose. Porém o objetivo deste trabalho é somente avaliar a influência dos aditivos.

4.3.2 Teor de Rejeitos

O teor de rejeitos está relacionado às características da matéria-prima madeira e dos parâmetros do processo de polpação, principalmente tempo e temperatura de impregnação, fator H e carga alcalina também exercem influência sobre este fator. Valores elevados de densidade básica da madeira, maior teor de lignina e de extrativos podem diminuir a eficiência das reações de deslignificação, dando origem a materiais parcialmente cozidos, classificados como rejeitos. A etapa de impregnação dos cavacos e, portanto, a uniformidade no tamanho e espessura dos cavacos é também muito importante, uma vez que no momento em que se atinge a temperatura máxima de cozimento requer-se que o álcali esteja no interior dos cavacos para que as reações de deslignificação possam acontecer de maneira uniforme.

Os resultados obtidos mostram um baixo teor de rejeitos, inferior a 1%, podendo estes estar relacionados às características dos cavacos, pois como

demonstrado, existe uma grande quantidade de cavacos com pequenas dimensões, porém dentro das medidas consideradas adequadas, facilitando a impregnação com licor de cozimento.

Apesar de não apresentar diferença significativa em nenhuma das situações de sulfidez e aditivos, o teor de rejeitos foi influenciado pelas condições de aditivos propostas, mostrando uma possível redução de até 85%. A aplicação de aditivos apresentam potencialidades na redução do teor de rejeitos, em todas as sulfidez propostas, seja com o uso de antraquinona, surfactante ou antraquinona com surfactante. Porém, a sulfidez influenciou a ação dos aditivos, sendo as respostas destes diferentes para cada taxa de sulfidez (TABELA 8).

TABELA 8 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO TEOR DE REJEITOS.

SULFIDEZ 15%			SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
Tratamento	Teor de Rejeitos (%)	Desvio Padrão	Teor de Rejeitos (%)	Desvio Padrão	Teor de Rejeitos (%)	Desvio Padrão
Testemunha	0,73 A	0,079	0,20 A	0,020	0,92 A	0,754
AQ 0,03%	0,29 A	0,047	0,55 A	0,365	0,20 A	0,231
AQ 0,05%	0,15 A	0,056	0,33 A	0,228	0,30 A	0,310
AQ+SURF 0,03%	0,47 A	0,735	0,11 A	0,242	0,32 A	0,044
AQ+SURF 0,05%	0,43 A	0,214	0,35 A	0,095	0,25 A	0,157
SURF 0,03%	0,11 A	0,195	0,15 A	0,059	0,41 A	0,232
SURF 0,05%	0,13 A	0,095	0,45 A	0,016	0,14 A	0,100

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais correspondem a médias iguais

A sulfidez mostrou uma pequena influência na redução do teor de rejeitos, sendo a influência dos aditivos bem mais expressiva.

O aumento da concentração de antraquinona promoveu grande redução no teor de rejeitos, demonstrando que a antraquinona, além de todos os outros benefícios, também pode promover a redução do teor de rejeitos. Porém, com o aumento da sulfidez a influência da antraquinona foi menos expressiva, ainda com influência promissora (FIGURA 7).

FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO TEOR DE REJEITOS.

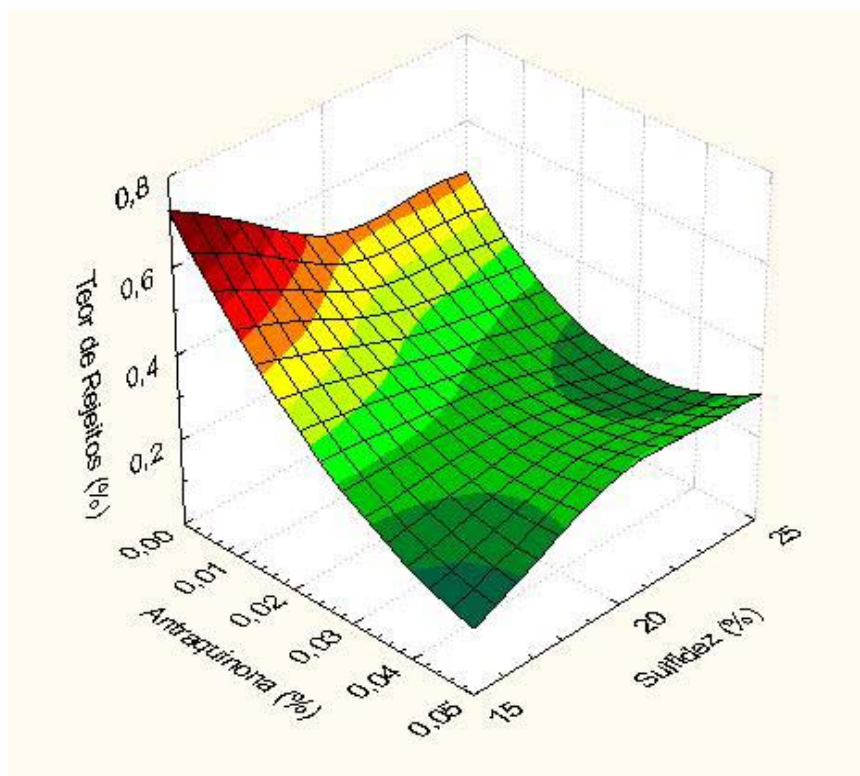
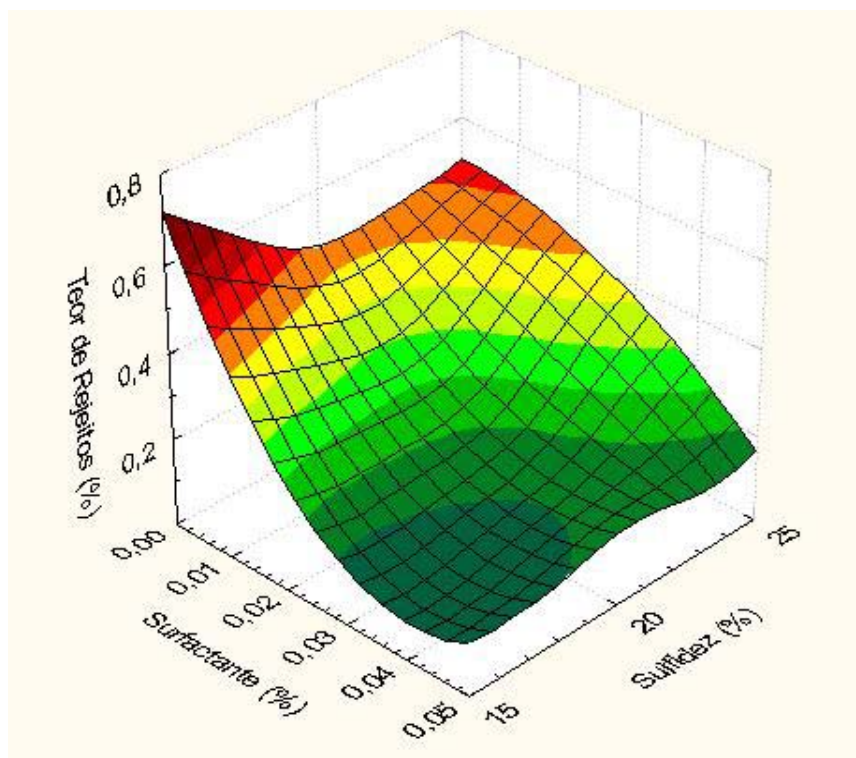


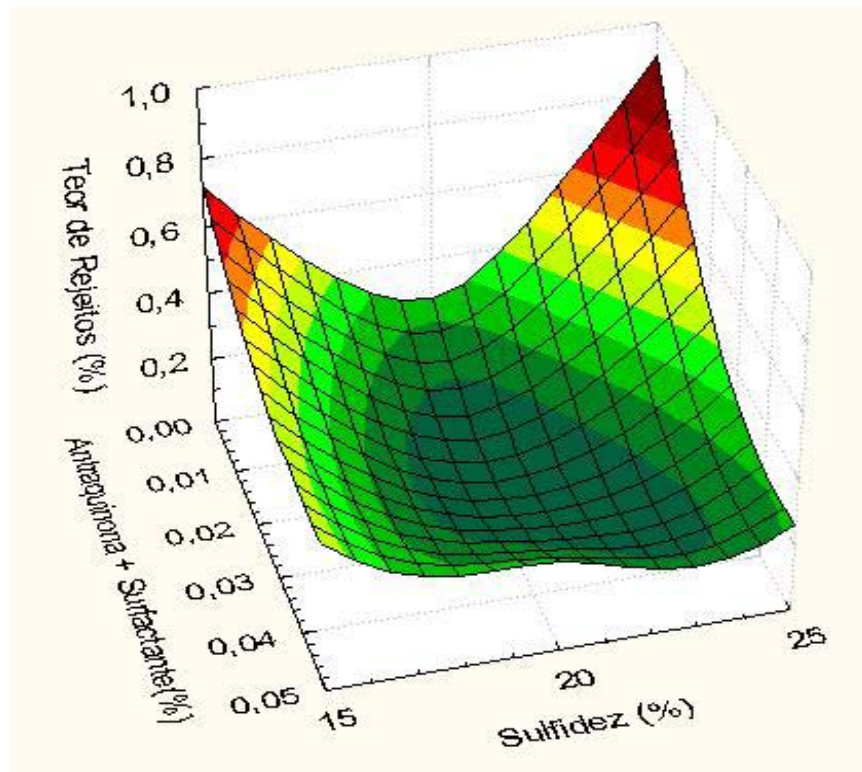
FIGURA 8 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO TEOR DE REJEITOS.



O uso de surfactantes demonstrou grande influência na redução do teor de rejeitos, sendo comprovado o propósito de sua utilização. Porém, o aumento da sulfidez demonstra uma pequena influência, negativa, na ação do surfactante (FIGURA 8).

Greer, Duggirala e Duffy (2004), demonstraram que ao se utilizar 0,25% de determinado surfactante a redução no teor de rejeitos pode chegar a 55%.

FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO TEOR DE REJEITOS.



A mistura dos aditivos demonstrou potencialidades na redução do teor de rejeitos, independente da influência da sulfidez (FIGURA 9). Demonstrando, para este fator, que a antraquinona pode ser substituída pelo surfactante, com ganhos na redução de rejeitos, em todas as sulfidez testadas.

Para Silva Júnior, et. al. (1997) testando AQ e surfactante, em laboratório e em ensaio industrial, com madeira de eucalipto, os benefícios da utilização conjunta desses aditivos é superior ao uso individual. Nos ensaios industriais, conduzidos nas unidades da Votorantim Celulose e Papel, em Luis Antônio (SP), ao trabalhar com

digestor contínuo, a dosagem otimizada foi de 0,025% de AQ simultaneamente a 0,025% de surfactante, base madeira seca. Os resultados médios mostraram que, com a utilização dos aditivos, houve redução na carga alcalina aplicada no digestor, redução no teor de sólidos do licor negro por tonelada de celulose (de 1,28 para 1,15 T SS/adt), redução no teor de rejeito (de 0,52 para 0,44%) e aumento da viscosidade da polpa na saída do digestor (de 36,5 para 46,9 cP), mantendo o mesmo nível de deslignificação (número Kappa 16). Nesses resultados, também, pode ser verificado o aumento no teor médio de hemiceluloses da polpa branqueada (de 1,65% para 2,23%) o que refletiu na menor demanda de energia específica de refino da polpa branqueada (de 143,55 para 133,28 kWh/t). Por outro lado, os resultados médios observados na unidade de Jacareí (SP), que operava, na época dos testes, com digestores *batch*, mostraram redução na carga alcalina de 8,9% com a aplicação dos aditivos, o que refletiu em aumento da capacidade de produção de 645,4 para 736,8 adt/dia. Os autores concluíram que houve aumento de rendimento da ordem de 1,5% com manutenção do nível de deslignificação, redução no teor de rejeitos e maior estabilidade de produção.

4.3.3 Número Kappa

O número Kappa é uma variável pré-estabelecida pelo processo industrial, a qual exerce influência sobre rendimento do processo e propriedades da polpa celulósica. Entretanto, as características da matéria-prima madeira como teor de lignina, teor de extrativos, densidade básica e a espessura dos cavacos, influenciam diretamente o parâmetro Kappa da polpa. A carga alcalina aplicada e o fator H passam a ser os principais parâmetros do processo de polpação Kraft utilizado para controle das oscilações devido à matéria-prima, visando manter relativamente constante o nível de deslignificação da polpa (ALMEIDA, 2003).

Como a variável matéria-prima manteve-se constante, pode-se notar a grande influência da sulfidez no parâmetro Número Kappa e na eficiência dos aditivos em relação a esse parâmetro.

A sulfidez influenciou grandemente a ação dos aditivos desfavorecendo a ação da antraquinona e da mistura da antraquinona com o surfactante, porém favorecendo a ação do surfactante (TABELA 9). Pode-se notar que conforme aumentou a sulfidez, menor foi a ação da antraquinona na redução do número Kappa, sendo de 36, 4,5 e 16 %, respectivamente. Para o surfactante, em baixa sulfidez, o aumento da sua concentração demonstrou ser prejudicial na remoção de lignina, de 7,8 para 4,5%, ou seja, conforme aumentou a concentração do surfactante maior foi o número Kappa. Porém ao aumentar-se a sulfidez a deslignificação foi favorecida chegando a inverter a influência, de 4,4 para 12,9%, ou seja, o aumento da concentração do surfactante à sulfidez de 25% tornou-se positiva na redução do número Kappa. Já no uso de antraquinona com surfactante, a influência da sulfidez tanto na antraquinona como no surfactante fez-se notar, sendo que a baixa sulfidez a redução em Kappa foi grande, provavelmente influenciada pela antraquinona, porém o aumento da concentração desfavoreceu a deslignificação (32 para 5,6%), provavelmente influenciada pelo surfactante. Com o aumento da sulfidez e aumento da concentração, da mistura dos aditivos, a deslignificação foi favorecida, de 2,5 pra 3,7%, comprovando a provável influência do surfactante e a potencialidade de se substituir a antraquinona pelo surfactante.

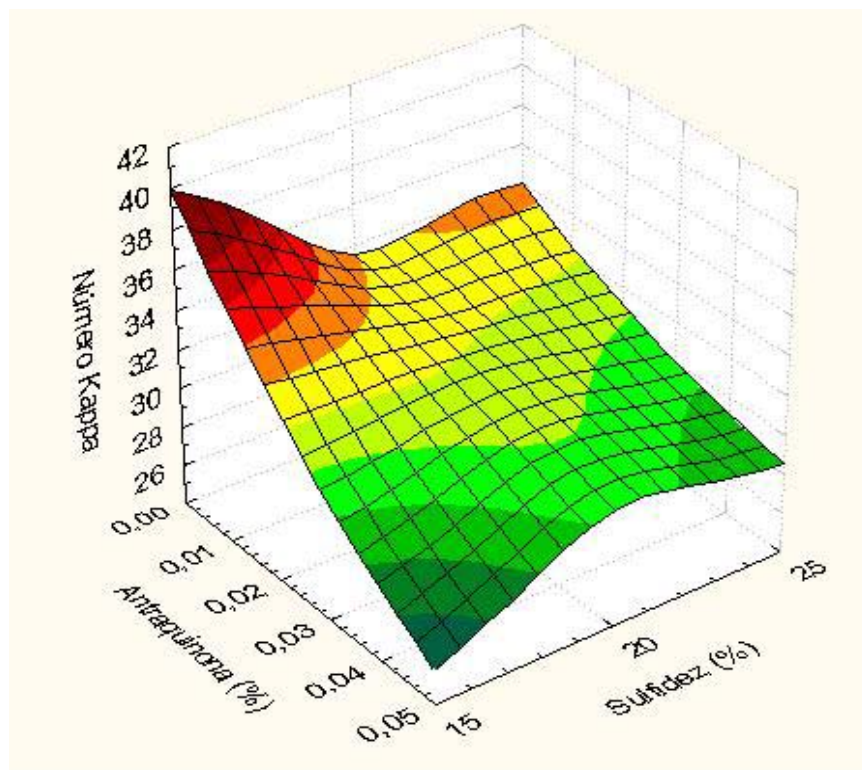
TABELA 9 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO NÚMERO KAPPA.

SULFIDEZ 15%			SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
Tratamento	Nº Kappa	Desvio Padrão	Nº Kappa	Desvio Padrão	Nº Kappa	Desvio Padrão
Testemunha	40,24 F	0,531	32,20 CD	0,299	34,27 F	0,153
AQ 0,03%	29,80 C	0,000	32,05 CD	0,150	29,88 B	0,244
AQ 0,05%	25,72 A	0,186	30,76 A	0,148	28,47 A	0,000
AQ+SURF 0,03%	27,22 B	0,189	32,50 D	0,100	33,41 E	0,000
AQ+SURF 0,05%	37,98 E	0,156	31,75 BC	0,050	33,00 D	0,101
SURF 0,03%	37,10 D	0,000	31,36 B	0,149	32,75 C	0,150
SURF 0,05%	38,40 E	0,052	33,71 E	0,202	29,83 B	0,098

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais

O desempenho da antraquinona em cozimento Kraft também tem sido amplamente verificado com madeiras de coníferas. Nas mesmas condições do cozimento Kraft tradicional, o uso de 0,1% de AQ, base madeira seca, resultou em redução do número Kappa de 29 para 24 na polpa marrom produzida a partir de cavacos de *Pinus taeda*, sem comprometer o rendimento (JAMEL, et al., 1997).

FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO NÚMERO KAPPA.



A antraquinona apresentou grande influência na redução do número Kappa. Como se pode observar na FIGURA 10, a baixa sulfidez favoreceu a ação da antraquinona, já o aumento desta reduziu a eficiência da antraquinona.

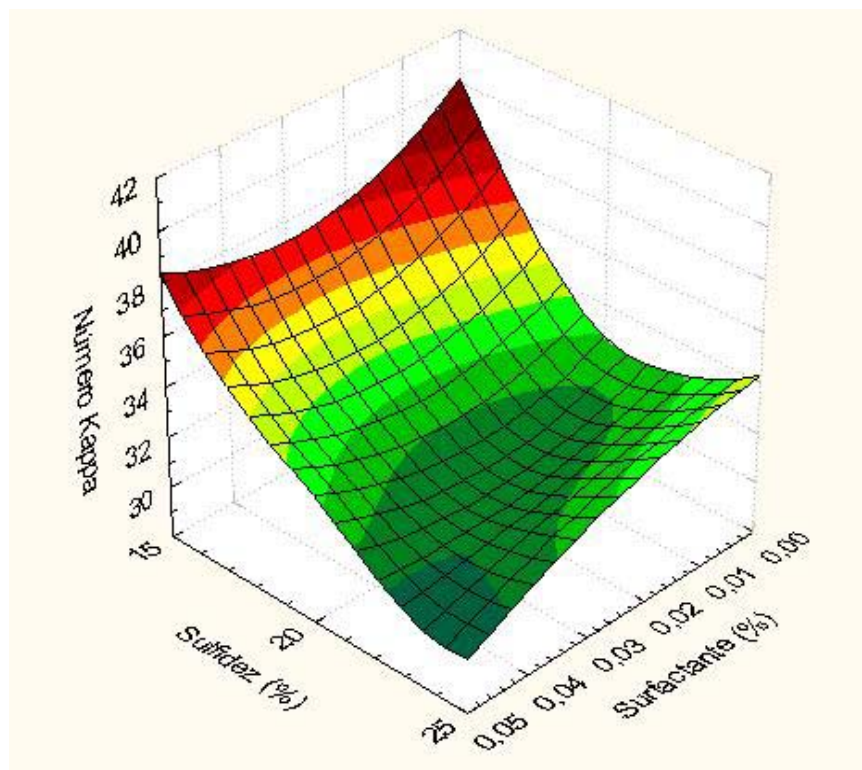
Sturgeoff, Pitl (1993) ao testar antraquinona na redução do número Kappa, destacou que a utilização desta é um método eficiente para redução do número Kappa, tanto para coníferas como para folhosas obtida pela polpação Kraft, sendo a magnitude da redução obtida para coníferas é dependente da sulfidez, decrescendo conforme aumenta a sulfidez. O autor também destaca que a redução do número Kappa é obtida

sem penalizar o rendimento e que em alguns casos o uso de antraquinona demonstrou uma pequena vantagem em rendimento.

Dugirala (2000) obteve com o uso de Antraquinona uma redução de 12% no número Kappa, sem alterar as condições de polpação e quando AQ e surfactante foram utilizados em combinação, a redução observada no número Kappa foi de 17%. Um ganho expressivo de rendimento ocorreu com o uso combinado de AQ e surfactante. Esse ganho foi de 2,3% com o uso de 0,05% de AQ e de 0,05% de surfactante.

Na FIGURA 11, observa-se que a sulfidez teve maior influência na redução de Kappa em comparação ao uso do surfactante, porém, o aumento da sulfidez com o aumento da carga de surfactante demonstrou uma tendência na redução do número Kappa.

FIGURA 11 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO NÚMERO KAPPA.

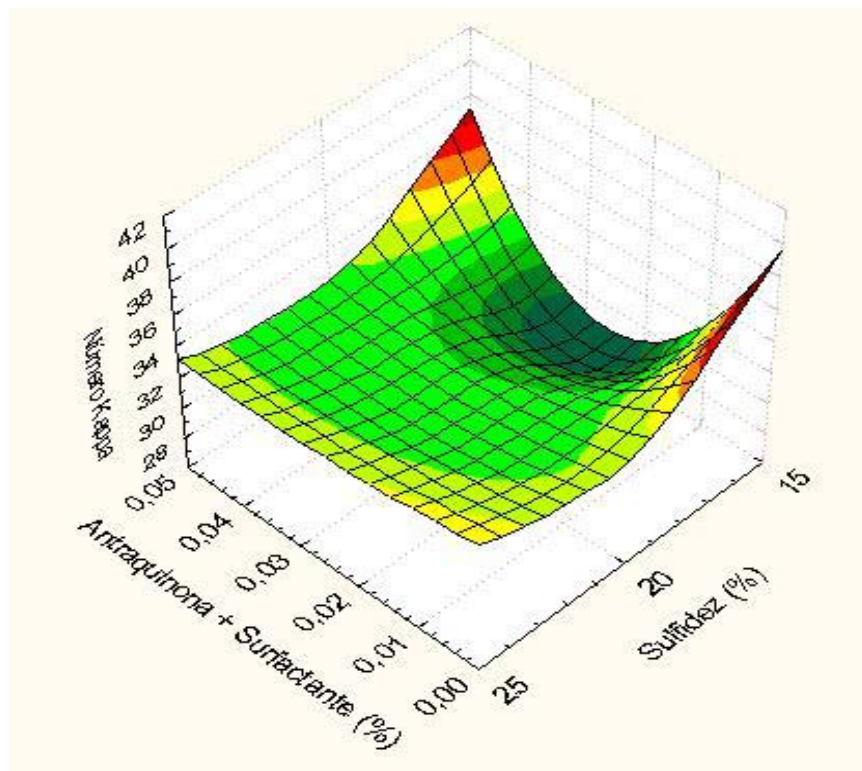


O uso de antraquinona com surfactante apresentou ser grandemente

influenciado pela sulfidez (FIGURA 12). Como já mostrado anteriormente, baixa sulfidez favorece a ação da antraquinona e desfavorece a ação do surfactante, por esse motivo é que inicialmente ocorreu uma queda do número Kappa, provavelmente devido a antraquinona e posteriormente um aumento, devido a ação do surfactante, que provavelmente possa também ter influenciado a ação da antraquinona.

Com o aumento da sulfidez e como a antraquinona tem ação reduzida, nessa situação, o surfactante provavelmente teve sua ação acentuada, demonstrando uma tendência de redução, no número Kappa com o aumento da carga dos aditivos (FIGURA 12).

FIGURA 12 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO NÚMERO KAPPA.



Rajan, et. al. (1997, pg 10), ao testar diferentes porcentagens de antraquinona para aumentar a deslignificação, nas condições de 18% de álcali ativo, com sulfidez de 25%, encontrou um aumento em rendimento de 1%, com redução de 30% no número

Kappa. Determinou, também, um aumento na viscosidade com o aumento da carga de antraquinona, devido à estabilização dos grupos redutores nos polissacarídeos. O mesmo autor, comparando as propriedades de resistência da polpa, não obteve diferenças significativas entre o uso de antraquinona e o processo Kraft convencional.

4.3.4 Viscosidade

A viscosidade da celulose é um parâmetro amplamente utilizado para controle da qualidade da polpa nas diferentes fases do processo de produção. O parâmetro viscosidade da polpa está associado ao grau médio de polimerização e ao correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemiceluloses, sendo essa medida utilizada para estimar indiretamente o grau de polimerização e o nível de degradação dos carboidratos durante as fases do processo de obtenção da polpa celulósica.

O sulfeto de sódio é adicionado no processo Kraft com finalidades de proteger os carboidratos, com isso o aumento da sulfidez faz com que se incremente a viscosidade da polpa, por proteger melhor as fibras. O aumento da sulfidez em alguns casos desfavoreceu e em outros favoreceu a ação dos aditivos, como no caso da antraquinona com sulfidez de 15%, mostrou reduzir a viscosidade e com o aumento da sulfidez apresentou incremento na viscosidade da polpa. Já para o uso de surfactante, o aumento da sulfidez demonstrou potencializar o efeito do aditivo, demonstrando a possibilidade de aumento da concentração deste ter possibilidades de ganhos em viscosidade (TABELA 10).

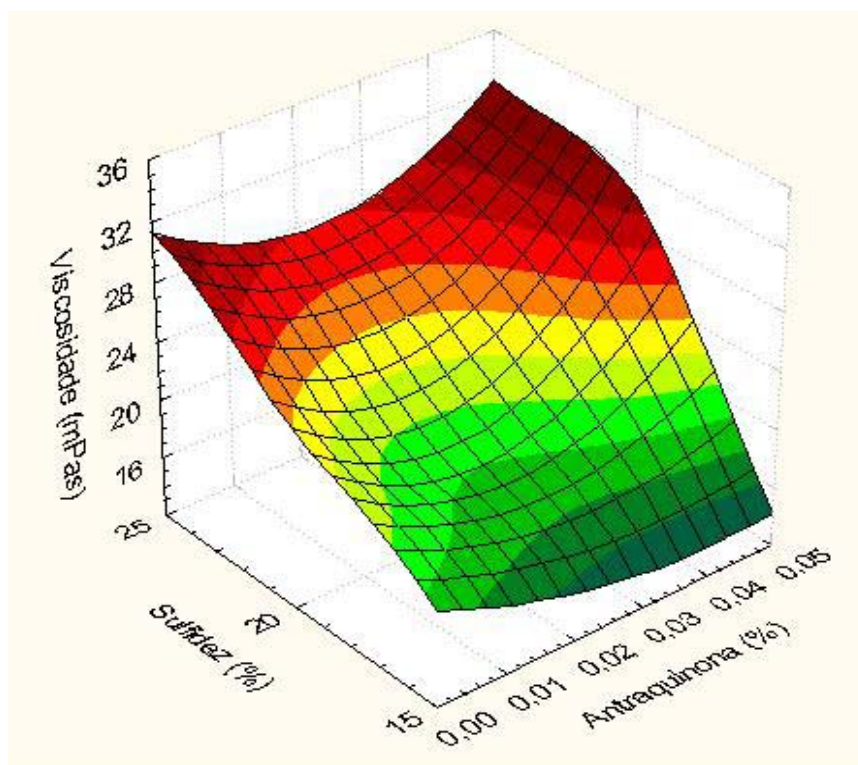
A mistura de aditivos mostrou ser influenciada pela sulfidez, no aumento da viscosidade. O uso de baixa sulfidez e incremento de concentração dos aditivos mostraram favorecer o aumento da viscosidade. Conforme se aumentou a sulfidez a influência sobre a viscosidade foi alterada, mostrando que ao reduzir a quantidade de aditivos tem-se a possibilidade de incremento em viscosidade.

TABELA 10 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.

SULFIDEZ 15%			SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
Tratamento	Viscosidade (mPas)	Desvio Padrão	Viscosidade (mPas)	Desvio Padrão	Viscosidade (mPas)	Desvio Padrão
Testemunha	18,49 D	0,112	23,24 B	0,060	31,45 D	0,233
AQ 0,03%	15,09 C	0,060	21,18 A	0,404	27,98 B	0,065
AQ 0,05%	13,60 A	0,129	31,76 C	0,103	32,38 E	1,162
AQ+SURF 0,03%	14,51 B	0,060	20,99 A	0,259	38,94 F	0,362
AQ+SURF 0,05%	20,58 F	0,360	21,04 A	0,273	26,97 A	0,065
SURF 0,03%	20,07 E	0,060	22,90 B	0,233	27,87 B	0,360
SURF 0,05%	18,98 D	0,233	31,07C	0,465	29,04 C	0,158

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais

FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.



O aumento da sulfidez influenciou a viscosidade (FIGURA 13), isso devido a maior proteção dos carboidratos. Porém, o aumento da quantidade de antraquinona mostrou incremento na viscosidade, exceto em baixa sulfidez, mostrando a

possibilidade de substituir o sulfeto de sódio pela antraquinona até determinado ponto, a partir daí tem-se perda em viscosidade da polpa.

Rajan, et. al. (1992) ao utilizar 0,05 e 0,1% de antraquinona obteve uma viscosidade maior que a obtida pelo processo Kraft convencional e concluiu que este incremento em viscosidade é devido à estabilização dos grupos terminais redutores dos polissacarídeos.

A ação do surfactante, na viscosidade, foi favorecida pelo aumento da sulfidez, demonstrando uma tendência de incremento da viscosidade com o aumento da carga de surfactante, independente da sulfidez (FIGURA 14).

FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.

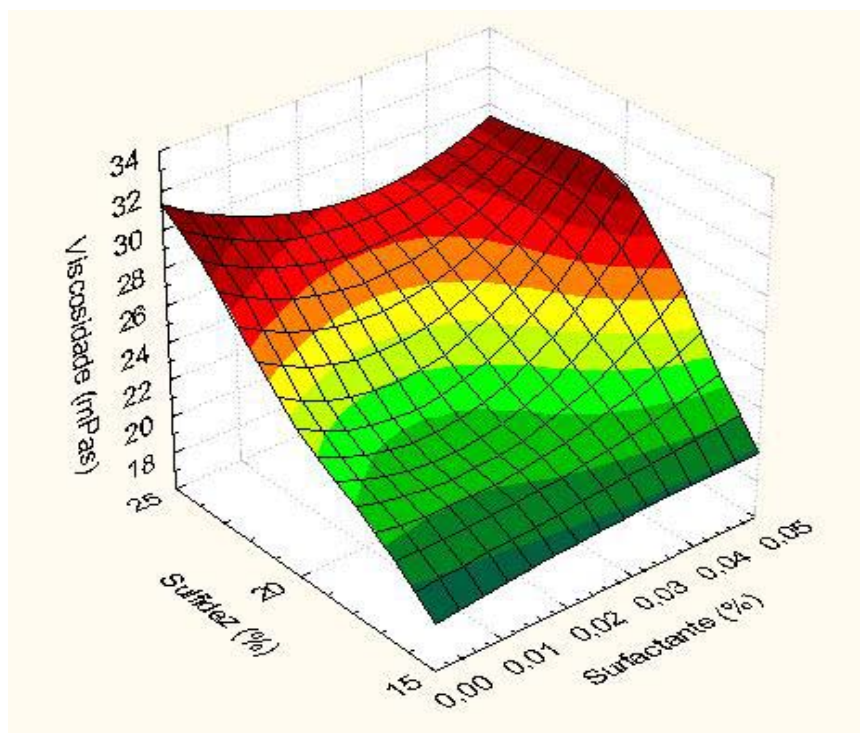
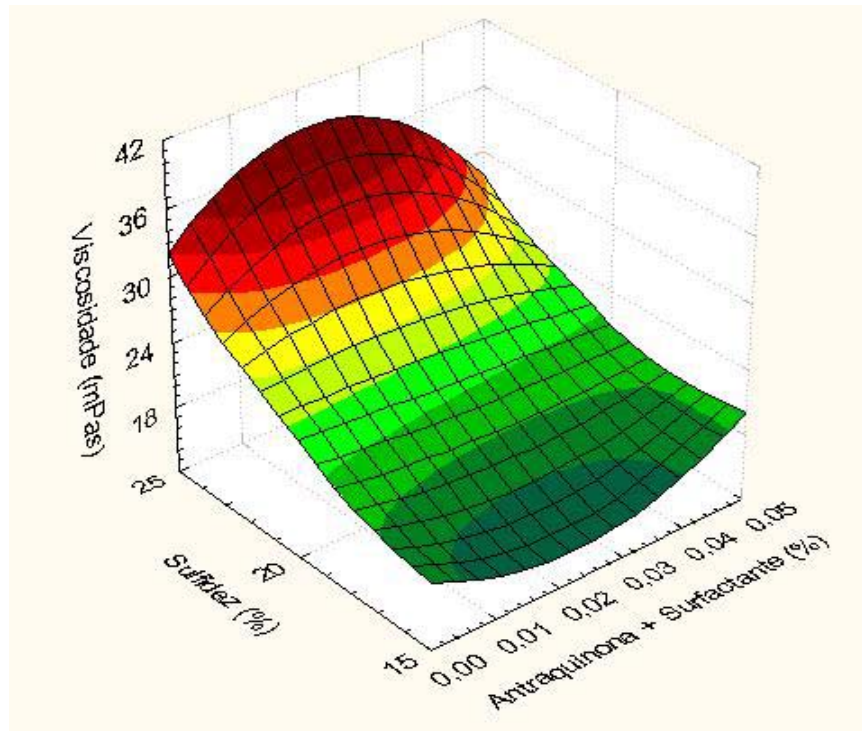


FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA VISCOSIDADE DA CELULOSE.



O uso de antraquinona com surfactante (FIGURA 15) mostrou, com o aumento de concentração e com baixa sulfidez, uma redução da viscosidade com posterior aumento, isso devido inicialmente à influência da antraquinona com posterior influência do surfactante. Com o aumento da sulfidez os aditivos promoveram o aumento da viscosidade, até o ponto em que provavelmente a ação dos aditivos seja anulada pela sulfidez, isso a partir da concentração de 0,03%, sendo que esta tendência já foi observada em relação ao número Kappa.

Resultados apresentados por Rajan, et. al. (1992), para madeira de *Pinus*, evidenciaram diferentes efeitos do uso de AQ no sentido de reduzir o número Kappa de saída do digestor. Esses autores mostraram que o uso de antraquinona permitiu maior preservação da viscosidade ou manutenção dos mesmos níveis de viscosidade com números Kappa inferior.

Borchardt, Genco e Paradis (2002) mostraram que a antraquinona, dois surfactantes e a mistura de antraquinona com surfactante foram capazes de incrementar

a viscosidade da polpa, com ganhos de 6% com antraquinona, 5,2 e 4,2% com os diferentes surfactantes.

SILVA (2000) ao estudar o uso de antraquinona concluiu que a redução da sulfidez pela adição de AQ provocou uma queda na viscosidade das polpas.

4.3.5 Relações entre Rendimento, Kappa e Viscosidade

A análise isolada da viscosidade e do número Kappa é fundamental, porém é comum analisar a relação Rendimento/Kappa e a relação Kappa/Viscosidade, a qual é utilizada para verificar a seletividade do processo de polpação, quanto a remoção de lignina e proteção dos carboidratos.

A Relação Rendimento/Kappa demonstra o quão severo foi o cozimento, ou seja, quanto maior for a relação, maior será o rendimento ou menor será o número Kappa, com isso, pode-se deduzir que maior foi a solubilização da lignina e maior a produção de fibras, sendo o cozimento menos drástico às fibras.

Através da FIGURA 16 pode-se observar a influência da antraquinona na relação Rendimento/Kappa, onde esta influenciou grandemente no aumento do rendimento e/ou na redução do número Kappa, independente da sulfidez, mostrando a potencialidade deste aditivo no processo de polpação.

O uso do surfactante favoreceu a relação Rendimento/Kappa (FIGURA 17), sendo que a sulfidez demonstrou favorecer sua ação, mostrando a potencialidade do surfactante também em aumentar rendimento e/ou reduzir o número Kappa.

FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA.

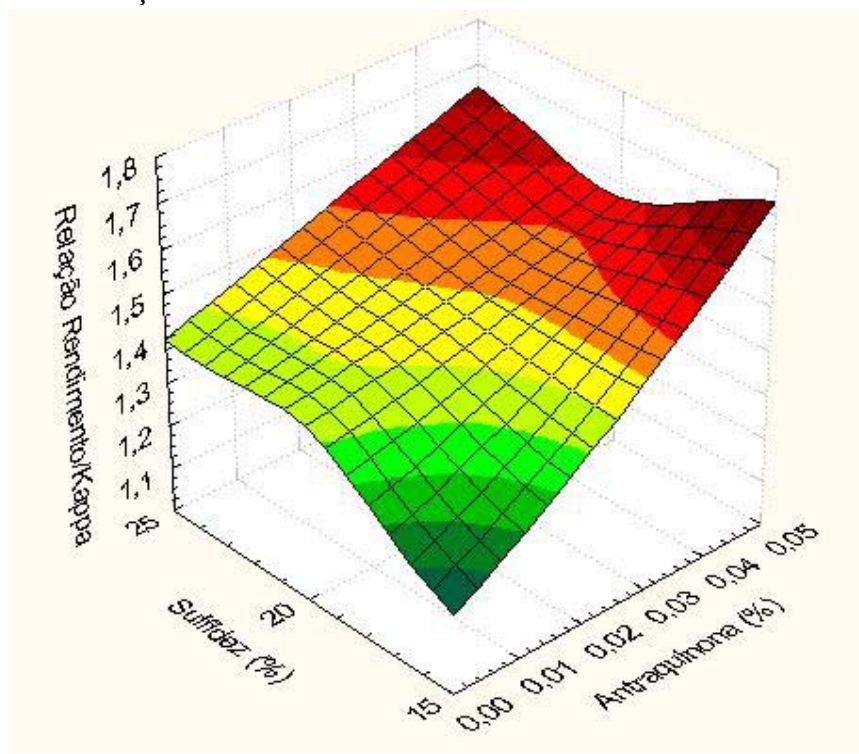


FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA.

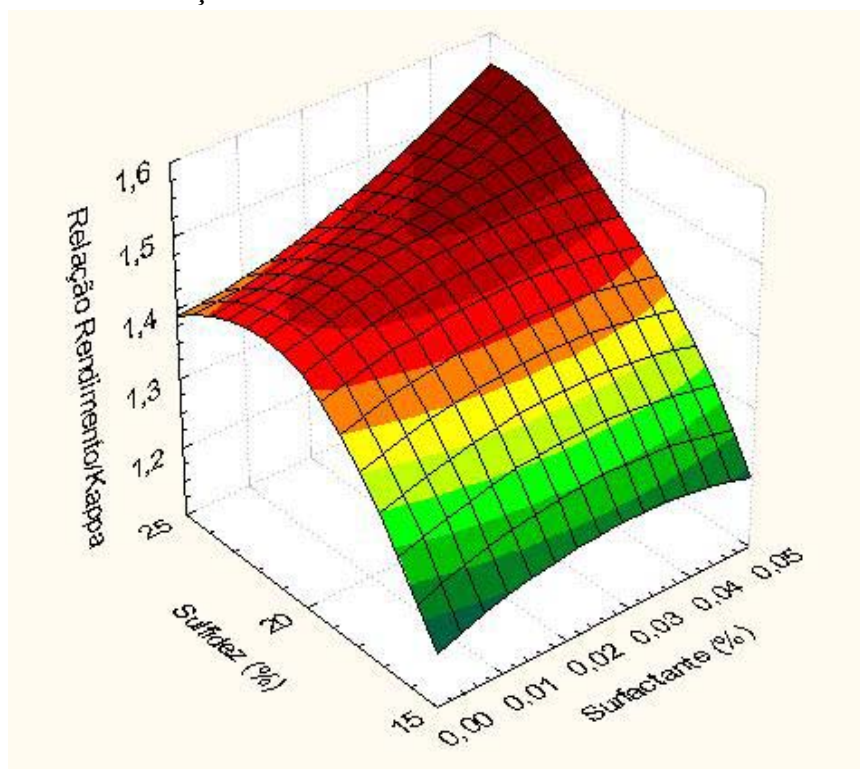
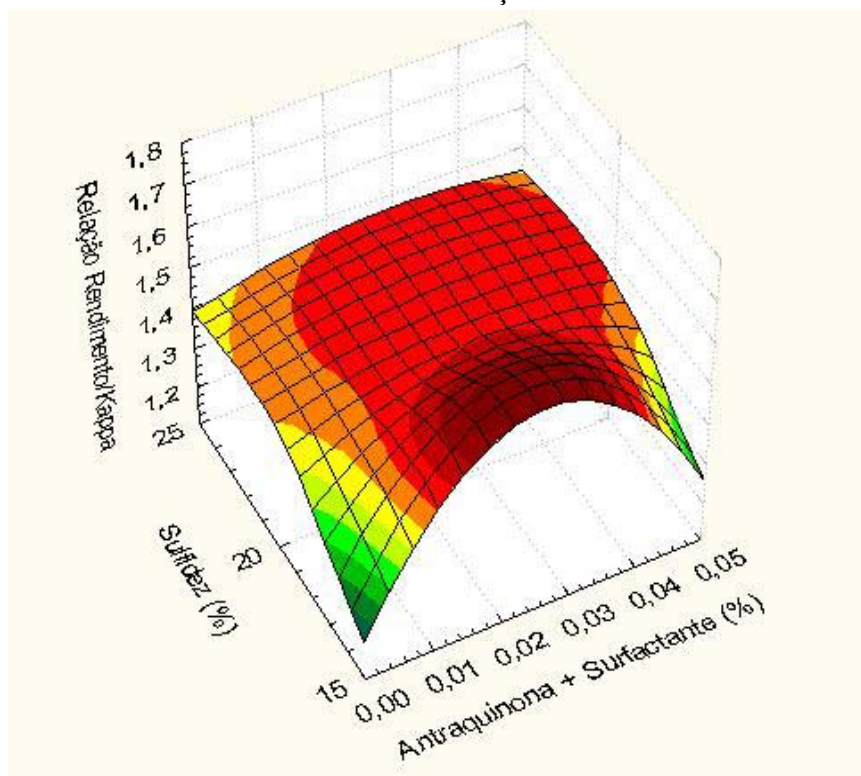


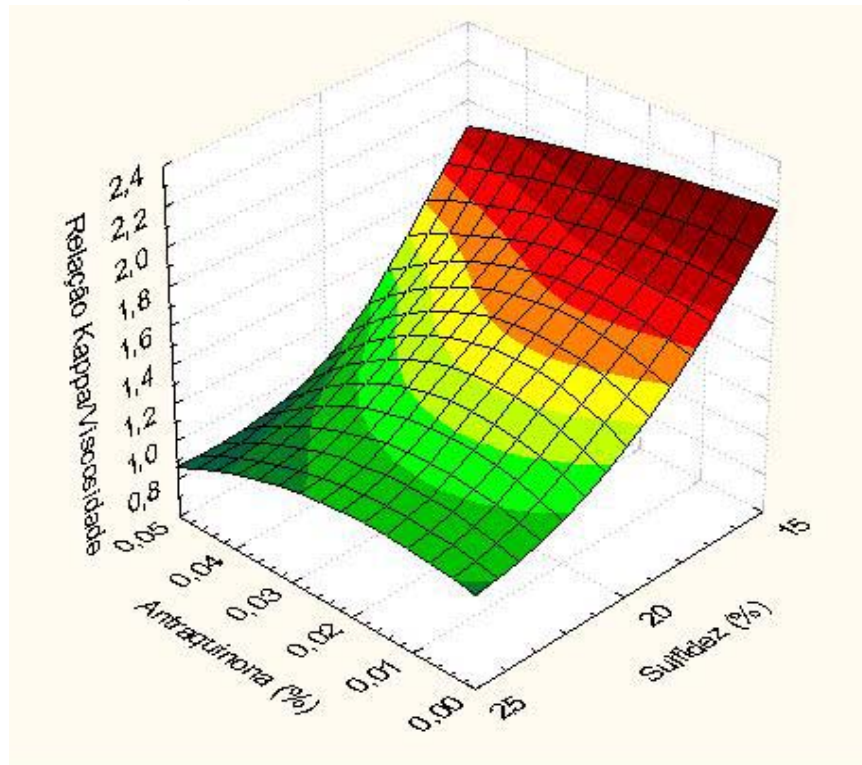
FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA RELAÇÃO RENDIMENTO/KAPPA



Através da relação Rendimento/Kappa (FIGURA 18) com o uso de antraquinona com surfactante, mostrando a potencialidade do uso destes aditivos com alta sulfidez. Com uso de baixa sulfidez pode ter ocorrido uma inibição mútua dos aditivos, porém, o uso de determinada faixa de concentração demonstrou ter uma considerável influência positiva.

Já a Relação Kappa/Viscosidade nos dá a idéia da severidade de remoção da lignina quanto a solubilização dos carboidratos, ou seja, quanto menor for a relação maior a proteção dos carboidratos ou maior a remoção da lignina.

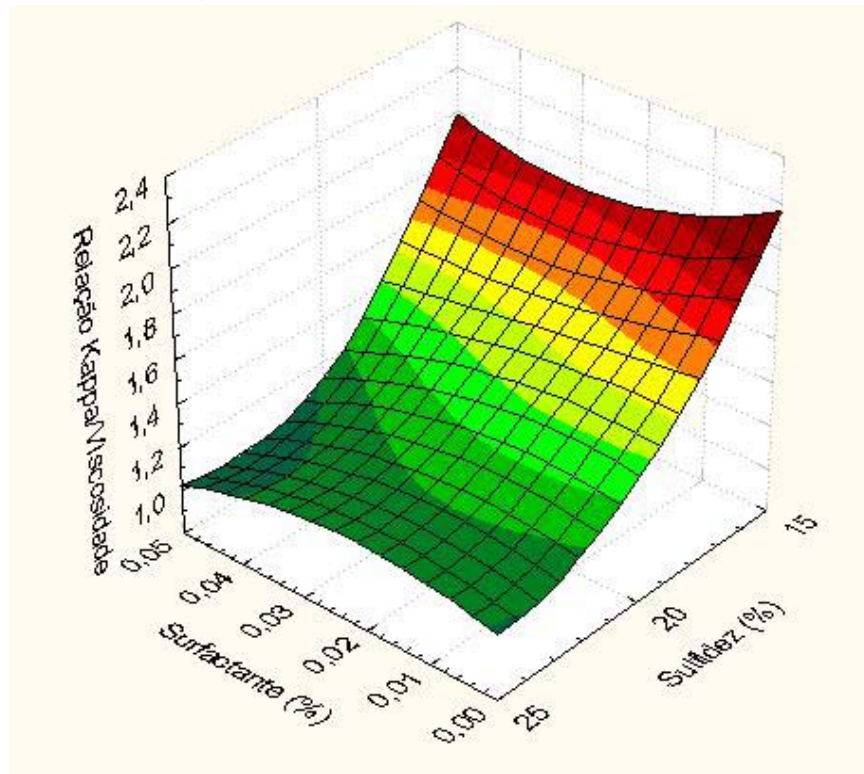
FIGURA 19 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.



Como já dito anteriormente, o sulfeto de sódio protege os carboidratos das fibras aumentando a viscosidade e conseqüentemente o rendimento da polpa obtida, com isso existem possibilidades de redução de número Kappa, com aumento da sulfidez, não degradando tanto as fibras. Por esse motivo ao observar a FIGURA 19 nota-se que o aumento da sulfidez reduziu a relação Kappa/Viscosidade, devido principalmente ao aumento da viscosidade da polpa.

O uso de antraquinona promoveu tanto a redução de Kappa como o aumento da viscosidade da polpa, sendo a baixa sulfidez mais expressiva a redução de Kappa e com o aumento da sulfidez mais expressivo o aumento da viscosidade, com isso a relação Kappa/Viscosidade (FIGURA 19) mostrou redução com o aumento da quantidade de antraquinona, evidenciando a capacidade deste aditivo em melhorar a qualidade da celulose. Pode-se notar também que com o aumento da quantidade de antraquinona tem-se a possibilidade de melhorar as características da polpa.

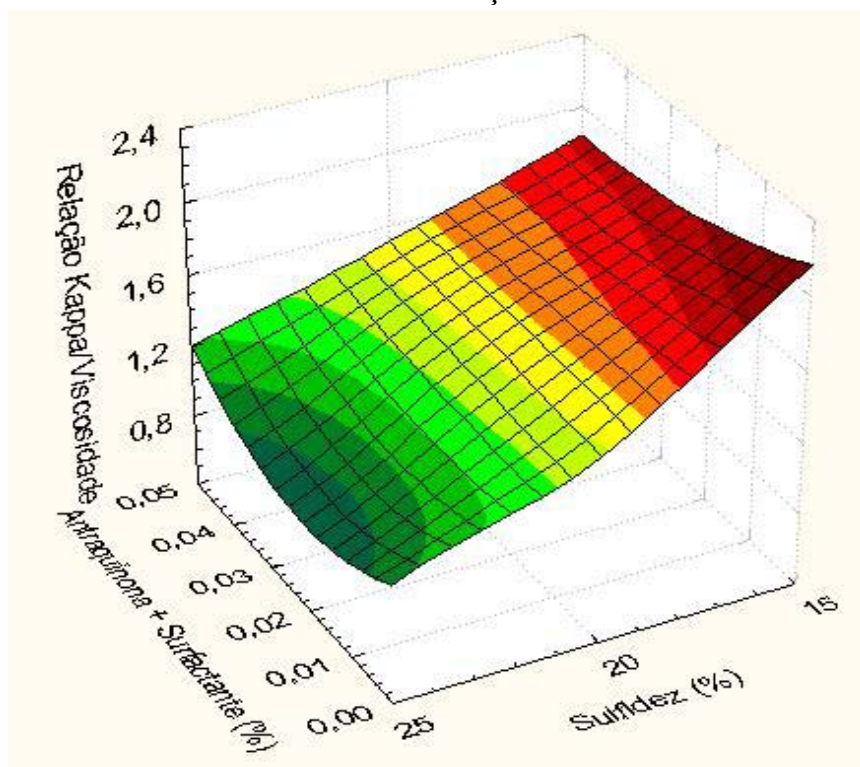
FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.



O uso de surfactante mostrou (FIGURA 20) não influenciar na relação entre o número Kappa e a viscosidade, porém com o aumento da sulfidez e aumento da quantidade de surfactante a relação mostrou ser beneficiada, devido à redução de Kappa e aumento da viscosidade, apresentando possibilidades de uso do surfactante em altas taxas de sulfidez, porém em grandes quantidades.

Visualizando a influência da antraquinona com surfactante na relação Kappa/Viscosidade (FIGURA 21), observa-se que o uso dos aditivos, a baixa sulfidez, demonstrou uma tendência de redução da relação com o aumento da carga de aditivos, porém com o aumento da sulfidez a relação mostrou existir uma provável interação entre os aditivos, onde os resultados demonstram que o uso de porções entre 0,00 e 0,03% são as que possibilitam a redução do número Kappa e aumento da viscosidade, já valores superiores a 0,03% demonstraram ser desvantajosos por promover a perda de viscosidade na polpa.

FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NA RELAÇÃO KAPPA/VISCOSIDADE.



4.4 ANÁLISE NO LICOR DE COZIMENTO

4.3.5 Sólidos no Licor

O teor de sólidos no licor é um parâmetro importante e expressa a quantidade de material destinado à queima na caldeira de recuperação. Como existe um limite de projeto para queima, a caldeira pode representar um gargalo à produção caso os teores estejam incompatíveis com o dimensionamento da mesma (ALMEIDA, 2003).

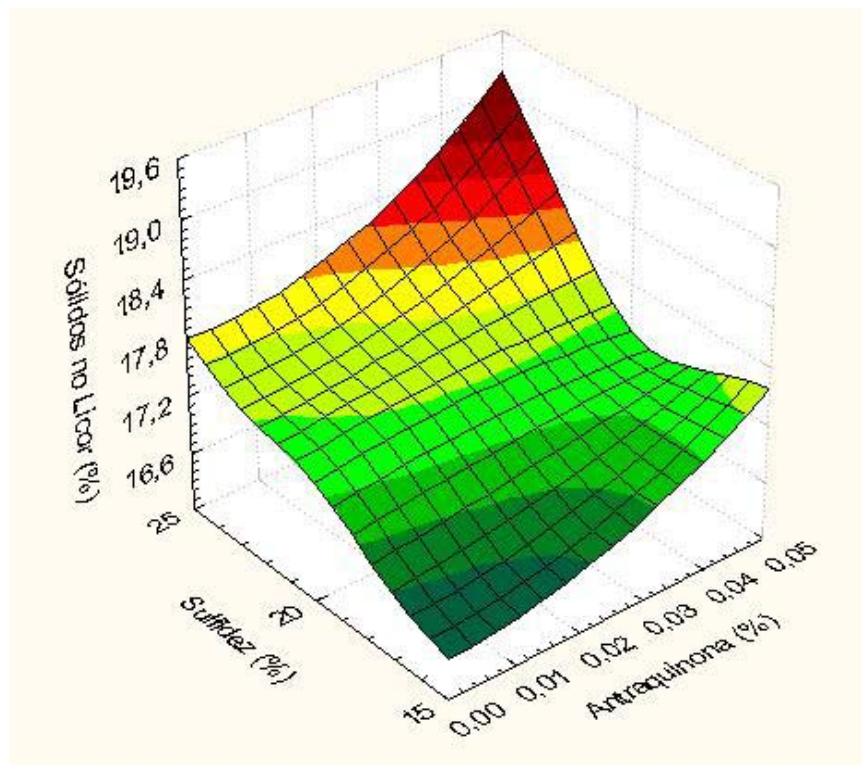
Com o aumento da sulfidez e conseqüente maior proteção dos carboidratos e com redução em Kappa, alguns tratamentos demonstraram potencialidades na redução na carga de sólidos no licor, como o uso da antraquinona com surfactante (25% S) onde ocorreu a redução de Kappa, o aumento da viscosidade e a redução de sólidos no licor (TABELA 11).

TABELA 11 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NOS SÓLIDOS NO LICOR.

Tratamento	SULFIDEZ 15%		SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
	Sólidos no Licor (%)	Desvio Padrão	Solid. Licor	Desvio Padrão	Solid. Licor	Desvio Padrão
Testemunha	16,40 A	0,037	17,41 BC	0,068	17,79 BC	0,198
AQ 0,03%	16,82 B	0,012	17,47 C	0,009	18,19 C	0,090
AQ 0,05%	17,65 DE	0,070	17,05 BC	0,099	19,26 D	0,012
AQ+SURF 0,03%	17,40 C	0,068	19,34 D	0,429	16,56 A	0,036
AQ+SURF 0,05%	17,81 E	0,045	15,96 A	0,070	16,68 A	0,126
SURF 0,03%	17,68 DE	0,133	16,29 A	0,082	16,43 A	0,018
SURF 0,05%	17,46 CD	0,011	16,95 B	0,026	17,45 B	0,298

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais

FIGURA 22 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NOS SÓLIDOS NO LICOR

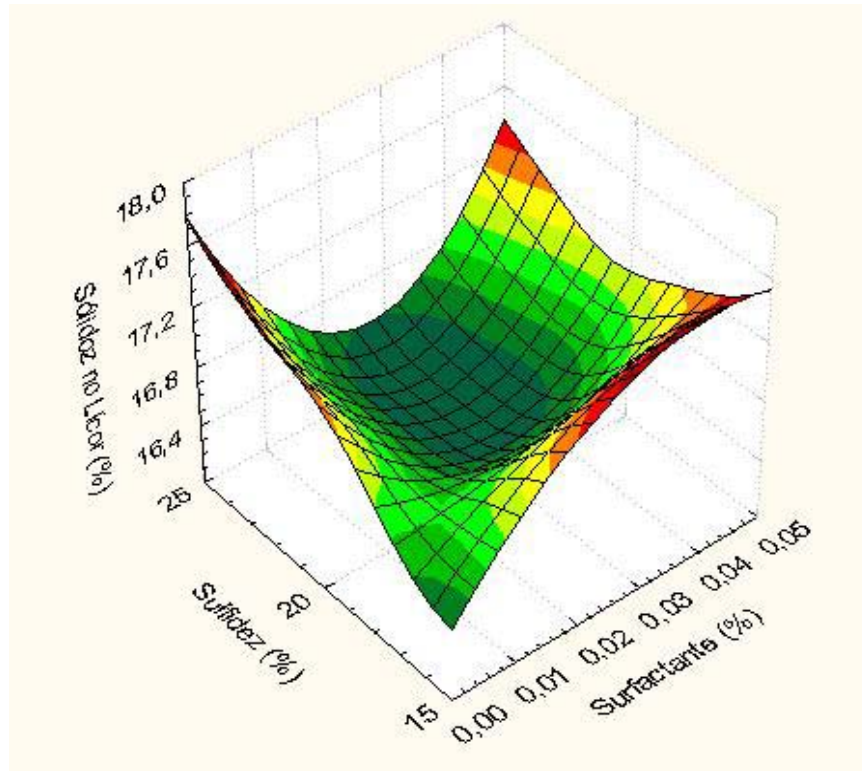


A sulfidez demonstrou influenciar a deposição de sólidos no licor, devido provavelmente à redução do número Kappa.

Os sólidos no licor são incrementados com uso de antraquinona (FIGURA

22), isso devido a maior solubilização de lignina, promovida pelo aditivo, expressado na redução de número Kappa.

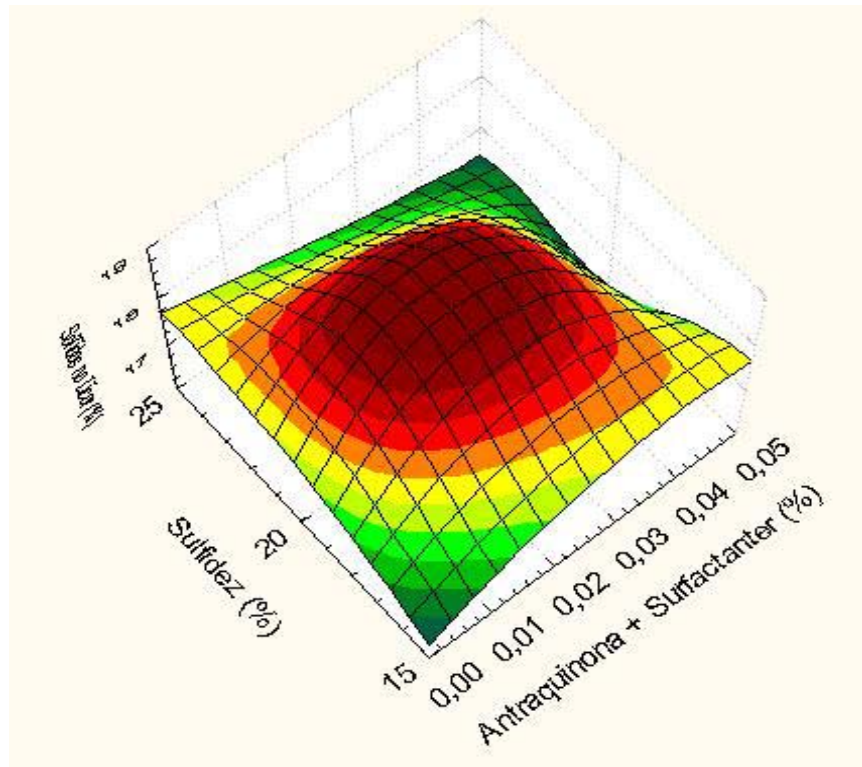
FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NOS SÓLIDOS NO LICOR



O uso de surfactante demonstrou, com baixa sulfidez, aumentar a porcentagem de sólidos no licor (FIGURA 23). Provavelmente isso se deve à solubilização de maior quantidade de carboidratos demonstrada pela redução na viscosidade da polpa. Com o aumento da sulfidez e uso de pequenas quantidades do aditivo reduziu-se o teor de sólidos no licor, devido ao aumento da viscosidade e estabilização do número Kappa. Com o aumento da quantidade de aditivo ocorreu aumento de sólidos no licor, isso se deve, provavelmente, a maior solubilização de lignina, observado na redução do número Kappa.

O uso de antraquinona com surfactante em grandes quantidades demonstrou reduzir o teor de sólidos no licor, sendo que em concentrações entre 0,00 e 0,03% demonstrou aumentar o teor de sólidos no licor, devido à redução do número Kappa e da viscosidade da polpa (FIGURA 24).

FIGURA 24 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA E DO SURFACTANTE NOS SÓLIDOS NO LICOR



SILVA (2000) demonstrou que a redução da sulfidez com adição de antraquinona provocou uma queda na deposição de sólidos no licor.

4.3.5 Álcali Residual

Gomide (1979) comenta que apenas as estruturas de lignina reagem com o sulfeto durante o processo de polpação Kraft formando tioligninas, as quais são solúveis no licor de cozimento. O autor descreve que a maior parte dos reagentes químicos empregados no processo de polpação Kraft normal são consumidos durante as reações de neutralização de compostos de ácidos orgânicos formados durante as reações de degradação da hemiceluloses e da celulose. Segundo o autor, a lignina é responsável pelo consumo de apenas de $\frac{1}{4}$ do álcali presente no licor de cozimento Kraft e $\frac{2}{3}$ do álcali é consumido durante a neutralização dos produtos das reações de degradação dos polissacarídeos (hemiceluloses e celulose). O restante do álcali é

consumido durante as reações de solubilização de alguns carboidratos mais facilmente removíveis da madeira (amidos, pectinas e parte de glucomananos), nas reações com os extrativos e nas reações de neutralização do ácido acético, produto das reações com os grupos acetilas da madeira.

Álcali residual representa o resíduo do álcali ativo (NaOH e Na₂S) após o cozimento e é quantificado através de análises do licor negro, por titulação. O consumo de álcali tem grande importância no processo de polpação, pois se faltar álcali a reação não ocorrerá de forma completa e homogênea, e o excesso de álcali promoverá a elevação da polpação, não pretendida. A importância de se quantificar a carga de álcali residual, esta em saber a possibilidade de se reduzir ou aumentar a carga alcalina inicial de entrada no processo, tendo assim ganhos por diminuir o consumo de reagentes e consumir menos matéria-prima e também por diminuir a sobre-carga nos fornos de recuperação, entre outros benefícios.

O uso dos aditivos demonstrou influenciar no consumo de álcali (TABELA 12), porém o percentual de sulfidez demonstrou influenciar a ação destes. O uso de baixa sulfidez favoreceu o consumo de álcali e o uso de antraquinona e surfactante promoveram, nesta situação, a maior sobra de álcali no processo. Com o aumento da sulfidez a antraquinona manteve sua influência na sobra de álcali, porém não tão expressiva. Já o surfactante e a mistura deste com a antraquinona demonstrou sofrer influência negativa da sulfidez, consumindo mais álcali no processo.

Shaw, Renard (1980) trabalhando com madeira de coníferas mostraram que foi possível a redução na carga de álcali em 1,5%, base madeira seca, para retornar ao mesmo nível de número Kappa praticado anteriormente ao uso de antraquinona (0,1%, base madeira seca); ao mesmo tempo, em que o consumo de vapor no digestor foi reduzido. As propriedades do papel não foram afetadas. Porém, não se conseguiu quantificar o aumento em rendimento.

TABELA 12 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO ÁLCALI RESIDUAL

SULFIDEZ 15%			SULFIDEZ 20%		SULFIDEZ 25%	
Tratamento	Álcali Residual %	Desvio Padrão	Álcali Residual %	Desvio Padrão	Álcali Residual %	Desvio Padrão
Testemunha	36,52 A	0,000	46,78 E	0,000	47,38 B	0,000
AQ 0,03%	40,63 C	0,000	37,62 A	0,000	47,38 B	0,000
AQ 0,05%	36,96 AB	0,488	42,85 CD	0,349	47,38 B	0,000
AQ+SURF 0,03%	37,88 B	0,000	40,41 ABC	0,000	41,80 A	0,000
AQ+SURF 0,05%	37,15 AB	0,000	39,36 AB	1,046	42,15 A	1,045
SURF 0,03%	37,84 B	0,000	44,94 DE	1,046	43,20 A	0,000
SURF 0,05%	42,65 D	0,000	41,80 BCD	0,000	43,20 A	0,000

Teste de Tukey com 95% de probabilidade, onde letras iguais corresponde a médias iguais

O aumento da taxa de sulfidez demonstrou influenciar grandemente a taxa de álcali residual no licor (FIGURA 24), devido possivelmente ao menor consumo de álcali pelos carboidratos, protegidos pelo sulfeto de sódio.

A influência da antraquinona com baixa sulfidez foi com uma pequena tendência em aumentar o residual de álcali, já o aumento da sulfidez demonstrou uma maior tendência de sobra de álcali, com o aumento da carga de antraquinona.

Holton (1977) ao testar a influência de 0,05% de antraquinona encontrou a possibilidade de se reduzir em 1,5 pontos a carga alcalina para que se obtenha o mesmo número Kappa inicial (sem adição de antraquinona) com isso obtendo um aumento em rendimento de 2 a 3%.

O uso de surfactante demonstrou consumir mais álcali (FIGURA 25), devido a maior disponibilidade de álcali para a polpação dos cavacos, demonstrada pelo menor teor de rejeitos obtidos. Porém, com sulfidez de 15%, o aumento da quantidade de surfactante demonstrou uma tendência de aumento no residual de álcali.

FIGURA 25 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA NO ÁLCALI RESIDUAL

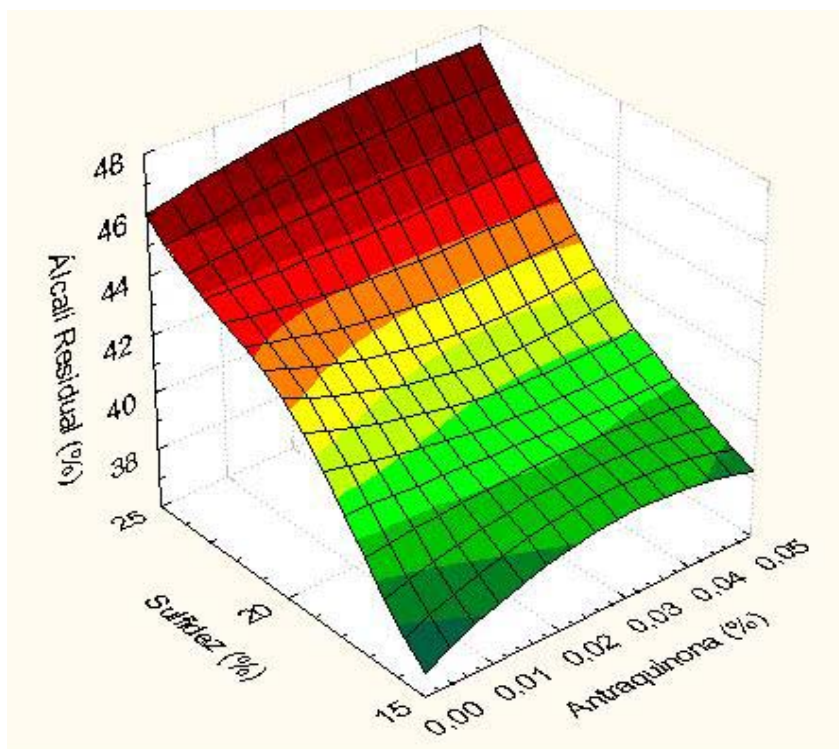
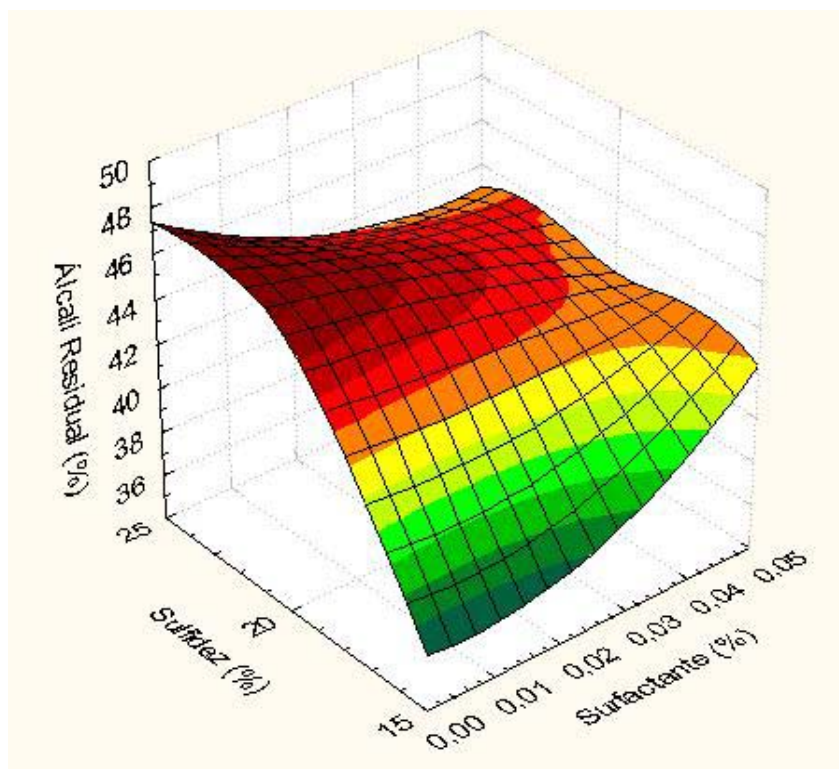


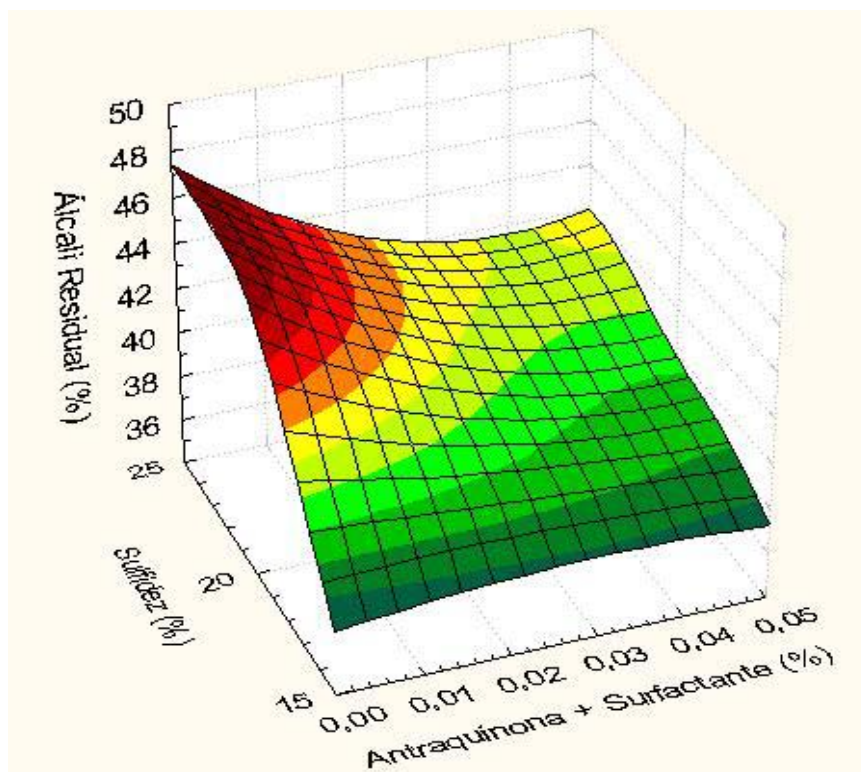
FIGURA 26 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DO SURFACTANTE NO ÁLCALI RESIDUAL



Segundo Greer, Duggirala e Duffy (2004) mantendo-se o número Kappa constante e utilizando surfactantes promove-se uma sobra de até 27% de álcali residual.

O uso de antraquinona com surfactante (FIGURA 27) demonstrou um consumo maior de álcali. Porém, com baixa sulfidez, o uso dos aditivos não demonstrou alterar o consumo de álcali.

FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ E DA ANTRAQUINONA COM SURFACTANTE NO ÁLCALI RESIDUAL



5 CONCLUSÃO

Os valores obtidos experimentalmente para a densidade básica e granulometria dos cavacos mostraram estar dentro dos aconselháveis para o processo Kraft.

A análise química quantitativa dos cavacos mostrou não existirem grandes quantidades de extrativos e lignina possíveis de influenciar no processo de polpação.

O uso de aditivos repercutiu em resultados positivos no aumento de Rendimento, na redução do Teor de Rejeito e Número Kappa, no acréscimo da Viscosidade, na diminuição de Sólidos no Licor e incremento de Residual de Álcali.

O uso de antraquinona com baixa sulfidez fez com que ocorresse uma maior sobra de álcali ativo no processo, resultando numa grande redução no número Kappa e na viscosidade da polpa, com conseqüente redução no rendimento e acréscimo de sólidos no licor residual. As características da polpa e do processo, no entanto, podem ser melhoradas mantendo-se o número Kappa inicial através da redução do tempo de polpação ou da carga alcalina.

Com aumento da sulfidez, a antraquinona manteve o mesmo nível de rendimento, reduziu o número Kappa e aumentou em viscosidade da polpa, com maior sobra de álcali no processo, aumento de sólidos no licor e redução no teor de rejeitos. Tais resultados indicam a possibilidade de redução na carga alcalina, com melhorias na polpa e no processo.

O uso de surfactante a níveis baixos de sulfidez demonstrou favorecer todos os parâmetros avaliados, onde o rendimento, a viscosidade da polpa, o álcali residual e sólidos no licor do processo foram incrementados, com redução no teor de rejeitos e no número Kappa da polpa.

Ao aumentar a carga de sulfidez, o uso de surfactante resultou em um maior consumo de álcali ativo, com conseqüente aumento da quantidade de sólidos no licor do processo. Possibilitou também um aumento no rendimento e na viscosidade da

polpa, com redução do número Kappa e do teor de rejeitos.

A mistura de antraquinona e surfactante possibilitou melhorias nas características da celulose, incrementando o rendimento e a viscosidade, reduzindo o teor de rejeitos e o número Kappa, com leve redução no consumo de álcali ativo e menor deposição de sólidos no licor, em baixa sulfidez.

Em altas taxas de sulfidez, a mistura dos aditivos contribuiu para um maior consumo de álcali ativo, com redução na taxa de sólidos no licor, resultando em um aumento no rendimento e na viscosidade da polpa, com uma redução acentuada no teor de rejeitos e leve no número Kappa.

Todos os parâmetros, tanto da qualidade da polpa como do processo de polpação, demonstraram potencialidades de serem otimizados com a aplicação da antraquinona e do surfactante ao processo Kraft. Ganhos ainda maiores podem ser alcançados estabelecendo-se patamar padrão para o número Kappa. Diversas combinações podem ser utilizadas com essa finalidade, entre elas a redução da carga alcalina ou do tempo de polpação.

Os ganhos em rendimento e em qualidade, obtidos com a aplicação dos aditivos, podem justificar o seu uso econômico.

6 RECOMENDAÇÕES

Caracterizar experimentalmente a estabilização do número Kappa através da redução da carga alcalina ou do tempo de polpação com a aplicação dos aditivos.

Testar diferentes proporções de mistura da antraquinona e do surfactante a fim de delimitar a formulação mais adequada para que se alcance o máximo de proveito da ação destes aditivos.

Avaliar a influência da ação dos aditivos na branqueabilidade e no refino da polpa e no papel, para demonstrar os possíveis ganhos nestas características.

Analisar os custos e a implementação dos aditivos em meio industrial.

7 BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação lo-solids para madeiras de eucalipto**. Piracicaba, 2003. 115f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ALMEIDA, J.M.; GOMIDE, J.L.; SILVA, D.J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos Kraft contínuo convencional e aditivado. **Revista Árvore**, Viçosa (MG), v.24, n.2, p.215-222, 2000.

BORCHARDT, J. K.; GENCO, J. M.; PARADIS, M. A. **Improving digester performance through the use of surfactant**. Disponível em: http://www.paperage.com/06_2002digester_perf.pdf. Acesso em: 15 de junho de 2005.

BORTOLETO JUNIOR, G. **Estudo da qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. proveniente de árvores adultas atingidas por incêndio florestal**. Curitiba, 1999. 173f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. Curitiba, 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Floresta) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

BNDES. **O setor de celulose e papel no Brasil e no mundo**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rel52b.pdf>> Acesso em: 07 de janeiro de 2005.

BRACELPA, **Características Gerais do Setor – Números do Setor de Celulose e Papel-2002** Disponível em : <http://www.bracelpa.org.br/prog_investimento/Prog0312.pdf>, Acesso em: 28 de março de 2004.

CHEMSTONE TECHNOLOGY Disponível em: <<http://www.chemstone.com/technology/theoretical.html>>, Acesso em: 08 de dezembro de 2004.

CHEN, G.C. Application of a surfactant as a Kraft pulping additive. **Tappi Journal**, Atlanta, v.11, n.2, p.125-128, fevereiro de 1994.

D’ALMEIDA, M. H. O. (Coord.). **Celulose e papel**. 2º ed. São Paulo: IPT, 1988. v. 1.

DINWOODIE, JM. The relationship between fiber morphology and paper properties: a review of literature. **Tappi Journal**. v. 48, n.8, p.440-446, 1965.

DUEÑAS, RS. **Obtención de pulpas y propiedades de lãs fibras para papel**. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 1997. 293p.

DUGGIRALA, P.Y. Anthraquinone and surfactant pulping technology for Kraft softwood In: PULPING/ PROCESS & PRODUCT QUALITY CONFERENCE, **Tappi Journal**, Atlanta, v. 82, n.11, p.121-127, Novembro de 1999.

FENGEL, D., WEGENER, G. - **Wood. Chemistry: ultrastructure: reactions**. Walter de Gruyter. Berlin, 1989.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1975.

FOELKEL, C.E.B Celulose Kraft de Pinus spp. **O Papel**. São Paulo. v. 38, n. 1, p. 49-76. janeiro de 1976

FOELKEL, C.E.B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice da na qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, São Paulo, v.53, n.5, p.35-40, maio 1992.

GOEL, K., AYROUD, A.M., BRANCH, B. Anthraquinone in Kraft pulping. **Tappi Journal**: Atlanta, v. 63, n. 8, p 83, 1980.

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

GOMIDE, J.L. Antraquinona um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeira. **O Papel**. São Paulo, v. 41, n.10, p 39-48, 1980.

GOYAL, C.G. Anthraquinone pulping: **TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS**. Atlanta, 1997. p. 587.

GOYAL, G.C., POWERS, J., CRONLUND, M. Anthraquinone – A simple approach for extended delignification in conventional Kraft pulping In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 42-48.

GREER, C; DUGGIRALA, P & DUFFY, B **Digester Additives Maximize Pulping Efficiency, Reduce Bleaching Demand**. Disponível em: <http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_p_mag/2004/0009/04.html> Acesso em 07 de dezembro de 2004.

HASSEGAWA, M. **Qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul**. Curitiba, 2003. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrária, Universidade Federal do Paraná.

JAMEL, H., GRATZEL, J., PRASAD, D.Y., CHIVUKULA, S. Extending delignification with AQ/polysulphide. In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 317-334.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore**. Curitiba, 2000. 364f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

KLOCK, U; MUÑIZ, G.I.B. **Química da Madeira**. 2ª ed., Curitiba, FUPEF, 1998. 91f.

MCT. **Setor Brasileiro de Celulose e Papel – Caracterização Sumária**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunicnova/clima/comunic_old/bracel00.htm> Acesso em 28 de março de 2004.

MIMMS, A. **Kraft Pulping**: a compilation of notes. Atlanta, TAPPI, 1993

MUÑIZ, G.I.B. **Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de *Pinus elliotti* Engelm. e *Pinus taeda* L.** Curitiba, 1993. 235f Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

PEREIRA, A. **Congresso Internacional do Pinus Joinville-SC**. Agosto de 2004 Disponível em: <<http://www.porthuseventos.com.br/eventos2004/imprensa%202506.htm>> Acesso em: 22 de dezembro de 2004.

PRASAD, D.Y.; JAMEEL, H.; GRATZL, J. & TU X., Pulping Conference Proceedings. In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 10-27.

QUINDE, A.; BROGDON, B.N.; FOWLER, L. & LEE, C.M. **A Decade Of Aq Benefits At Canfor's Northwood Mill (1994-2004)**. Disponível em: <<http://www.tappi.org>> Acesso em 07 de dezembro de 2004.

RAJAN, P.S. et. Al. **Extending the digester delignification with anthraquinone**. In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 10-27

RECH, C. (Edit.). A alternativa do Pinus no Brasil. In.: PINUS UMA ALTERNATIVA DE MERCADO, **Revista Madeira**, Curitiba. Edição especial, p. 4, dezembro de 2002.

RYDHOLM, SA. **Pulping processes**. London: Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., 1965. 1269 p

SHAW, J.S., RENARD, J.J. Evaluation of Kraft-AQ pulping at Gardiner Mill (of International Paper Co.) In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 220-226.

SIF – Sociedade de Investigação Florestal. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa BT nº 1. 1994. p. 1-5.

SILVA, J. F.; GOMIDE, J. L.; FILHO, A. C. O.; NETO, H. F. **Adição de antraquinona e redução da sulfidez para redução de emissões atmosféricas**. CIADICYP, 2000.

SILVA, D; ALMEIDA, J. M, GOMIDE, J. L. Utilização de surfactantes como aditivos do processo de polpação Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002 São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. 10p.

SILVA JÚNIOR, F.G. et. Al. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação Kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997 São Paulo: **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 191.

SILVA JÚNIOR, F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel**. São Paulo, v. 63, n. 1, p. 69-81. 2002.

SMOOK, GA., **Handbook for pulp and paper technologists**. Atlanta,. TAPPI, 1989.

SMOOK, G.A., **Handbook for pulp & paper technologists** 2.ed. Vancouver: A. Wilde, 1997. 419p.

STURGEOFF, L.G.& PITL, Y. Low Kappa pulping without capital investment – use a anthraquinone for low Kappa pulping. In: GOYAL, C.G. **Anthraquinone pulping**: a TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p.3-9.

TAPPI **Test Methods** 1994-1995. Tappi Press, 1994.

TOMASELLI, I. **Pesquisas em recursos florestais do estado do Paraná** Qualidade da Madeira de *Pinus elliotti*, *Pinus taeda* e *Araucária angustifolia*, e suas correlações com as propriedades do papel. Curitiba, 1980. 194f (Relatório Final) – FINEP/UFPR.

TOMASELLI, I.; TUOTO, M. Oferta do Pinus no Brasil. In.: PINUS UMA ALTERNATIVA DE MERCADO, **Revista Madeira**, Curitiba. Edição especial, p. 6-8, dezembro de 2002.

TRENDELENBURG, R., MAYER-WEGELIN, H. **Das holz als rohstoff**. Munchen: Hanser, 1956. 541 p.

TRURGILHO, F. P.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físicoquímicas e anatômicas da madeira de *E. saligna*. **Revista Cerne**, v.2, n.1, p.94-111, 1996.

VIDAL, Jose J. **EL PINO**. UTEHA. México, UTEHA, 1962.

WEHR, T.F.A. **Variações nas características da madeira de *E. grandis* Hill ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimento kraft**. Piracicaba, 1991. 84f.
Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.