

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para  
madeira de *Pinus taeda***

**Fabiana Aparecida Gomes**

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

**Piracicaba  
2009**

Fabiana Aparecida Gomes  
Química Industrial

**Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids<sup>®</sup>  
para madeira de *Pinus taeda***

Orientador:  
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

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

**Piracicaba  
2009**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Gomes, Fabiana Aparecida

Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda* /  
Fabiana Aparecida Gomes . - - Piracicaba, 2009.  
99 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009.  
Bibliografia.

1. Celulose sulfato 2. Madeira 3. Pinheiro 4. Polpação I. Título

CDD 676.126  
G633a

**“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”**

*À Deus, por tornar possível a concretização desse ideal, dando-me além da vida, amor e força pra chegar até aqui, guiando-me por caminhos diversos, mas nunca sem teu amor.*

*Aos meus pais, José e Clarice, por todo amor e carinho dedicado a mim, pelos ensinamentos, pelo apoio em meus estudos e por estarem sempre presentes nos momentos mais importantes da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus sobrinhos Leonardo, Gabriel e Rafael, por encherem minha vida de felicidades.

Às minhas irmãs Silvia e Andrea e meus cunhados Valdemir e Valdir, pelo apoio em meus estudos, amizade, carinho e pela ajuda nos momentos de dificuldades.

Ao Wagner, pelo carinho, apoio e por estar sempre ao meu lado.

À ESALQ/USP e ao Departamento de Ciências Florestais que permitiram a realização desse estudo.

Ao professor Francides Gomes da Silva Júnior, pela orientação, oportunidade de crescimento, apoio e amizade.

À minha grande amiga e companheira de mestrado Fernanda Antunes, pela amizade, companheirismo e por sempre estar ao meu lado nos momentos difíceis.

À Francismara Duarte, por todo apoio, conselhos e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Química Celulose e Energia (LQCE), Camila Turolla, Regina Buch, Gláucia Alencar, Miguel Vera, Lívia Palmeiras, Marileide Gomes, Oscar Bahia, Luis Fernando Bergamin, Giovana Hespanhol e José Martins, pela amizade e colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Laboratório de Anatomia da madeira do Departamento de Ciências Florestais (ESALQ/USP), onde foram realizadas as análises de fibras na madeira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de estudos concedida.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.



“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

“Antes de chorar sobre os limites que possui, antes de reclamar de suas inadequações, e fadar o seu destino ao fim, aceita o desafio de pousar os olhos sobre este aparente estado de fraqueza, e ouse acreditar, que mesmo em estradas de pavimentações precárias, há sempre um destino que poderá nos levar ao local onde o sol se põe tão cheio de beleza.”

Fábio de Melo





## SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE TABELAS.....	17
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 DESENVOLVIMENTO.....	21
2.1 Revisão Bibliográfica.....	21
2.1.1 <i>Pinus taeda</i> .....	21
2.1.2 Processo de polpação kraft.....	24
2.1.3 Processo de polpação modificado – Lo-Solids®.....	27
2.1.4 Deslignificação da madeira.....	31
2.2 Material e Métodos.....	37
2.2.1 Material.....	37
2.2.1.1 Madeira.....	37
2.2.2 Métodos.....	37
2.2.2.1 Classificação dos cavacos.....	37
2.2.2.2 Dimensão dos cavacos.....	38
2.2.2.3 Densidade básica.....	38
2.2.2.4 Caracterização morfológica dos traqueídes.....	38
2.2.2.5 Composição química.....	39
2.2.2.6 Processo de polpação.....	39
2.2.2.6.1 Processo de polpação convencional.....	39
2.2.2.6.2 Processo de polpação Lo-Solids®.....	40
2.2.2.7 Parâmetros determinados no licor negro.....	42
2.2.2.7.1 Deslignificação da madeira ao longo do processo de polpação.....	43
2.2.2.8 Parâmetros determinados na polpa.....	43

2.3 Resultados e Discussões.....	44
2.3.1 Caracterização da madeira.....	44
2.3.2 Processo de polpação.....	55
2.3.3 Análise do processo de polpação através do licor negro.....	67
3 CONCLUSÕES.....	85
REFERÊNCIAS.....	89
APÊNDICE.....	97

## RESUMO

### **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de polpação Lo-Solids® em relação ao processo de polpação convencional para obtenção de polpa celulósica não branqueável (número kappa  $58 \pm 2$ ). A espécie de madeira utilizada foi *Pinus taeda* com 9 anos de idade, que se constitui na principal espécie utilizada no Brasil para obtenção de polpa de fibra longa. Para isso foram realizados cozimentos convencionais com fator H de 2300 e carga alcalina variável visando a obtenção do número kappa especificado. Devido a complexidade de simulação do processo Lo-Solids®, utilizou-se nesse trabalho um conjunto de cozimentos Lo-Solids® com fator H de 2000 e diferentes níveis de carga alcalina visando a obtenção de polpas com diferentes números kappa. Para efeito de comparação os parâmetros relacionados as polpas referentes ao processo Lo-Solids® foram interpolados para número kappa obtido experimentalmente para processo convencional. Também foi realizado um estudo do licor negro ao longo do cozimento, para isso amostras de licor foram coletadas dos processos a cada 20 minutos; foram analisados o teor de lignina, sólidos totais, sólidos orgânicos, sólidos inorgânicos, pH e álcali ativo residual, os resultados obtidos permitem uma melhor avaliação desses parâmetros durante o processo de polpação. A análise de lignina no licor negro ao invés do método tradicional realizado na polpa se constitui em um método prático, rápido e confiável que permite um monitoramento on-line do processo. Os resultados da curva alcalina realizada para o processo Lo-Solids® mostraram grande sensibilidade do processo em relação a carga alcalina; o aumento de álcali no cozimento proporcionou grande redução do número kappa, decréscimo do rendimento da polpa e da formação de ácidos hexenurônicos e aumento da seletividade. Os resultados de polpação mostraram que o processo convencional apresentou maior rendimento bruto comparado ao Lo-Solids®, porém quando comparado ao rendimento depurado ambos os processos apresentaram valores similares, sem diferença significativa. Assim o teor de rejeitos foi maior para o processo de polpação convencional. Foi observado também, maior formação de ácidos hexenurônicos no processo Lo-Solids®. Em relação ao estudo do licor ao longo dos processos de polpação, foi possível a identificação das distintas fases de deslignificação: inicial, principal e residual para ambos os processos. Para o processo convencional 23% da lignina inicial da madeira foi removida durante a fase de impregnação, enquanto que aproximadamente 55% da lignina da madeira foi removida na fase de cozimento; a fase de deslignificação principal teve início ainda durante o período de impregnação. No processo de polpação Lo-Solids® com diferentes cargas alcalinas a deslignificação da madeira apresentou a mesma tendência, sendo que aproximadamente 16% da lignina inicial da madeira foi removida durante a impregnação, 46 a 56% na fase de cozimento e 6 a 12% na etapa de lavagem. A deslignificação na fase inicial de cozimento se mostrou mais eficiente para o processo Lo-Solids® quando comparado ao convencional.

Palavras-chave: *Pinus taeda*; Cozimento modificado; Processo Lo-Solids®; Deslignificação; Licor negro



## ABSTRACT

### Evaluation of the conventional and Lo-Solids<sup>®</sup> kraft process for *Pinus taeda* wood

The present study aimed to evaluate the efficiency of the Lo-Solids<sup>®</sup> pulping process in relation to conventional pulping process to obtain unbleachable pulp (kappa number  $58 \pm 2$ ). *Pinus taeda* wood with 9 years old was used, for being the main specie used in Brazil for obtaining long fiber pulp. Conventional cooking was performed with H factor of 2300 and changeable alkali charge in order to obtain specified kappa number. Due to complexity in simulating Lo-Solids<sup>®</sup> process, a set of Lo-Solids<sup>®</sup> cooking was used in this study with H factor of 2000 and several alkali charges levels in order to obtain pulps with different kappa numbers. For comparison the parameters related to pulps from Lo-Solids<sup>®</sup> process were interposed to kappa number experimentally obtained for conventional process. It was also performed a black liquor study during cooking, liquor samples were collected from the processes every 20 minutes; lignin amount, total solids, organic solids, inorganic solids, pH and residual active alkali were analyzed, the results allowed a better interpretation of these parameters during pulping process. The analysis of lignin in black liquor performed in pulp instead of the traditional method consisted of a practical, fast and reliable method, which allows on-line monitoring of the process. The results of the alkali curve performed for Lo-Solids<sup>®</sup> process showed great sensibility of the process in relation to alkali charge. Alkali increase during cooking provided great kappa number reduction, decline in pulp yield and hexenuronic acids formation, and selectivity increase. Pulping results showed that the conventional process presented greater total yield compared to Lo-Solids<sup>®</sup>, however, when compared to screened yield both process presented similar values, without significant difference. Therefore rejects amount was greater for conventional pulping process. It was also observed greater hexenuronic acids formation during Lo-Solids<sup>®</sup> process. Regarding liquor study along pulping processes, identification of the different delignification phases was possible: initial, principal and residual for both processes. For conventional process 23% of the wood initial lignin was removed during impregnation phase, while approximately 55% of the wood lignin was removed during cooking phase; the principal delignification phase initiated during impregnation period. At Lo-Solids<sup>®</sup> pulping process with diverse alkali charges wood delignification presented the same tendency; about 16% of the wood initial lignin was removed during impregnation, 46 to 56% during cooking phase and 6 to 12% at washing phase. Delignification at initial cooking phase was more efficient for Lo-Solids<sup>®</sup> process when compared to the conventional process.

Keywords: *Pinus taeda*; Modified cooking; Lo-Solids<sup>®</sup> process; Delignification; Black liquor



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Localização do local de coleta da madeira de <i>Pinus taeda</i> .....	37
Figura 2-	Digestor laboratorial M&K adaptado para cozimentos modificados..	41
Figura 3-	Distribuição dos cavacos por classe de espessura.....	47
Figura 4-	Distribuição dos cavacos por classe de comprimento.....	49
Figura 5-	Distribuição dos cavacos por classe de largura.....	50
Figura 6-	Número kappa em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	57
Figura 7-	Rendimento bruto em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	58
Figura 8-	Rendimento depurado em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	59
Figura 9-	Teor de rejeitos em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	60
Figura 10-	Ácidos hexenurônicos em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	61
Figura 11-	Seletividade em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®.....	63
Figura 12-	Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional.....	73
Figura 13-	Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento para o processo de polpação Lo-Solids®.....	75
Figura 14-	pH do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional.....	76
Figura 15-	pH do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids®.....	77

Figura 16- Teor de sólidos totais no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional.....	78
Figura 17- Teor de sólidos totais no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids® .....	79
Figura 18- Teor de sólidos orgânicos no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional.....	80
Figura 19- Teor de sólidos orgânicos no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids® .....	81
Figura 20- Álcali ativo residual do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional.....	82
Figura 21- Álcali ativo residual no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids® .....	83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Condições dos cozimentos convencionais.....	40
Tabela 2-	Condições para o processo de polpação Lo-Solids® .....	41
Tabela 3-	Condições para cada fase do processo de polpação Lo-Solids® ...	42
Tabela 4-	Parâmetros determinados nos licores coletados ao longo dos cozimentos.....	43
Tabela 5-	Parâmetros determinados na polpa ao final de cada cozimento....	44
Tabela 6-	Dimensões dos cavacos.....	46
Tabela 7-	Dimensões dos traqueídes e relações.....	53
Tabela 8-	Composição química da madeira.....	55
Tabela 9-	Parâmetros determinados nos cozimentos Lo-Solids® de <i>Pinus taeda</i> .....	56
Tabela 10-	Parâmetros determinados no processo de polpação convencional e estimativa dos parâmetros para o processo Lo-solids® .....	64
Tabela 11-	Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação convencional.....	68
Tabela 12-	Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 19%.....	69
Tabela 13-	Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 20%.....	70
Tabela 14-	Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 21%.....	71
Tabela 15-	Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 22%.....	72



## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil a espécie *Pinus taeda* é a principal fonte de matéria-prima de fibra longa para produção de papéis, principalmente destinados a embalagens, os quais exigem maiores resistências.

O processo de polpação kraft é atualmente o mais utilizado para produção de polpa celulósica; no Brasil mais de 95% da produção de polpa celulósica é obtida por este processo. O processo kraft tem como principais vantagens a alta qualidade da polpa, eficiência na recuperação de reagentes químicos, grande flexibilidade com relação às espécies de madeira e auto-suficiência na produção de energia. Entretanto, o processo kraft apresenta algumas desvantagens, sendo as principais: alto custo de investimento na construção da fábrica, problemas de odor dos gases produzidos, baixo rendimento de polpação e alto custo de branqueamento.

A busca por intensificar as reações de deslignificação sem prejuízo ao rendimento do processo de polpação visando adequar a polpa celulósica aos novos processos de branqueamento ECF (elemental chlorine free) e TCF (totally chlorine free) levou ao desenvolvimento do conceito de processos de polpação modificados; estes processos modificados estão baseados fundamentalmente na alteração dos perfis de carga alcalina e temperatura ao longo do processo de polpação.

Dentre os processos de polpação modificados está o Lo-Solids<sup>®</sup>, o objetivo primário desse processo de polpação é minimizar a quantidade e a concentração dos sólidos dissolvidos da madeira nos estágios principal e final de deslignificação. O processo Lo-Solids<sup>®</sup> envolve várias extrações de licor negro e injeções de licor branco ao longo do cozimento.

As novas tecnologias de polpação representam um significativo avanço do processo kraft tornando-o cada vez mais competitivo e levando a produção de polpas com qualidades elevadas. A associação destes fatos à possibilidade de incremento da produção brasileira de polpas de fibra longa a partir da madeira de *Pinus taeda* pode representar um passo importante para indústria brasileira de celulose e papel.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho da madeira de *Pinus taeda* frente aos processos kraft convencional e Lo-Solids<sup>®</sup> visando contribuir tecnicamente

para o desenvolvimento do setor celulósico brasileiro destinado a produção de polpas de fibra longa.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Revisão Bibliográfica

#### 2.1.1 *Pinus taeda*

Dentre os inúmeros produtos obtidos das florestas, a madeira se constitui no mais valioso. Além de ser usada como combustível é importante matéria-prima para ampla gama de produtos manufaturados, dentre os quais se destaca a celulose para papel e derivados (BARRICHELO; BRITO 1979).

No Brasil, as principais essências florestais utilizadas para produção de polpa celulósica são as espécies dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. Do ponto de vista tecnológico, as primeiras dão origem a polpas de “fibras longas” e as de *Eucalyptus* a polpas de “fibras curtas”, sendo que o emprego de uma ou outra, aliado ao processo adequado de polpação, determina as características da polpa celulósica e, conseqüentemente, o tipo de papel a ser obtido (BASSA, 2006).

Ao se comparar os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*, notam-se diferenças marcantes e entre elas se destaca o comprimento das fibras. As fibras do gênero *Eucalyptus* apresentam um comprimento entre 0,5 e 1,5 mm. O *Pinus*, por sua vez, apresenta fibras longas (os traqueídes medem entre 3 e 6 mm de comprimento) e, conseqüentemente, originam papéis com elevadas resistências físico-mecânicas (BASSA, 2006).

O gênero *Pinus* engloba mais de 100 espécies e a maioria delas representa importante fonte de matéria prima para a indústria de transformação de madeira. Os *Pinus* também se constituem nas principais coníferas utilizadas mundialmente para fabricação de celulose. Existem algumas razões para que isso ocorra: sua madeira possui uma combinação não usual de boas propriedades, os recursos florestais são facilmente renováveis e as polpas celulósicas obtidas são geralmente de ótima qualidade (FOELKEL; BARRICHELO, 1975).

As espécies de coníferas dão origem a papéis com elevadas resistências físico-mecânicas, sendo assim são largamente utilizadas para papéis de embalagem. Dentre as espécies de coníferas mais utilizadas no Brasil para produção de polpa celulósica, destacam-se o *Pinus taeda* e o *Pinus elliotti*.

De acordo com o Instituto Hórus de Desenvolvimento e Conservação Ambiental, em 1948, através do Serviço Florestal do Estado de São Paulo, foram introduzidas para ensaios, as espécies americanas conhecidas nas origens como "pinheiros amarelos" que incluem *P. palustris*, *P. echinata*, *P. elliotii* e *P. taeda*. Dentre essas, as duas últimas se destacaram pela facilidade nos tratamentos culturais, rápido crescimento e reprodução intensa no sul e sudeste do Brasil.

Segundo Barrichelo et al. (1977) o *Pinus taeda* é uma das principais espécies de coníferas, ocorrendo naturalmente em toda a região sudeste dos Estados Unidos da América, introduzido no Brasil, mostrou excelente adaptação no sul do país, principalmente nos estados do Paraná e Santa Catarina.

O *Pinus taeda* é a espécie mais resistente e versátil do sul dos Estados Unidos em termos de habilidade para reproduzir e rápido crescimento, produz um elevado rendimento por hectare e gera diferentes produtos comercializáveis (SCHULTZ, 1997).

Segundo Foelkel (1976), os povoamentos de *Pinus* ssp, artificialmente implantados no Brasil, desenvolvem-se rapidamente até uma idade de 7 a 11 anos, quando as árvores começam a mostrar intensa competição por nutrientes minerais, água e luz. Nesse momento, um primeiro desbaste se faz necessário para garantir o desenvolvimento das árvores remanescentes. O volume total de madeira que provém deste primeiro desbaste é bastante grande e este tipo de madeira jovem constitui-se uma grande fonte potencial de fibras longas para a indústria brasileira de celulose e papel.

De acordo com dados divulgados pela Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA), no ano de 2007 a produção de polpa celulósica no Brasil foi de 1.443.606 toneladas de fibra longa enquanto que a produção de fibra curta foi 9.962.672 toneladas. Nota-se que no Brasil a produção de fibra curta é bastante superior à fibra longa e isso se deve ao grande desenvolvimento silvicultural e tecnológico voltado às espécies de *Eucalyptus*. Esse fator torna o Brasil um país importador de polpa celulósica de fibra longa para suprir a necessidade do mercado interno.

O Brasil possui grande vantagem em relação à produtividade do gênero *Pinus* quando comparado com países do hemisfério norte, segundo CIEF (1987 apud SCHULTZ, 1997), a taxa de crescimento do *Pinus taeda* no Brasil é de 25 a 39

m<sup>3</sup>/ha/ano, três vezes mais rápida que o crescimento em excelentes sítios nos Estados Unidos. De acordo com a BRACELPA (2008), o incremento médio anual de *Pinus taeda* no Brasil é 35 m<sup>3</sup>/ha/ano, com rotação de 15 anos, enquanto nos Estados Unidos seu incremento anual é de 10 m<sup>3</sup>/ha/ano, com rotação de 25 anos. O país também possui vantagem em relação à África do Sul onde o incremento médio anual das florestas de *Pinus taeda* varia entre 18 m<sup>3</sup>/ha/ano, podendo chegar até 28 m<sup>3</sup>/ha/ano em sítios onde ocorre chuva intensa (CIEF, 1987 apud SCHULTZ, 1997). A maior produtividade das florestas brasileiras também pode ser destacada entre países da América Latina, no Chile a espécie de *Pinus radiata* apresenta rendimento de 22 m<sup>3</sup>/ha/ano e rotação de 25 anos (BRACELPA, 2008).

De acordo com Bassa (2006), plantios de *Pinus* no Brasil apresentam crescimento volumétrico entre 20 e 30 m<sup>3</sup>/ha/ano e sua rotação é cerca de 20 anos, sendo que desbastes são realizados nos plantios aos 8 e 14 anos de idade. A madeira nas idades de 8 e 14 anos é utilizada para produção de celulose e papel e a madeira originada do corte final, aos 20 anos de idade é utilizada para serraria e laminação. O rendimento em polpa celulósica do *Pinus*, quando se deseja produzir polpas branqueáveis é baixo, entre 40 e 45% e sua densidade básica, dependendo da idade, pode atingir de 0,300 a 0,400g/cm<sup>3</sup>.

A densidade básica da madeira apresenta variações de acordo com a idade da árvore, assim Higa, Kageyama e Ferreira (1974) estudando madeiras de *Pinus taeda* entre 6 e 13 anos de idade provenientes da região de Lavras - SC, obteve densidade básica de 0,311 a 0,366 g/cm<sup>3</sup>, sendo a maior densidade encontrada para árvores com mais idade. Os valores para densidade básica encontrados no Brasil se diferem significativamente daqueles da região de origem da espécie. De acordo com Schultz (1997), madeiras de *Pinus taeda* entre 1 a 5 anos de idade apresentam densidade básica em torno de 0,36 g/cm<sup>3</sup>, entre 5 a 15 anos de idade onde ocorre o período de maior crescimento, a densidade básica da madeira aumenta rapidamente para 0,45 a 0,55 g/cm<sup>3</sup>. Segundo o relatório anual do Cooperative Tree Improvement and Hardwood Research Programs (1971) da Universidade Estadual Carolina do Norte, no Alabama, plantações de *Pinus taeda* aos 10 a 15 anos apresentam densidades médias em torno de 0,420 g/cm<sup>3</sup> (HIGA; KAGEYAMA; FERREIRA, 1974).

Com relação às dimensões dos traqueídes, madeiras de *Pinus taeda* provenientes da Carolina do Sul (Estados Unidos) apresentaram traqueídes com comprimento de 3,4 mm para madeiras juvenis e 4,4 mm para madeiras adultas. Valores semelhantes foram encontrados para a mesma espécie plantada em Mississippi (Estados Unidos), onde o comprimento dos traqueídes variou entre 3,1 mm e 4,1 mm para madeira juvenil e adulta, respectivamente (SCHULTZ, 1997). Ballarin e Palma (2003) avaliando madeiras de *Pinus taeda* com 37 anos de idade da região de Manduri – SP obteve comprimento médio dos traqueídes 4,2 mm para madeira juvenil e 5,32 para madeira adulta.

A espécie de *Pinus taeda* se constitui em uma matéria-prima muito importante para obtenção de polpa celulósica de fibra longa. Apresenta características tecnológicas favoráveis para o processo de produção de polpa celulósica e seu crescimento é bastante acentuado no Brasil. O setor florestal brasileiro tem grande potencial no que se diz respeito à produtividade florestal. Apresenta produtividade três vezes superior a países do hemisfério norte, tornando-o assim um país bastante competitivo no segmento florestal. Porém os investimentos nas espécies de coníferas para produção de polpa celulósica ainda são muito pequenos no Brasil, sendo necessário um maior incentivo à sua utilização, para então suprir a necessidade de fibra longa no mercado interno.

### **2.1.2 Processo de polpação Kraft**

A madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante (PINHO; CAHEN, 1981). Segundo Vasconcelos (2005), para separação dessas fibras, é necessário que a madeira passe por um processo de polpação que tem como objetivo principal a individualização das fibras, que é conseguido através da dissolução da lignina presente, principalmente na lamela média das madeiras, a qual é responsável pela união das fibras.

O processo de polpação mais utilizado no mundo é o processo kraft, que 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. No Brasil mais de 95% de toda polpa celulósica 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 (MOCELIN, 2005).

De acordo com Rydholm (1965); Biermann (1993) o processo de polpação kraft surgiu em 1879, quando um químico alemão usando sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como substituto químico para o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) no ciclo de recuperação do hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), obteve a formação de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) durante a combustão, este então foi introduzido no cozimento e, inexplicavelmente, proporcionou uma deslignificação mais rápida e polpas mais resistentes; desde então menores tempos de cozimento são utilizados resultando menor degradação dos carboidratos. Muitas fábricas que utilizavam o processo soda trocaram rapidamente pelo novo processo chamado kraft ou sulfato (RYDHOLM, 1965). De acordo com Biermann (1993) a primeira planta kraft começou a operar em 1890 na Suécia, porque a indústria alemã não aceitou este novo processo. O processo desenvolveu e cresceu rapidamente de 1915 a 1930, especialmente no sudeste dos Estados Unidos onde as espécies de *Pinus* não apresentavam polpas de boa qualidade com o processo sulfito a base de cálcio.

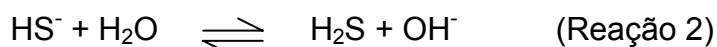
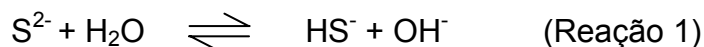
Segundo Britt (1965) o processo de polpação kraft consiste no cozimento dos cavacos de madeira, com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) denominada licor branco. Esta mistura de madeira e licor é aquecida em um vaso de pressão ou digestor, a temperatura varia entre 160-180°C, por um período de tempo suficiente para que ocorra a individualização das fibras e se obtenha o grau de deslignificação desejado, sendo este traduzido pelo número kappa da polpa celulósica (BIERMANN, 1993).

De acordo com Britt (1965) a presença de  $\text{Na}_2\text{S}$  no licor de cozimento resulta aumento na taxa de deslignificação e também maior retenção de pentosanas na polpa. Assim o sulfeto traz uma reação favorável ao processo de polpação, atuando como catalisador da deslignificação bem como protegendo os carboidratos da madeira. Para Perissotto (2005) a utilização do sulfeto de sódio proporciona menor exposição da

madeira à solução alcalina, o que permite a produção de polpas mais resistentes em função da menor degradação da celulose e hemiceluloses.

Segundo Bassa (2002), no licor de cozimento kraft, os principais reagentes químicos NaOH e Na<sub>2</sub>S, em solução aquosa, dissociam-se em íons Na<sup>+</sup>, HS<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>

O sulfeto no licor de cozimento pode ser hidrolisado, de acordo com as reações:



Assim sendo, a hidrólise afeta tanto a concentração de HS<sup>-</sup> como de OH<sup>-</sup>. Na polpação kraft, a reação 1 é completa, mas a reação 2 é insignificante. Por essa razão a quantidade de álcali disponível para as reações de polpação kraft deve ser expressa como álcali efetivo, ou seja, NaOH + ½ Na<sub>2</sub>S, expressos como NaOH ou Na<sub>2</sub>O (PINHO; CAHEN, 1981)

Durante o processo kraft a remoção de hemiceluloses e de lignina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e conseqüentemente o acesso destes à lamela média, provoca, por outro lado, alterações estruturais que vão afetar a resistência intrínseca e a conformabilidade das fibras. Além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) localizados principalmente na parede secundária das células têm efeito acentuado no rendimento e nas características da polpa, bem como no consumo de reagentes (BASSA, 2002)

De acordo com Pinho e Cahen (1981), o processo kraft traz inúmeras vantagens sobre os demais, dentre elas as principais são: grande flexibilidade com relação a espécie de madeira; tempos de cozimentos curtos; a polpa celulósica pode ser branqueada a altos níveis de alvura; produção de polpa celulósica de alta resistência; eficiente ciclo de recuperação de químicos e energia. Porém traz como desvantagens: alto custo de investimento na construção da fábrica; geração de gases odoríferos provenientes do enxofre; baixa alvura da polpa não branqueada; baixo rendimento de polpação; alto custo de branqueamento.

### **2.1.3 Processo de polpação modificado – Lo-Solids®**

Desde o desenvolvimento do processo kraft de polpação, diversas modificações vêm sendo implementadas de forma a melhorar sua eficiência, tanto em termos de rendimento como de propriedades da polpa obtida. Na última década as principais modificações do processo kraft tem sido direcionadas no sentido de aumentar o rendimento e a intensidade de deslignificação para viabilizar a implantação de seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (ECF – Elemental Chlorine Free) e totalmente livre de cloro (TCF – Totally Chlorine Free) como forma de reduzir o impacto ambiental (SILVA JÚNIOR; McDONOUGH, 2002).

O processo de polpação não é seletivo apenas a lignina, havendo também degradação dos carboidratos o que resulta em perda de rendimento, ocasionando grande problema às indústrias do setor, já que a matéria-prima (madeira) representa o fator de maior importância econômica para obtenção de polpa celulósica. Portanto as modificações de processo buscam modificar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SILVA JÚNIOR; McDONOUGH, 2002).

As empresas do setor de celulose e papel atualmente têm direcionado suas pesquisas para obter alternativas que propiciem aumento no rendimento do processo de polpação sem comprometer a branqueabilidade da polpa ou perda na qualidade do produto. Aumentos no rendimento do processo, além de conduzir a ganhos de produtividade, são importantes alternativas para diminuir o consumo específico de madeira e a quantidade de sólidos destinados às unidades de recuperação que, normalmente, constituem gargalos em grande número de fábricas no Brasil (PIMENTA et al., 2007).

De acordo com Miyanish e Shimada (2001) a polpação kraft é um conjunto completo de processos químicos e físicos. A relação entre a taxa de deslignificação de cada processo, composição da madeira e carga alcalina utilizada determina o comportamento do sistema de polpação. Um aspecto desse comportamento inclui a habilidade de remover a lignina sem um ataque extensivo da fração de carboidratos da madeira. Com intuito de obter baixo número kappa sem perder a qualidade ou

rendimento da polpa, inúmeros estudos têm sido executados, dando origem ao processo de polpação modificado. Os princípios básicos do cozimento modificado são:

- ✓ a concentração de álcali deve ser baixa e uniforme ao longo do cozimento, uma alta concentração de álcali deve ser evitada no início do cozimento, sendo que a carga alcalina seja distribuída em estágios subseqüentes;

- ✓ a concentração do íon sulfeto de hidrogênio deve ser tão alta quando possível, particularmente no início da fase de deslignificação principal;

- ✓ a concentração de lignina dissolvida e íon sódio no licor de cozimento deve ser mantida tão baixa quanto possível, especialmente na fase final da polpação;

- ✓ a temperatura deve ser baixa, especialmente no início e no final do cozimento.

Para Peixoto, Andrade e Kozak (1999), alguns trabalhos demonstraram melhorias na seletividade aumentando-se o tempo de cozimento e diminuindo as temperaturas máximas de cozimento.

Segundo Silva Júnior (1997), o desenvolvimento dos processos de polpação conhecidos atualmente como cozimentos modificados surgiram inicialmente devido as pressões ambientais decorrente dos impactos causados pelo cozimento kraft convencional, o que levou a necessidade de aumentar o nível de deslignificação e adequar a polpa ao branqueamento reduzindo a utilização de reagentes a base de cloro nesta etapa. Conseqüentemente outras tecnologias de cozimento modificado contínuo foram desenvolvidas visando aumentar o rendimento do processo e a qualidade da polpa, ocasionando redução no teor de rejeitos gerados e o consumo específico de madeira por tonelada de polpa produzida, mantendo os maiores níveis de deslignificação obtidos inicialmente.

De acordo com Bassa (2002), comercialmente já estão disponíveis várias tecnologias para modificação do processo kraft convencional, objetivando uma deslignificação intensiva, entre elas:

- Descontínuo: aquecimento rápido por deslocamento (RDH), o SuperBatch e o EnerBatch.

- Contínuo: cozimento contínuo modificado (MCC), cozimento contínuo modificado estendido (EMCC), cozimento isotérmico (ITC) e o cozimento com baixo teor de sólidos (Lo-Solids<sup>®</sup>).

Segundo Britt (1965) as principais razões para o uso de digestores contínuos em detrimento aos digestores em batelada, são o baixo custo de produção bem como maior rendimento e qualidade da polpa produzida. Os fatores econômicos são:

- Baixo capital de investimento: este é dependente do tamanho ou capacidade da fábrica instalada. Abaixo de 150 toneladas de polpa por dia, a instalação de digestores batch pode proporcionar menor custo, porém a medida que a capacidade de produção aumenta, os digestores contínuos são mais favoráveis, devido ao menor requerimento estrutural e custos com equipamentos acessórios (bombas, trocadores de calor entre outros).

- Redução do custo de mão-de-obra: digestores batch requerem maior número de operadores;

- Menor demanda de vapor: muitos processos utilizam o licor negro quente proveniente de cozimentos anteriores, gerando assim um aproveitamento de calor.

Nos digestores contínuos os cavacos são movidos através do digestor passando por diferentes etapas, impregnação do licor, aquecimento, cozimento e lavagem, os cavacos entram e saem do digestor continuamente. Os digestores contínuos tendem a apresentar maior eficiência de espaço, aumento de rendimento da polpa, redução da demanda de químicos e mais eficiência energética que os digestores batch (BIERMANN, 1993).

De acordo com Turner e Stromberg (1999), o cozimento Lo-Solids<sup>®</sup> é um processo de cozimento modificado, desenvolvido por pesquisadores da Ahlstrom e foi utilizado pela primeira vez em escala comercial em outubro de 1993. O objetivo básico do processo é minimizar a concentração de sólidos dissolvidos de madeira na deslignificação principal e residual, ao mesmo tempo em que são mantidas as condições necessárias para um cozimento modificado: picos mínimos de concentração alcalina, picos mínimos de temperatura de cozimento, mínima concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento e máxima sulfidez no início do cozimento.

No processo Lo-Solids<sup>®</sup>, as condições de reação desejáveis são obtidas pela extração do licor negro do sistema várias vezes durante o processo de polpação. Cada uma das extrações é seguida de uma injeção de licor branco para reconstituição das concentrações de reagentes desejáveis (STROMBERG; POULIN; MARCOCCIA, 1999). O cozimento Lo-Solids<sup>®</sup> tem como vantagens o aumento da resistência e viscosidade da polpa, redução da temperatura de cozimento e do uso de álcali, melhoria na eficiência de lavagem no digestor, cozimento mais uniforme, melhor performance no deslocamento da coluna de cavacos dentro do digestor e redução na demanda de reagentes químicos no branqueamento. Devido a estas vantagens, o processo Lo-Solids<sup>®</sup> tem apresentado uma rápida expansão na sua aplicação industrial no mundo (MARCOCCIA; STROMBERG; PROUGH, 1998). Segundo Turqueti (2001), a tecnologia de cozimento modificado contínuo tem como objetivo fornecer condições de cozimento brandas e uniformes, levando em consideração as principais variáveis do processo de polpação, que são: temperatura, fator H, relação  $HS^-/OH^-$ , perfil alcalino, impregnação dos cavacos, teor de sólidos da madeira dissolvidos no licor, relação licor/madeira. O autor descreve que com o emprego da tecnologia de polpação kraft modificado é possível produzir polpas branqueadas com baixos valores de número kappa, o que possibilita o emprego de seqüências de branqueamento menos agressivas ao meio ambiente e a manutenção da seletividade do cozimento e das propriedades físico-mecânicas da polpa.

Estudos realizados por Marcoccia (1996) mostram que altos teores de sólidos dissolvidos no licor de cozimento resultam em decréscimos na viscosidade e na resistência da polpa, aumento no consumo de licor branco, decréscimo na branqueabilidade e alvura da polpa marrom. Esses sólidos dissolvidos referem-se à lignina, à celulose, às hemiceluloses e aos extrativos que são removidos da madeira pelo licor de cozimento. À medida que ocorre redução da concentração de lignina no licor obtida pela extração do licor do processo, há um favorecimento da deslignificação, beneficiando a seletividade (HARTLER, 1978 apud ALMEIDA, 1999).

Estudos realizados por Stromberg, Poulin e Marcoccia (1999) em cinco plantas industriais relatam os benefícios obtidos pela implantação do processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup>, foram observados redução do consumo de madeira, consequência do aumento

de rendimento de polpa celulósica obtido, diminuição de sólidos no licor negro para recuperação e redução do número kappa.

#### **2.1.4 Deslignificação da madeira**

O comportamento do processo de polpação kraft é determinado pelas relações entre as velocidades e eficiências dos sistemas físicos e químicos envolvidos, pela composição química e temperatura da madeira e do licor de cozimento. Aspectos deste comportamento incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo à fração de carboidratos da madeira. Essas relações representam a cinética de polpação kraft. A compreensão da cinética de polpação é fundamental para a realização de trabalhos que objetivam modificar e otimizar os processos existentes ou até mesmo potencializar novos processos (SILVA JÚNIOR, 1997).

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 hidroxila (OH) e hidrossulfetos ( $\text{HS}^-$ ) presentes no licor de polpação. Os fragmentos da lignina são então dissolvidos como íons fenolato ou carboxilato. Carboidratos, primariamente as polioses e a celulose são também, quimicamente atacados e dissolvidos em alguma extensão. Durante um cozimento típico de polpa branqueável, aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose são dissolvidas.

As condições de polpação afetam tanto a natureza química da lignina residual como a constituição da fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos na polpa (PIMENTA et al., 2007).

Durante a polpação kraft a lignina é predominantemente degradada por reações de clivagem da ligação  $\beta$ -áril éter, estas reações são responsáveis pela formação de novos grupos hidroxifenólicos (MALKAVAARA; ALÉN, 1995).

A lignina, quando tratada a temperaturas elevadas com soluções alcalinas, sofre uma série de reações que levam à sua dissolução. Essas reações são principalmente de ruptura das ligações éter entre as unidades fenilpropano, formando grupos fenólicos, responsáveis pela solubilização da lignina (SANYER; CHIDESTER,

1963). Outros processos que ocorrem em meio alcalino são a clivagem de ligações carbono-carbono e de grupos metoxilas, além das reações de condensação. No processo de polpação kraft, os íons hidrossulfetos ( $\text{HS}^-$ ), possuem grande reatividade com grupos que podem promover a condensação da lignina, portanto estes íons são grandes inibidores de condensação, o que facilita a hidrólise alcalina (D'ALMEIDA, 1981).

De acordo com Gomide (1979b) para que ocorra a deslignificação da madeira no processo de polpação, os reagentes químicos têm de ser transportados para o interior dos cavacos e, através da parede celular, para a lamela média, onde a lignina é altamente concentrada. A penetração dos reagentes na estrutura da madeira ocorre, basicamente, segundo dois mecanismos:

- ✓ Penetração do licor de cozimento para o interior da madeira;
- ✓ Difusão dos íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) do licor de cozimento na água existente no interior dos cavacos.

Segundo Olm, Sandström e Teder (1988); Pinho e Cahen (1981) em cozimentos alcalinos, soda e kraft, a deslignificação da madeira ocorre em três estágios: inicial, principal e final, esses três estágios são governados por diferentes reações químicas e fenômenos físicos que afetam diferentemente a taxa de degradação e dissolução da lignina.

Na fase inicial da deslignificação, a dissolução da lignina é pequena, da ordem de 15 a 25% do total, dependendo do valor, da espécie e das condições de cozimento. Nesta etapa, os carboidratos são dissolvidos e cerca de metade da carga de álcali efetivo é consumida, neutralizando os ácidos formados na dissolução de extrativos e na degradação de carboidratos (OLM; SANDSTRÖM; TEDER, 1988); (PINHO; CAHEN, 1981). Essas reações de degradação iniciam-se em temperaturas de cerca de  $60^\circ\text{C}$ , sendo quase completadas quando a temperatura atinge aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , quando então a deslignificação torna-se a reação dominante (GOMIDE, 1979a).

No início do cozimento são removidas provavelmente apenas estruturas de lignina mais acessíveis, de baixo peso molecular, solúveis em álcali e fragmentos solubilizados pela quebra de ligações facilmente hidrolisáveis. A remoção da lignina na fase inicial ocorre principalmente em razão das rupturas das ligações  $\alpha$  e  $\beta$ -aril éter em



estruturas fenólicas. A taxa de deslignificação nessa fase é de primeira ordem, com respeito à concentração da lignina e independe da concentração de hidróxido e hidrossulfeto, desde que quantidades mínimas desses íons sejam usadas (GOMIDE; FANTUZZI NETO, 2000).

Enkvist, 1957 apud Gomide (1979a) analisando o consumo de álcali, degradação dos carboidratos e lignina durante vários estágios de polpação soda e kraft, observou que a dissolução dos carboidratos é rápida e quase finalizada durante o período de aquecimento, ao passo que nesse estágio a deslignificação é lenta. De acordo com Brown (1998) aproximadamente 18,5% dos carboidratos, como porcentagem em peso da madeira, são dissolvidos no estágio inicial. Aproximadamente 7% dos carboidratos são dissolvidos e o restante 11,5% das hemiceluloses são degradadas por reações de descascamento ou *peeling*.

Quando reagem todas as unidades fenólicas de  $\alpha$  e  $\beta$ -aril éter, incluindo as inicialmente presentes na lignina e as posteriormente formadas pela degradação durante a fase inicial, tem-se o período principal onde a degradação de lignina requer condições mais drásticas (PARK; PINTO, 1990).

De acordo com Olm, Sandström e Teder (1988); Pinho e Cahen (1981) no segundo estágio de deslignificação, conhecido como estágio principal, ocorre a remoção da maior parte da lignina, havendo uma ligeira diminuição da quantidade de carboidratos e da concentração do licor de cozimento; essa fase começa a temperatura de 140 a 150°C. Aproximadamente 70% da lignina original da madeira é removida na fase de deslignificação principal (CHIANG; JUN 1990). Segundo Barrichelo e Foelkel (1975) a lignina é responsável por 20% do álcali total consumido, enquanto os carboidratos são responsáveis por 30%.

Na fase de deslignificação principal, quebras das ligações  $\beta$  são consideradas as principais reações, determinando a taxa de deslignificação, e são reações de primeira ordem em relação as concentrações da lignina e dos reagentes. A quebra das ligações depende fortemente da concentração de hidróxido, mas apenas levemente da concentração de sulfeto. A concentração de íons hidrossulfeto não afeta a quebra das ligações não fenólicas  $\beta$ -arila, mas intensifica a quebra dessas ligações quando na forma fenólica (FANTUZZI NETO; GOMIDE; COLODETTE, 1998).

A deslignificação residual compreende o período final do cozimento e é muito lenta em contraste com a fase anterior. A transição da fase principal para a residual ocorre com teores de lignina entre 3 a 5% (PAULONIS, 1990). Segundo Olm e Tistad (1979), no estágio de deslignificação residual, a quantidade de carboidratos decresce significativamente, acompanhada por um aumento do consumo de álcali, enquanto a velocidade de deslignificação diminui.

De acordo com Gomide e Fantuzzi Neto (2000) a remoção da lignina residual é afetada pela concentração de álcali e pela temperatura, mas independe da concentração dos íons hidrossulfeto. Essa fase de cozimento é importante para remover parte da lignina residual que possui estrutura muito condensada com elevado teor de ligações carbono-carbono, tanto as presentes na lignina original como as formadas durante a polpação (reação de condensação).

As três fases de deslignificação são influenciadas pela temperatura. A velocidade de reação nas fases inicial e principal aumenta significativamente com o aumento da temperatura, porém certos níveis afetam o rendimento e resistência da polpa. Temperaturas mais baixas aumentam a seletividade na fase principal, mas torna o processo de deslignificação menos efetivo (BROWN, 1998). Segundo Sanyer e Chidester (1963), temperatura acima de 180°C torna a deslignificação alcalina menos específica, sendo que a degradação dos polissacarídeos da madeira é acelerada.

A degradação dos polissacarídeos da madeira proporciona uma redução na viscosidade da polpa (uma medida de grau médio de polimerização). Permitindo-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 (MOCELIN, 2005).

De acordo com Chai et al. (2003), um monitoramento *on-line* confiável, rápido e preciso da composição do licor de polpação, principalmente da concentração de hidróxido, sulfeto e lignina dissolvida, pode promover controle do processo de polpação Kraft melhorando a qualidade e produtividade (uniformidade da fibra, resistência e rendimento). A lignina exibe um espectro em UV típico de componentes aromáticos, uma propriedade muito utilizada para sua determinação quantitativa, assim essa

propriedade pode ser aliada no monitoramento do processo de polpação através da análise do licor negro (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

O método experimental tradicional para obtenção da cinética é a medida de lignina contida na polpa lavada em função do tempo de cozimento e outros parâmetros. Este processo requer uma grande quantidade de cozimentos e testes, e uma grande quantidade de tempo é consumida. Para otimizar o trabalho experimental e permitir o monitoramento em escala industrial, alguns pesquisadores sugeriram estudar a cinética da deslignificação através da medida da concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento durante a polpação kraft (VANCHIATHAN; KRISHNAGOPALAN, 1995).

De acordo com Li e Mui (1999) a concentração de lignina dissolvida pode ser facilmente determinada em licor de cozimento por absorbância UV, e o procedimento é relativamente simples. Analisando o licor ao invés da polpa, o tempo necessário para a mesma quantidade de informação da cinética é reduzido em 90%. Claramente o método baseado na análise do licor oferece vantagens significativas quando comparado ao de análise da polpa, proporcionando resultados confiáveis que representam a verdadeira taxa de deslignificação dos cavacos de madeira.

Devido a sua natureza aromática, a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta. O espectro típico para ligninas apresenta picos ao redor de 205, 230 e 280 nm (D'ALMEIDA, 1981). O pico de 280 nm é freqüentemente utilizado para avaliar a concentração de lignina em solução. Estruturas aromáticas não estão presentes na porção dos carboidratos da madeira, portanto, a medida de absorção UV nessas regiões é unicamente indicadora da lignina contida no licor de polpação Kraft (PAULONIS, 1990).

Jiang, 1968 apud Brown (1998) analisando a concentração de lignina dissolvida no licor de polpação, observou que lignina de diversas espécies apresenta característicos picos de absorção ultravioleta em 280 nm.

Segundo Paulonis (1990) a lignina Kraft apresenta espectro de absorção máxima em 205 nm e picos menores em 280 nm. Assim se faz necessária uma maior diluição do licor para medida de absorbância em 205 nm, o que pode aumentar erros no processo da análise. O autor também salienta que alguns tipos de açúcares absorvem próximo de 200 nm, o que pode causar interferência na medida de lignina no licor de

polpação. Por essas razões a medida de absorção em 280 nm vem sendo mais utilizada para quantificação de lignina presente no licor.

Uprichard e Benfell (2004) estudando a cinética de deslignificação de *Pinus radiata* para o processo de polpação sulfito-AQ, obtiveram excelentes correlações entre a absorbância a 280 nm do licor e a quantidade de lignina dissolvida no mesmo. Neste trabalho os autores analisaram os licores também com absorbância de 205 nm como proposto em trabalhos anteriores, porém foram obtidos melhores resultados com absorbância de 280 nm, sendo que a mesma apresentou menor interferência da alteração de pH e oxidação do licor. Através dos resultados obtidos, os autores concluíram que a absorbância a 280 nm pode ser utilizada para examinar a cinética do processo de polpação sulfito.

De acordo com Brown (1998) a revisão de literatura conclui que a determinação da concentração da lignina no licor negro é diretamente proporcional à absorbância UV do licor em 280 nm. Trabalhos anteriores relataram que a Lei de Beer Lambert pode ser aplicada para lignina em solução e existe uma relação linear entre a concentração de lignina e absorbância em UV.

Para Paulonis (1990) o sistema de controle do processo de polpação através da análise do licor de cozimento, direciona a estimativa de número kappa da polpa durante o processo de polpação, tal informação pode ser usada para a otimização do processo em tempo real, proporcionando ganhos em relação à qualidade da polpa produzida e redução de custos.

## 2.2 Material e Métodos

### 2.2.1 Material

#### 2.2.1.1 Madeira

Para realização deste trabalho foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de árvores de *Pinus taeda* com 9 anos de idade, provenientes de plantio comercial da Klabin S/A, na Fazenda Monte Alegre em Telêmaco Borba - PR. Posição geográfica: altitude média de 885 metros acima do nível do mar, latitude 24° 12' 42" Sul e longitude 50° 33' 26" Oeste.



Figura 1 - Localização do local de coleta da madeira de *Pinus taeda*

Os cavacos foram submetidos a um processo de classificação manual para remoção de finos, cascas, cavacos com nós e de grandes dimensões. Após esta etapa os mesmos foram homogêneos e acondicionados em sacos de polietileno.

### 2.2.2 Métodos

#### 2.2.2.1 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram classificados em conjunto de peneiras dotado de movimento vibratório visando a classificação por espessura, sendo removidos os cavacos muito pequenos (finos) e cavacos de tamanho grande (over-size). Foram selecionados os cavacos com espessura entre 4 e 6 mm.

### 2.2.2.2 Dimensões dos cavacos

Para determinação das dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura) foi coletada uma amostra representativa de cavacos contendo 300 g. Os cavacos foram medidos com paquímetro e separados em classes com amplitude de 1 mm para comprimento e largura e 0,5 mm para espessura.

Para cada dimensão dos cavacos, os mesmos foram medidos e secos em estufa 105° C ± 3 até atingirem peso constante. Com base no peso seco total e peso seco de cada classe, foi determinada a porcentagem em peso seco para cada classe de dimensões dos cavacos.

### 2.2.2.3 Densidade Básica

A densidade básica dos cavacos foi determinada através do método do máximo teor de umidade (FOELKEL; BRASIL; BARRICHELO, 1972), tomando-se 10 amostras de aproximadamente 20 g de cavacos cada. Os resultados são apresentados como sendo a média aritmética das 10 amostras.

### 2.2.2.4 Caracterização morfológica dos traqueídes

Para determinação das dimensões dos traqueídes foram retiradas pequenas lascas de vários cavacos até integralizar aproximadamente 50g de material. Este material foi então submetido à maceração pelo processo com peróxido de hidrogênio e ácido acético 1:1 a 60° C por um período suficiente para que ocorresse a individualização dos traqueídes. Após a individuação do material o mesmo foi lavado com água destilada. Com o material dissociado foram montadas 10 lâminas histológicas, de cada lâmina foram medidos comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura de parede de 10 traqueídes, totalizando 100 medições.

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

- Fração parede:  $\frac{2 \times E}{L} \times 100$

- Coeficiente de flexibilidade:  $\frac{DL}{L} \times 100$

- Índice de enfieltramento:  $\frac{C}{L}$

- Índice de Runkel:  $\frac{2 \times E}{DL}$

Onde:

C= comprimento do traqueíde;

E= espessura da parede;

L= largura do traqueíde;

DL= diâmetro do lume.

#### **2.2.2.5 Composição Química**

Uma amostra de cavacos de *Pinus taeda* foi reduzida à serragem em moinho laboratorial e classificada em peneiras de 40-60 mesh. O teor de extrativos, teor de lignina e teor de holocelulose foi obtido conforme a metodologia utilizada no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP (Apêndice A), as análises foram realizadas em triplicata.

#### **2.2.2.6 Processo de polpação**

Para os processos de polpação convencionais e modificados foi utilizado digestor de circulação forçada M&K 610, com dois vasos com capacidade de 10 litros cada. Em cada cozimento foram utilizados 1,3 kg de cavacos absolutamente secos (a.s.).

Neste trabalho foi avaliada estratégia de polpação visando à obtenção de polpas não branqueáveis (número kappa  $58 \pm 2$ ).

##### **2.2.2.6.1 Processo de Polpação Convencional**

Com objetivo de obter resultados comparativos ao processo de polpação modificado, foram realizados cozimentos convencionais. Para atingir o número kappa especificado foram realizados cozimentos com fator H 2300 e as condições descritas na tabela 1, variando-se apenas a carga alcalina.

Tabela 1 - Condições dos cozimentos convencionais

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Álcali Ativo, (% como NaOH)	*
Sulfidez, %	25
Relação Licor-madeira, L/kg	5/1
Temperatura máxima, °C	170
Tempo de aquecimento, min	90
Tempo de cozimento, min	128

\* carga alcalina variável visando a obtenção de polpa com número kappa  $58 \pm 2$ .

Após a obtenção do número kappa especificado, foi realizado um estudo da cinética de deslignificação dos cozimentos convencionais.

Para o estudo da cinética de deslignificação, foram analisados os licores coletados durante o cozimento, tal procedimento está detalhado no item 2.2.2.7 e 2.2.2.7.1.

#### **2.2.2.6.2 Processo de Polpação Lo-Solids®**

Para o processo de polpação Lo-Solids® foi utilizado um sistema compacto que consiste basicamente em um acumulador de licor ligado por um conjunto de válvulas e bombas dosadoras a um digestor com circulação forçada M&K 610; um dos vasos do digestor M&K foi utilizado como digestor e o outro como acumulador.





Figura 2 - Digestor laboratorial M&K adaptado para cozimentos modificados

Para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> foram realizados cozimentos com diferentes cargas alcalinas, visando a obtenção de polpa com diferentes níveis de deslignificação, sendo possível a avaliação da influência da carga alcalina no processo de polpação modificado. As condições utilizadas no processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> estão descritas nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Condições para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup>

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Álcali ativo (% como NaOH)	19, 20, 21, 22
Sulfidez, %	25
Relação licor/madeira, L/kg	5/1
Fator H	2000

Tabela 3 - Condições para cada fase do processo de polpação Lo-Solids®

<b>Fases</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Distribuição carga alcalina (%)</b>
Vaporização	15	100	-
Aquecimento impregnação	20	100-120	55
Impregnação	30	120	
Aquecimento cozimento	30	120-163	30
Cozimento	100	163	
Lavagem	120	163	15

A carga alcalina foi distribuída em três etapas, sendo a maior parte da carga aplicada inicialmente na fase de impregnação dos cavacos; ao longo do cozimento foram feitas injeções de licor branco (50 g/L), sendo uma injeção no início da fase de cozimento e a outra no início da fase de lavagem. Antes de cada injeção foi feita uma extração de licor negro do cozimento em volume equivalente, para que a relação licor madeira pudesse ser mantida.

#### **2.2.2.7 Parâmetros determinados no licor negro**

Determinadas as condições dos processos convencionais e Lo-Solids®, foi realizado um estudo do licor negro ao longo do processo de polpação. Para isso foram coletados 20 ml de licor negro a cada 20 minutos de cozimento, e o licor negro proveniente do final do processo.

Os licores obtidos foram analisados de acordo com os parâmetros descritos na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros determinados nos licores coletados ao longo dos cozimentos

Parâmetro	Norma
Teor de lignina	Metodologia descrita no item 2.2.2.7.1
Teor de sólidos totais	Tappi Methods – T650 om-89
Teor de matéria orgânica	Tappi Methods – T625 cm-85
Teor de matéria inorgânica	Tappi Methods – T625 cm-85
Álcali residual	Tappi Methods – T625 cm-85
pH do licor	Tappi Methods – T625 cm-85

#### 2.2.2.7.1 Deslignificação da madeira ao longo do processo de polpação

Foi realizado um estudo da cinética da deslignificação da madeira ao longo de todo o processo de polpação kraft convencional e Lo-Solids<sup>®</sup>, analisando o processo de deslignificação em todas as etapas da polpação.

A análise de lignina no licor negro consiste na diluição da amostra em água deionizada 1000 vezes e leitura da absorbância a 280 nm em aparelho espectrofotômetro UV, determinando então, a concentração da lignina dissolvida no licor através da equação:

$$Lignina(g / L) = 0,043 \times abs(280nm) \times 1000$$

Através da determinação da lignina presente no licor negro, foi possível a quantificação da lignina ainda presente na madeira durante o processo de polpação e consequentemente a determinação da taxa de deslignificação. Nessa fase do trabalho foram comparados os dados cinéticos obtidos pelos cozimentos convencionais aos obtidos pelos cozimentos modificados Lo-Solids<sup>®</sup>.

#### 2.2.2.8 Parâmetros determinados na polpa

Ao final de cada cozimento as polpas foram lavadas exaustivamente em água corrente, depuradas em depurador laboratorial com fendas de 0,5 mm, centrifugadas, desagregadas e armazenadas em sacos de polietileno para análises posteriores; os rejeitos foram coletados e secos em estufa  $105 \pm 3$  °C até peso constante.

As polpas obtidas foram analisadas de acordo com os parâmetros descritos na tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros determinados na polpa ao final de cada cozimento

<b>Parâmetro</b>	<b>Norma</b>
Rendimento bruto	Relação entre peso a.s. de celulose e peso a.s. de madeira
Rendimento depurado	Relação entre peso a.s. de celulose depurada e peso a.s. de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre peso a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,5 mm de depurador laboratorial) e peso a.s. de madeira
Número kappa	Tappi Methods – T236 cm-85
Ácidos hexenurônicos	CHAI et al., 2001
Seletividade	Teor de rendimento bruto/Número kappa

## **2.3 Resultados e Discussões**

### **2.3.1 Caracterização da madeira**

As dimensões dos cavacos são de fundamental importância para que ocorra uma distribuição homogênea e impregnação efetiva dos agentes químicos de polpação no interior da madeira. A melhor forma de permitir rápida impregnação é transformar a madeira em cavacos, com dimensões tais como comprimento e espessura, adequadas a cada processo específico de cozimento.

A primeira etapa do cozimento é a impregnação do licor branco na madeira, após essa etapa os cavacos são mantidos a temperatura constante para que haja a remoção da lignina e conseqüente individualização das fibras, assim para obter melhor uniformidade no cozimento, uma boa impregnação dos cavacos é muito importante para o rendimento e qualidade da polpa celulósica produzida.

Alterações nas dimensões dos cavacos, principalmente em sua espessura, têm como reflexo primário, variações na impregnação dos mesmos pelo licor de cozimento, assim considerando-se as mesmas condições de pressão e temperatura, quanto mais

fino o cavaco mais rápido é a impregnação e menor pode ser o tempo de cozimento. Entretanto, cavacos muito pequenos podem trazer conseqüências negativas como maior gasto de energia para serem produzidos; maior proporção de quebras de fibras pela ação mecânica da picagem; super cozimento com conseqüente degradação de carboidratos (COUTO, 1979).

Além da dimensão dos cavacos, outras variáveis também implicam em dificuldades de impregnação tais como temperatura e pressão, portanto para uma impregnação adequada é necessário controle da espessura dos cavacos, bem como da pressão e da temperatura no processo de impregnação.

Cardwell e Cundall, 1976 apud Ferreira, Gomide e Fantuzzi Neto (2000) realizaram estudos para verificar o efeito relativo de sete variáveis do processo de cozimento nas propriedades da polpa celulósica refinada ou não. Características da polpa celulósica, como o número kappa e o teor de rejeitos, foram muito mais sensíveis às mudanças das condições de cozimento que as propriedades físico-mecânicas da polpa refinada. Segundo os autores, as variáveis do processo que mais afetaram o rendimento e o número kappa das polpas celulósicas, foram o álcali ativo, a temperatura e o tamanho dos cavacos. Para as propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica, as variáveis álcali ativo, tamanho dos cavacos e tempo à temperatura máxima foram as mais importantes. Diferenças tão pequenas quanto 0,5% no álcali ativo, 1°C na temperatura máxima e 1/8 de polegada no tamanho médio dos cavacos, podem influenciar na qualidade da celulose.

Para Andrade, Zvinakevicius e Foelkel (1978) a espessura juntamente com a temperatura de cozimento são umas das principais causas de heterogeneidade na polpa produzida. A homogeneidade dos cavacos é considerada de grande importância já que a mesma afeta o teor de rejeito e também a facilidade operacional; já a temperatura é importante para que haja uniformidade na transferência de calor entre cavacos facilitando assim a impregnação.

Os cavacos utilizados nesse trabalho foram classificados visando diminuir o efeito da heterogeneidade de suas dimensões sobre a eficiência dos processos de polpação. Tendo em vista a importância da dimensão dos cavacos para o processo de conversão da madeira em polpa celulósica, a tabela 6 apresenta a média ponderada

para comprimento, largura e espessura dos cavacos, bem como o desvio padrão, coeficiente de variação e os valores de máximo e mínimo encontrados para cada uma das dimensões.

Tabela 6 - Dimensões dos cavacos

Dimensão	Média Ponderada	Desvio padrão	Coefficiente de Variação, %	Máximo	Mínimo
Comprimento, mm	28,5	5,6	19,5	52,8	13,1
Largura, mm	10,1	4,0	39,4	29,0	3,2
Espessura, mm	5,1	1,1	21,6	7,5	1,5

De acordo com a literatura, a média apresentada na tabela 6 para espessura dos cavacos mostra que os mesmos apresentam boa qualidade para produção de polpa celulósica, porém para o parâmetro comprimento, os cavacos encontram-se um pouco superior aos valores aceitáveis. O grande coeficiente de variação obtido mostra que existe uma variação entre os cavacos para todas as dimensões, especialmente para largura, o que sugere que há espaço para otimização de regulagem do picador.

Durante muito tempo o comprimento dos cavacos foi considerado a dimensão mais importante na produção de polpa celulósica. Porém, Andrade, Zvinakevicius e Foelkel (1978) constataram que a espessura era a dimensão responsável pela maior homogeneidade da polpa quando o processo de deslignificação era o kraft. Isso se deve ao fato de que a difusão do licor kraft para o interior do cavaco ocorre em todas as direções e a espessura é a dimensão menor.

Nas figuras 3, 4 e 5 estão apresentadas as distribuições das dimensões dos cavacos quanto a espessura, comprimento e largura, que permitem uma melhor visualização da uniformidade dos cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho.

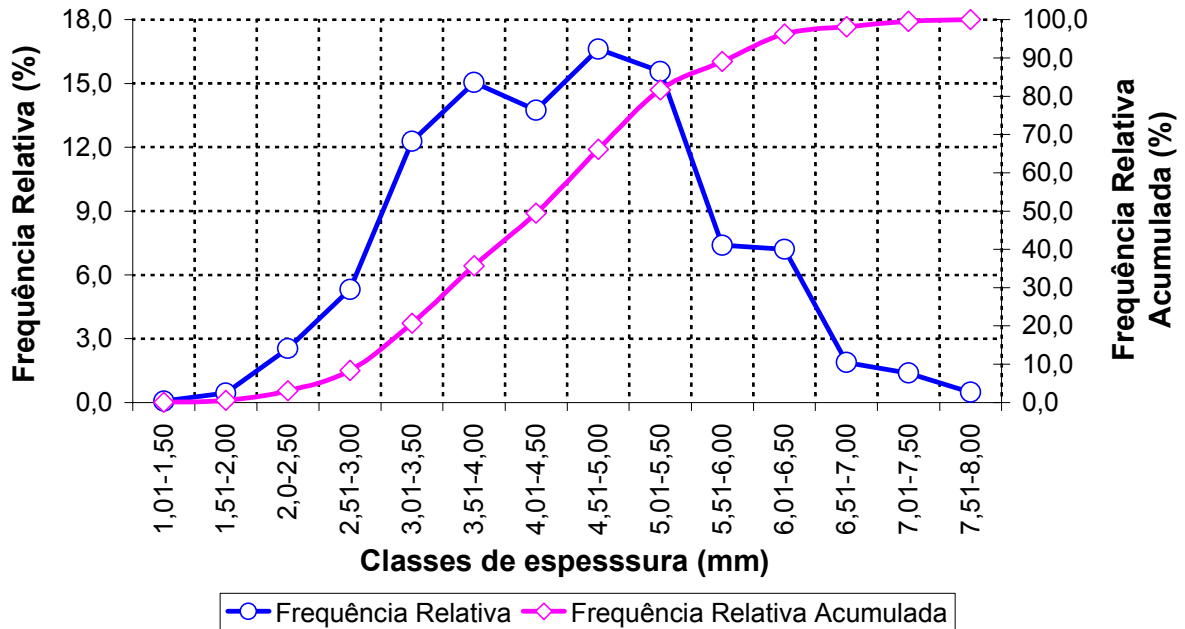


Figura 3 - Distribuição dos cavacos por classe de espessura

A espessura do cavaco é um parâmetro muito importante no processo de polpação, cavacos com elevada espessura tendem a apresentar dificuldade de impregnação pelo licor de cozimento. De acordo com Andrade, Zvinakevicius e Foelkel (1978) para se alcançar o mesmo grau de deslignificação a uma dada temperatura usando cavacos mais espessos, faz-se necessário aumentar o tempo de cozimento. Isso se deve ao maior tempo que o licor de cozimento necessita para alcançar a parte mais interna dos cavacos mais espessos. Por outro lado, a parte externa do cavaco fica mais tempo em contato com o licor, sofre maior degradação e consome mais álcali desnecessariamente; estas observações mostram que quanto maior a espessura do cavaco, maior o gradiente de intensidade de deslignificação em um único cavaco.

Para Queiroz et. al. (2004) a maior espessura dos cavacos dificulta a impregnação pelo licor de cozimento, sendo necessário utilizar concentração de álcali mais elevada para conseguir a mesma deslignificação, no mesmo tempo e temperatura, que a alcançada nos cavacos de menor densidade e menor espessura.

Quanto menor for a espessura dos cavacos, maior será a superfície da madeira exposta ao licor, o que favorece a impregnação. Porém em seu trabalho, Couto (1979) comprovou que a fragmentação excessiva da madeira pode conduzir a prejuízos nos

resultados de polpação. Em cozimentos efetuados em madeira na forma de serragens ou palitos, foram alcançados rendimentos mais baixos e uma qualidade inferior da celulose produzida, do que quando se utilizavam cavacos convencionais.

Grande parte dos cavacos utilizados neste trabalho apresenta espessura entre 3 e 5 mm, representam 57,6 % dos cavacos utilizados, porém há uma quantidade significativa com espessura entre 5,01 e 7,0 mm totalizando 32,1%. Os cavacos com espessura inferior a 3 mm e superior a 7 mm são a minoria representando 10,3%.

Como apresentado na figura 3, os picos de espessura dos cavacos estão entre 3 e 5,5 mm. De acordo com Lombardo e Padilla (1998) a espessura ideal para cavacos está entre 2 e 5 mm, assim a maior parte dos cavacos utilizados neste trabalho encontra-se dentro do padrão de qualidade definidos por estes autores, apenas uma pequena parcela não segue este padrão. Porém tal fato não deve interferir na qualidade da polpa produzida, já que o mesmo autor relata que para uma penetração rápida e uniforme do licor, 60% dos cavacos utilizados precisam estar nas dimensões ideais; assim ocorreu com os cavacos utilizados neste trabalho.

Para Oliveitti Neto (2002) são considerados aceitáveis cavacos com espessura entre 2 e 8 mm, dependendo, porém, da espécie e das condições do processo. Cavacos muito finos, juntamente com o pó geram sólidos no licor negro, baixo rendimento e elevado consumo de reagentes. Já os cavacos superdimensionados, muitas vezes, associados à presença de nós e anomalias na estrutura da madeira, elevam os teores de rejeitos, implicando na utilização de maiores cargas alcalinas, que por sua vez conduzem a rendimentos mais baixos e prejudicam a qualidade da celulose.

Couto (1979) estudando a influência da morfologia de cavacos na qualidade da celulose kraft de *E. urophylla* de origem híbrida, observou que os melhores resultados em termos de resistências das polpas celulósicas foram obtidos para cavacos com espessura entre 4 e 6 mm, porém cavacos com espessura menor que 2 mm apresentaram altos rendimentos, facilidade de deslignificação e boas propriedades físico-químicas.

Algo semelhante foi observado por Andrade, Zvinakevicius e Foelkel (1978) que levando em consideração os fatores dominantes na produção de celulose, ou seja,



consumo de álcali, rendimento, teor de rejeitos e qualidade, concluíram em seus estudos com cavacos de eucalipto, que o intervalo de espessura de cavacos entre 4 e 6 mm foi o mais indicado. Entretanto, os cavacos de espessura 2 a 4 mm e de espessura 6 a 8 mm foram também satisfatórios.

De acordo com Hartler e Stade (1979 apud MIRANDA; BARRICHELO, 1991) na polpação kraft a difusão é o processo predominante pelo qual os constituintes químicos do licor são transportados para o interior dos cavacos. Por outro lado, a razão de difusão é praticamente a mesma nas três direções dos cavacos, ou seja, longitudinal (comprimento), radial (espessura) e tangencial (largura). Sendo assim, a direção através da qual maior quantidade de reagentes é transportada para o interior dos cavacos é aquela de menor distância, ou seja, a espessura, diante de tal fato se torna necessário o controle da espessura dos cavacos destinados ao processo de polpação.

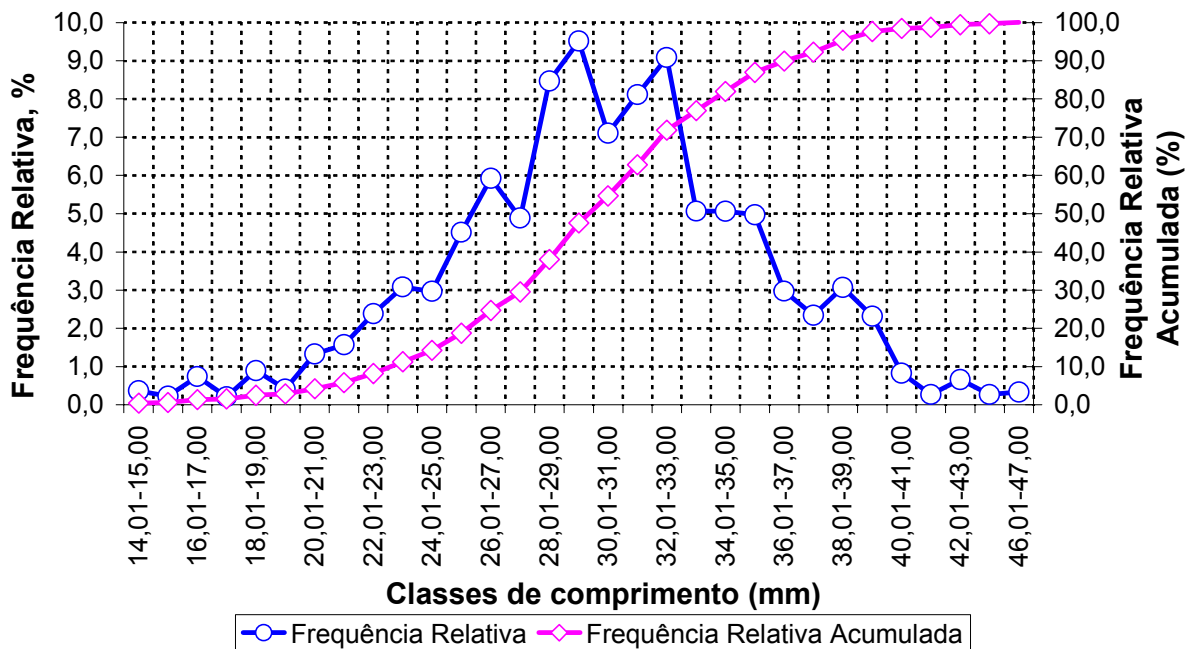


Figura 4 - Distribuição dos cavacos por classe de comprimento

Para o parâmetro comprimento dos cavacos, 84,1% dos mesmos encontram-se entre 24 e 39 mm. Sendo os cavacos com comprimento inferior a 24 mm e superior a 39 mm apenas 15,9%. O comprimento dos cavacos apresenta picos máximos entre 28 e 33 mm, conforme pode ser visualizado na figura 4.

Gugnin e Litsman, 1972 apud Miranda e Barrichelo (1991) relatam que o comprimento dos cavacos deve estar entre 15 e 22 mm e uma redução no comprimento dos cavacos não é recomendada, pois resulta em corte das fibras. Foekel (1978) afirma que além da espessura, também é importante controlar o comprimento dos cavacos, pois a velocidade de penetração do licor no sentido longitudinal ocorre mais rapidamente. Dessa forma cavacos mais curtos podem ser impregnados mais rapidamente.

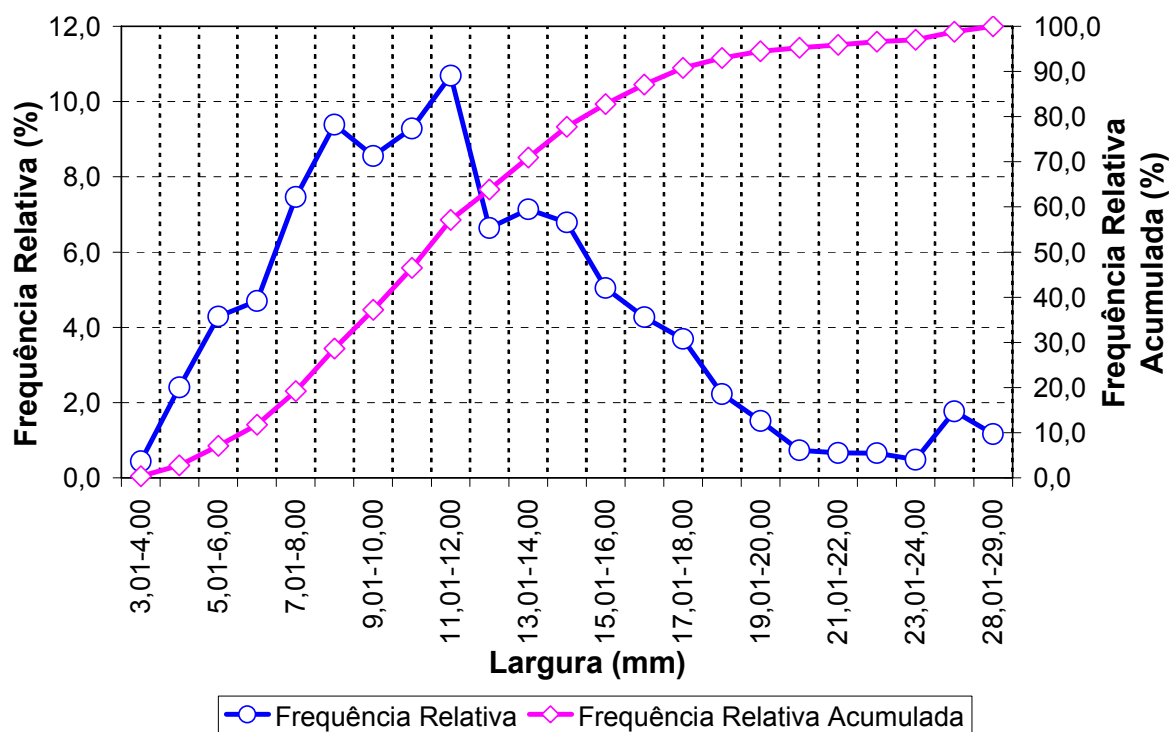


Figura 5 - Distribuição dos cavacos por classe de largura

Analisando a figura 5, os cavacos apresentam picos nas classes de largura de 8,01-9,0 mm e 11,01-12,0 mm. Os cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho apresentam largura média entre 8 e 19 mm, totalizando 73,7%, sendo 19% com largura inferior a 8 mm e apenas 7% superior a 19 mm.

De acordo com Lombardo e Padilla (1998), a largura desejável para cavacos destinados a produção de polpa celulósica oscila entre 10 a 30 mm. Segundo Gugnin e Litsman (1972 apud MIRANDA; BARRICHELO, 1991) a largura dos cavacos também afeta a impregnação, sendo desejável que seja a menor possível. O parâmetro largura

dos cavacos não é de importância primária para a qualidade e rendimento da polpa produzida.

Os resultados obtidos mostram que os cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho apresentam uma grande variação nas dimensões de comprimento, largura e espessura. Para o parâmetro espessura, que se constitui no mais importante na fase de impregnação dos cavacos, a espessura média foi de 5,1 mm para o material em estudo e encontra-se dentro da faixa ideal de acordo com os autores citados anteriormente.

Além das dimensões dos cavacos, outras características são igualmente importantes para matérias-primas destinadas a produção de polpa celulósica, como por exemplo, a densidade básica.

A densidade básica é a mais importante propriedade na definição da qualidade da madeira em decorrência da mesma estar relacionada às suas características químicas, físicas, mecânicas e anatômicas. Dentre as características tecnológicas da madeira, a densidade básica tem sido considerada como o primeiro parâmetro para se avaliar a qualidade da madeira visando sua utilização como matéria-prima para a produção de celulose. De acordo com Barrichelo e Brito (1979) densidade básica é definida pela relação entre o peso absolutamente seco da amostra que está sendo ensaiada e seu respectivo volume verde ou saturado.

A densidade é um fator muito importante na produção de polpa celulósica, essa propriedade da madeira está intimamente ligada ao rendimento de celulose obtido. Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e rendimento do processo e geralmente está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa (QUEIROZ et al., 2004).

De acordo com Jacob e Balloni (1978), a velocidade de impregnação da madeira pelo licor de cozimento e conseqüente ritmo de deslignificação são influenciados pela densidade, sendo que madeiras menos densa tendem a ser mais facilmente deslignificadas pela presença de maior quantidade de espaços vazios por onde o licor é impregnado. Porém de acordo com Barrichelo et al. (1977) a importância da maior densidade, a par das vantagens de ordem tecnológica, reside na possibilidade de se

obter uma maior quantidade de matéria seca por hectare quando se comparam populações com um mesmo incremento volumétrico.

Os cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste trabalho apresentaram densidade básica de 0,427 g/cm<sup>3</sup>. A densidade do material em estudo se apresenta um pouco superior à encontrada por Barrichelo et al. (1977) que avaliando diferentes procedências de *Pinus taeda* com 9 anos de idade da região de Telêmaco Borba (PR) encontrou uma amplitude de resultados entre 0,354 a 0,404 g/cm<sup>3</sup>. Andrade (2006) estudando *Pinus taeda* com idade entre 8 e 14 anos proveniente da mesma região, encontrou valores de densidade entre 0,348 a 0,413 g/cm<sup>3</sup>. O mesmo fato pode ser observado no trabalho de Bassa (2006) onde a densidade de *Pinus taeda* com 9 anos de idade foi 0,332 g/cm<sup>3</sup>.

Para uma completa caracterização da matéria-prima destinada à produção de polpa celulósica é necessária a determinação das dimensões de seus traqueídes. Considera-se muito importante a avaliação das características anatômicas dos traqueídes, pois as mesmas estão em estreita associação com a qualidade da polpa e as características do papel.

Para os estudos de produção de celulose, algumas características anatômicas são extremamente importantes, tais como, comprimento e largura dos traqueídes, diâmetro do lume e espessura da parede dos traqueídes.

A partir das dimensões morfológicas das fibras e traqueídes, foram estabelecidas algumas relações, procurando correlacioná-las com as resistências e demais características da celulose. As principais relações, segundo Barrichelo e Brito (1976), são: índice de enfiletamento, que é a relação entre comprimento e largura da fibra; coeficiente de flexibilidade, relação entre o diâmetro do lúmen e largura da fibra; fração parede, relação entre duas vezes a espessura da parede celular e largura da fibra; e índice de Runkel, relação entre duas vezes a espessura da parede celular e diâmetro do lume.

Na tabela 7 estão apresentadas as dimensões anatômicas dos traqueídes e relações.

Tabela 7 - Dimensões dos traqueídes e relações

<b>Dimensões</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Coefficiente de Variação (%)</b>
Comprimento (mm)	3,61	0,66	18,35
Largura ( $\mu\text{m}$ )	41,67	10,69	25,66
Diâmetro do Lume ( $\mu\text{m}$ )	30,63	12,16	39,69
Espessura da Parede ( $\mu\text{m}$ )	5,52	2,10	38,08
Fração Parede - FP (%)	26,49	..	..
Coefficiente de Flexibilidade - CF (%)	73,51	..	..
Índice de Enfeltramento – IE	86,63	..	..
Índice de Runkel – IR	0,36	..	..

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. não se aplica dado numérico

As dimensões dos traqueídes encontradas por Fraga et al. (2002) para *Pinus taeda* com 8 anos foram semelhantes a do material em estudo, sendo os valores obtidos 3,56  $\mu\text{m}$  para comprimento dos traqueídes, 33,19  $\mu\text{m}$  para diâmetro do lume, 46,23  $\mu\text{m}$  para largura dos traqueídes, 6,52 mm para espessura de parede e 28,20 % de fração parede.

Considerando o índice de runkel obtido, 0,36, a madeira em estudo pode ser classificada muito boa para papel, uma vez que Runkel (1952 apud PAULA, 1999) propôs para essa classificação um valor entre 0,25 a 0,50. Para Foelkel e Barrichelo (1975), o índice de Runkel se relaciona diretamente com as propriedades da celulose e do papel e quando o seu valor é menor do que 1 verifica-se que a celulose é bem mais resistente, pois as fibras possuem maior capacidade de interligações.

A fração parede encontrada está dentro do padrão para produção de polpa celulósica de boa qualidade, de acordo com Foelkel e Barrichelo (1975) valores superiores a 40% comprometem a qualidade da polpa produzida, isso porque as fibras são extremamente rígidas, pouco flexíveis e com dificuldades nas interligações das mesmas.

O coeficiente de flexibilidade indica o grau de colapso (achatamento) que as fibras sofrem durante o processo de fabricação do papel, quanto maior seu valor, mais flexível será a fibra, ocorrendo maiores possibilidades de ligações entre as mesmas, o que aumentaria as resistências à tração e ao estouro (SHIMOYAMA; WIECHETECK, 1993). Segundo os mesmos autores, para o índice de enfiamento, quanto maior o seu valor, maior resistência ao rasgo terá o papel, sendo assim o valor encontrado para a madeira de *Pinus taeda* confere boa resistência ao papel produzido.

Para todas as dimensões dos traqueídes encontradas ocorreu um grande coeficiente de variação, isso se deve a variação anatômica que ocorre na madeira. Essa variação acontece entre diferentes árvores e até mesmo dentro da própria árvore, nas posições em altura (base-topo) e radial (medula-casca), muitos trabalhos também mostraram que existem grandes diferenças anatômicas entre o lenho inicial e o lenho tardio da madeira.

Complementarmente a análise das dimensões de traqueídes, considera-se fundamental a avaliação dos principais componentes químicos da madeira, pois estes exercem grande influência sobre os processos, interferindo na qualidade do produto final, bem como são considerados fatores limitantes para determinadas utilizações da madeira (ANDRADE, 2006).

Os processos químicos de polpação são influenciados pela composição química da madeira, a qual é determinante na eficiência do processo de polpação, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento em polpa celulósica, na quantidade de sólidos gerados e outros fatores. Os extrativos e a lignina são constituintes considerados como indesejáveis no processo de produção de celulose química, sendo suas determinações, indicativos que podem propiciar indiretamente estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação (BASSA, 2002).

Na tabela 8 estão apresentados os resultados da composição química dos cavacos de *Pinus taeda* utilizados neste estudo.

Tabela 8 - Composição química da madeira

<b>Componentes Químicos</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Coefficiente de Variação, %</b>
Lignina total (%)	28,88	0,34	1,19
Lignina insolúvel (%)	28,53	0,35	1,24
Lignina solúvel (%)	0,35	0,02	6,01
Holocelulose (%)	67,8	0,41	0,6
Extrativos totais (%)	3,32	0,07	1,96

Os resultados de composição química do material em estudo encontram-se semelhantes a outros trabalhos que utilizaram a mesma espécie. Bassa (2006) encontrou para *Pinus taeda* proveniente da mesma região teores de holocelulose, lignina e extrativos, com valores de 66,44%, 31,18% e 2,37% respectivamente. Outro estudo realizado por Andrade (2006) utilizando *Pinus taeda* com 8 anos de idade também proveniente da região de Telêmaco Borba (PR) obteve valores próximos aos encontrados neste trabalho, sendo o teor de holocelulose em torno de 70%, lignina 28% e extrativos 2% havendo pequenas variações entre valores encontrados para árvores plantadas em solos de baixa, média e alta fertilidade. Assim, considera-se o *Pinus taeda* utilizado no presente trabalho, um material típico de plantios dessa espécie, na região sul do Brasil.

### 2.3.2 Processo de polpação

Para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> foi realizada uma curva de cozimento com diferentes pontos de álcali, visto que o processo apresentou bastante sensibilidade à pequenas alterações da carga alcalina. Na tabela 9 encontram-se especificados o fator H a carga alcalina utilizados nos cozimentos, bem como os resultados relacionados ao rendimento e qualidade das polpas obtidas pelo processo Lo-Solids<sup>®</sup>.

Tabela 9 - Parâmetros determinados nos cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> de *Pinus taeda*

<b>Parâmetros do processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup></b>				
AA (% como NaOH)	19,0	20,0	21,0	22,0
Fator H	2000	2000	2000	2000
Número Kappa	68,3	54,4	47,4	36,6
Rendimento Bruto (%)	58,2	51,8	51,6	51,0
Rendimento Depurado (%)	53,6	51,6	51,5	51,0
Teor de Rejeitos (%)	4,64	0,20	0,15	0,03
Ácidos Hexenurônicos (µmol/g)	49,3	49,2	48,2	47,9
Seletividade (RB/Kappa)	0,85	0,95	1,09	1,39

O fator H utilizado no processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> manteve-se o mesmo para os quatro diferentes álcalis ativos utilizados, assim foi possível analisar a influência da carga alcalina no processo de polpação modificado. Os resultados relacionados ao rendimento do processo e qualidade da polpa obtidos em função dos álcalis ativos utilizados podem ser melhor visualizados nas figuras a seguir.



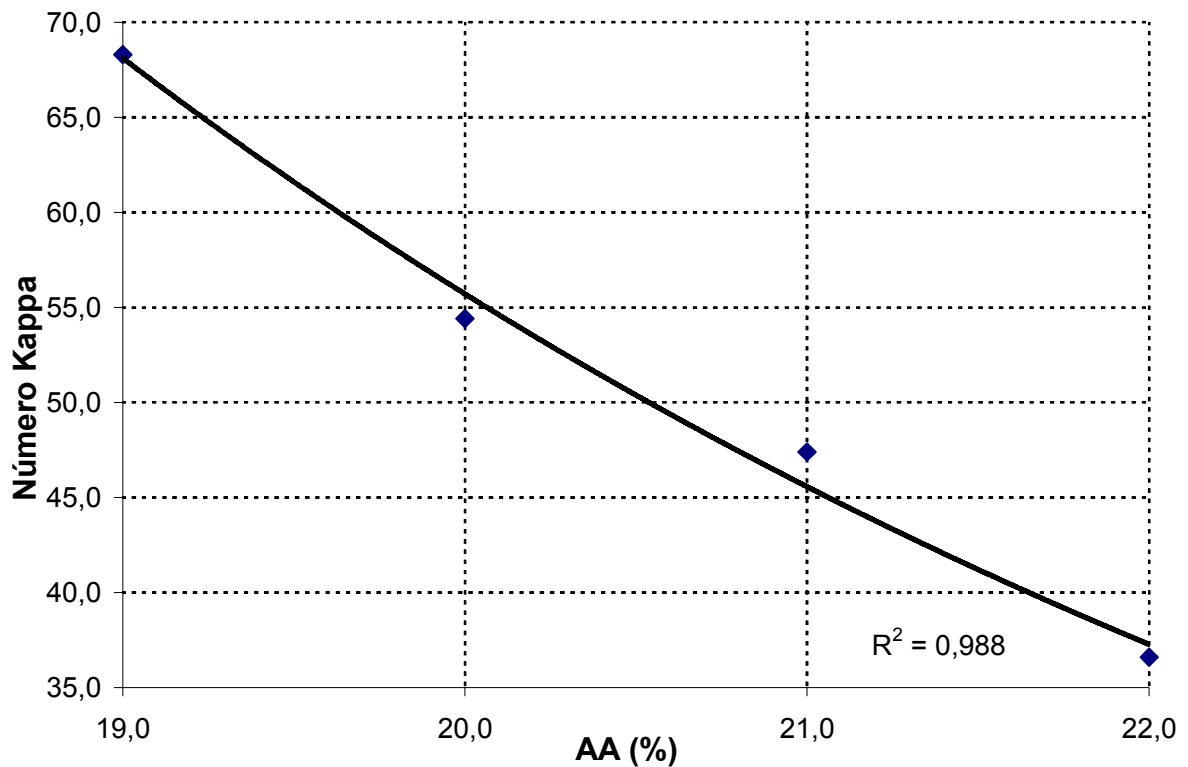


Figura 6 - Número kappa em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®

O número kappa é um parâmetro extremamente importante no processo de polpação, pois se constitui em um indicador da quantidade de lignina residual na polpa. Assim para controle do grau de deslignificação do processo de polpação, as variáveis de fundamental importância são o fator H e carga alcalina, as quais são estabelecidas levando-se em consideração a composição química e características físicas e anatômicas da madeira, bem como a intensidade de deslignificação (número kappa) desejada para a polpa celulósica ao final do processo.

Como apresentado na figura 6, o número kappa sofreu grande variação em função da carga alcalina utilizada no cozimento. A significativa redução do número kappa obtida com o aumento de álcali mostra a grande sensibilidade do processo de polpação Lo-Solids® relacionada à alteração da carga alcalina. A maior variação foi verificada entre os álcalis 19 e 20%, onde o número kappa teve redução de quase quatorze pontos com o aumento de apenas 1 ponto percentual na carga alcalina, assim

álcalis inferiores a 19% poderiam apresentar um aumento ainda mais acentuado no teor residual de lignina na polpa.

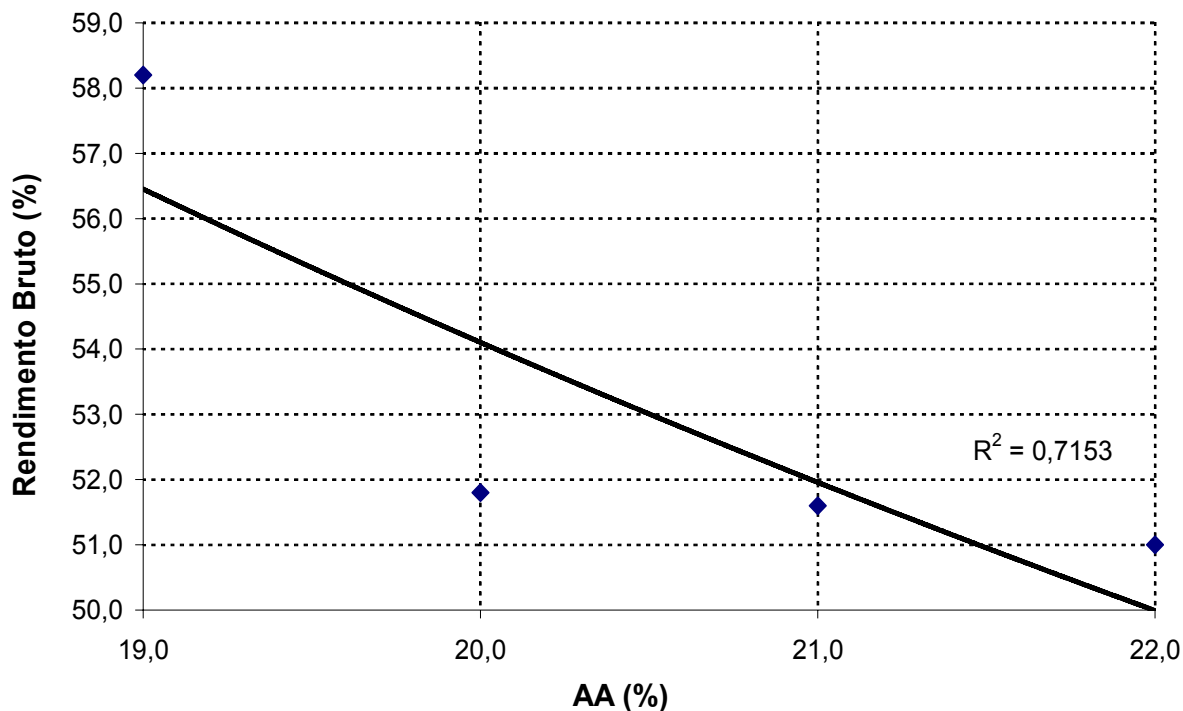


Figura 7 - Rendimento bruto em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®

O rendimento bruto expressa o rendimento da polpa celulósica obtida ao final do processo em comparação com a madeira alimentada inicialmente, sem levar em consideração o teor de rejeitos ainda presentes na polpa. Na figura 7 é possível observar que o rendimento bruto está correlacionado à carga alcalina utilizada. Isso se deve ao fato de que quanto maior a quantidade de reagentes utilizados no processo, maior será a degradação de lignina, extrativos e carboidratos da madeira, diminuindo assim a massa inicial da madeira utilizada.

O rendimento bruto obtido com álcali ativo de 19% foi bastante superior ao das demais cargas alcalinas utilizadas, tal fato também está relacionado com o alto número kappa da polpa. Assim a polpa obtida apresenta quantidades significativas de lignina residual e conseqüentemente ocorreu menor degradação dos carboidratos (holocelulose) durante a polpação. Embora essa degradação seja uma reação indesejável no processo, está vinculada com a quantidade de lignina desejável na polpa

final, sendo que quanto maior a necessidade de deslignificação, mais severas precisam ser as condições de cozimento, o que afetam diretamente o rendimento dos carboidratos na polpa.

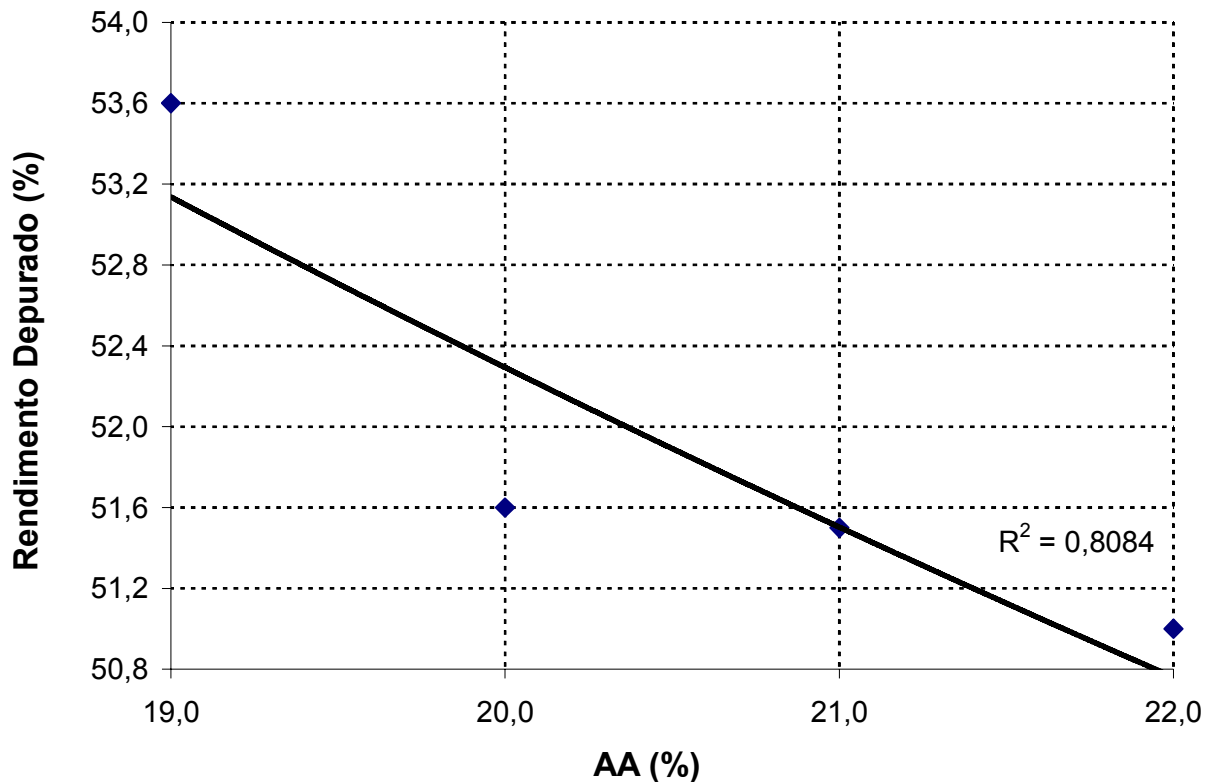


Figura 8 - Rendimento depurado em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®

Através dos resultados obtidos nota-se a diminuição do rendimento depurado a medida que foi utilizada uma dosagem maior de álcali ativo no processo, tal diminuição de rendimento está relacionada com a degradação dos carboidratos da madeira, principalmente polissacarídeos de baixo peso molecular, sendo as hemiceluloses as mais degradadas durante o processo de polpação e também a degradação da lignina, porém essa é uma reação desejável no processo.

Comparando o número kappa das polpas com o rendimento depurado obtido, pode-se verificar que os níveis de deslignificação também influenciam o rendimento depurado. Assim como ocorreu com o parâmetro de rendimento bruto, pode-se visualizar na figura 8 que houve uma diferença mais acentuada entre o rendimento

depurado obtido no cozimento que utilizou o menor álcali ativo comparado com os demais cozimentos.

O rendimento depurado representa a quantidade de polpa celulósica obtida após o processo de depuração, ou seja, livre de rejeitos. Sendo assim se constitui em um parâmetro de fundamental importância no processo de polpação, já que a madeira se constitui no maior item de custo do processo.

Outro fato considerável a respeito de rendimento do processo está ligado ao teor de sólidos orgânicos gerados, sendo que quanto menor o rendimento do processo, maior será o teor de sólidos orgânicos dissolvidos no licor, os quais são provenientes da degradação da madeira durante a polpação. Esses sólidos são destinados a queima, assim cozimentos com alto teor de sólidos podem ocasionar problemas dependendo da capacidade da caldeira da fábrica.

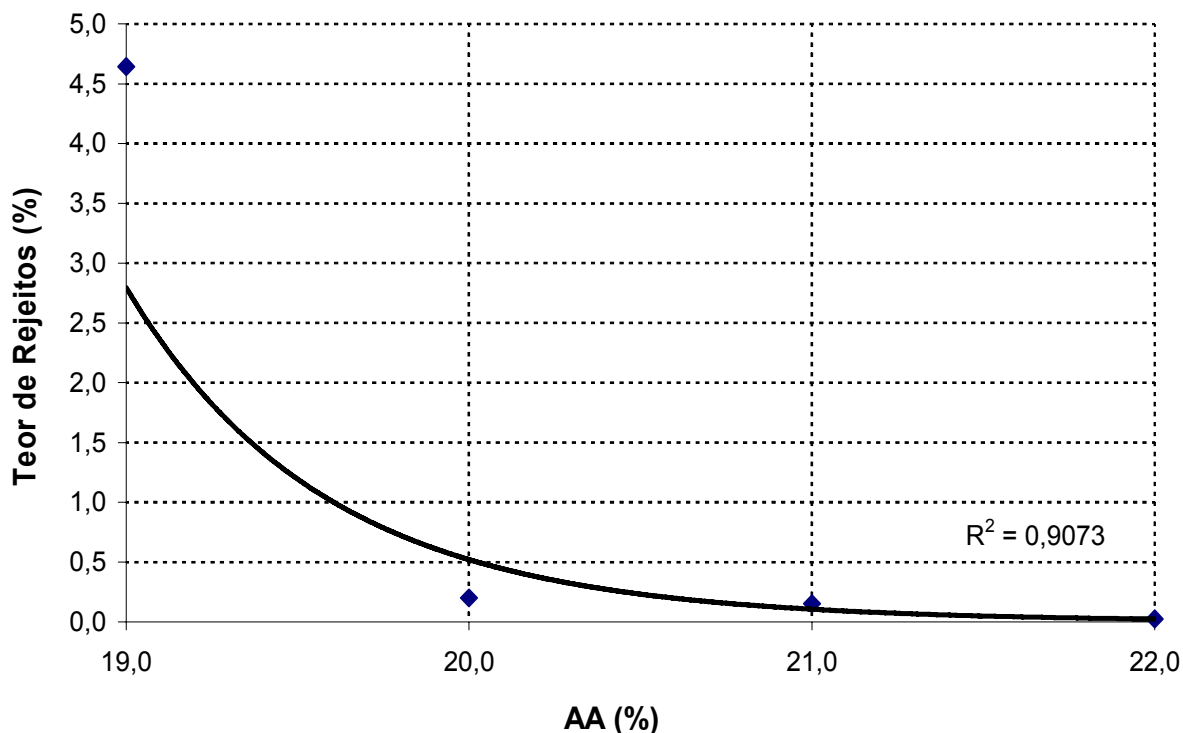


Figura 9 - Teor de rejeitos em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®

Conforme pode ser visualizado na figura 9, o teor de rejeitos para cozimentos com AA 19% se apresentou bastante alto, indicando que a estas condições de

cozimento a madeira não atingiu boa separação entre as fibras, devido ao alto teor de lignina ainda presente na polpa. Para os demais cozimentos o teor de rejeito se manteve baixo, o que indica uma maior uniformidade do cozimento que está relacionado com uma boa impregnação do licor na madeira durante o processo de polpação.

O teor de rejeitos no processo de polpação esta relacionado às características da matéria-prima e os parâmetros do processo de polpação, principalmente tempo e temperatura de impregnação, fator H e carga alcalina (ALMEIDA, 2003). Para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> pode-se observar que a dosagem de álcali apresenta efeito significativo sobre o teor de rejeitos, uma vez que a presença de material não totalmente cozido (rejeitos) está relacionada com a carga alcalina aplicada.

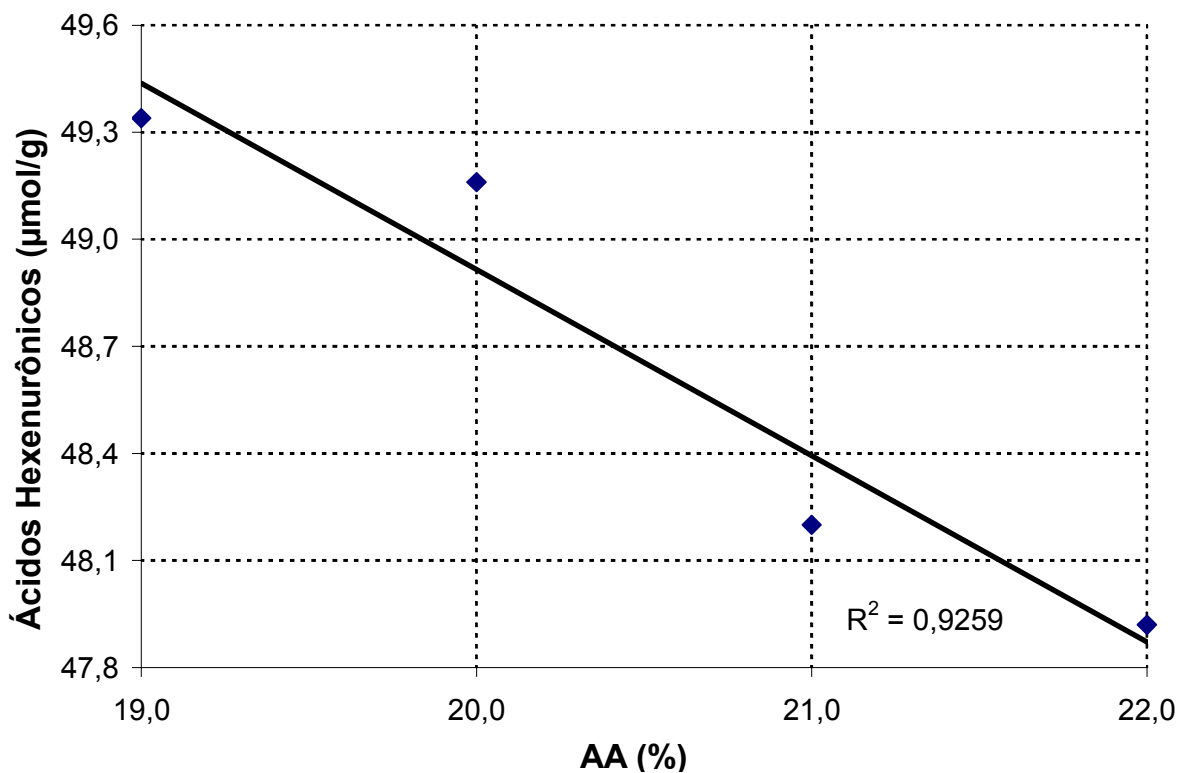


Figura 10 - Ácidos hexenurônicos em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup>

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas. Sua presença interrompe a reação de despolimerização terminal preservando assim o rendimento da

polpa em processos alcalinos. As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa são álcali ativo, sulfidez e temperatura. A formação de ácidos hexenurônicos não é desejável, especialmente para polpas destinadas ao processo de branqueamento, já que os mesmos, além de consumirem os reagentes químicos do branqueamento, também causam reversão de alvura (VENTORIM et al., 2009).

O teor de ácidos hexenurônicos apresentou diminuição em relação ao aumento da carga alcalina como pode ser visto na figura 10. Um aspecto semelhante a esse foi observado por Fraga, Silva Jr. e Gonçalves (2002) que trabalhando com madeira de *Pinus taeda*, realizou cozimentos variando o álcali ativo entre 13 a 24%, assim obteve redução linear significativa no teor de ácidos hexenurônicos na polpa em razão do aumento de álcali ativo.

De acordo Daniel et al. (2003) conforme os hexenurônicos vão se formando durante a polpação, eles podem ser simultaneamente degradados em meio alcalino ou parcialmente eliminados como resultado da dissolução da xilana; tal fato explica a diminuição dos hexenurônicos em função do aumento de álcali ativo, já que o aumento da carga alcalina causa maior dissolução dos carboidratos. Os ácidos hexenurônicos são essencialmente formados durante os estágios iniciais de polpação (elevação de temperatura); na etapa de cozimento onde se atinge a temperatura máxima, o teor de ácidos hexenurônicos nas polpas decresce continuamente com o tempo devido a sua degradação alcalina e dissolução da xilana.

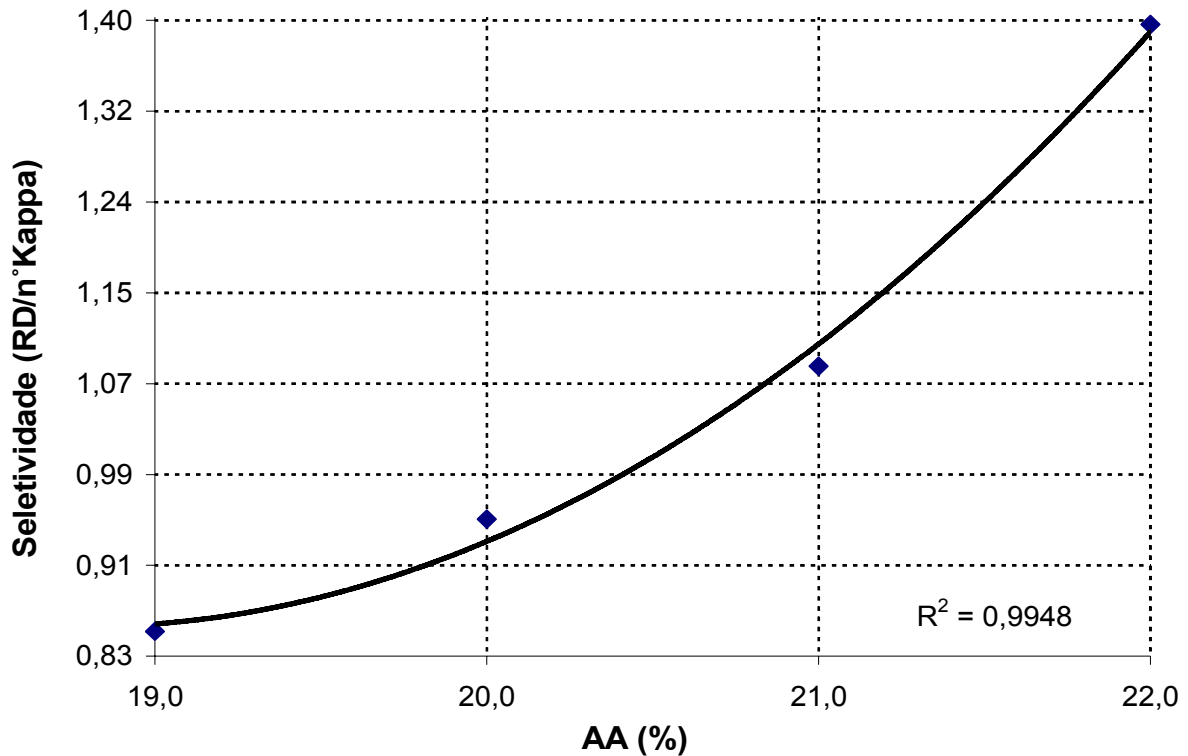


Figura 11 - Seletividade em função do álcali ativo para o processo de polpação Lo-Solids®

A seletividade do processo de polpação pode ser expressa como sua capacidade de degradar a lignina sem ataque extensivo aos carboidratos, sua determinação pode ser feita relacionando o teor de lignina residual e a quantidade de carboidratos na polpa. Para expressar a seletividade pode-se utilizar a relação entre rendimento do processo e número kappa.

Pode-se notar na figura 11 que a seletividade aumenta com o aumento do álcali ativo. Isso se explica pelo fato da grande diminuição de lignina na polpa obtida sem que o rendimento do processo fosse drasticamente prejudicado.

Cozimentos com alto teor de carga alcalina podem prejudicar a seletividade do processo, já que atingido um determinado nível de deslignificação, a redução do número kappa se torna muito pequena em relação à degradação dos carboidratos, visto que não é possível a retirada de toda a lignina da polpa apenas no processo de polpação.

Para a produção de polpas destinadas a fabricação de papéis extensíveis a partir da madeira das espécies do gênero *Pinus* normalmente os ajustes dos parâmetros dos processos de polpação são realizados visando a obtenção de polpa celulósica com número kappa entre 55 e 65. Dada a complexidade de simulação do processo Lo-Solids<sup>®</sup>, optou-se neste trabalho pela realização de um conjunto de cozimento Lo-Solids<sup>®</sup> com diferentes níveis de carga alcalina visando a obtenção de polpas com diferentes números kappa, ou seja, realizou-se uma curva de carga alcalina cujos resultados foram apresentados anteriormente com ajuste de modelos de correlação bastante significativos. Visando comparar o desempenho do processo Lo-Solids<sup>®</sup> frente ao processo convencional para obtenção de polpa não-branqueável de *Pinus taeda* realizou-se cozimentos convencionais cujos resultados encontram-se apresentados na tabela 10. Para efeito de comparação os parâmetros relacionados a polpa referentes ao processo Lo-Solids<sup>®</sup> foram interpolados para número kappa 56,5 (valor obtido experimentalmente para processo convencional).

Tabela 10 - Parâmetros determinados no processo de polpação convencional e estimativa dos parâmetros para o processo Lo-Solids<sup>®</sup>

<b>Parâmetros</b>	<b>Convencional</b>	<b>Lo-Solids<sup>®</sup></b>
AA (% como NaOH)	17,6	19,9
Fator H	2300	2000
Número Kappa	56,5	56,5
Rendimento Bruto (%)	54,8	54,3
Rendimento Depurado (%)	52,3	52,4
Teor de Rejeitos (%)	2,6	1,9
Ácidos Hexenurônicos (µmol/g)	45,6	49,0
Seletividade (RB/Kappa)	0,97	0,96

Comparando os resultados obtidos para o processo de polpação convencional aos estimados para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> visando a obtenção do mesmo



grau de deslignificação, é possível analisar os parâmetros de qualidade e rendimento da polpa e assim ressaltar as vantagens obtidas para cada processo.

Pode-se observar na tabela 10 que o fator H utilizado para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> é inferior ao utilizado no processo convencional. O fator H se constitui em uma variável única que relaciona o tempo e temperatura do cozimento. Seu controle se faz necessário, pois o mesmo está relacionado com a qualidade e rendimento da polpa produzida. Assim busca-se a utilização do menor fator H possível, de forma que o mesmo seja suficiente para a obtenção da deslignificação da madeira necessária, sem que as propriedades da polpa sejam prejudicadas.

O maior fator H obtido para o processo de polpação convencional comparado aos processos de polpação modificados também foi observado em estudos anteriores. Vasconcelos (2005) obteve redução de 35% do fator H para o processo de polpação modificado SuperBatch<sup>™</sup> comparado ao convencional para obtenção de polpas com mesmo número kappa.

Embora nos processos de polpação modificados haja redução do fator H, os mesmos exigem maior aplicação de carga alcalina quando comparado aos processos convencionais. A maior carga alcalina aplicada ao processo modificado observada na tabela 10 tem como justificativa o fato de que cozimentos com distribuição de carga alcalina faz-se necessário uma maior aplicação de álcali visando a manutenção de condições favoráveis para as reações de deslignificação.

Bassa (2002) verificou uma necessidade de aumento do álcali ativo em até 9,5 pontos percentuais no processo modificado comparado ao processo convencional mantendo-se o mesmo nível de deslignificação. Para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> avaliado nesse trabalho, foi necessário um aumento de 2,3 pontos percentuais na carga alcalina, para que fosse obtida a mesma deslignificação da madeira alcançada no processo convencional. Essa diferença ocorre fundamentalmente devido à distribuição do álcali ao longo do processo, mas não significa, necessariamente, que nesse processo haja um maior consumo de reagentes.

O processo de polpação convencional apresentou rendimento bruto 0,5 pontos percentuais superior ao processo Lo-Solids<sup>®</sup>, Porém comparando o rendimento depurado, pode-se observar que os dois processos não apresentaram diferenças

significativas nesse parâmetro. Assim o rendimento de polpa foi similar ao final de ambos os processos, sendo apenas 0,1 ponto percentual superior no cozimento Lo-Solids<sup>®</sup>.

A menor variação entre os rendimentos bruto e depurado está relacionada ao teor de rejeitos, nesse parâmetro o processo de polpação modificado apresentou diminuição de 26,9% no teor de rejeito. Tal diminuição pode se constituir em um fator favorável ao processo Lo-Solids<sup>®</sup>, já que o processamento dos rejeitos gerados consome grande quantidade de energia nos refinadores e esse material pode resultar em uma polpa celulósica de menor resistência, visto que é submetida a um tratamento mecânico. Assim o processo Lo-Solids<sup>®</sup> apresentou menor teor de rejeito para um mesmo rendimento de polpa depurada quando comparado ao processo convencional.

O processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> apresentou maior teor de ácidos hexenurônicos comparado ao convencional. De acordo Daniel et al. (2003) os ácidos hexenurônicos formados durante a polpação podem ser simultaneamente degradados em meio alcalino ou parcialmente eliminados como uma resultante da dissolução da xilana. O maior teor de ácidos hexenurônicos obtidos nas polpas provenientes do cozimento modificado pode estar relacionado a uma menor degradação da xilana nesse processo.

Como o objetivo desse trabalho foi a obtenção de polpas não branqueáveis, o maior teor de ácidos hexenurônicos encontrados no cozimento Lo-Solids<sup>®</sup> não se constitui em um fator negativo, visto que sua formação traz efeitos maléficos especialmente ao processo de branqueamento. Assim polpas destinadas ao branqueamento obtidas através do processo Lo-Solids<sup>®</sup> poderiam apresentar maiores dificuldades na etapa de branqueamento que polpas obtidas por processo convencional.

No parâmetro seletividade, o qual relaciona a preservação dos carboidratos e a deslignificação da madeira, ambos os processos apresentaram valores similares. Sendo que para o cozimento convencional o ganho de seletividade foi apenas 0,1 ponto percentual a mais que o Lo-Solids<sup>®</sup>. Assim pode-se concluir neste trabalho que os processos de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> e convencional para *Pinus taeda* visando a obtenção de polpa não branqueável apresentaram basicamente o mesmo nível de seletividade.

### 2.3.3 Análise do processo de polpação através do licor negro

O monitoramento da lignina, álcali ativo, teor de sólidos entre outros parâmetros durante o processo de polpação é uma alternativa bastante interessante quando se tem por objetivo o monitoramento *on-line* e *real time* do processo de polpação. Especialmente em processos de polpação modificados, esse monitoramento permite a obtenção de informações necessárias durante o cozimento, que propiciem alterações na carga alcalina em injeções de licor subseqüentes, bem como alterações no fator H, as quais também podem ser realizadas nos processos convencionais, para então se obter o grau de deslignificação necessário e assim garantir a qualidade da polpa.

A análise da cinética do processo de polpação através do licor negro coletado ao longo do cozimento se constitui em uma alternativa mais simples e objetiva quando comparada ao método convencional, o qual se utiliza análise da polpa. Na tabela 11 encontram-se os valores obtidos nas análises de licor negro coletados a cada 20 minutos dos cozimentos convencionais. As tabelas 12, 13, 14 e 15 expressam os resultados dos cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> com álcali ativo, 19, 20, 21 e 22% respectivamente.

Tabela 11 - Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação convencional

Tempo (H)	Tempo (%)	Temp. °C	Fator H	Lignina (%)*	pH	S. Tot. (%)	S. Org. (%)	S. In. (%)	AA (g/l)	S (%)
00:20	9	57	0	98,5	14,1	5,3	1,4	4,0	27,6	29,5
00:40	18	89	0	97,0	14,1	5,8	1,9	3,9	26,7	31,1
01:00	28	122	7,5	90,3	14,0	6,5	2,8	3,7	21,7	37,6
01:20	37	154	160	76,8	13,8	7,6	4,0	3,6	15,4	49,2
01:40	46	170	488	61,2	13,6	9,5	5,7	3,8	13,1	62,5
02:00	55	170	795	44,2	13,4	10,6	6,8	3,8	11,7	70,5
02:20	64	170	1102	35,4	13,1	11,3	7,5	3,8	11,3	76,0
02:40	73	170	1409	27,2	12,9	11,9	8,3	3,5	10,9	78,6
03:00	83	170	1716	26,5	12,7	12,3	8,5	3,7	10,6	82,4
03:20	92	170	2023	22,5	12,6	12,6	8,7	3,8	10,5	86,2
03:38	100	170	2300	21,8	12,5	13,1	9,0	3,6	10,6	87,1

\* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

S. Tot. = sólidos totais - S. Org. = sólidos orgânicos - S. In. = sólidos inorgânicos

AA = álcali ativo residual - S = sulfidez

Tabela 12 - Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 19%

Tempo (H)	Tempo (%)	Temp. °C	Fator H	Lignina (%) *	pH	S. Tot. (%)	S. Org. (%)	S. In. (%)	AA (g/l)	S (%)
0:20	7	120	2	97,6	13,5	2,6	0,3	2,5	14,2	22,9
0:40	13	120	5	89,2	13,4	4,1	1,3	2,8	8,1	35,0
0:50	17	120	6	84,0	13,2	4,6	2,0	2,6	6,4	49,1
1:10	23	148	80	81,8	13,6	5,6	1,8	3,8	14,0	34,0
1:30	30	163	137	64,7	13,5	7,0	3,4	3,6	10,5	37,3
1:50	37	163	308	53,0	13,3	7,8	3,6	4,2	9,2	61,3
2:10	43	163	478	45,1	13,1	8,7	5,0	3,7	9,3	78,6
2:30	50	163	649	42,5	13,0	9,1	5,3	3,8	8,9	84,9
2:50	57	163	820	37,7	12,9	9,2	5,4	3,8	9,0	90,2
3:00	60	163	991	37,3	12,8	9,3	5,7	3,6	9,2	87,2
3:20	67	163	1162	34,3	13,5	9,2	5,0	4,2	14,2	70,8
3:40	73	163	1333	32,8	13,3	9,8	5,7	4,1	13,6	70,7
4:00	80	163	1504	32,0	13,3	10,3	6,2	4,0	12,4	77,5
4:20	87	163	1675	27,1	13,3	10,5	6,0	4,5	12,7	80,5
4:40	93	163	1846	25,8	13,2	11,0	6,9	4,2	12,0	87,2
5:00	100	163	2017	24,7	13,1	10,7	6,4	4,3	11,9	86,8

\* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

S. Tot. = sólidos totais - S. Org. = sólidos orgânicos - S. In. = sólidos inorgânicos

AA = álcali ativo residual - S = sulfidez

Tabela 13 - Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 20%

Tempo (H)	Tempo (%)	Temp. °C	Fator H	Lignina (%) *	pH	S. Tot (%)	S. Or. (%)	S. In. (%)	AA (g/l)	S (%)
0:20	7	120	2	97,0	13,5	3,5	0,7	2,7	15,5	25,9
0:40	13	120	5	85,4	13,3	5,3	2,5	2,7	9,0	61,9
0:50	17	120	6	83,8	13,1	4,9	2,6	2,3	9,0	57,3
1:10	23	148	80	79,0	13,5	6,4	3,0	3,3	16,0	48,0
1:30	30	163	137	57,7	13,3	8,1	4,1	4,0	12,5	58,8
1:50	37	163	308	42,4	13,2	9,0	5,0	4,0	11,1	78,9
2:10	43	163	478	36,0	13,1	9,5	5,6	3,9	10,8	78,1
2:30	50	163	649	27,1	13,0	10,0	5,9	4,1	10,5	83,4
2:50	57	163	820	29,5	12,9	10,4	6,2	4,2	10,0	84,7
3:00	60	163	991	28,3	12,9	10,3	6,0	4,3	10,2	85,8
3:20	67	163	1162	27,4	13,3	10,3	5,7	4,6	15,6	60,8
3:40	73	163	1333	24,8	13,3	10,5	6,0	4,5	14,8	61,7
4:00	80	163	1504	22,2	13,3	10,8	6,6	4,2	14,4	66,8
4:20	87	163	1675	21,0	13,2	11,2	7,5	3,7	14,1	69,2
4:40	93	163	1846	20,1	13,3	11,4	8,0	3,4	13,5	67,9
5:00	100	163	2017	18,6	13,2	11,1	7,8	3,3	13,2	73,1

\* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

S. Tot. = sólidos totais - S. Org. = sólidos orgânicos - S. In. = sólidos inorgânicos

AA = álcali ativo residual - S = sulfidez

Tabela 14 - Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 21%

Tempo (H)	Tempo (%)	Temp. °C	Fator H	Lignina (%) *	pH	S. Tot (%)	S. Or. (%)	S. In. (%)	AA (g/l)	S (%)
0:20	7	120	2	98,8	13,8	3,3	0,6	2,8	18,0	25,1
0:40	13	120	5	89,0	13,5	4,4	1,8	2,6	9,0	18,2
0:50	17	120	6	84,3	13,3	5,02	2,7	2,4	6,4	26,4
1:10	23	148	80	76,5	13,6	6,6	3,3	3,3	15,8	45,4
1:30	30	163	137	59,0	13,5	7,9	4,5	3,34	13,2	56,5
1:50	37	163	308	46,3	13,3	8,9	5,4	3,6	12,3	62,9
2:10	43	163	478	35,2	13,3	9,5	5,5	4,0	10,8	61,7
2:30	50	163	649	29,9	13,2	10,0	6,7	3,3	10,7	68,7
2:50	57	163	820	28,0	13,0	10,4	6,3	4,1	9,1	52,2
3:00	60	163	991	28,2	13,1	10,2	6,4	3,8	10,6	79,3
3:20	67	163	1162	35,3	13,5	9,8	5,2	4,7	15,1	54,3
3:40	73	163	1333	31,9	13,5	10,2	5,9	4,2	14,8	54,6
4:00	80	163	1504	28,9	13,5	10,6	6,2	4,4	14,9	51,3
4:20	87	163	1675	25,2	13,5	10,8	6,2	4,6	13,2	42,3
4:40	93	163	1846	24,9	13,4	11,21	6,7	4,5	13,6	44,2
5:00	100	163	2017	21,6	13,4	11,4	6,9	4,5	14,0	51,3

\* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

S. Tot. = sólidos totais - S. Org. = sólidos orgânicos - S. In. = sólidos inorgânicos

AA = álcali ativo residual - S = sulfidez

Tabela 15 - Parâmetros determinados nos licores provenientes do processo de polpação modificado Lo-Solids® com álcali ativo 22%

Tempo (H)	Tempo (%)	Temp. °C	Fator H	Lignina (%) *	pH	S. Tot (%)	S. Or. (%)	S. In. (%)	AA (g/l)	S (%)
0:20	7	120	2	96,9	13,6	3,4	1,0	2,4	17,1	34,4
0:40	13	120	5	88,2	13,5	4,6	1,8	2,8	12,1	46,3
0:50	17	120	6	83,8	13,5	5,2	2,6	2,6	10,5	53,4
1:10	23	148	80	77,6	13,5	6,7	2,8	3,9	17,4	49,1
1:30	30	163	137	57,2	13,5	8,5	4,3	4,1	15,0	60,8
1:50	37	163	308	44,6	13,5	9,3	5,1	4,2	14,1	74,8
2:10	43	163	478	34,4	13,3	10,1	5,9	4,1	14,0	79,0
2:30	50	163	649	30,3	13,3	10,6	6,4	4,3	14,5	86,1
2:50	57	163	820	28,4	13,1	11,1	6,7	4,4	13,7	73,6
3:00	60	163	991	27,2	13,1	10,9	6,5	4,4	13,2	64,7
3:20	67	163	1162	27,1	13,5	11,2	6,4	4,8	18,9	60,4
3:40	73	163	1333	26,1	13,5	11,6	6,8	4,7	18,2	65,4
4:00	80	163	1504	22,1	13,5	11,7	6,9	4,8	17,8	63,2
4:20	87	163	1675	22,4	13,4	11,9	7,1	4,8	17,4	64,2
4:40	93	163	1846	20,0	13,3	12,0	7,3	4,7	17,2	63,6
5:00	100	163	2017	18,5	13,3	12,4	7,7	4,7	16,7	67,0

\* % de lignina em relação ao teor de lignina inicial da madeira

S. Tot. = sólidos totais - S. Org. = sólidos orgânicos - S. In. = sólidos inorgânicos

AA = álcali ativo residual - S = sulfidez



Para melhor interpretação dos resultados, foram plotados gráficos para todos os parâmetros determinados no licor de cozimento dos processos convencional e Lo-Solids®.

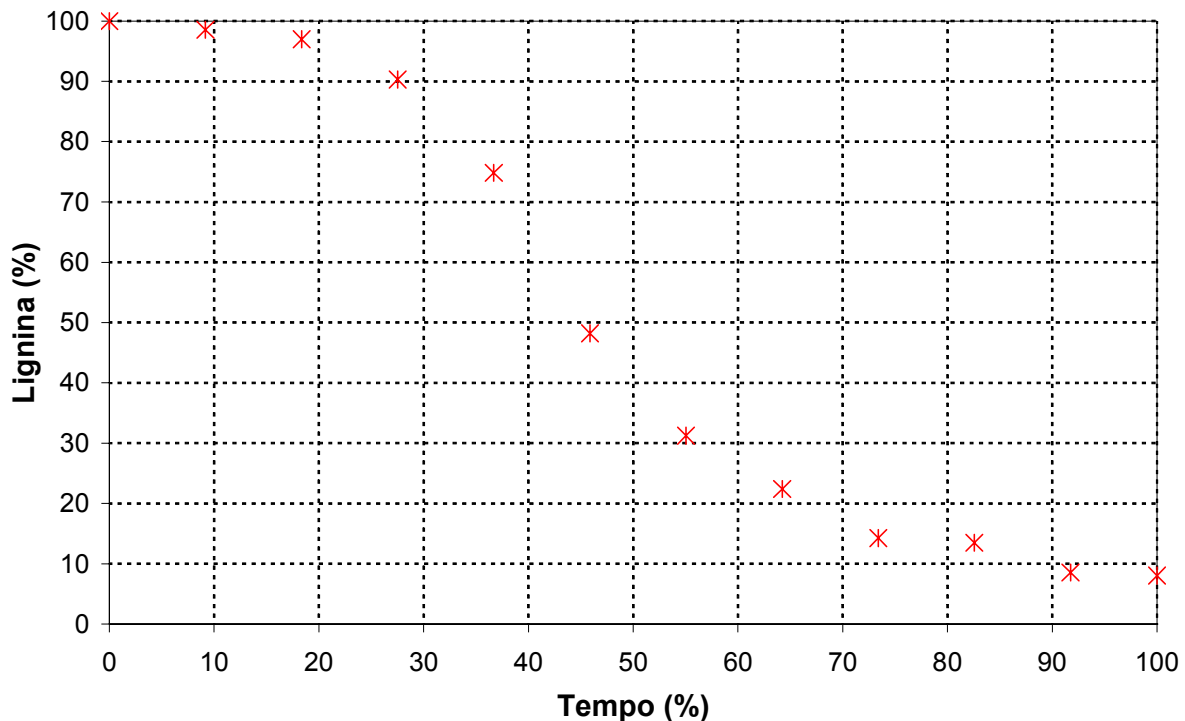


Figura 12 - Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional

A análise dos resultados apresentados na figura 12 permite identificar as três fases de deslignificação ao longo do cozimento, as quais são especificadas na literatura. Observa-se que no início do cozimento a taxa de deslignificação se apresenta bem lenta - deslignificação inicial; nessa fase apenas 9,7% da lignina da madeira foi removida, e teve duração de aproximadamente 1 hora. Gomide e Fantuzzi Neto (2000) estudando a deslignificação de *Eucalyptus grandis* ao longo do cozimento obtiveram 7% de lignina removida durante o período de deslignificação inicial, em temperaturas até 110°C. De acordo com os mesmos autores, na fase inicial de cozimento são removidos, provavelmente, apenas estruturas de lignina mais acessíveis, de baixo peso molecular, solúveis em álcali, e fragmentos solubilizados pela quebra das ligações facilmente hidrolisáveis.

A fase de deslignificação principal iniciou-se pouco antes do fim do período de impregnação, após 28% do tempo total de cozimento, quando a temperatura estava transitando de 122 para 154°C. Essa fase teve início a aproximadamente 1 hora após o início do processo de polpação se estendendo até 02h40min, com remoção de lignina em torno de 63% em relação a lignina total da madeira.

De acordo com Chiang et al. (1987) a fase de deslignificação principal inicia-se em torno de 140°C e durante essa fase é removida cerca de 68% da lignina total presente na madeira. Assim a temperatura inicial para a fase de deslignificação principal e o teor de lignina removido durante a mesma encontrados nesse trabalho para o processo de polpação convencional estão de acordo com a literatura.

Depois de atingido 73% do tempo total de cozimento, nota-se na figura 12, uma visível diminuição da deslignificação da madeira. Nesse período inicia-se a fase de deslignificação residual, que teve duração de 58 minutos com redução de apenas 5,4% da lignina total da madeira. Segundo Pimenta et al. (2007) as estruturas da lignina desta fase se apresentam condensadas, com maior proporção de ligações carbono-carbono de difícil rompimento pela ação dos reagentes de polpação. Outra explicação para a resistência da lignina nessa fase é a formação de complexos lignina-carboidrato, principalmente entre lignina e cadeias de xilana e suas ramificações.

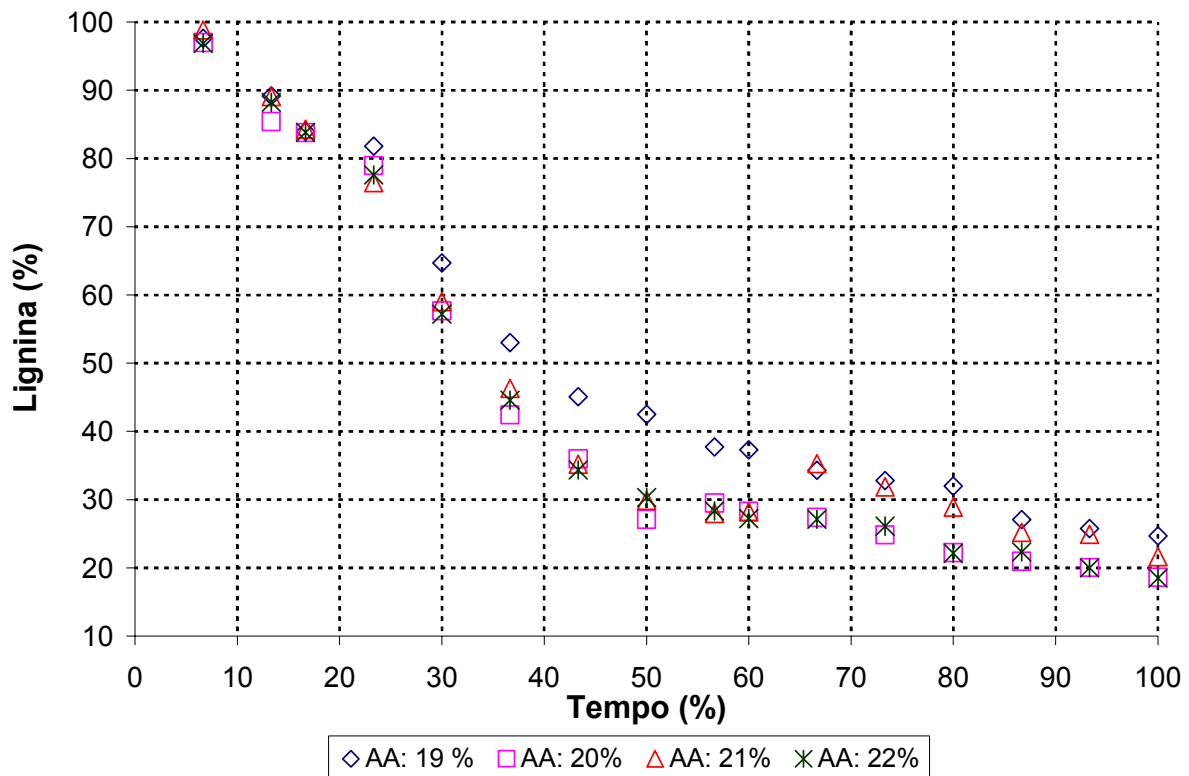


Figura 13 - Teor de lignina residual na polpa em função do tempo de cozimento para o processo de polpação Lo-Solids®

O padrão de deslignificação no processo Lo-Solids® foi semelhante ao encontrado na Figura 12, para o processo convencional, com a presença das fases inicial, principal e residual. Porém, observando a figura 13, nota-se que na fase de deslignificação inicial, a redução do teor de lignina na madeira é mais acentuada quando comparado ao convencional, sendo que aproximadamente 16% da lignina inicial da madeira foi removida durante a etapa de impregnação em todos os cozimentos com diferentes álcalis. Assim a fase inicial é mais bem definida para o processo de polpação convencional, podendo observar claramente a lenta deslignificação que ocorre nesse período. A fase de deslignificação inicial para os cozimentos Lo-Solids® ocorreu até o período de 50 a 70 minutos, semelhante ao encontrado no processo convencional.

Ao término da etapa de impregnação e início do cozimento, após 17% do tempo total, verifica-se um aumento na deslignificação. A injeção de álcali ativo no início da fase de cozimento contribuiu com o aumento da deslignificação observado logo após 20

minutos da injeção. Durante a fase de cozimento a deslignificação é intensa, 46 a 56% da lignina da madeira foi removida. Pode-se notar que ao final do período de cozimento a remoção da lignina começa a diminuir no último ponto de amostragem, essa diminuição está relacionada a redução do álcali ativo após longo tempo de cozimento, que dificulta as reações de deslignificação.

Com o início da etapa de lavagem, uma nova injeção de álcali ativo proporcionou novo aumento na deslignificação da madeira, porém a redução de lignina durante a lavagem foi baixa comparada ao seu tempo de retenção de 2 horas, sendo que nesse período aproximadamente 6 a 12% de lignina da madeira foi removida. Como pode ser visualizada na figura 13, após 87% do tempo total de cozimento a deslignificação se tornou mais lenta, como ocorre na fase residual.

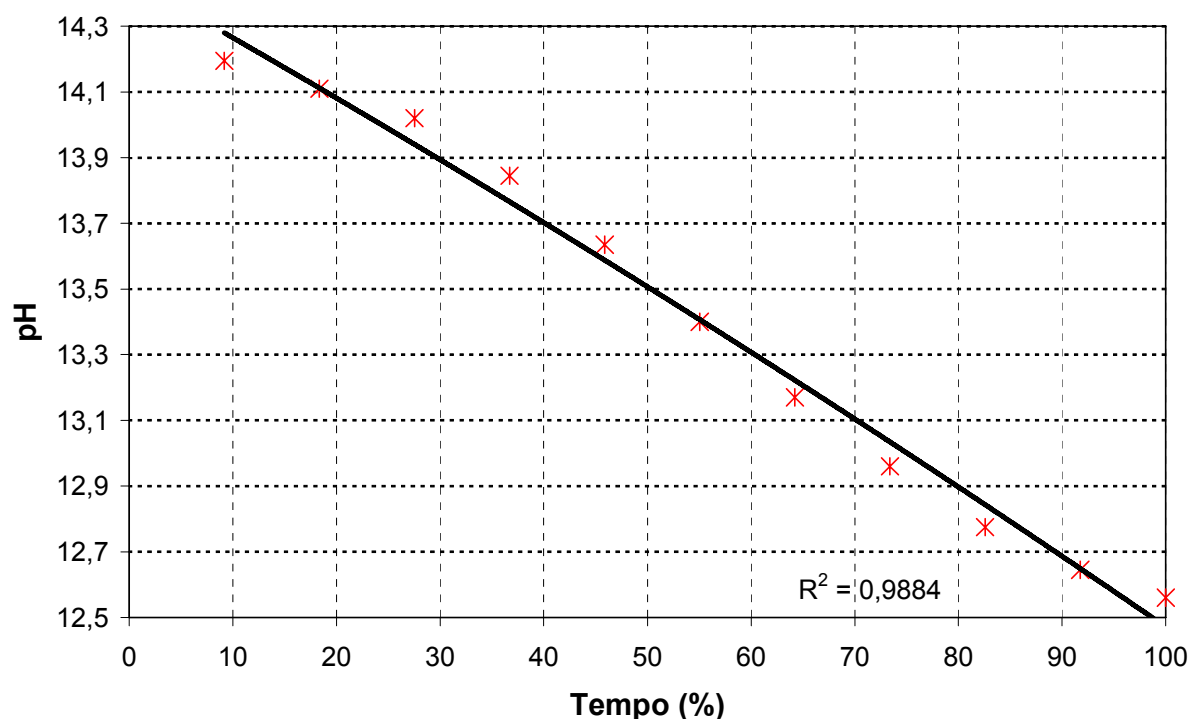


Figura 14 - pH do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional

As reações químicas do processo de polpação kraft ocorrem em meio alcalino, sendo injetada no início do cozimento uma solução extremamente básica. Conforme visualizado na figura 14, o pH do licor vai sofrendo redução gradativa ao longo do cozimento, essa diminuição da basicidade do licor ocorre especialmente pelo seu

consumo na neutralização de ácidos orgânicos formados pela degradação dos carboidratos, assim o pH do licor de cozimento vai decrescendo. Santos (2005) ressalta que é extremamente importante que o pH do licor ao final do cozimento esteja superior a 11, pois isso indica a presença de suficiente álcali residual, capaz de prevenir a precipitação de componentes orgânicos, inclusive a lignina, presentes no licor residual, o que prejudicaria a qualidade da polpa.

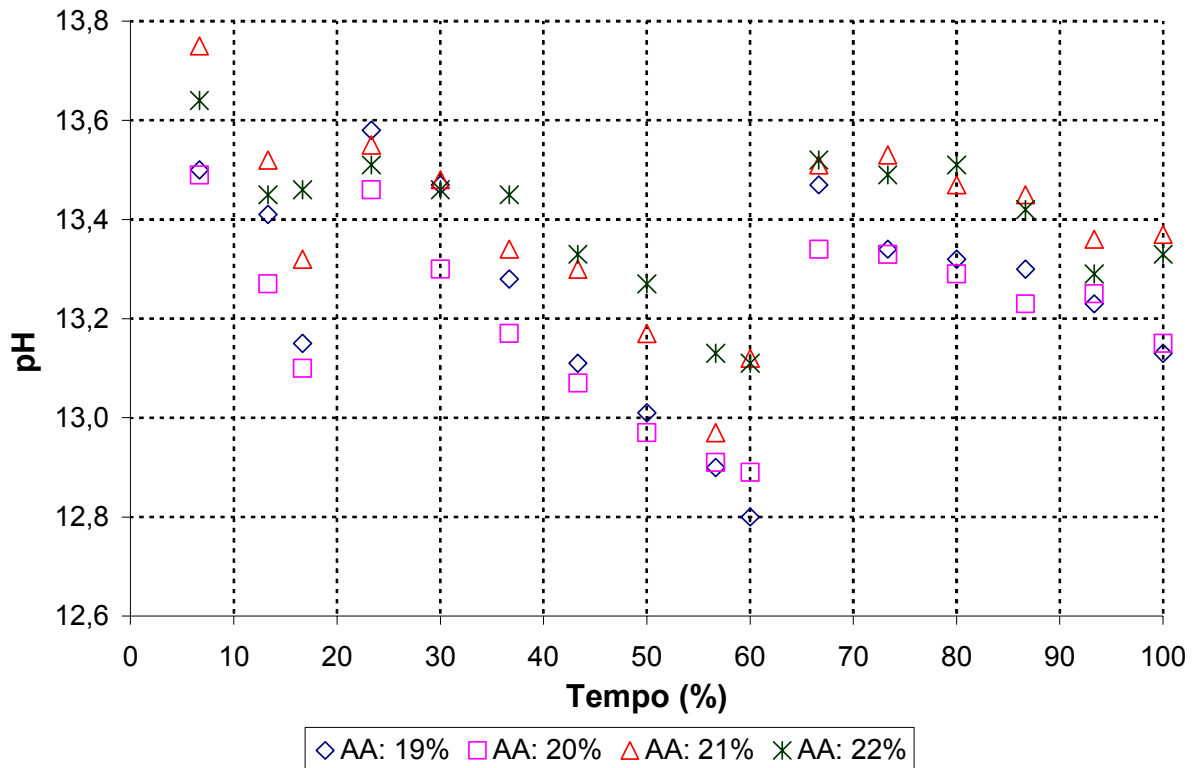


Figura 15 - pH do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids®

O perfil de pH do licor proveniente do processo de polpação modificado é diferente do convencional, já que nesse processo são feitas injeções de licor ao longo do cozimento. Como pode ser visualizado na figura 15, o pH do processo é dividido em três fases, no período de impregnação há uma pequena redução no pH do licor. Ao final desse período inicia-se a etapa de cozimento, representada no gráfico a 23% do tempo total do processo, nessa fase é feita uma nova injeção de licor branco, assim o pH do licor se restabelece. A redução do pH torna a se iniciar, só que desta vez chegando a níveis inferiores que os obtidos durante a impregnação, isso porque o tempo de

cozimento é três vezes mais longo que o da fase de impregnação. Aos 67% do tempo total do processo, inicia-se a fase de lavagem, onde uma nova injeção de álcali é feita, assim o pH do licor aumenta novamente.

Ao final dos cozimentos com diferentes álcalis ativos apresentados na figura 15, o pH varia entre 13,1 e 13,4, estando acima do estabelecido para garantir boas condições de cozimento. Pode-se notar que os cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> apresentaram maior pH final comparado ao cozimento convencional, isso se deve ao fato de ter sido utilizado maior álcali ativo no processo, e também devido a distribuição da carga alcalina.

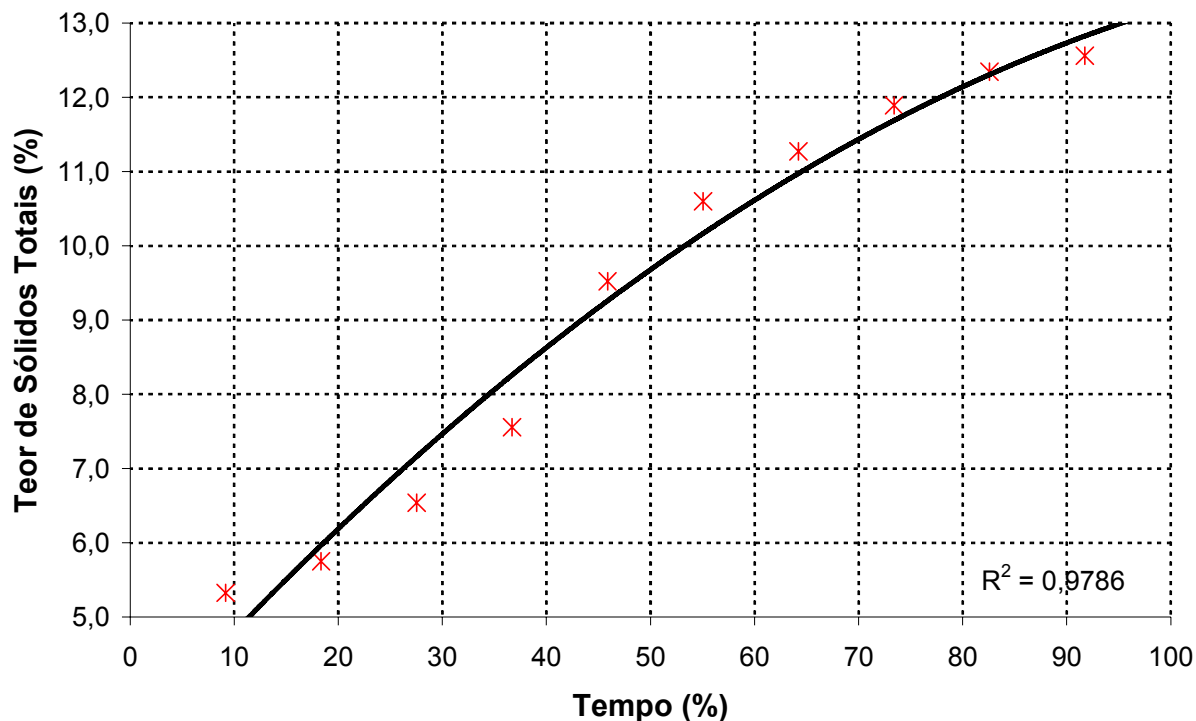


Figura 16 - Teor de sólidos totais no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional

O teor de sólidos totais representa a fração de compostos inorgânicos presentes no licor inserido no cozimento, e também a fração de fragmentos orgânicos dissolvidos da madeira ao longo do processo. O teor de sólidos no final do cozimento é um parâmetro que expressa a quantidade de sólidos que serão destinados à caldeira. Na figura 16, pode-se notar que o teor de sólidos totais aumenta ao longo do cozimento. Quando a temperatura do cozimento passa de 122 para 154°C, inicia-se um aumento

mais acentuado no teor de sólidos no licor. O período de acréscimo mais significativo do teor de sólidos no licor pode ser verificado entre 28 e 73% do tempo total de cozimento, estando o mesmo também relacionado à fase de deslignificação principal.

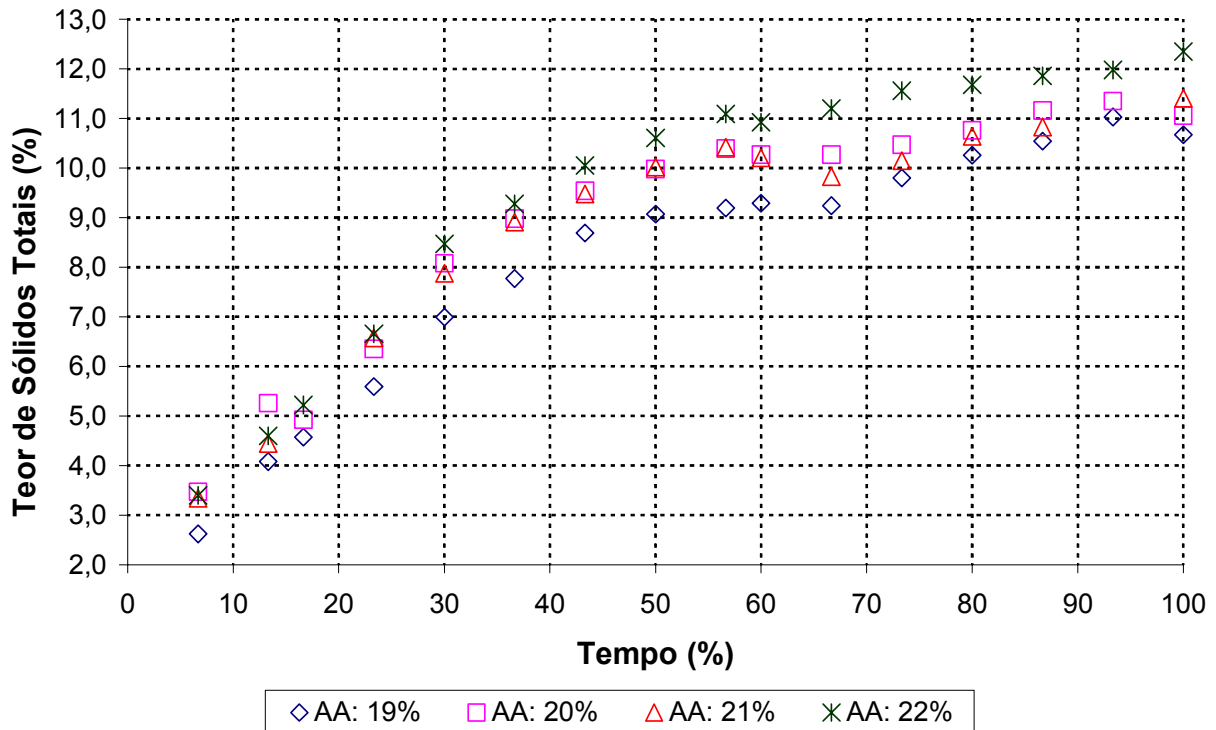


Figura 17 - Teor de sólidos totais no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids®

No processo de polpação Lo-Solids® foi observada a mesma tendência que no processo convencional, sendo que o teor de sólidos foi aumentando gradativamente em função do tempo de cozimento. Cozimentos com álcali ativo de 19% apresentaram teor de sólidos totais inferiores ao longo de todo o cozimento, quando comparado com os valores obtidos para a carga alcalina de 22%. Tal fato pode ser explicado pela redução de compostos inorgânicos utilizados em cozimentos com menor álcali ativo e a consequente redução da deslignificação e dissolução dos carboidratos.

O teor de sólidos totais no processo Lo-Solids® se apresentou inferior no início e final do cozimento, quando comparado com o processo convencional. Embora a carga alcalina utilizada no processo convencional (17,6%) seja significativamente menor que as utilizadas no processo modificado, a retirada de licor negro do processo e a melhor

distribuição da carga alcalina propiciam diminuição do teor de sólidos ao processo Lo-Solids<sup>®</sup>, o que é o princípio básico deste processo.

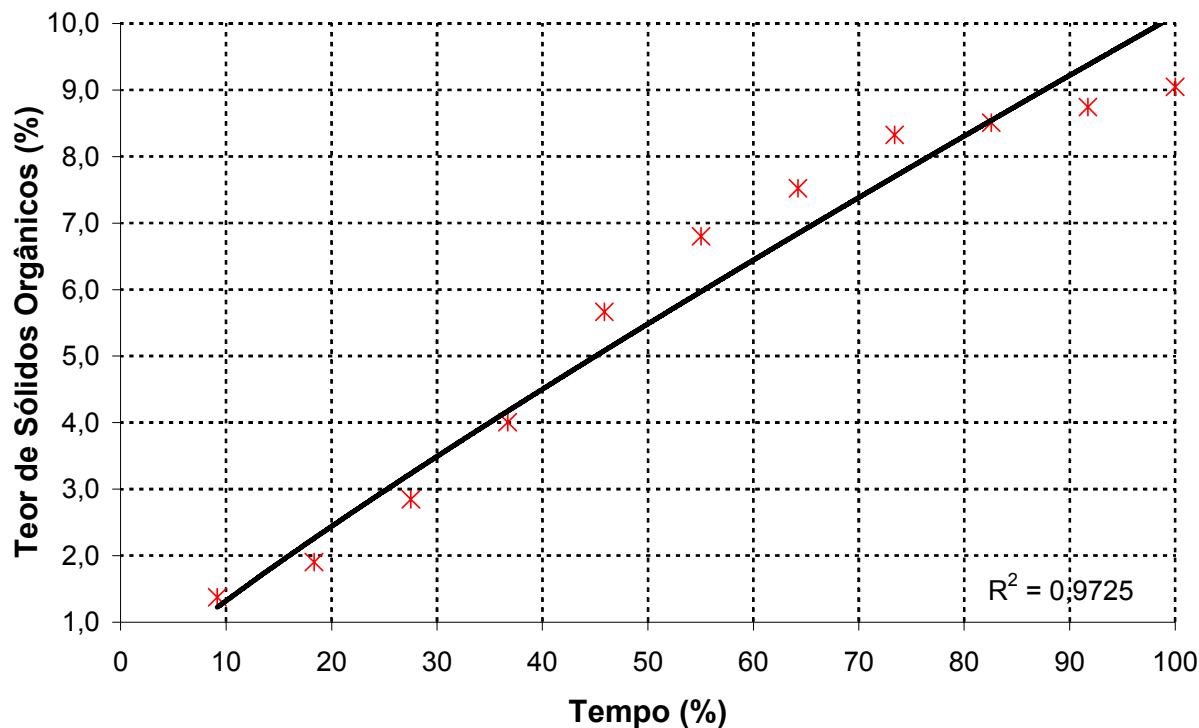


Figura 18 - Teor de sólidos orgânicos no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional

O teor de sólidos orgânicos apresentou gradativo aumento ao longo do cozimento. O teor de sólidos orgânicos no licor negro representa a dissolução dos constituintes da madeira.

A análise dos resultados apresentados na figura 18 permite notar que o teor de sólidos orgânicos do licor também está relacionado com as distintas fases de deslignificação do cozimento. Analisando o teor de lignina em relação ao tempo de cozimento no processo de polpação convencional, foi possível a determinação das três fases distintas que ocorrem ao longo do cozimento, conforme especificadas na literatura. Comparando o teor de sólidos orgânicos a cada uma dessas fases, pode-se notar que este encontra-se correlacionado à remoção de lignina.

Na fase de deslignificação inicial que segue do início a 28% do tempo total de cozimento, pode-se notar que há um crescente aumento de matéria orgânica. De acordo com Gomide e Fantuzzi Neto (2000) até 145°C as reações da madeira com o



álcali consistem na dissolução de carboidratos e extrativos com redução de 25% do peso da madeira. Nessa fase são removidas apenas estruturas de lignina de baixo peso molecular. Assim o teor de sólidos orgânicos representados nessa fase se refere principalmente aos carboidratos e extrativos, e também uma pequena quantidade de lignina.

Segundo Gomide (1979a) as reações de degradação das hemiceluloses e da celulose iniciam-se em temperaturas de cerca de 60°C, sendo quase completadas quando a temperatura atinge aproximadamente 150°C.

Quando se inicia a fase de deslignificação principal, nota-se através da figura 18, um aumento significativo na matéria orgânica do licor, sendo que esse período apresenta os maiores teores de sólidos orgânicos, comparados à outras fases do cozimento. Nessa etapa a degradação da lignina da madeira se torna intensa e é a maior responsável pela fração dos sólidos orgânicos.

Iniciando-se a fase de deslignificação residual, é possível observar que a quantidade de sólidos orgânicos diminui lentamente em função do tempo, indicando que as reações de remoção da lignina nessa fase encontram-se lentas.

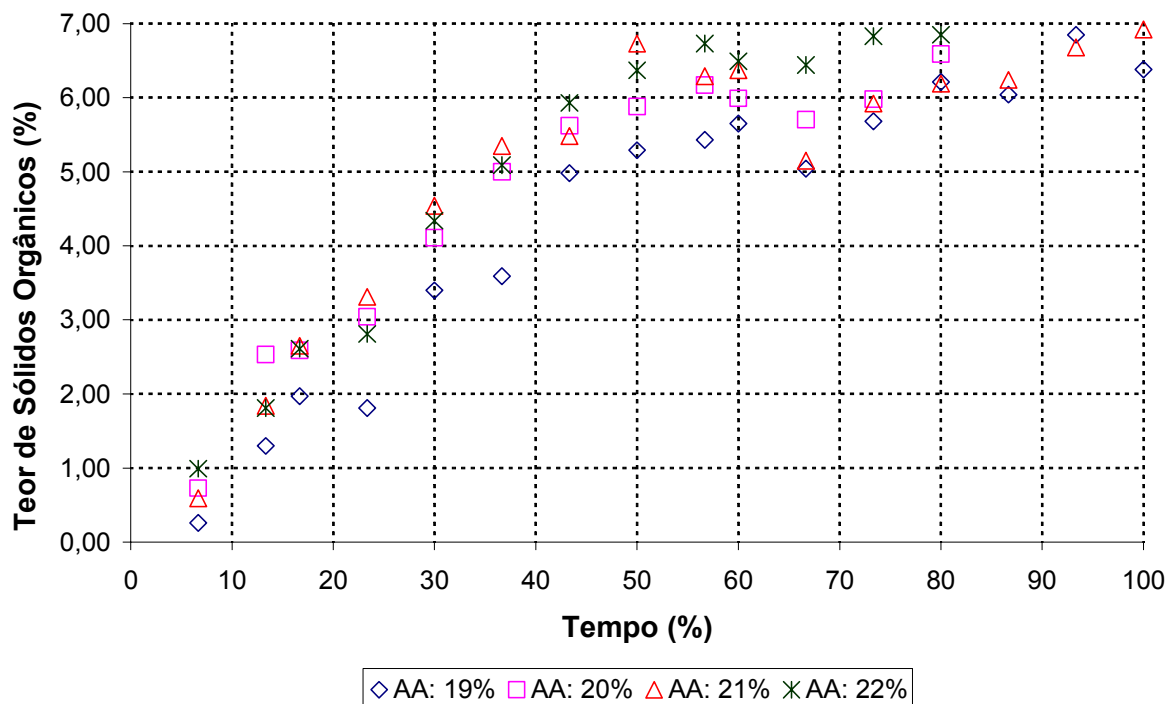


Figura 19 - Teor de sólidos orgânicos no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids®

Nos cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> uma fração dos sólidos foi retirada do processo através de duas extrações de licor negro, as quais foram realizadas antes do início da fase de cozimento e antes da fase de lavagem. Esse procedimento causa redução do teor de matéria orgânica ao final do processo. Através da figura 19, pode-se notar que entre o período de aproximadamente 23 a 57% do tempo total do processo de polpação ocorre um maior aumento no teor de sólidos em função do tempo, esse período corresponde a fase de cozimento, onde a deslignificação também se mostrou bastante intensa. Após esse período a matéria orgânica do licor vai aumentando lentamente em função do tempo.

O teor de sólidos orgânicos no final do processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> é inferior ao apresentado pelo processo convencional, mesmo comparando o cozimento Lo-Solids<sup>®</sup> de AA 22%, o qual obteve número kappa 19,9 pontos inferiores ao obtido pelo cozimento convencional. Tal fato evidencia que mesmo reduzindo significativamente a porção de lignina da madeira durante o cozimento, o processo Lo-Solids<sup>®</sup> apresenta menor teor de sólidos comparado ao processo convencional.

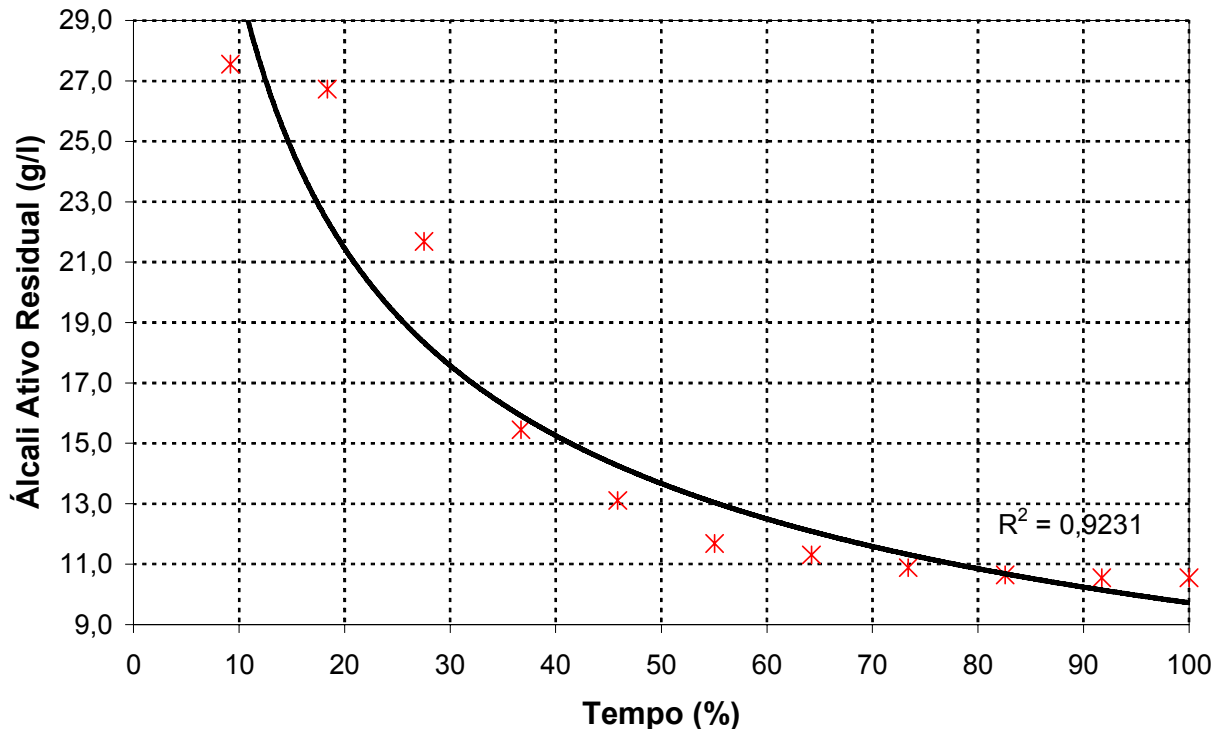


Figura 20 - Álcali ativo residual do licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação convencional

Observa-se pela figura 20 que a maior parte do álcali ativo é consumida durante a fase de impregnação, tal fato esta relacionado com a intensiva degradação dos carboidratos na fase inicial de cozimento. Segundo Gomide (1979a), a maior parte do álcali utilizado na polpação é consumida na neutralização dos ácidos formados pela degradação das hemiceluloses e da celulose.

Busnardo (1981), estudando processo de polpação kraft para madeira de *Eucalyptus urophylla*, observou que 50% do álcali foi consumido antes de ser atingida a temperatura máxima de cozimento.

Pode-se observar que após iniciada a fase de cozimento, o álcali ativo é consumido lentamente. Nessa fase ocorre a intensa degradação da lignina, que consome baixa porção do álcali ativo utilizado no cozimento quando comparado ao consumo ocorrido pelos carboidratos.

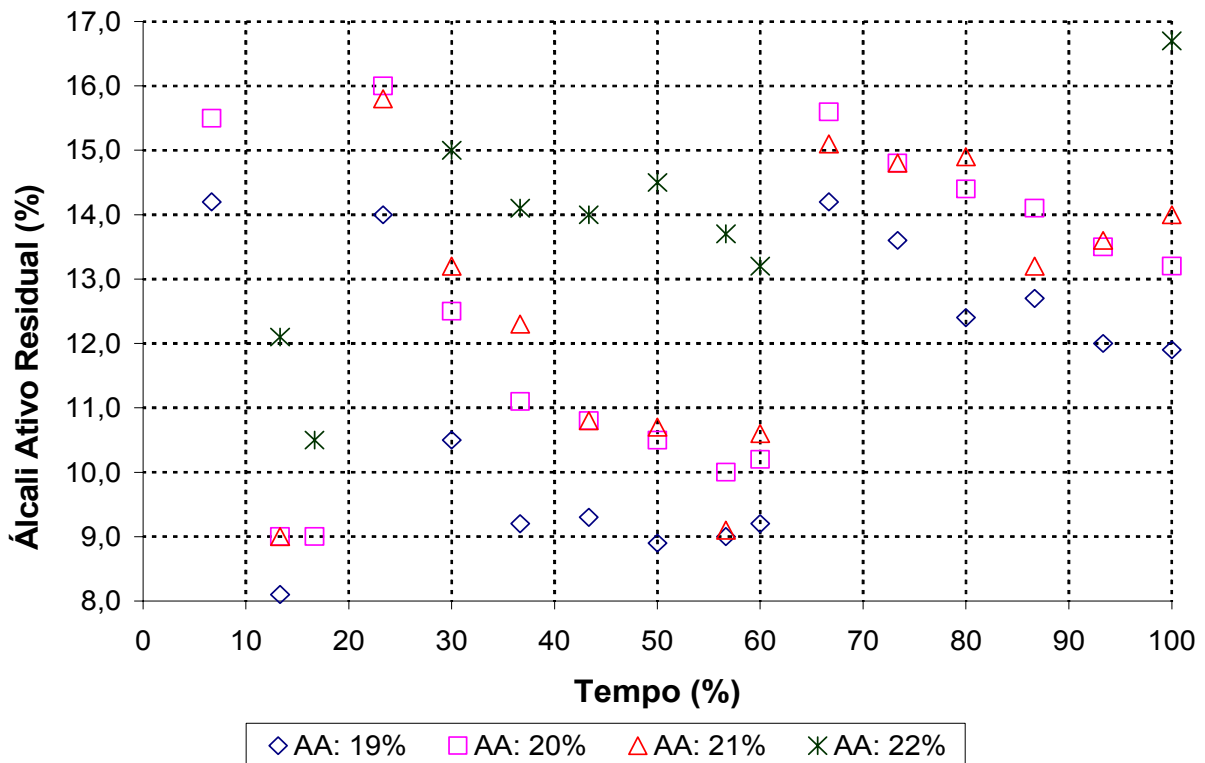


Figura 21 - Álcali ativo residual no licor negro em função do tempo de cozimento para processo de polpação Lo-Solids®

Durante a fase de impregnação do processo Lo-Solids<sup>®</sup> houve uma redução bastante acentuada do álcali ativo, mesmo fato que pode ser verificado no processo convencional. Após a injeção de licor branco no início da fase de cozimento, a carga alcalina foi reconstituída, voltando próximo aos níveis de álcali iniciais do processo. Durante os quarenta primeiros minutos da fase de cozimento, o álcali ativo ainda sofre uma redução mais significativa, após esse período sua diminuição se tornou bastante lenta. Após 60% do tempo total de cozimento, foi inserida nova carga de álcali, nessa fase de lavagem observa-se uma lenta redução do álcali ativo em função do tempo.

O álcali ativo residual obtido ao final do cozimento convencional foi inferior ao obtido nos cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup>, especialmente devido ao fato de ter utilizado carga alcalina bastante inferior. É importante que o álcali ativo no final do processo não caia a níveis tão baixos que possam comprometer a qualidade da polpa através da reprecipitação da lignina (inferior a 5 g/L – referência prática média). Deve-se destacar que os níveis de álcali ativo residual no licor negro estão diretamente relacionados ao pH do mesmo.

### 3 CONCLUSÕES

- O processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> para madeira de *Pinus taeda* apresentou bastante sensibilidade a variação da carga alcalina, visto que o aumento de 1 ponto percentual no álcali ativo proporcionou significativa redução do número kappa. A maior variação foi observada entre os cozimentos com 19 e 20% de álcali ativo, entre os quais o aumento da carga alcalina proporcionou a diminuição de 14 pontos de número kappa.
- O conjunto de cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> para *Pinus taeda* mostrou que a medida que a carga alcalina é aumentada nos cozimentos obtêm-se menor rendimento bruto, depurado e teor de rejeitos. Porém a maior variação também ocorreu entre os cozimentos com 19 e 20% de álcali ativo, para os demais a variação nesses parâmetros se manteve bem reduzida.
- A seletividade do processo de polpação com madeira de *Pinus taeda* apresentou aumento em função do aumento da carga alcalina aplicada nos cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup>. Isso porque para uma redução significativa do número kappa o rendimento das polpas não foi muito afetado.
- Cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> para obtenção de polpa não branqueável de *Pinus taeda* apresentaram redução do teor de ácidos hexenurônicos na polpa com o aumento da carga alcalina. O decréscimo do teor de ácidos hexenurônicos nas polpas é devido a sua degradação alcalina e dissolução da xilana, reações que são favorecidas com o aumento da carga alcalina.
- O fator H requerido para o processo de polpação Lo-Solids<sup>®</sup> foi menor em relação ao convencional para madeira de *Pinus taeda*, sendo que para o convencional o fator H utilizado foi 2300 e para o Lo-Solids<sup>®</sup> utilizou-se fator H de 2000.
- Para a obtenção de polpas de *Pinus taeda* com mesmo grau de deslignificação, foi necessário o aumento de 2,3 pontos percentuais na carga alcalina para o processo Lo-Solids<sup>®</sup> quando comparado ao convencional.

- O rendimento bruto obtido da polpa de *Pinus taeda* para o processo convencional foi superior comparado ao Lo-Solids<sup>®</sup>. Porém ao avaliar o rendimento depurado ambos os processos apresentaram rendimentos similares, sendo que para esse parâmetro o processo Lo-Solids<sup>®</sup> apresentou rendimento superior de apenas 0,1 ponto percentual relacionado ao convencional. Quanto ao teor de rejeitos gerados, o processo Lo-Solids<sup>®</sup> apresentou redução de 26,9% comparado ao processo convencional.
- O teor de ácidos hexenurônicos na polpa de *Pinus taeda* foi maior para o processo Lo-Solids<sup>®</sup>, o que poderia ser mais significativo quando há necessidade de obtenção de polpas destinadas ao branqueamento.
- Os processos convencional e Lo-Solids<sup>®</sup> para *Pinus taeda* não apresentaram diferença significativa quanto ao parâmetro de seletividade. Para o convencional a seletividade obtida foi 0,97 e para o Lo-Solids<sup>®</sup> 0,96.
- Comparando os cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> de *Pinus taeda* com diferentes níveis de deslignificação, com polpas de número kappa entre 68,3 a 36,6 ao processo convencional com número kappa 56,6, nota-se que mesmo os cozimentos Lo-Solids<sup>®</sup> com níveis de deslignificação bastante reduzidos apresentam teor de sólidos totais gerados ao final do cozimento inferior ao processo convencional. Tal fato evidencia o objetivo do processo Lo-Solids<sup>®</sup> que é a redução do teor de sólidos dissolvidos no licor de cozimento. O menor teor de sólidos gerados se constitui em um fator favorável ao processo, visto que a redução de sólidos durante o cozimento favorece a deslignificação; outro fator é que os sólidos gerados ao final do cozimento são destinados a queima, o alto teor de sólidos podem ocasionar problemas dependendo da capacidade da caldeira da fábrica.
- Para os dois processos de polpação estudados foi possível a verificação das distintas fases de deslignificação: inicial, principal e residual. No processo de polpação convencional para obtenção de polpa não branqueável de *Pinus taeda* a fase de deslignificação inicial promoveu remoção de 9,7% da lignina inicial da madeira. A fase de deslignificação principal foi responsável pela remoção de

63,1% da lignina total da madeira. Já na fase residual 5,4% da lignina total da madeira foi removida. Para esse processo a deslignificação principal iniciou 20 minutos antes do final da etapa de impregnação, quando a temperatura estava em torno de 140°C.

- A fase de deslignificação inicial do processo Lo-Solids® para polpa não branqueável de *Pinus taeda* se mostrou mais eficiente, com maior remoção de lignina da madeira comparado ao processo convencional. O perfil de deslignificação foi semelhante em todos os processos Lo-Solids® com diferentes cargas alcalinas, havendo apenas maior intensidade de deslignificação para cozimentos com maior carga de álcali. Durante a deslignificação inicial cerca de 16% da lignina da madeira foi removida, esse período se estendeu durante a etapa de impregnação que ocorre em temperatura mais amena. Após o início da etapa de cozimento teve início a deslignificação principal, período onde a remoção de lignina se faz de maneira mais intensa, durante a fase de cozimento aproximadamente 46 a 56% da lignina inicial da madeira foi removida; ao final do período de cozimento a deslignificação se torna mais lenta, o último ponto de amostragem mostra que a redução de lignina já não ocorre de maneira significativa. Com o início da etapa de lavagem nova deslignificação recomeça, onde 6 a 12% da lignina da madeira é removida
- O teor de sólidos orgânicos encontra-se relacionado às fases de deslignificação da madeira. Visto que durante a fase de deslignificação principal o licor negro apresentou maior teor de sólidos, após o início da deslignificação residual o teor de sólidos orgânicos foi aumentando lentamente, em contraste com a etapa anterior, tal fato foi observado para ambos os processos convencional e Lo-Solids® utilizando madeira de *Pinus taeda*.





## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids para madeira de eucalipto**. 2003. 114 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, J.M. **Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes de *Eucalyptus* em processo kraft contínuo**. 1999. 140 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

ANDRADE, A.S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: Influência da idade de classe de produtividade**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

ANDRADE, J.O.M.; ZVINAKEVICIUS, C.; FOELKEL, C.E. Estudos sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto sobre a qualidade da celulose kraft correspondente. **O Papel**, São Paulo, v. 39, n. 10, p. 55-9, out. 1978.

BALLARIN, A.W.; PALMA, H.A.L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 371-380, 2003.

BASSA, A. **Processo de polpação Kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e Híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*)**. 2002. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 168 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A madeira de espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. **Série Divulgação PRODEPEF**, Brasília, n. 13, p. 1-145, 1976.

BARRICHELO, L.E. A utilização da madeira na produção de celulose. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, n. 68, p. 1-16, set. 1979.

BARRICHELO, L.E.G.; FOELKEL, C.E.B. Deslignificação alcalina rápida para produção de celulose química de bambusa vulgaris var. vitatta. **IPEF**, Piracicaba, n. 11, p. 83-90, 1975.

BARRICHELO, L.E.G.; KAGEYAMA, P.Y.; SPELTZ, R.M.; BONISH, H.S.; BRITO, J.O.; FERREIRA, M. Estudos de procedências de *Pinus taeda* visando aproveitamento industrial. **IPEF**, Piracicaba, n. 15, p. 1-14, 1977.

BIERMANN, C.J. **Essentials of pulping and papermaking**. San Diego: Academic Press, 1993. 498 p.

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Números do setor de celulose e papel 2007**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/mensal/celulose.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2008.

\_\_\_\_\_. **Setor de Celulose e Papel – dezembro 2008**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/dezembro2008.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2008.

BRITT, K.W. **Handbook of pulp and paper technology**. New York: Reinhold, 1965. 537 p.

BROWN, M.L. **Kraft-AQ delignification kinetics based on black liquor analysis**. 1998. 56 p. Thesis (Ph.D.) - Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, 1998.

BUSNARDO, C.A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de Eucalyptus urophylla de origem híbrida, pelo processo kraft para produção de celulose**. 1981. 251 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

CHAI, X.S.; ZHU, J.Y.; LI, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 27, n. 5, p. 165-170, May 2001.

CHAI, X.S.; HOU, Q.; ZHU, J.Y.; BAN, W. Online monitoring of alkali, sulfide, and dissolved lignin during wood pulping by attenuated total reflection-ultraviolet spectroscopy and flow injection techniques. **Industrial & Engineering Chemistry**, Atlanta, v. 42, n. 2, p. 254-258, 2003.

CHIANG, V., JUN, Y., "Isothermal Reaction Kinetics of Kraft delignification of Douglas Fir". **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Houghton, v. 10, n. 3, p. 293-310, 1990.

CHIANG, V.L.; CHO, H.J.; PUUMALA, R.J.; ECKERT, R.E.; FULLER, W.S. Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock and red alder. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 70, n. 2, p. 101-104, 1987.

COUTO, L.C. **Influência da morfologia dos cavacos de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida na qualidade de celulose kraft**. 1979. 180 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1979.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais. In. SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: SENAI; IPT, 1981. v. 1, cap. 3, p. 43-98.

DANIEL, I.G.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.V.; SILVESTE, A.J.D. Conteúdo de ácidos hexenurônicos em polpas kraft de *Eucalyptus globulus*: variação com as condições de polpação e efeito na branqueabilidade ECF. **O Papel**, São Paulo, v. 64, n. 7, p. 4-12, jul. 2003.

FANTUZZI NETO, H.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L. Polpação Kraft convencional e modificada de Eucalyptus: características tecnológicas e dissolução dos Carboidratos e Lignina. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DA PASTA CELULÓSICA, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1998. v. 1, p. 59-68.

FERREIRA, C.R.S.; GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H. Estudos de otimização do perfil de temperatura na polpação RDH de Eucalyptus grandis. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP (Brasil) e TAPPI (USA), 2000. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. v. 1, p. 88-102.

FOELKEL, C.E.B. Celulose kraft de Pinus spp. **O Papel**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 49-67, jan.1976.

\_\_\_\_\_. Madeira de eucalipto: da floresta ao digestor. **Boletim Informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. 1-25, nov. 1978.

FOECKEL, C.E.; BARRICHELO, L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ; CALQ, 1975. 207 p.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **O Papel**, São Paulo, v. 33, n. 8, p. 57-61, ago. 1972.

FRAGA, D.G.; SILVA JR. F.G.; GONÇALVEZ, J.C. Avaliação da polpação soda de *Pinus taeda* com adição de antraquinona. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE PESQUISA EM CELULOSE E PAPEL, 2002, Campinas. **Anais...**São Paulo: USP, Escola Politécnica, 2002. 1 CD-ROM.

GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 11, p. 119-128, nov. 1979a.

\_\_\_\_\_. **Polpa de celulose**: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: UFV, 1979b. 50 p.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*. **O Papel**, São Paulo v. 61, n. 3, p. 62-8, mar. 2000.

HIGA, A.R.; KAGEYAMA, P.Y.; FERREIRA, M. Variação da densidade básica da madeira de *Pinus elliotii* var. *elliotii* e *P. taeda*. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 2., 1973, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FIEP, 1974. p. 290-293.

INSTITUTO HORUS DE DESENVOLVIMENTO E CONSERVAÇÃO AMBIENTAL.  
Disponível em: <[http://www.institutohorus.org.br/download/fichas/Pinus\\_taeda.htm](http://www.institutohorus.org.br/download/fichas/Pinus_taeda.htm)>.  
Acesso em: 20 abr. 2008.

JACOB, W.S.; BALLONI, E.A. Efeitos da fertilização na qualidade da madeira. **Boletim Informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. 1-13, nov. 1978.

LI, J.; MUI, C. Effect of lignin diffusion on kraft delignification kinetics as determined by liquor analysis. Part I, Experimental study. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 25, n. 11, p. 373-377, Nov. 1999.

LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico practico de conversion química de la madeira Y química ambiental**. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciências Forestales y Ambientales, 1998.

MALKAVAARA, P.; ALÉN, R. Structural changes in kraft lignin during delignification determination of hydroxyl groups by  $^{31}\text{P}$  and  $\text{C}^{13}\text{NMR}$ . In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WORD AND PULP CHEMISTRY, 8., 1995, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki, 1995. v. 3, p. 103-107.

MARCOCCIA, B.S.; LAAKSO, R.; MCCLAIN, G. Lo-Solids<sup>®</sup> pulping: principles and applications. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 79, n. 6, p. 179-188, 1996.

MARCOCCIA, B.S.; STROMBERG, B.; PROUGH, J.R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids<sup>®</sup> cooking: a study in progress. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 79-89.

MIRANDA, C.R.; BARRICHELO, L.E.G. Celulose de madeira de *E. citriodora*: influência do tamanho de cavacos. **O Papel**, São Paulo, v. 52, n. 12, p.119-139, dez. 1991.

MIYANISHI, T.; SHIMADA, H. Improvement of pulp strength and yield by computer simulation of lo-solids kraft cooking. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 84, n. 6, p. 1-22, June 2001.

MOCELIN, E.Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com pinus Spp.** 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OLIVETTI NETO, A. Qualidade de Cavacos de Eucalipto para Obtenção de Celulose Kraft. In: CONGRESSO IBERAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPER, 3., 2002, Campinas. **Trabalhos...** Campinas: 2002. 1 CD-ROM.

OLM, L.; TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of Kraft pulping. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 82, n. 15, p. 458-464, Oct. 1979.

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

PARK, S.W.; PINTO, J.M. Cinética de polpação kraft: parte 1: a evolução de modelos empíricos para modelos mecanísticos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 23., 1990, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1990. p. 69-91.

PAULA, J.E. Caracterização anatômica de madeiras nativas do cerrado com vistas à produção de madeira. **Revista Cerne**, Lavras, v. 5, n. 2, p. 26-40, 1999.

PAULONIS, M.A. **Adaptive inferential kraft batch digesters control based on cooking liquor analysis**. 1990. 288 p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department of Chemical Engineering, Auburn University, Auburn, 1990.

PEIXOTO, M.A.; ANDRADE, M.A.; KOZAK, N.R. Tecnologia de polpação Lo-Solids® e a experiência da VCP usando o processo com eucalipto. In: SEMINÁRIO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 2., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. p. 37-51.

PERISSOTTO, D.O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e mcc de eucalipto**. 2005. 129 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PINHO, M.R.R.; CAHEN, R. Polpação Química. In: SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: SENAI; IPT, 1981. v. 1, cap. 6, p. 165-315.

PIMENTA, L.R.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; SHIN, N.H. Comportamento dos componentes químicos da madeira de eucalipto na polpação lo-solids. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Proceeding...** Belo Horizonte: ICEP, 2007. p. 1-14.

QUEIROZ, S.C.S.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L. OLIVEIRA, R.C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake<sup>1</sup>. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

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

SANTOS, S.R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANYER, N.; CHIDESTER, G.H. Processing aspects of pulping. In: BROWNING, B.L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. chap. 10, p. 441-534.

SCHULTZ, R.P. **Loblolly pine: the ecology and culture of loblolly pine (*Pinus taeda*)**. Washington: USDA, Forest Service, Southern Forest Experiment Station, 1997. 250 p.

SHIMOYAMA, V.R.S.; WIECHETECK M.S.S. Características da Madeira e da pasta termomecânica de *Pinus patula* var. *tecunumanii* para produção de papel imprensa. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 9, n. 27, p. 63-80, ago. 1993.

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

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

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. New York: Springer Verlag, 1998. 316 p.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists**. Atlanta: TAPPI, 1989. 419 p.

STROMBERG, B.; POULIN, T.; MARCOCCIA, B. Evolution of the ahlstrom digester. In: JORNADAS TÉCNICAS DE LA CELULOSA Y EL PAPEL, 8., 1999, Concepcion. **Trabajos técnicos...** Concepcion: ATCP, 1999. p. 1-15.

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

TURNER JR., E.A.; STROMBERG, B. Maior rendimento da polpação de fibra curta pelo processo Lo-Solids. **O Papel**, São Paulo, v. 60, n. 1, p. 52-55, jan. 1999.

TURQUETI, A. Tecnologias em uso e novas tecnologias de cozimento contínuo. In: ENCONTRO DE OPERADORES DE DIGESTORES, 1., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p. 21-27.

UPRICHARD, J.M.; BENFELL, P.J. Determination of lignin in *Pinus radiata* neutral sulphite-antraquinone pulping liquors by ultraviolet absorbance measurement at 280 nm. **Journal of Forestry Science**, New Zealand, v. 34, n. 1, p. 102-117, 2004.

VANCHINATHAN, S.; KRISHNAGOPALAN, G.A. Kraft delignification kinetics based on liquor analysis. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 3, p. 127-32, Mar. 1995.

VASCONCELOS, F.S.R. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação para *Pinus taeda***. 2005. 105 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa Kraft. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 2, p.1-5, 2009.



**APÊNDICE**

## Determinação Simultânea de Extrativos Totais, Lignina e Holocelulose

Laboratório de Química, Celulose e Energia

Departamento de Ciências Florestais

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Universidade de São Paulo

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

$$\%ET = \frac{2 - (\text{Peso}_{a.s.} \text{Serragem})}{2} \times 100$$

13. Pesar 300mg da serragem livre de extrativos e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
14. Adicionar 3mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (resfriado a 10-12°C);

15. Manter em banho-maria a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 1 hora, misturando freqüentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84 mL de água destilada quente;
17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, e regular para  $118^\circ\text{C}$  (27psi) durante 50 minutos;
18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;
19. Lavar com 700 mL de água quente;
20. Não descartar o filtrado para determinação da lignina solúvel;
21. Levar os cadinhos em estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  até peso constante;
22. Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar, calcular a percentagem de lignina insolúvel conforme a seguinte expressão:

$$\%LigninaSolúvel = \frac{PesoSecoFinal}{300} \times 100$$

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

$$\%LigninaInsolúvel = \frac{(4,53 \times (abs.215nm - branco)) - (abs.280nm - branco)}{300 \times Peso\_a.s.Inicial(gramas)} \times 100$$

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

$$\%Holocelulose = 100 - \%LigninaTotal - \%ExtrativosTotais$$