

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

**Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número
kappa**

Eraldo Antonio Bonfatti Júnior

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa: Recursos
Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos
Florestais

**Piracicaba
2014**

Eraldo Antonio Bonfatti Júnior
Engenheiro Florestal

Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2014

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

Bonfatti Júnior, Eraldo Antonio

Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa / Eraldo Antonio

Bonfatti Júnior. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - -
Piracicaba, 2014.

115 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.
Bibliografia.

1. Número kappa 2. Eficiência 3. Aditivos I. Título

CDD 676.26
B713d

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

À Minha Mãe, Valentina Maria de Paula,
pelo amor, carinho e encorajamento.

AGRADECIMENTOS

Além de comprometimento e dedicação rotineiros nas tarefas focadas em um determinado assunto, a elaboração de um trabalho acadêmico necessita colaboração periódica ou constante de várias pessoas. A elas eu devo o sucesso dessa dissertação.

Quero destacar, em primeiro lugar, o meu agradecimento ao Prof^o Dr^o Francides Gomes da Silva Júnior, meu orientador, que ao confiar em minha capacidade, garantiu segurança e liberdade necessárias para buscar soluções para os problemas e desafios do meio acadêmico.

Algumas pessoas também tiveram participação especial neste trabalho, seja pelas indicações bibliográficas, pelas discussões, conselhos, estímulos ou incentivo permanente. Foram elas: Laura Trebbi, Camila Sarto, Magnos Vivian, Eduardo Moré e Eric Gorgens.

Quero registrar que esta dissertação não teria se concretizado, não fosse pela boa vontade permanente do Tiago Segura, amigo e companheiro de laboratório, que me auxiliou com seus comentários críticos, estímulos e disposição para o debate de amplos assuntos. Quero agradecer também a tantos outros amigos: Alexandre Assis Carvalho, Pedro Bob Roriz, Mariana Pires Franco, Flávia Schmidt, Marina Zanão e Vanessa Rodrigues, aos funcionários de Laboratório de Química, Celulose e Energia: Regina Buch, Isabela Giacon, Aline Reis, Carlos Graciani e José Martins, e à minha namorada, Danila Bacani, que sempre esteve presente nos momentos difíceis.

Finalmente ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, especialmente ao Prof^o Dr^o Edson Vidal e à Giovana Maria de Oliveira. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida, à Fíbria Celulose pelo fornecimento da madeira e a todos que se reconhecerem responsáveis pelo mérito deste trabalho.

Todos aqui citados tem me servido como fonte de inspiração para que eu pudesse contribuir com uma pequena parcela de ciência, direcionada para a melhoria do setor florestal brasileiro.

EPÍGRAFE

"Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes."

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE TABELAS	15
1 INTRODUÇÃO.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Deslignificação com oxigênio	24
2.2 Aditivos na deslignificação com oxigênio	36
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 Material	40
3.2 Métodos	40
3.2.1 Classificação dos cavacos	40
3.2.2 Caracterização tecnológica da madeira	41
3.2.4 Deslignificação com oxigênio	43
3.2.5 Parâmetros determinados nas polpas marrons e pré-branqueadas	45
3.2.6 Parâmetros determinados no filtrado residual.....	46
3.2.7 Delineamento experimental e análise estatística	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Caracterização tecnológica da madeira	48
4.2 Polpação	50
4.3 Deslignificação com oxigênio	52
4.3.1 Efeito da temperatura e carga alcalina na deslignificação com oxigênio	52
4.3.2 Efeito dos aditivos na deslignificação com oxigênio.....	55
4.3.3 Filtrado residual.....	58
4.4 Desempenho da deslignificação com oxigênio	60
5 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICES	81

RESUMO

Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa

Nesta pesquisa avaliou-se a influência da temperatura, da carga alcalina e dos aditivos antraquinona e etanol na deslignificação com oxigênio para polpa kraft de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com alto número kappa e rejeitos, buscando a partir do desempenho do processo, definir as melhores condições para cada parâmetro estudado. Para produção da polpa celulósica foi utilizado o cozimento kraft convencional com carga alcalina de 13% e fator H de 580. Para redução do teor de rejeitos a polpa foi submetida, após o cozimento, a duas passagens por moinho desfibrador. A deslignificação com oxigênio foi feita em média consistência (10%), com pressão de oxigênio de 5 kgf.cm⁻², em quatro cargas alcalinas (15, 30, 45 e 60 kg.t⁻¹) e em quatro temperaturas (80, 100, 120 e 140°C). Para avaliar o efeito dos aditivos foi feita a aplicação de 0,05% de antraquinona e etanol separadamente, bem como tratamentos sem aditivo como testemunhas. O número kappa da polpa produzida, a ser deslignificada, foi de 63,9 com 8,7% de rejeitos. A comparação entre os fatores carga alcalina e temperatura mostra que o primeiro é mais influente no processo de deslignificação com oxigênio, porém através da temperatura é possível reduzir o kappa com maior controle na seletividade, além disso, a temperatura serve de agente ativador das reações do processo, pois para qualquer carga aplicada a concentração de álcali residual diminui com o aumento da temperatura. O rendimento não apresentou queda com os aumentos da carga e da temperatura, pois, simultaneamente, a transformação dos rejeitos em polpa garante a manutenção do rendimento. A antraquinona não concedeu ganhos no rendimento e na eficiência da deslignificação, no entanto tornou o processo mais seletivo. A adição de etanol mostrou resultados positivos em termos de redução de número kappa, redução de rejeitos e também no rendimento. O total de sólidos gerados não sofreu influência significativa da ação dos aditivos. O teor de ácidos hexenurônicos foi baixo e não sofreu influência significativa de nenhum fator operacional.

Palavras-chave: Número kappa; Eficiência; Aditivos

ABSTRACT

Oxygen delignification for kraft pulp with high kappa number

This research evaluated the influence of temperature, alkali charge and the additives anthraquinone and ethanol at oxygen delignification for kraft pulp of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* with high kappa number and rejects, seeking, from the process performance, define the bests the conditions for each parameter studied. For the pulp production was used the conventional kraft cooking under soft conditions, alkali charge of 13% and H factor of 580. To reduce the rejects content the pulp was subjected, after cooking, for two passages by grinder mill. Oxygen delignification was done at medium consistency (10%), with oxygen pressure of 5 kgf.cm⁻², on four alkaline charges (15, 30, 45 and 60kg.t⁻¹) and four temperatures (80, 100, 120 and 140°C). To evaluate the actions of the additives they was applied 0,05 % of anthraquinone and ethanol separately and without additive, as well as witnesses treatments. The kappa number of the produced pulp, to be delignified, was 63,9% with 8,7% of rejects content. The comparison between the alkaline charge and temperature shows that the first one is more influential in the process, but through the temperature can reduce the kappa number with greater selectivity control, in addition the temperature is the activating agent of the process reactions, because for any alkaline charge applied the residual active alkali decreases with increasing temperature. The yield did not decreased with the increase of alkaline charge and temperature, because, simultaneously, processing the rejects into pulp ensures the yeld performance. The anthraquinone did not given earnings to the yield and efficiency of delignification, however anthraquinone increased the process selectivity. The addition of ethanol showed positive results in terms of kappa number reduction, rejects reduction and also at the yield improvement. The total solids generated was not affected by the action of additives, but the process as a whole, cooking and oxygen delignification, produced high content of solids generated. The hexenuronic acid content was low and was not affected by any operational factor.

Keywords: Kappa number; efficiency; additives

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da deslignificação com oxigênio (Adaptado de SUSILO & BENNINGTON,2007)	25
Figura 2 - Redução do oxigênio (DENCE E REEVE, 1996; GUAY et al., 2001).	27
Figura 3 - Os passos da deslignificação com oxigênio (MCDONOUGH, 1996; GULLICHSEN e FOGELHOLM, 2000).....	28
Figura 4 - Monômeros de lignina (HALL, 1984).....	28
Figura 5 - Tipos de estruturas fenólicas na lignina (GELLERSTEDT, 1996).....	30
Figura 6 - Reações iniciais da deslignificação com oxigênio (DENCE E REEVE, 1996).....	31
Figura 7 - Reações dos hidroperóxidos intermediários (DENCE E REEVE, 1996)....	32
Figura 8 - A oxidação e a clivagem da cadeia de celulose (GRATZL, 1992).	33
Figura 9 - Transferência de massa do oxigênio para a parede da fibra (HSU & HSIEH, 1985).....	35
Figura 10 - Formação e ataque dos radicais (GRATZL, 1992).....	36
Figura 11 - Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida (SILVA JÚNIOR, 2005).....	38
Figura 12 - Ação da Antraquinona e de sua forma reduzida (antrahidroquinona) em processos alcalinos de deslignificação.....	39
Figura 13 - Localização do Vale do Paraíba, origem do material estudado	40
Figura 14 - Sistema de simulação de deslignificação com oxigênio.....	44
Figura 15 - Efeitos dos aditivos no número kappa e no rendimento depurado	56
Figura 16 - Efeitos dos aditivos na eficiência da deslignificação e na seletividade ...	57
Figura 17 - Efeitos dos aditivos no teor de rejeitos e na redução de rejeitos	58
Figura 18 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos	60
Figura 19 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona.....	61
Figura 20 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol.....	61
Figura 21 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos	63

Figura 22 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona	63
Figura 23 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol	64
Figura 24 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos	65
Figura 25 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona	66
Figura 26 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol	66
Figura 27 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos	68
Figura 28 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona	68
Figura 29 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol	69
Figura 30 - tss/adt em função da temperatura e da carga alcalina	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições típicas da deslignificação com oxigênio no meio industrial (McDONOUGH, 1996)	25
Tabela 2 - Condições dos cozimentos	43
Tabela 3 - Condições das deslignificações com oxigênio	44
Tabela 4 - Parâmetros determinados nas polpas marrons e pré-branqueadas	45
Tabela 5 - Resultados das análises de densidade básica e aparente.....	48
Tabela 6 - Dimensões das fibras.....	49
Tabela 7 - Caracterização química da madeira.....	50
Tabela 8 - Variação da carga alcalina na deslignificação.....	52
Tabela 9 - Variação da temperatura na deslignificação	53
Tabela 10 - Variação da carga alcalina e da temperatura nas propriedades da polpa deslignificada com oxigênio.....	54
Tabela 11 - Resultados médios das análises do filtrado residual.....	59
Tabela 12 - Equações e ajustes obtidos para o número kappa.....	62
Tabela 13 - Equações e ajustes para o teor de rejeitos	64
Tabela 14 - Equações e ajustes para a redução de rejeitos	67
Tabela 15 - Equações e ajustes para a seletividade	69
Tabela 16 - Equação e ajuste para os sólidos totais gerados	70
Tabela 17 - Resultados médios da análise da polpa.....	83
Tabela 18 - Resultados médios da análise do filtrado residual	84
Tabela 19 - Análise de variância para o número kappa	85
Tabela 20 - Número kappa em função da interação temperatura x carga	85
Tabela 21 - Número kappa em função da interação temperatura x aditivo	85
Tabela 22 - Número kappa em função da interação carga x aditivo	85
Tabela 23 - Número kappa em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	86
Tabela 24 - Número kappa em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	86
Tabela 25 - Número kappa em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga	87
Tabela 26 - Análise de variância para o rendimento depurado	88
Tabela 27 - Rendimento depurado em função da interação temperatura x carga.....	89

Tabela 28 - Rendimento depurado em função da interação temperatura x aditivo...	89
Tabela 29 - Análise de variância para o teor de rejeitos	90
Tabela 30: Teor de rejeitos em função da interação Temperatura x Carga.....	90
Tabela 31 - Teor de rejeitos em função da interação Carga x Aditivo	91
Tabela 32 - Teor de rejeitos em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	91
Tabela 33 - Teor de rejeitos em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	92
Tabela 34 - Teor de rejeitos em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga	93
Tabela 35 - Análise de variância para os ácidos hexenurônicos	94
Tabela 36 - Análise de variância para a eficiência da deslignificação	95
Tabela 37 - Eficiência da deslignificação em função da interação Temperatura x Carga.....	95
Tabela 38 - Eficiência da deslignificação em função da interação Temperatura x Aditivo	95
Tabela 39 - Eficiência da deslignificação em função da interação Carga x Aditivo ..	95
Tabela 40 - Eficiência da deslignificação em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	96
Tabela 41 - Eficiência da deslignificação em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	96
Tabela 42 - Eficiência da deslignificação pela interação (Temperatura x Aditivo) x Carga.....	97
Tabela 43 - Análise de variância para a redução de rejeitos	97
Tabela 44 - Redução de rejeitos em função da interação Temperatura x Carga.....	97
Tabela 45 - Redução de Rejeitos em função da interação Temperatura x Aditivo ...	98
Tabela 46 - Redução de Rejeitos em função da interação Carga x Aditivo	98
Tabela 47 - Redução de rejeitos em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo).....	99
Tabela 48 - Redução de rejeitos em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	99
Tabela 49 - Redução de rejeitos em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga.....	100
Tabela 50 - Seletividade em função da interação Carga x Temperatura	100

Tabela 51 - Seletividade em função da interação Temperatura x Aditivo	101
Tabela 52 - Seletividade em função da interação Carga x Aditivo	101
Tabela 53 - Seletividade em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	102
Tabela 54 - Seletividade em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	102
Tabela 55 - Seletividade em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga	103
Tabela 56 - Análise de variância para o total de sólidos gerados	103
Tabela 57 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura e Carga	103
Tabela 58 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x Aditivo	104
Tabela 59 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo).....	105
Tabela 60 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo).....	105
Tabela 61 - Total de sólidos gerados em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga.....	106
Tabela 62 - Análise de variância para o pH final.....	106
Tabela 63 - pH final em função da interação Temperatura x Carga.....	106
Tabela 64 - pH final em função da interação Temperatura x Aditivo.....	107
Tabela 65 - pH final em função da interação Carga x Aditivo.....	107
Tabela 66 - pH final em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	108
Tabela 67 - pH final em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	108
Tabela 68 - pH final em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga	109
Tabela 69 - Análise de variância para a carga alcalina residual.....	109
Tabela 70 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x Carga	109
Tabela 71 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x Aditivo	110
Tabela 72 - Carga alcalina residual em função da interação Carga x Aditivo	110
Tabela 73 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)	111
Tabela 74 - Carga alcalina residual em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	111
Tabela 75 - Carga alcalina residual em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga	112

Tabela 76 - Análise de variância para o consumo de NaOH	112
Tabela 77 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x Carga	112
Tabela 78 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x Aditivo ...	113
Tabela 79 - Consumo de NaOH em função da interação Carga x Aditivo	113
Tabela 80 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo).....	114
Tabela 81 - Consumo de NaOH em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo	114
Tabela 82 - Consumo de NaOH em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga.....	115

1 INTRODUÇÃO

Considerada, em parte, como uma continuação do processo de polpação e, de certa forma, como a primeira fase de branqueamento, embora a melhor maneira de enquadrá-la seja como uma ponte entre o processo de polpação e branqueamento, a deslignificação com oxigênio teve sua primeira aplicação industrial na década de 1970 na África do Sul e logo se difundiu mundialmente, sendo presença certa em linhas de fibras que utilizam o cozimento kraft para produção de polpas branqueadas.

Deslignificação com oxigênio é a utilização de oxigênio em meio alcalino visando a remoção de uma fração substancial de lignina residual da polpa celulósica não branqueada. Essa etapa é operada sob pressão e temperatura relativamente altas, em estágio único ou em múltiplos e em média ou alta consistência, sendo a média consistência mais empregada no meio industrial. A hegemonia da deslignificação com oxigênio tem como um de seus pontos fortes a compatibilidade química de seu filtrado residual com o licor negro do processo Kraft, permitindo assim elevada eficiência de recuperação energética e reagentes químicos no ciclo de recuperação.

Pesquisas a cerca da deslignificação com oxigênio tem como alvos o aumento do rendimento e da intensidade da deslignificação. Todavia o rendimento tem comportamento comumente oposto à intensidade da deslignificação, uma vez que os reagentes utilizados na etapa de deslignificação com oxigênio não são específicos para remover apenas a lignina, atacando também os carboidratos, o que contribui com a queda do rendimento.

Até o início dos anos 90 dois produtos químicos de baixo custo, cloro e hipoclorito, eram amplamente utilizados. Porém esses são conhecidos por serem os principais contribuintes para a formação de compostos orgânicos clorados (*Absorbable Organic Halides*, AOX) nos processos de branqueamento de polpa celulósica. Esse fato, somado ao aumento da intensidade de deslignificação, motivaram a popularização da deslignificação com oxigênio como uma ferramenta fundamental para tornar exequíveis sequências de branqueamento livres de cloro

elementar (*Elemental Chlorine Free*, ECF) e totalmente livres de cloro (*Total Chlorine Free*, TCF).

Apesar de ser ambientalmente vantajosa a deslignificação com oxigênio também tem desvantagens, sendo a principal delas a alta despolimerização oxidativa da celulose, que leva a uma baixa seletividade quando comparada as dos estágios com cloro.

Outra desvantagem da deslignificação com oxigênio é o elevado custo de instalação. No entanto esse processo ainda é atrativo, pois o oxigênio é barato quando comparado a outros reagentes químicos do branqueamento. A implantação do processo de deslignificação com oxigênio envolve uma visão integrada do processo de cozimento e deslignificação com oxigênio, em que o primeiro pode ser realizado em condições mais suaves, resultando em polpas com maior número kappa e maior rendimento. Por sua vez a deslignificação com oxigênio continua a deslignificação até o ponto para a realização do branqueamento.

Em estudos sobre deslignificação com oxigênio intenta-se compreender os fatores químicos e operacionais que regem a deslignificação e a degradação dos carboidratos durante o processo. A seleção da melhor condição é auxiliada pela compreensão do mecanismo de deslignificação e por uma descrição detalhada do efeito das condições de operação sobre a cinética do processo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura, da carga alcalina e dos aditivos antraquinona e etanol na deslignificação com oxigênio para polpas kraft de eucalipto com alto número kappa e rejeitos, buscando, a partir do desempenho desse processo, encontrar as melhores condições para cada parâmetro estudado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Deslignificação com oxigênio

Pressões regulatórias e econômicas tem impulsionado a indústria de celulose e papel na busca de inovações no processo de polpação e branqueamento. A força motriz que norteia essa busca no branqueamento é a substituição parcial ou total de estágios de cloro ou dióxido de cloro por reagentes não clorados. Os benefícios ambientais, técnicos e econômicos da deslignificação com oxigênio incluem baixa demanda de reagentes químicos nos estágios subsequentes do branqueamento, maior alvura com uma quantidade equivalente menor de reagentes, menor teor rejeitos e menor consumo de água e produção de efluentes (MCDONOUGH, 1995). Além disso, os efluentes são livres de compostos de cloro (GENCO et al. 2012)

As restrições ambientais e as demandas de mercado tem provocado o interesse na produção de polpas kraft branqueadas sem o uso de compostos a base de cloro (van LIEROP et al., 1997). Diversas empresas do setor de celulose e papel obtêm ou preparam-se para obter o ISO 14000, que distingue a empresa por utilizar processos de produção não agressores ao meio-ambiente e por colocar no mercado produtos não poluentes (ZENI, 1994).

As buscas por essas melhorias colocaram a deslignificação com oxigênio como prioridade de estudos em institutos de pesquisas, nas universidades e até mesmo nas indústrias do setor, pois é considerada uma das principais alternativas para ajudar a reduzir ou até mesmo eliminar o uso de cloro nas sequências de branqueamentos.

A primeira instalação industrial de deslignificação com oxigênio foi na África do Sul em 1971 (BOUCHARD et al., 2003; ALLEN et al., 2005) e na década seguinte, o uso do oxigênio em estágios de extração alcalina começou a ser comercializado (REEVE, 1996). A motivação para a aplicação do oxigênio na deslignificação tem se alterado através dos anos. Nos anos 70 as motivações eram a necessidade de fechamento de circuito de águas de lavagem e recuperação para

a redução de custos (CARTER et al., 1997), depois, como já mencionado, passou a ser a redução do cloro no branqueamento.

Atualmente a deslignificação com oxigênio após a polpação kraft é uma tecnologia estabelecida (AGARWAL *et al.*, 1999; SALVADOR, 2000). A Figura 1 ilustra um fluxograma simplificado da deslignificação com oxigênio e a Tabela 1 apresenta algumas condições típicas da deslignificação com oxigênio no meio industrial.

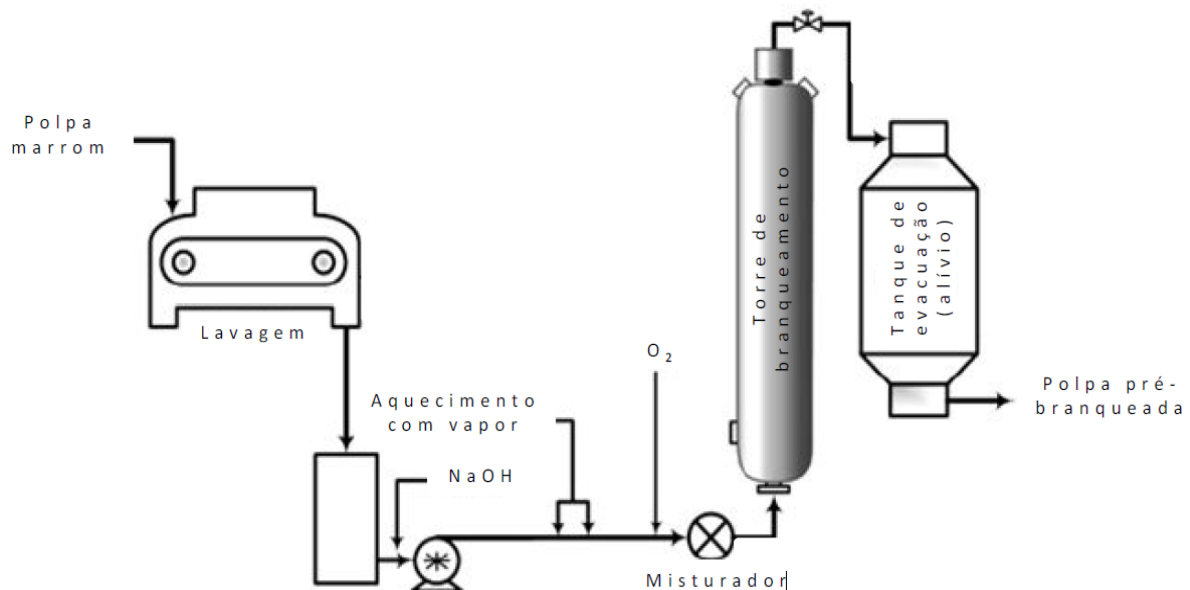


Figura 1 - Fluxograma da deslignificação com oxigênio (Adaptado de SUSILO & BENNINGTON, 2007)

Tabela 1 - Condições típicas da deslignificação com oxigênio no meio industrial (McDONOUGH, 1996)

Condições Operacionais	Média Consistência	Alta Consistência
Consistência da Polpa, %	10 - 14	25 - 34
Tempo de reação, min	50 - 60	30 - 45
Temperatura de reação, °C	70 - 105	100 - 115
Carga alcalina, kg.t ⁻¹	18 - 28	18 - 23
Consumo de oxigênio, kg.t ⁻¹	20 - 24	15 - 24

A implementação da deslignificação com oxigênio demanda planejamento, uma vez que sua eficácia é, contudo, limitada a 50% de deslignificação. Para além deste nível ocorre grave degradação da celulose, resultando na deterioração da viscosidade da polpa e nas propriedades de resistência mecânica (MCDONOUGH,

1996). A baixa seletividade é a principal desvantagem de deslignificação com oxigênio.

Almejando melhorias para a aplicabilidade desse processo, várias revisões sobre a química da deslignificação com oxigênio foram feitas e se encontram disponíveis na literatura. Argyropoulos (2001) analisou os esforços de pesquisas que visam à utilização de oxigênio e peróxido para remover a lignina da polpa celulósica. A maioria dos estudos incluídos nessa revisão busca explorar a química orgânica do oxigênio e suas interações fundamentais com o substrato lignocelulósico. Gratzl (1992) revisou a química inorgânica do oxigênio dissolvido e os vários radicais derivados dele. Singh (1987) apresentou uma visão abrangente e inovadora de química das várias espécies de radicais que desempenham papéis importantes na deslignificação com oxigênio. A revisão mais geral, feita por Gierer (1986), também discute reações relevantes com a lignina. Reações dos carboidratos foram objeto dos trabalhos de Theander (1980). Todos esses três tópicos foram revisados por Gratzl (1992).

De acordo com Singh e Dillner (1979), o branqueamento com oxigênio consiste em duas reações simultâneas: uma desejável reação de deslignificação e outra indesejável de degradação de carboidratos, sendo esta segunda uma reação limitante da deslignificação. Os autores supracitados afirmam que estruturas fenólicas e enólicas são os principais alvos do ataque oxidativo, principais alvos dos processos com oxigênio.

O oxigênio é uma molécula de arranjo incomum, sendo sua configuração normal é o tripleto. Ela contém dois elétrons que são desemparelhados. Cada um destes elétrons, portanto, tem uma afinidade para outros elétrons com rotação oposta. Em outras palavras, o oxigênio é um radical livre. Apesar de ser menos reativo do que os outros radicais livres que compartilham a sua tendência para reagir com os substratos apropriados em regiões de alta densidade (DENCE E REEVE, 1996).

O resultado é um processo de quatro etapas, em que o oxigênio é reduzido em água e o substrato é oxidado, conforme ilustrado na Figura 2. O produto do primeiro passo é um íon carregado negativamente, chamado o anion superóxido, O_2^- , o qual pode ser combinado com um íon de hidrogênio para formar o radical hidroperoxila, $HOO\bullet$. No entanto, esse radical é um ácido fraco ($pK_a = 4,8$), e por

isso o anion permanece sem se combinar sob as condições alcalinas da deslignificação com oxigênio (DENCE E REEVE, 1996).

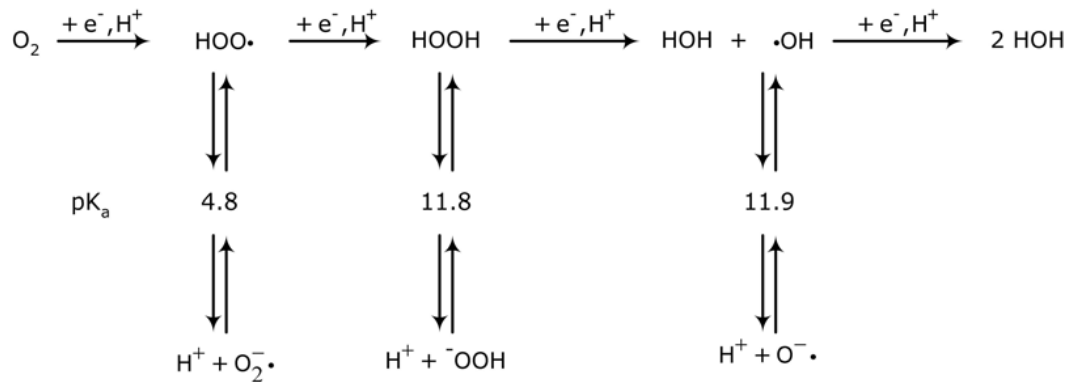


Figura 2 - Redução do oxigênio (DENCE E REEVE, 1996; GUAY et al., 2001).

Tanto o anion superóxido quanto o radical hidroperoxila tem maior potencial de oxidação do que seu precursor, o oxigênio. Em princípio cada um pode facilmente adquirir outro elétron para formar o diânion de peróxido, O_2^{2-} , e ânion hidroperoxido, HOO^- . Na realidade o diânion não é suficientemente estável em quantidades consideráveis. O ânion hidroperoxido é a forma dissociada do peróxido de hidrogênio. Como o peróxido de hidrogênio é um ácido fraco ($\text{pK}_a = 11,8$), seus anions são presentes em quantidades consideráveis sob as condições da deslignificação com oxigênio (DENCE E REEVE, 1996).

O terceiro passo na redução gradual do oxigênio ocorre quando peróxido de hidrogênio aceita um elétron para formar um íon hidróxido e radical hidroxila, $\text{HO}\cdot$. Radical hidroxila é também um ácido fraco ($\text{pK}_a = 11,9$) que existe em equilíbrio com o seu ânion, $\text{}^-\text{O}\cdot$. Finalmente, o radical hidroxila pode adquirir outro elétron para formar água ou íon hidróxido. A ocorrência de radicais hidroxilas nesse processo é particularmente significativa porque eles são extremamente reativos, atacando a celulose, bem como a lignina (DENCE E REEVE, 1996).

A Figura 3 ilustra os passos do mecanismo da deslignificação com oxigênio, que é regido pela interação entre superóxido e o radical hidroxila. Na primeira e segunda etapas o superóxido formado reage com o radical hidroperoxila em difusão controlada pela taxa de dismutação, que produz o oxigênio e o peróxido de hidrogênio (REITBERGER et al., 2001). As propriedades da reação de superóxido e radicais hidroperoxilas se complementam, sendo a reação do radical superóxido

uma redução (seletiva e difusível) e a do radical hidroxila uma redução fortemente oxidante, não seletiva e não difusível (REITBERGER et al., 2001).

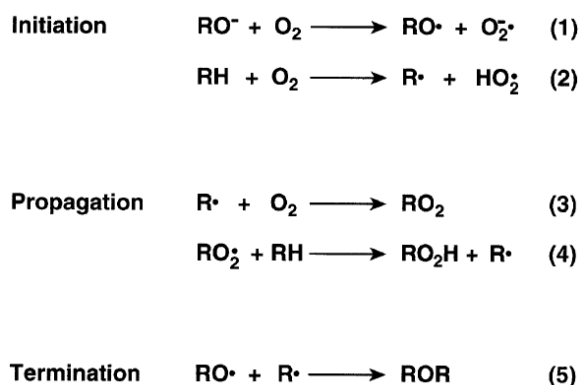


Figura 3 - Os passos da designificação com oxigênio (MCDONOUGH, 1996; GULLICHSEN e FOGELHOLM, 2000).

Uma das substâncias mais abundantes no meio ambiente, a lignina é um polímero natural proveniente da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *p*-cumarílico (Figura 4). Em madeiras de coníferas predominam, basicamente, subestruturas do tipo guaiacilpropano, provenientes do álcool *trans*-coniferílico; em madeiras de folhosas existe uma mistura de quantidades significativas de subestruturas guaiacil e siringilpropano, resultantes da polimerização dos precursores *trans*-coniferílico e *trans*-sinapílico, respectivamente. A proporção molar dessas subestruturas na planta depende, principalmente, da espécie (CHEN, 1991).

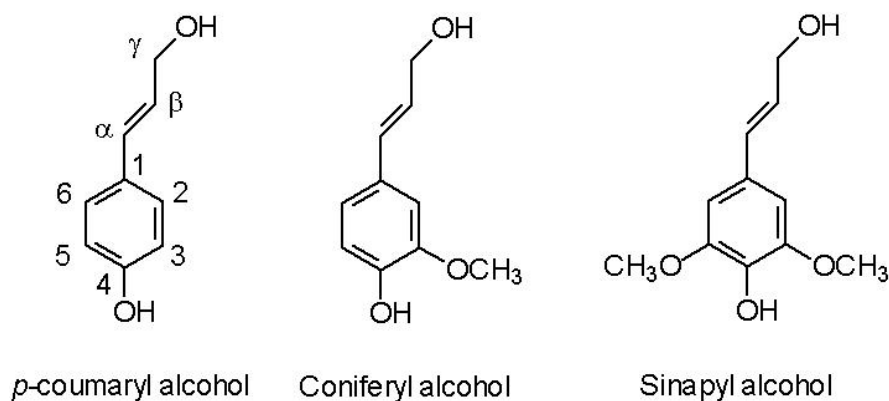


Figura 4 - Monômeros de lignina (HALL, 1984).

Cerca de 50% da lignina residual presente na polpa marrom é composta de estruturas contendo grupos hidroxílicos fenólicos livres. Se o pH da deslignificação com oxigênio terminar abaixo de 11 pode ocorrer a precipitação da lignina sobre as fibras, sendo esse fenômeno mais acentuado quando o pH final é menor que 9. Desta forma, a fim de evitar a precipitação da lignina, é necessário que o processo termine com residual mínimo de OH^- . A precipitação da lignina pode ocorrer também durante a lavagem da polpa marrom, principalmente quando essa lavagem é realizada em pH inferior a 10 (WHITE et al. 1996). Entretanto, estudos realizados por Gomes et al. (2001) indicaram que a precipitação da lignina na polpa durante a lavagem somente ocorreu em pH inferior a 7,5 e temperaturas acima de 60°C, e quando a lavagem foi realizada em temperatura ambiente, a precipitação da lignina foi insignificante, independentemente do pH.

Oxigênio, no seu estado normal, é um agente oxidante fraco, porém sua eficiência é melhorada por um aumento da temperatura e o uso de um meio reativo, o que é alcançado em condições alcalinas (DENCE E REEVE, 1996). Durante a deslignificação o oxigênio reage, predominantemente, com as estruturas que contêm um grupo de hidroxila fenólica livre (Figura 5). Na superfície de lignina, o teor de grupos fenólicos livres é baixo, e assim o oxigênio não reage prontamente com a superfície lignina. A deslignificação com oxigênio pode reduzir o teor total de lignina em cerca de 50%, enquanto que o teor de lignina da superfície pode ser diminuído em apenas 15% (LAINE, 1996).

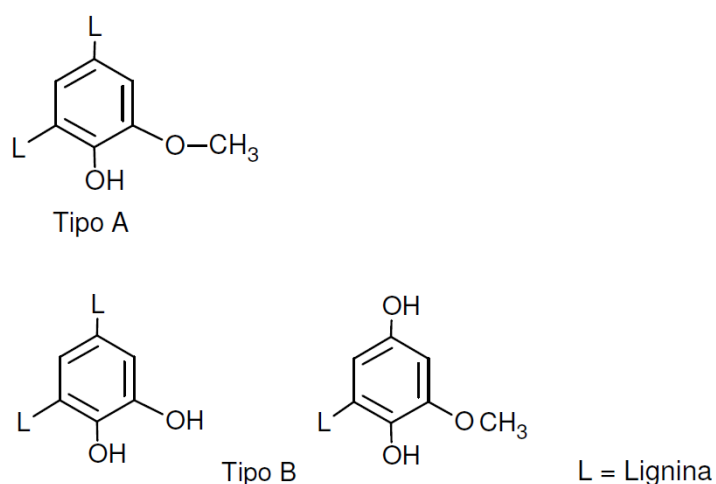


Figura 5 - Tipos de estruturas fenólicas na lignina (GELLERSTEDT, 1996).

Nas reações da lignina, grupos hidroxila fenólicos livres desempenham um papel fundamental, ionizados pela adição de álcali eles fornecem a alta densidade de elétrons que é necessária para iniciar a reação com o oxidante relativamente fraco, o oxigênio molecular. Oxigênio em conjunto com os grupos hidroxila fenólicos, de natureza fracamente ácida, explicam porque são necessárias condições fortemente alcalinas para alcançar deslignificação em taxas relevantes. O primeiro passo é a conversão do grupo fenólico ionizado a um radical fenoxi com a perda de um elétron para um receptor adequado, que pode ser oxigênio molecular ou uma das muitas outras espécies de radicais presentes. O radical fenoxi resultante é um híbrido de ressonância de estruturas no qual o elétron ímpar formalmente reside no oxigênio fenólico, em um dos vários átomos diferentes no anel aromático, ou no átomo de β -carbono da cadeia lateral. Todas essas posições são, portanto, locais potenciais para o próximo passo da reação, que é a conversão para um hidroperóxido. O outro reagente pode ser o oxigênio molecular, o anion radical superóxido ou o radical hidroperoxila (DENCE E REEVE, 1996). A Figura 6 ilustra estas etapas.

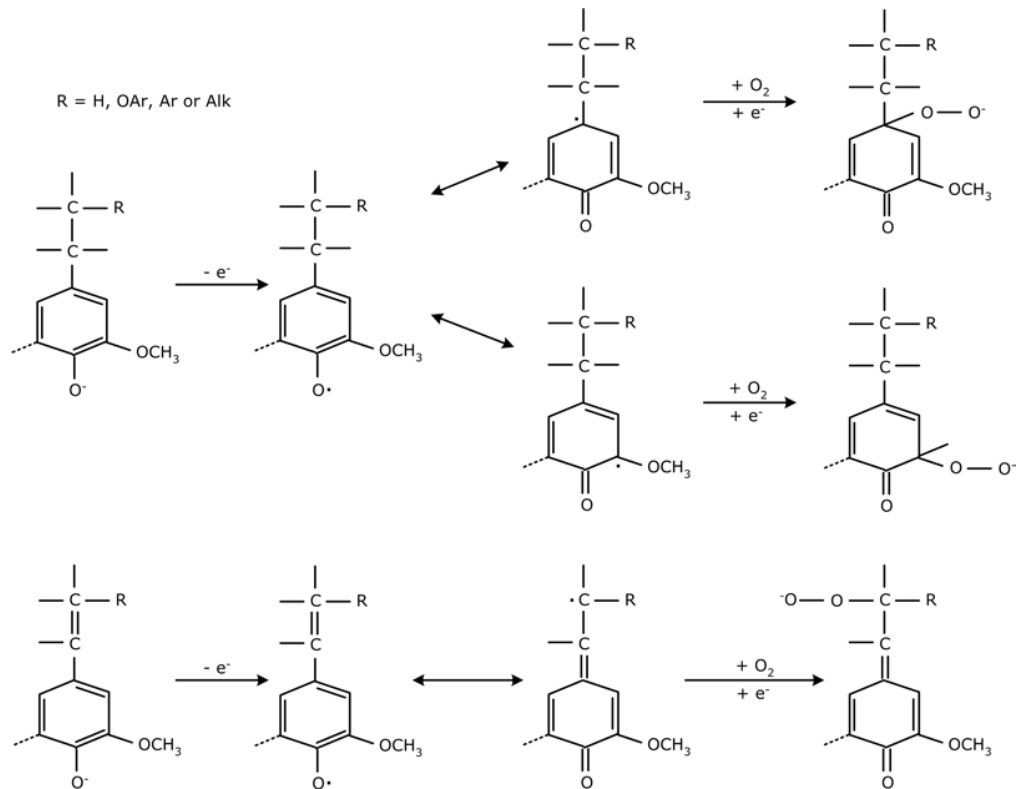


Figura 6 - Reações iniciais da deslignificação com oxigênio (DENCE E REEVE, 1996).

No ambiente alcalino do processo de deslignificação com oxigênio o hidroperóxido intermediário existe, em parte, como o anion correspondente, o qual subsequentemente pode sofrer uma reação nucleofílica intramolecular de um adjacente local. Este pode ser o carbono da carbonila do meteo quinino, um anel de carbono conjugado com ele, ou uma cadeia lateral de carbonos adjacentes, dependendo da localização da função hidroperoxila. Estas reações, ilustradas na Figura 7, levam a formação de oxirano, ácido mucônico e as estruturas da carbonila. A última corresponde à ruptura de um vínculo que une duas unidades de monômeros de lignina e, portanto, leva à fragmentação da lignina. Os outros correspondem à introdução de grupos hidrofílicos, dando caráter polar. Para ambos os tipos de reações espera-se o aumento da solubilidade da lignina no meio alcalino (DENCE E REEVE, 1996).

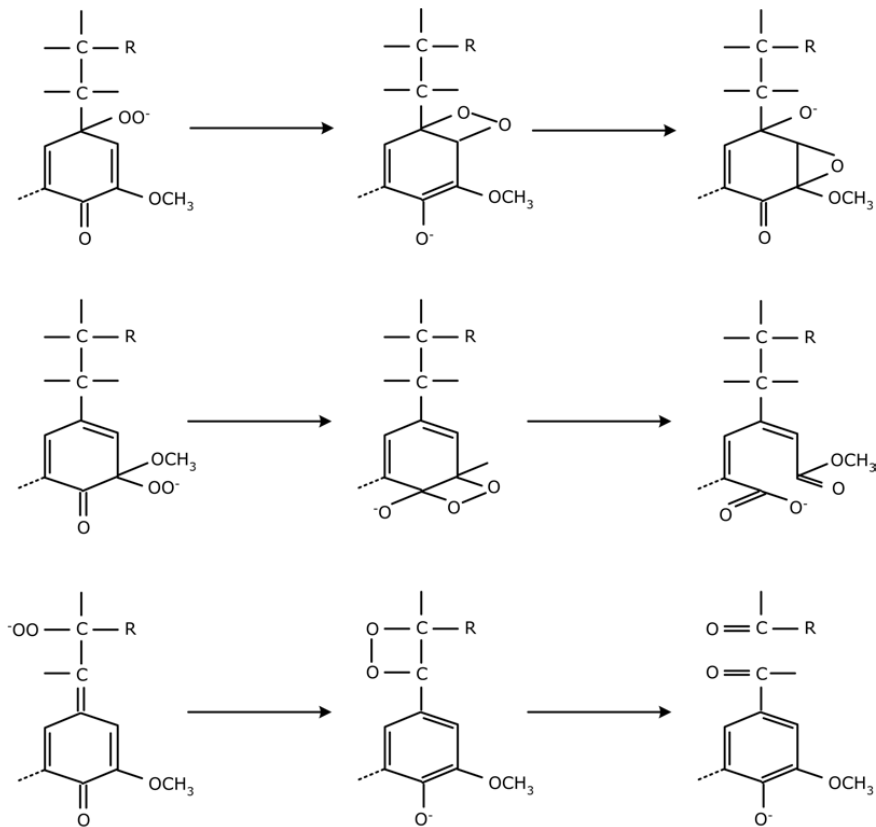


Figura 7 - Reações dos hidroperóxidos intermediários (DENCE E REEVE, 1996).

Os carboidratos são mais atacados durante a deslignificação com oxigênio do que durante a cloração e a extração alcalina. As reações que degradam a celulose podem ser divididas em duas categorias: clivagem aleatória da cadeia, que podem ocorrer em qualquer ponto ao longo da molécula de encadeamento, e a reação de *peeling* das unidades no fim da cadeia (SJÖSTRÖM, 1981). Embora ambos os tipos possam ocorrer durante a deslignificação com oxigênio, a clivagem aleatória da cadeia é a mais significativa.

Tal como ilustrado na Figura 8, o passo inicial no processo de clivagem da cadeia envolve a oxidação de um grupo hidroxila a um grupo carbonila. A forma enol ionizada contendo a carbonila resultante sofre, então, uma reação de beta-eliminação, quebrando a ligação glicosídica que da adesão à unidade afetada para o resto da cadeia de celulose. A unidade contendo a carbonila, inicialmente formada, não necessariamente tem que reagir como o descrito acima para quebrar a cadeia de celulose. Uma reação concorrente ocorre quando o oxigênio ataca sua forma ceto ionizada, formando um ácido carboxílico cíclico ou uma estrutura de cadeia

aberta contendo dois grupos de ácido carboxílico. Em nenhum dos casos a cadeia de celulose está quebrada.

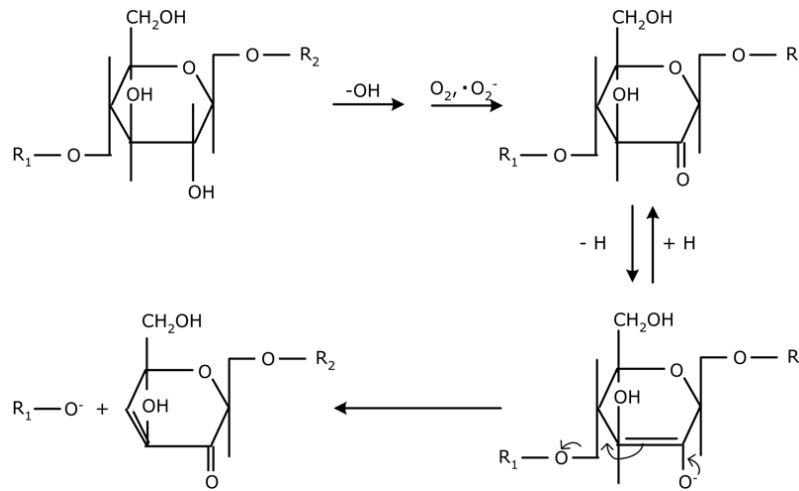


Figura 8 - A oxidação e a clivagem da cadeia de celulose (GRATZL, 1992).

A reação que causa a perda de rendimento em meio alcalino (reação de *peeling*) tem geralmente menos importância na deslignificação com oxigênio do que a clivagem aleatória da cadeia. Para uma unidade final ser suscetível a reação de *peeling* esta deve conter um grupo carbonila. A ocorrência da reação deixa para trás uma nova unidade terminal contendo um grupo carbonila, sendo o processo é auto-propagativo e contínuo até que toda a celulose seja dissolvida. Isso é evitado pela ocorrência de uma reação concorrente, que converte a extremidade da unidade para uma que não contenha um grupo carbonila (DENCE E REEVE, 1996).

Essa degradação simultânea da lignina e dos carboidratos durante a deslignificação com oxigênio deve ser incluída nos estudos cinéticos da deslignificação com oxigênio. A cinética desse processo é influenciada pela temperatura da reação, pela pressão de oxigênio e pela carga alcalina, assim como pela mistura de oxigênio álcali e com as fibras. A maioria dos modelos cinéticos é empírica e negligenciam os efeitos da transferência de massa na representação matemática dos dados. O grau de deslignificação é normalmente medido por determinação do número kappa da polpa, que é uma medida indireta do teor de lignina da polpa. A degradação de carboidratos é monitorada medindo a diminuição da viscosidade. No entanto o número kappa não representa a quantidade de lignina residual na pasta. Os ácidos hexenurônicos e outras estruturas não lignina também

consomem KMnO_4 na medição do número kappa. Além disso, os ácidos hexenurônicos não são degradados durante a deslignificação com oxigênio (ROOST et al., 2000; ROOST et al., 2003).

Existem taxas de deslignificações específicas para cada espécie e/ou processos de polpação aplicados. Em geral a velocidade de reação é maior nos primeiros 5 – 10 minutos, tornando-se mais lenta com o decorrer do processo. A taxa de deslignificação está diretamente relacionada à difusão de oxigênio e álcali dentro da parede celular e à quantidade e composição de lignina residual presente na polpa marrom. A diminuição da taxa de reação, após 10 minutos, tem sido atribuída a limitações de transferência de oxigênio e álcali para o interior da parede celular, condensação da lignina durante a reação, e presença de complexos lignina-carboidratos, de baixa reatividade (ZOU et al., 2000).

Agarwal et al. (1999) propuseram um modelo para a reação de deslignificação com oxigênio em um estágio:

$$-\frac{dk}{dt} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{OH}]^{0,92} \text{PO}^{0,53} K^{7,7}$$

Em que:

K = número kappa

t = tempo, min

k = constantes cinéticas

E_a = energia de ativação, kJ/kmol

R = constante de gás, 8314 kJ/kmol.K

T = temperatura, K

[OH] = concentração de álcali, g/L

PO = pressão parcial de oxigênio, kPa

A deslignificação com oxigênio acontece em três fases: sólida (fibra), líquida (solução aquosa de álcali) e gasosa (oxigênio), sendo o diagrama do processo microscópico de deslignificação com oxigênio mostrado na Figura 9. Portanto a transferência de massa entre as múltiplas fases múltiplas deve ser considerada. O

oxigênio deve atravessar a interface gás-líquido, se difundir através da película líquida em torno da fibra e, finalmente, difundir por dentro da parede da fibra antes de ocorrerem as reações da deslignificação com oxigênio. A taxa de transporte de oxigênio é importante para a taxa do processo global (JOHANSSON & LJUNGGREN, 1994; KROTHAPALLI et al., 2006).

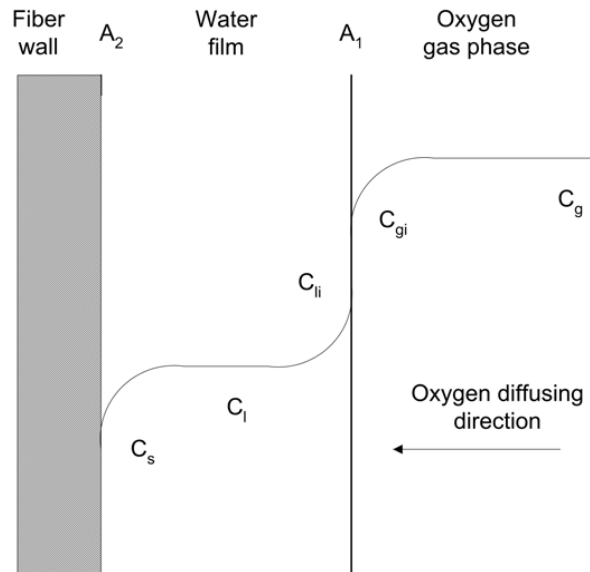


Figura 9 - Transferência de massa do oxigênio para a parede da fibra (HSU & HSIEH, 1985).

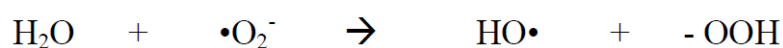
Os efeitos de transporte na velocidade de reação global podem ser divididos em elementos de fase inter-fibra e fase intra-fibra. Hsu & Hsieh (1986) mediram a alteração da concentração em função do tempo em diferentes velocidades de mistura e taxas de fluxo de gás. Os seus resultados mostram que a resistência à transferência de massa no interior das fibras não têm influência significativa na cinética de deslignificação em comparação com a resistência na fase líquida durante um período de 30 minutos de reação. Rewatkar e Bennington (2004) relataram que o coeficiente de transferência de massa é dependente da velocidade superficial de oxigênio no reator. Efeitos de transferência de massa são agravados pela baixa solubilidade do oxigênio em solução alcalina (BRODEN & SIMONSON, 1979).

Agarwal et al. (1999) relataram que não houve melhora na taxa de deslignificação após a celulose kraft ter sido fortemente refinada e isto confirmou que os efeitos de transferência de massa intra-fibra não influenciou a taxa de

deslignificação. Em um estudo semelhante ao dos autores supracitados, Krothapalli et al. (2004), investigaram o efeito de transferência de massa na cinética da deslignificação com oxigênio para celulose kraft de número kappa baixo, e também concluíram que a transferência de massa não afetou a taxa de deslignificação.

Os radicais hidroxilas formados durante a deslignificação com oxigênio podem reagir tanto com a lignina quanto com os polissacarídeos da polpa (Figura 10). A reação de radicais hidroxilas com a lignina leva a hidroxilação dos anéis aromáticos e, portanto, torna a lignina mais reativa para posterior ataque do oxigênio. Todavia, a cadeia de clivagem aleatória da celulose e das hemiceluloses por radicais hidroxilas limita a extensão da deslignificação, que pode ser conseguida sem grave degradação da polpa. O oxigênio é um oxidante fraco, sendo exigida alta temperatura e/ou ionização dos grupos funcionais para obter uma taxa razoável de reação. É por isso que a deslignificação com oxigênio é realizada em condições alcalinas e temperatura e pressão relativamente altas (GRATZL, 1992; REITBERGER et al., 2001). Outra limitação é o fato que as estruturas condensadas que permanecem na fibra depois do cozimento são resistentes à degradação pelo oxigênio (RAUVANTO, 2003).

Formação de Radicais



Ataque de Radicais

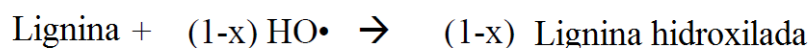


Figura 10 - Formação e ataque dos radicais (GRATZL, 1992).

2.2 Aditivos na deslignificação com oxigênio

De acordo com Colodette et al. (1993) a queda na viscosidade da polpa celulósica submetida a deslignificação com oxigênio vem da presença de radicais livres oriundos da desproporção dos hidroperóxidos, em temperaturas acima de 110-120°C. Além da utilização da deslignificação com oxigênio em dois estágios, esse problema pode também ser controlado com o emprego de aditivos químicos que neutralizam os efeitos dos radicais livres, como por exemplo o sulfato de magnésio e alguns alcoóis.

Considerado como uma tecnologia já estabelecida, o sulfato de magnésio é amplamente usado na deslignificação com oxigênio, porém outros aditivos tem sido investigados, visando melhorar a seletividade de deslignificação do processo. Por exemplo, os alcoóis, como o metanol e o etanol, que agem, possivelmente, como capturadores (*scavengers*) de radicais livres, prevenindo a degradação dos carboidratos causada pelo radical hidroxila (RABELO, 2006).

O efeito positivo dos alcoóis na seletividade da deslignificação com oxigênio foi relatado por Colodette et al. (1993) e Venson (2008). Os autores atribuem a ação positiva do etanol ao expurgo de radicais livres derivados da decomposição de peróxidos, catalisados por metais de transição. Venson (2008) também observou aumento da alvura e manutenção do pH elevado durante o processo devido ao uso de metanol e etanol. Não obstante, de acordo com esse autor, esses aditivos não apresentaram ações significativas em relação à eficiência da deslignificação com oxigênio.

Venson (2008) também fez um comparativo entre o sulfato de magnésio e o etanol na deslignificação com oxigênio e seus resultados mostraram que o etanol promoveu uma maior seletividade, porém o sulfato de magnésio foi mais efetivo na remoção dos radicais livres. Ambos apresentaram satisfatória atuação lixiviante de metais presentes na polpa, liberando esses sítios para reações com os oxidantes.

Considerada como o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático para o processo soda ou kraft de polpação (GOMIDE, 1980), a antraquinona está cada vez mais presente nas indústrias de celulose e papel. A descoberta do uso da antraquinona como aditivo na polpação abriu novas oportunidades tecnológicas como a melhoria da qualidade da polpa, aumento do rendimento do processo de polpação e ainda a possibilidade de redução de compostos de enxofre no licor de cozimento (LIEBERGOTT & VAN LIEROP, 1981).

A antraquinona é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, apresentando coloração amarela, cristalina em agulhas rombiformes, temperatura de fusão 286,0°C, temperatura de ebulição 379,8°C (760 mm Hg) e densidade de 1,438g/cm³. Sua fórmula molecular é C₁₄H₈O₂ (GOMIDE, 1980). Na Figura 11 é apresentada sua fórmula estrutural, além da sua forma reduzida, a antrahidroquinona.

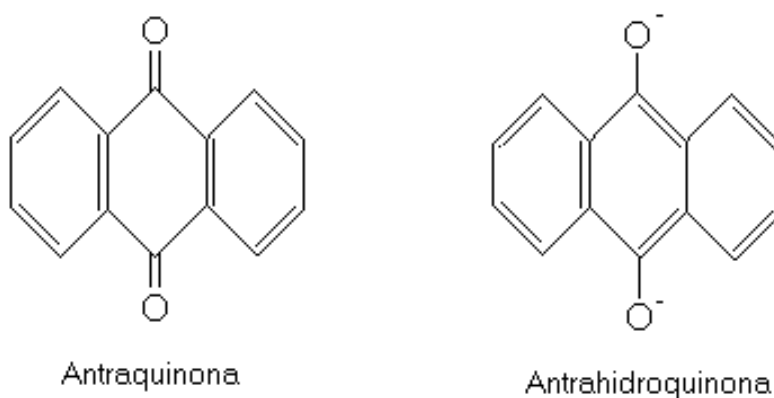


Figura 11 - Fórmula da antraquinona e da sua forma reduzida (SILVA JÚNIOR, 2005).

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

Resumidamente, a antraquinona funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons dos carboidratos da matéria-prima para as estruturas intermediárias de degradação da lignina (Figura 12) o que resulta em maior rendimento e menor número kappa.

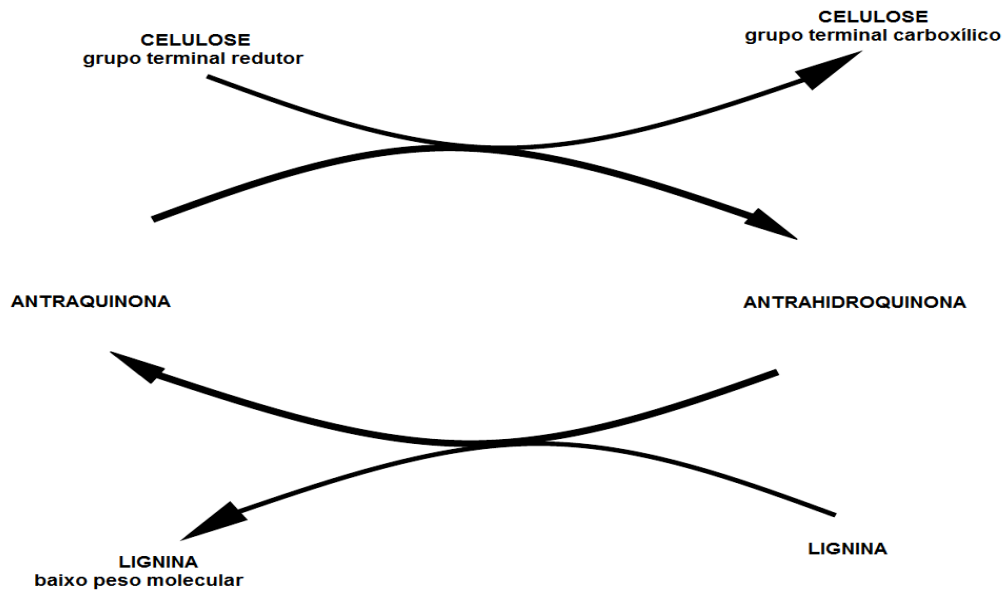


Figura 12 - Ação da Antraquinona e de sua forma reduzida (antrahidroquinona) em processos alcalinos de deslignificação

A utilização de antraquinona no cozimento, em associação ao processo de deslignificação com oxigênio, tende a apresentar efeito aditivo, propiciando melhores condições para o aumento da produção de celulose (maiores rendimentos) e também reduz substancialmente o teor de lignina residual da polpa (MIRANDA et al., 2001; SILVA JÚNIOR, 2005).

Uma das características mais importantes da antraquinona e que tem contribuído muito para o seu sucesso é que este aditivo, de acordo com Silva Júnior & Barrichelo (1995), pode ser caracterizado como um agente flexibilizador do processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados em escala industrial, dos quais podemos citar o aumento da qualidade da celulose, aumento do rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção entre outros.

Esses fatos, agregados ao seu modo de atuação nos processos alcalinos de deslignificação, conferem à antraquinona o potencial de ser um aditivo viável também na deslignificação com oxigênio, principalmente quando se busca prevenir as reações de *peeling*.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para a realização do presente trabalho foram utilizados cavacos industriais do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com seis anos de idade oriundos do Vale do Paraíba, localizado na parte leste do estado de São Paulo, Brasil (Figura 13).

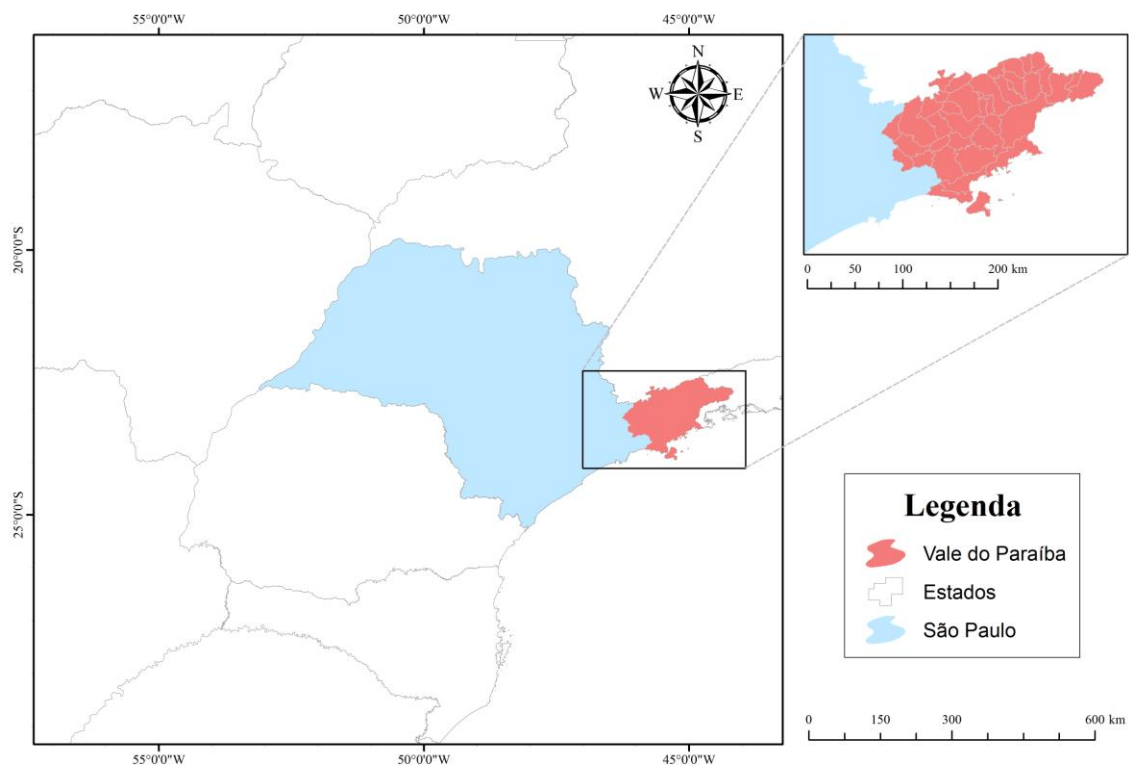


Figura 13 - Localização do Vale do Paraíba, origem do material estudado

3.2 Métodos

3.2.1 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram submetidos a um processo de classificação manual para retirada de impurezas (cascas, lascas e cavacos defeituosos) para, posteriormente, serem submetidos a um processo de tamisação em um conjunto de peneiras dotado de movimento vibratório para remoção de finos, cascas e cavacos grandes (*over-*

size). Por este processo selecionou os cavacos com espessura entre 4 a 6 mm. Os cavacos classificados foram homogeneizados, secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno.

3.2.2 Caracterização tecnológica da madeira

As seguintes características foram analisadas no material utilizado:

- densidade básica;
- densidade aparente;
- dimensões de fibras;
- composição química.

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade de acordo com a norma NBR 11941 (ABNT, 2003), tomando-se cinco amostras de aproximadamente 30 g de cavacos cada. A densidade aparente dos cavacos foi determinada com a utilização de cinco amostras de cavacos pelo método volumétrico conforme descrito por Rezende et al. (1988), de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{ap} = \frac{M_{ap}}{V_{ap}}$$

Em que:

ρ_{ap} : densidade aparente;

M_{ap} : massa seca dos cavacos;

V_{ap} : volume aparente dos cavacos.

Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 5 amostras, desvio padrão e coeficiente de variação.

Para a análise de morfologia das fibras foram retirados dos cavacos palitos no sentido das fibras para maceração e individualização das fibras pelo método proposto por Franklin (1937); com o material dissociado foram montadas dez lâminas. De cada lâmina foi medido o comprimento de 100 fibras inteiras com aumento de 25x, a largura, o diâmetro do lume e a espessura com aumento de 400x

de 100 fibras. Essa mensuração foi feita de acordo com a IAWA (1989) em microscópico dotado de câmera digital, com o auxílio do software Image-Pro® Plus 6.0. Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 100 medições efetuadas para cada dimensão medida. A espessura da parede e fração parede foram calculadas pelas equações a seguir:

$$E = \frac{L - D}{2}$$

$$FP(\%) = \frac{2 \cdot E}{L} \times 100$$

Em que:

E: espessura da parede, em μm ;

L: largura da parede, em μm ;

D: diâmetro do lúmen, em μm ;

FP: fração parede, em %.

Para a determinação da composição química uma amostra de cavacos classificados foi reduzida à serragem em moinho laboratorial e classificada em peneiras de 40-60 mesh, a fração retirada na peneira de 40 mesh foi utilizada para realização das análises.

O teor de extrativos totais foi determinado pela norma TAPPI T204 cm-7, enquanto o teor de lignina foi determinado pela norma TAPPI T222 om-02. O teor de cinzas foi feito de acordo com a norma TAPPI T211om-02.

Com o teor de extrativos totais, de lignina e de cinzas determinados, o teor de holocelulose foi obtido pela seguinte equação:

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\text{Extrativos (\%)} + \text{Lignina (\%)} + \text{Cinzas (\%)})$$

Todas as análises da caracterização química foram feitas com cinco repetições, sendo os resultados apresentados como a média aritmética dessas.

3.2.3 POLPAÇÃO

Para realização dos ensaios de deslignificação com oxigênio foi obtida polpa celulósica pelo processo kraft convencional. Os cozimentos foram realizados em digestor de circulação forçada e aquecimento elétrico da marca Technological Solutions Integrated, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de dez litros cada. O grau de deslignificação estipulado foi kappa 65 ± 2 , as condições dos cozimentos estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições dos cozimentos

Parâmetros	Condições
Carga Alcalina (base NaOH), %	13
Sulfidez, %	25
Tempo de aquecimento, min	60
Tempo à máxima temperatura, min	30
Temperatura máxima, °C	170
Fator H	580
Massa seca de cavacos, g	1200
Relação licor/madeira, l.kg ⁻¹	4/1

Para produção da polpa necessária para suprir o delineamento experimental foram feitos 60 cozimentos gerando um montante de 14 kg de polpa de alto número kappa.

Após os cozimentos as polpas foram exaustivamente lavadas com água até todo o licor negro residual ser visualmente removido. Após a lavagem as polpas passaram por um moinho com distâncias entre discos de 5 mm a 3450 rpm duas vezes para, mecanicamente, desagregar e reduzir o teor de rejeitos. Em seguida as amostras de polpas foram centrifugadas, desagregadas, homogeneizadas em uma única amostra com auxílio de despastilhador laboratorial e armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração a $4 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.2.4 Deslignificação com oxigênio

A deslignificação foi realizada em autoclave eletrônica rotativa com aquecimento elétrico da marca Regmed de 20 litros (Figura 14.B), dotada de quatro tubos individuais com volume de um litro cada (Figura 14.A). A polpa foi colocada no

reator em média consistência e aquecida até as temperaturas pré-determinadas (Tabela 3). Com a temperatura atingida e sob o efeito de agitação constante, o oxigênio foi injetado. Terminada a reação, o sistema foi despressurizado e foram coletas amostras do filtrado residual para análises. A polpa foi descarregada em sacos de fibras de poliéster suíço de 150 mesh e lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa.

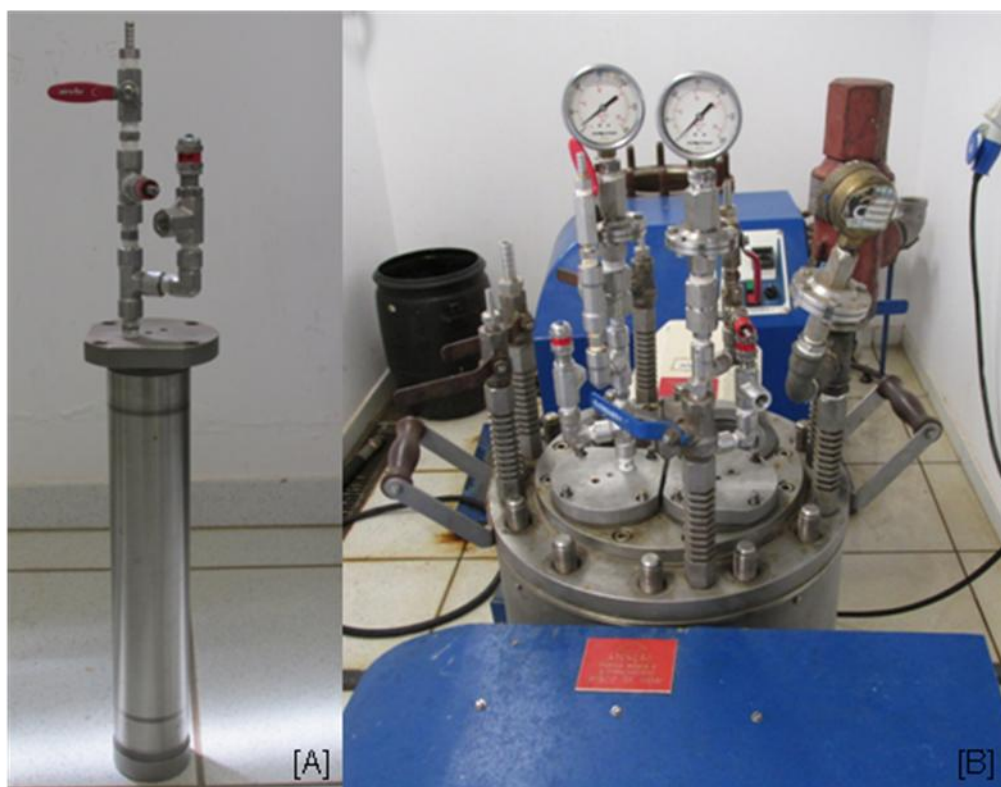


Figura 14 - Sistema de simulação de deslignificação com oxigênio

Tabela 3 - Condições das deslignificações com oxigênio

Parâmetros	Condições
Temperatura, °C	80, 100, 120 e 140
Carga alcalina, kg.t ⁻¹	15, 30, 45 e 60
Tempo, min	60
Pressão de O ₂ , kgf.cm ⁻²	5
Consistência, %*	10
Massa, g	80

Ainda com relação às condições das deslignificações com oxigênio, o delineamento adotado contempla o uso de antraquinona e etanol a 0,05% em

relação a base peso seco da polpa. Neste trabalho foi utilizada antraquinona em pó e etanol absoluto para análise.

No caso dos tratamentos com adição de antraquinona, a injeção do oxigênio ocorreu após meia hora do sistema ter atingido a temperatura máxima, buscando permitir que a antraquinona cumprisse sua função de catalisador redox.

3.2.5 Parâmetros determinados nas polpas marrons e pré-branqueadas

Em cada tratamento a polpa obtida foi analisada considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros determinados nas polpas marrons e pré-branqueadas

Parâmetro	Norma/Procedimento
Rendimento bruto	Relação entre a massa a.s. de polpa celulósica depois do processo com a massa a.s. antes do processo
Rendimento depurado	Relação entre a massa a.s. de polpa celulósica depois do processo e depurada com a massa a.s. antes do processo
Teor de rejeitos	Relação entre a massa a.s. de rejeitos (material retido em peneiras com fenda de 0,2 mm de depurador laboratorial) e com a massa a.s. antes do processo
Ácidos hexenurônicos	TAPPI Methods – T282 pm-07
Número kappa*	TAPPI Methods - T230 om-94

*Determinado com a polpa livre de rejeitos.

A partir desses parâmetros foram calculadas: a eficiência da deslignificação (redução do número kappa) e redução do teor de rejeitos, a seletividade e teor de sólidos gerados por tonelada de celulose (tss/adt, t^{*}t_{sa}⁻¹) conforme descrição a seguir:

$$EK (\%) = \frac{(Kf - Ki)}{(Ki)} \times 100$$

Em que:

EK: eficiência de deslignificação – número kappa;

Ki: número kappa inicial;

Kf: número kappa final.

$$RR (\%) = \frac{(R_m - R_p)}{(R_p)} \times 100$$

Em que:

RR: redução do teor de rejeito;

R_m: teor de rejeitos da polpa marrom;

R_p: teor de rejeitos da polpa pré-branqueada.

$$S = \frac{K_f}{RD}$$

Em que:

S: seletividade do processo;

K_f: número kappa final;

RD: rendimento depurado.

$$tss/adt = \frac{(1-RB)+CAA}{RD} \times 0,9$$

Em que:

RB: Rendimento bruto;

CAA: carga alcalina aplicado, em decimal;

RD: Rendimento depurado;

0,9: Fator de conversão de polpa celulósica absolutamente seca para tsa (tonelada seca ao ar) considerando polpa com 10% de umidade.

3.2.6 Parâmetros determinados no filtrado residual

Para melhor avaliação das deslignificações com oxigênio foram coletadas, ao final do processo, amostras de 30 ml de filtrado. Foram determinados o pH final e

e a carga alcalina residual de acordo com a norma SCAN-N 2:28; pela diferença entre a carga alcalina aplicada e a carga alcalina residual foi calculado o consumo de NaOH.

$$\text{CAR (kg. ton}^{-1}\text{)} = \frac{1000}{C} \times \text{CAR(g.l}^{-1}\text{)}$$

Em que:

1000: fator de correção gramas para quilos;

C: consistência da polpa celulósica;

CAR: carga alcalina residual.

$$\text{Consumo de NaOH, \%} = \frac{\text{CAA} - \text{CAR}}{\text{CAA}} \times 100$$

3.2.7 Delineamento experimental e análise estatística

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado em arranjo fatorial. Os fatores envolvidos foram temperatura (80, 100, 120 e 140°C), carga alcalina (15, 30, 45 e 60 kg.t⁻¹) e aditivos (sem aditivo, 0,05% de antraquinona e 0,05% de etanol, em relação a base peso seco da polpa). A combinação desses três fatores compôs 48 tratamentos com três repetições cada.

Na análise estatística verificou-se a homogeneidade da variância, utilizando-se o teste de Bartlett; após esta etapa realizou-se a análise de variância e o teste de comparação de médias de Tukey ao nível de 5% de significância (95% de confiança).

Para a avaliação do desempenho dos tratamentos, foram ajustadas regressões polinomiais para estimar os pontos ótimos da designificação com oxigênio considerando os parâmetros número kappa, seletividade, redução de rejeitos, teor de rejeitos e teor de sólidos gerados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização tecnológica da madeira

A densidade básica é uma propriedade física da madeira definida como a relação entre o peso absolutamente seco de madeira e o volume saturado de madeira, com forte influência sobre variáveis do processo de polpação e características da polpa celulósica (SILVA JÚNIOR, 2005). Tida como um dos mais importantes parâmetros para a determinação da qualidade da madeira visando à produção de celulose por ser de fácil determinação e influir a produção da polpa desde a picagem até o consumo de reagentes e geração de rejeitos. Adicionalmente a densidade básica apresenta impacto econômico no processo de produção de polpa celulósica expresso pelo consumo específico da madeira (FOELKEL et al., 1992; SCHMIDT et al., 2013).

A densidade aparente é a massa média de um sólido por volume, na sua apresentação habitual. Segundo Segura (2012) a densidade aparente é um parâmetro direto e simples que se relaciona com a capacidade de produção de polpa celulósica de uma fábrica tendo o volume do digestor como fator limitante a produção.

Os resultados das análises de densidades do material utilizado nesse trabalho se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores médios de densidade básica e aparente do material estudado

Parâmetro	Média, t.m ⁻³	Desvio Padrão, t.m ⁻³	C.V. (%)
Densidade Básica	0,501	0,006	1,16
Densidade Aparente	0,183	0,007	3,95

Nota: Sinal convencional:

C.V.: Coeficiente de variação.

Gomide et al. (2010) analisaram a qualidade da madeira de 75 clones do gênero *Eucalyptus* ssp., para a produção de celulose, e encontraram valores que variaram de 0,429 a 0,555 t.m⁻³; já em um trabalho exclusivo de clones do híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*, Gomide et al. (2005) encontraram valores de densidade que variaram de 0,472 a 0,510 t.m⁻³.

O resultado de densidade básica da madeira encontrado no presente trabalho, quando comparado com os valores disponíveis na literatura, permite concluir que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* pode ser considerada típica para a produção de celulose no Brasil.

Em relação à morfologia das fibras, Silva Júnior (2005) afirma que suas dimensões devem ser avaliadas, uma vez que estas são, fundamentalmente, os elementos constituintes da polpa celulósica, além de estarem relacionadas com as características dos papéis que poderão ser obtidos. Destacam-se como principais dimensões o comprimento, a largura, a espessura de parede e o diâmetro do lúmen. Ainda de acordo com o autor acima as propriedades físico-mecânicas da polpa são em grande parte determinadas pelas características das fibras.

As dimensões das fibras do material utilizado neste trabalho estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Dimensões médias de fibras do material estudado

Dimensão / Relação	Valores
Comprimento, mm	0,98
Largura, μm	19,00
Diâmetro do lúmen, μm	8,75
Espessura da parede, μm	5,13
Fração parede, %	54,0

O comprimento e a largura estão em consonância com os valores médios encontrados por Segura (2012) (1,04 mm e 20,83 μm , respectivamente). Já para o diâmetro do lúmen o autor encontrou valor maior (13,41 μm), enquanto espessura da parede e fração parede foram menores, (3,71 μm e 36,0 %, respectivamente).

Mogollón e Aguilera (2002) afirmam que para valores de fração parede superiores a 40% assume-se que as fibras apresentam boa flexibilidade. Segundo D'Almeida (1988) um valor maior de fração parede corresponde a fibras mais rígidas com menor propensão às ligações entre si, o que acarreta em polpas com menor resistência à tração, ao arrebentamento e à passagem de ar, e maior volume específico (bulk) e resistência ao rasgo. Essas características estão diretamente relacionadas à capacidade de colapso das fibras e sua capacidade de formação de ligação inter-fibras (SILVA JÚNIOR, 2005).

De grande influência nos processos químicos de polpação, a composição química exerce influência no consumo de reagentes, no rendimento do processo e na quantidade de sólidos gerados (GOMES, 2009). Gomide et al. (2010) afirmam que o teor de lignina e o teor de extrativos são importantes características de qualidade da madeira e são considerados indesejáveis no processo de polpação, afetando significativamente o rendimento do processo e, no caso dos extrativos, dificultando a impregnação dos reagentes químicos.

Os valores médios da caracterização química do material utilizado neste trabalho estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização química média da madeira estudado

Parâmetro	Resultados (%)
Teor de extrativos totais	1,53
Teor de lignina insolúvel	23,95
Teor de lignina solúvel	3,80
Teor de lignina total	27,75
Teor de holocelulose	70,46
Teor de cinzas	0,13

Gomide et al. (2005) encontraram, em madeira *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, teor de lignina de 27,5 a 30,5% e teor de holocelulose de 64,9 a 69,9%. Segura (2012), estudando o mesmo híbrido, encontrou valores médios para o teor de lignina e holocelulose, respectivamente, 28,09% e 68,85%. Logo os resultados encontrados neste estudo, para esses dois parâmetros, estão condizentes com os da literatura. Já para o teor de extrativos totais, Gomide et al. (2005) encontraram valores 3 a 4,5% e Segura (2012) encontro um valor médio de 3,06%, o material do presente estudo apresentou teor de extrativos totais notadamente menor que os encontrados na literatura.

4.2 Polpação

O rendimento bruto médio encontrado nesse trabalho foi de 62,9%, com teor de rejeitos de 8,7%. O número kappa da polpa obtida foi de 63,9. O álcali ativo residual ao final do processo foi de 6,0 g/l e o total de sólidos gerados foi de 0,83 t.tsa⁻¹.

No processo kraft de polpação, o número kappa está relacionado diretamente com a intensidade de deslignificação, com a carga alcalina aplicada, com o rendimento do processo, com a geração de rejeitos e com a geração de sólidos. Considerando-se exclusivamente o rendimento, o aumento do número kappa é desejável em determinados patamares. No entanto, de acordo com Hart (2011), a geração de rejeitos é um fator limitante para a elevação do número kappa.

De acordo com Lombardo & Padilla (1998) é importante que o álcali ativo no final do processo de polpação não caia a patamares tão baixos, podendo, neste caso, comprometer a qualidade da polpa através da precipitação da lignina. Tem-se como referências para este parâmetro valores variando de 5,0 a 13,0 g/l. O resultado médio do álcali ativo residual do presente trabalho se enquadra no intervalo que evita a precipitação da lignina.

Formados durante o cozimento kraft pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas, os ácidos héxenurônicos (CHAKAR et al., 2000), são indesejáveis no branqueamento, pois causam aumento no consumo de reagentes químicos no processo de clareamento da polpa celulósica (DEVENYNS & CHAUVEHEID, 1997). No presente trabalho a concentração de ácidos hexenurônicos, após o cozimento, foi de 20,09 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, valor substancialmente inferior aos encontrados por Ventorim et al. (2009) para polpa kraft com número kappa 16, por volta de 50 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Essa baixa concentração de ácidos hexenurônicos pode estar associada às condições do cozimento utilizadas no presente trabalho.

4.3 Deslignificação com oxigênio

4.3.1 Efeito da temperatura e carga alcalina na deslignificação com oxigênio

Tanto pela elevação da temperatura quanto pelo aumento da carga alcalina aplicada foi possível verificar a redução do número kappa na deslignificação com oxigênio, sendo esta acompanhada pela queda da seletividade e redução do teor de rejeitos. Já para o rendimento depurado houve uma leve queda com o aumento da temperatura, enquanto que a carga alcalina não apresentou influencia significativa para esse parâmetro.

Através da queda no teor de rejeitos é possível visualizar a eficiência da deslignificação com oxigênio na transformação desses em polpa. Essa nova polpa produzida a partir dos rejeitos alimenta o rendimento depurado, promovendo a manutenção desse parâmetro, inclusive nas condições mais intensas.

A carga alcalina exerceu maior influência na redução do número kappa que a variável temperatura. A deslignificação com oxigênio aplicando-se 60 kg/ton de NaOH promoveu maior redução do número kappa e, por sua vez, também um menor teor de rejeitos (Tabela 8). Na concentração de ácidos hexenurônicos a variação da carga alcalina não provocou diferença significativa, porém é visível uma queda de mais de dois pontos nesse parâmetro, em comparação com a concentração de ácidos hexenurônicos da polpa marrom.

Tabela 8 - Influência da variação da carga alcalina na deslignificação com oxigênio

Carga, kg.t⁻¹	Kappa	Rendimento depurado, %	Teor de rejeitos, %	Ácidos Hexenurônicos, μmol.g⁻¹
15	56,07a	86,14a	8,39a	17,89a
30	49,98b	85,78a	6,96b	17,52a
45	46,68c	85,90a	6,37c	17,99a
60	40,97d	85,98a	5,11d	17,43a

Dentro de cada coluna, médias seguidas por letra igual não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade de erro.

A elevação da temperatura utilizada na deslignificação com oxigênio causou redução do número kappa. A maior redução deste parâmetro foi observada com a temperatura a 140°C, bem como o menor teor de rejeitos (Tabela 9).

Tabela 9 - Influência da variação da temperatura na deslignificação com oxigênio

Temperatura, °C	Kappa	Rendimento depurado, %	Teor de rejeitos, %	Ácidos Hexenurônicos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$
80	51,26a	87,33a	7,07a	17,86a
100	48,92b	86,14b	6,86b	18,19a
120	47,47c	85,22c	6,60c	17,74a
140	46,03d	85,11c	6,30d	17,74a

Dentro de cada coluna, médias seguidas por letra igual não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Os resultados obtidos com a variação dos parâmetros do estágio da deslignificação com oxigênio mostram que um aumento da carga alcalina de 15 para 60 kg/ton elevou a eficiência da deslignificação de 12,22 para 35,85%, e reduziu o número kappa em 22,90 unidades. Esse ganho de eficiência, independente da temperatura, indica que a carga é a variável mais importante para melhorar a eficiência do processo, quando comparado à temperatura.

Estudando deslignificação com oxigênio em polpas de fibra longa Venson (2008) encontrou comportamento diferente, sendo a variável mais influente a temperatura. Esse confronto de resultados vem do fato dos rejeitos seguirem para a deslignificação no presente trabalho. Sabe-se que os rejeitos, na grande maioria das vezes, são partículas de madeira não cozida. Sendo necessária impregnação para que ocorra a deslignificação.

Assim como na carga alcalina a temperatura não causou diferenças significativas na concentração de ácidos hexenurônicos, ainda que uma leve queda, em comparação com a polpa após o cozimento, foi observada.

Em relação às propriedades qualitativas da polpa, os resultados da variação da temperatura e da carga alcalina, considerando cada fator independentemente, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Influência da variação da carga alcalina e da temperatura nas propriedades da polpa deslignificada com oxigênio.

Parâmetros	Carga de álcali, kg.t ⁻¹				Temperatura, °C			
	15	30	45	60	80	100	120	140
Eficiência da deslignificação, %	12,29d	21,75c	26,92b	35,85a	19,73d	23,40c	25,67b	27,92a
Redução de Rejeitos, %	3,97d	20,41c	27,07b	41,51a	19,10d	21,50c	24,43b	27,94a
Seletividade	0,59a	0,53b	0,51c	0,41d	0,54a	0,52b	0,51c	0,50d
tss/adt, t ^{*t} sa ⁻¹	0,09d	0,12c	0,14b	0,17a	0,11c	0,13b	0,14a	0,14a

Dentro de cada linha, médias seguidas por letra igual não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade de erro.

A redução de rejeitos observada a temperatura de 140°C foi de 27,94%, enquanto que a carga de álcali de 60 kg.t⁻¹ apresentou, para esse parâmetro, um valor de 41,51%.

A temperatura proporcionou seletividade semelhante a do fator carga alcalina, sendo superior na temperatura inferior. O tratamento mais seletivo foi a deslignificação na carga de 15 kg.t⁻¹, por outro lado, essa carga apresentou a pior eficiência na deslignificação e a pior redução de rejeitos.

Apesar de promover o maior aumento na eficiência da deslignificação a carga de 60 kg.t⁻¹ também provocou uma queda substancial na seletividade, enquanto grandes aumentos na temperatura representam aumentos consideráveis na eficiência da deslignificação sem que haja quedas grandes na seletividade.

O teor de sólidos gerados por tonelada de celulose deslignificada (tss/adt) considera todos os sólidos gerados na deslignificação com oxigênio, de natureza orgânica ou inorgânica, oriundos da polpa ou dos reagentes aplicados. A caldeira de recuperação é o componente do processo industrial de polpação que apresenta capacidade limitada de queima de sólidos e, desde que não haja restrição na alimentação de cavacos e/ou na disponibilidade de vapor, a capacidade de queima de sólidos determina a capacidade de produção de polpa celulósica da unidade industrial (BASSA, 2006).

Assim como o licor negro, o filtrado residual da deslignificação com oxigênio também tem como destino a caldeira de recuperação, logo a geração de sólidos na deslignificação precisa de atenção para não ser um gargalo na produção de polpa

celulósica. No presente trabalho os fatores carga e temperatura tiveram papel importante, sendo a primeira a mais influente, onde o aumento da carga alcalina aumenta a deslignificação, que é, conseqüentemente, diretamente proporcional à geração de rejeitos e inversamente proporcional ao rendimento depurado.

4.3.2 Efeito dos aditivos na deslignificação com oxigênio

Diferentemente dos fatores temperatura e carga alcalina, os aditivos não tem caráter quantitativo, uma vez que para esses não se avaliou diferentes cargas dos mesmos, sendo testado a ausência e o efeito de dois tipos diferentes de aditivos, antraquinona e etanol. A característica qualitativa desse fator demanda uma análise estatística isolada dos demais, sendo necessária e favorável a individualização do efeito de cada aditivo para melhor interpretação dos resultados.

Foi verificado que a aplicação da antraquinona e do etanol causaram alterações significativas no número kappa, sendo que a antraquinona desfavoreceu a deslignificação e o etanol promoveu uma redução de quase 10 pontos. A redução do número kappa pelo etanol poder ser explicada pela ação positiva na remoção de íons de metais de transição da polpa, confirmando a atuação lixiviante de metais presentes na polpa e, assim, liberando estes sítios para reagir com os oxidantes (VENSON, 2008).

Para o rendimento não houve diferença significativa entre o tratamento sem aditivo e com antraquinona, mas a adição de etanol promoveu aumento de 1% no rendimento depurado (Figura 15).

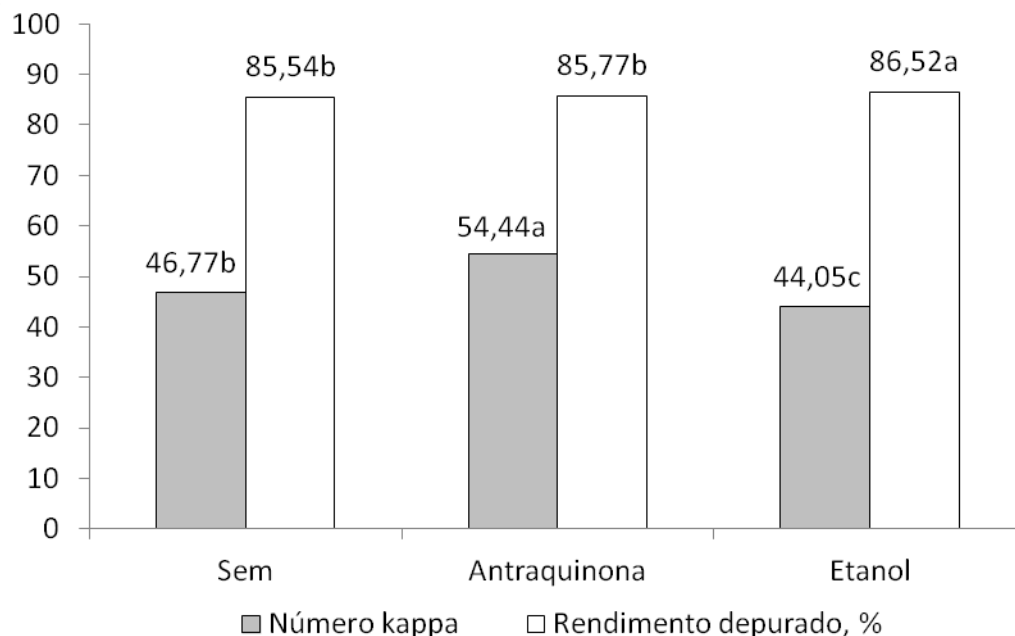


Figura 15 - Efeitos dos aditivos no número kappa e no rendimento depurado. Letras diferentes, para o mesmo parâmetro, indicam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade de erro.

A eficiência da deslignificação é um parâmetro análogo ao número kappa, sendo os menores resultados para este parâmetro observado para antraquinona e os melhores para o etanol. Porém, para o parâmetro seletividade, a antraquinona apresentou resultado amplamente superior aos tratamentos sem aditivos e com etanol (Figura 16).

A baixa eficiência na deslignificação e a alta seletividade indicam que a antraquinona estabilizou as cadeias de celulose, mediante oxidação do grupo terminal redutor, impedindo as reações de *peeling*, porém, não transferiu os elétrons dos carboidratos da polpa para as estruturas intermediárias da lignina, não ajudando na deslignificação.

Essa quebra no mecanismo cíclico de funcionamento da antraquinona pode estar associada a quatro fatos: 1. temperaturas insuficientes para ativá-la; 2. alta concentração de íons OH^- , oriunda da carga alcalina em níveis altos que podem mascarar o efeito da antraquinona (GOMIDE, 1980; GOMIDE et al., 1987); 3. pela produção de íons, a partir das reações entre o oxigênio e o substrato lignocelulósico, que podem atrapalhar esse mecanismo e 4. pela presença de íons metálicos na polpa celulósica.

Em termos práticos, os tratamentos com antraquinona foram realizados com metade do tempo de reação (30 minutos finais), visando permitir que a antraquinona

completa-se seu ciclo de óxido-redução. Provavelmente se o tempo sem oxigênio tivesse sido maior, ou se fosse incluída uma extração alcalina com soda e antraquinona antes da deslignificação com oxigênio este aditivo poderia completar sua ação. Contudo, como esse não era objetivo do trabalho, não foram realizados novos experimentos para alcançar a melhor performance da antraquinona na deslignificação com oxigênio.

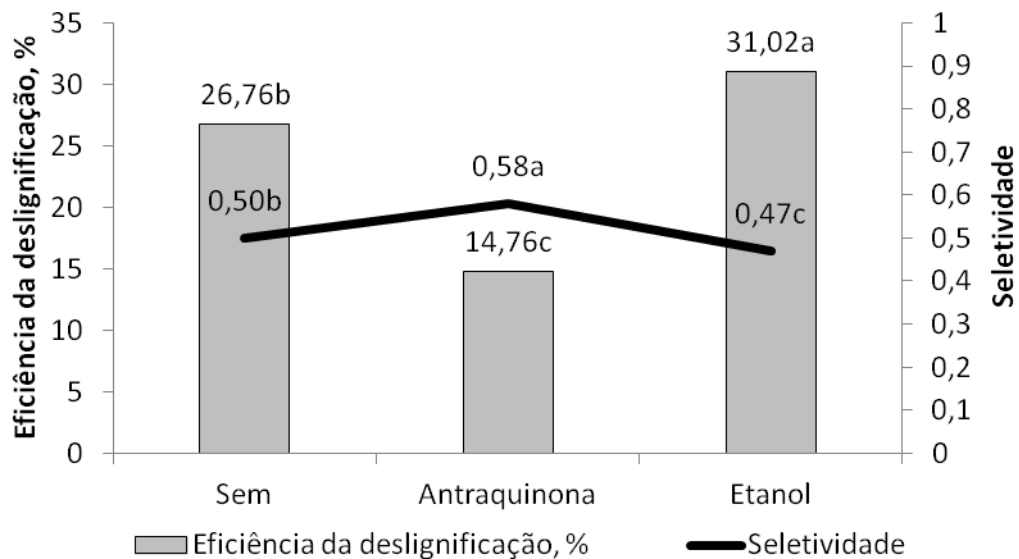


Figura 16 - Efeitos dos aditivos na eficiência da deslignificação e na seletividade. Letras diferentes, para o mesmo parâmetro, indicam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Conforme visto e discutido para os fatores temperatura e carga alcalina, a redução no teor de rejeitos alimenta o rendimento depurado, uma vez que esse processo transforma os rejeitos em polpa. Assim como na eficiência da deslignificação, os melhores resultados para a redução de rejeitos foram obtidos a partir da adição de etanol, o que reflete em maior rendimento depurado (Figura 17).

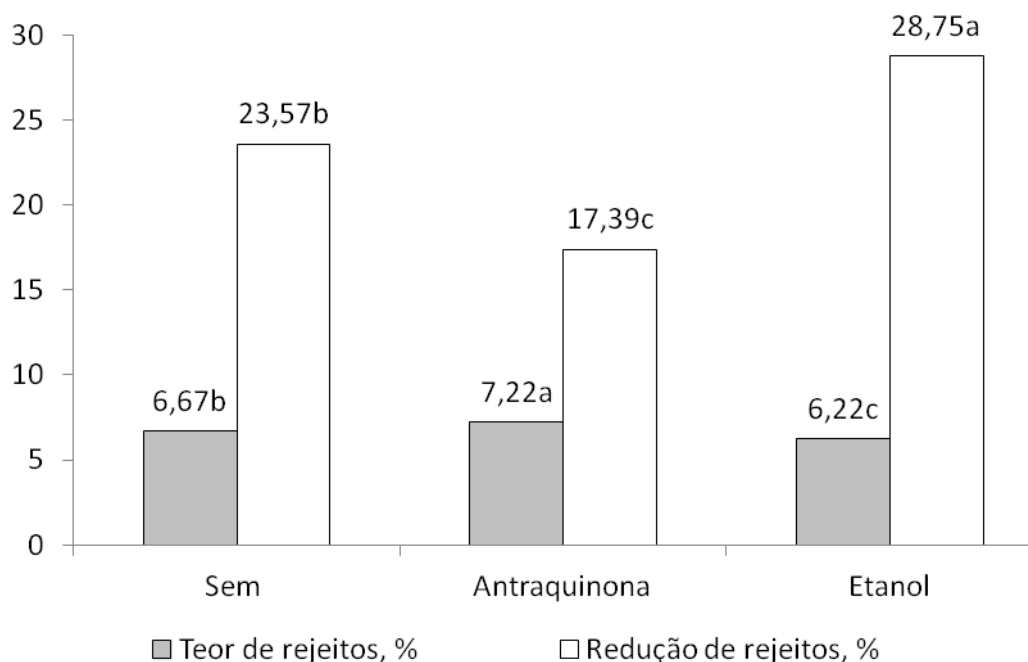


Figura 17 - Efeitos dos aditivos no teor de rejeitos e na redução de rejeitos
 Letras diferentes, para o mesmo parâmetro, indicam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade de erro.

O total de sólidos gerados por tonelada de polpa deslignificada não sofreu influência significativa do uso de aditivos, produzindo por volta de $0,13 \text{ t.tsa}^{-1}$ para todos os aditivos aplicados. Sem influência da carga alcalina e temperatura os ácidos hexenurônicos foram imunes também aos aditivos aplicados, com a concentração por volta de $17,00 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para todos os aditivos aplicados, valor próximo das médias para os fatores carga alcalina e temperatura.

4.3.3 Filtrado residual

Assim como no cozimento, a precipitação da lignina no final da deslignificação com oxigênio é indesejável. No processo de polpação o parâmetro de controle é o álcali residual, já para a deslignificação é o pH do filtrado residual.

A deslignificação em condições fortemente alcalinas é necessária, segundo Rabelo (2006) e Suess (2010), pois parte significativa da reação com oxigênio ocorre em pH acima de 12. O pH acima de 10 ao final da deslignificação é recomendado, pois um pH final menor permite a precipitação da lignina (RAGNAR & BACKA, 2005).

Além do pH do filtrado, a carga alcalina residual e o consumo de NaOH são parâmetros que também auxiliam no ajuste do processo. As médias das análises do filtrado residual, considerando cada parâmetro dentro de cada fator independentemente, podem ser vistas na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores médios das análises do filtrado residual da deslignificação com oxigênio

		pH final	AAR g/l	Consumo de NaOH
Temperatura, °C	80	10,70a	0,94a	81,50c
	100	10,32b	0,47b	91,40b
	120	9,59c	0,15c	97,45a
	140	9,52c	0,10d	98,32a
Carga, kg.t ⁻¹	15	8,02d	0,00c	100,00a
	30	9,62c	0,04c	98,61b
	45	10,72b	0,45b	89,96c
	60	11,78a	1,17a	80,10d
Aditivos	Sem	9,99b	0,31c	93,88a
	Aq	10,27a	0,52a	90,39c
	Etanol	9,85c	0,42b	92,24b

Dentro de cada coluna, médias seguidas por letra igual não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Para a temperatura de 80°C o consumo de NaOH foi o menor durante a reação. Considerando o fator carga os resultados do pH final do filtrado e da carga alcalina residual no licor indicaram que, com exceção da carga de 15 kg.t⁻¹, as demais foram suficientes para evitar a precipitação da lignina, já que o pH foi maior que 9,5.

A maior carga de NaOH aplicada resultou no mais elevado pH final e maior carga alcalina residual, inclusive na maior temperatura testada. Esse resultado é indicativo da influência da temperatura na taxa de deslignificação e de que não é suficiente a presença do hidróxido de sódio sem que haja um elemento ativador. Nesse sentido, na temperatura de 140°C, foi obtida a maior utilização do álcali, logo, o mais baixo pH final e menor quantidade de álcali residual no filtrado de todos os tratamentos avaliados.

Os tratamentos com antraquinona apresentaram melhor manutenção do pH final, maior carga alcalina residual e menor consumo da carga alcalina. Considerando o consumo da carga alcalina, os tratamentos sem aditivos foram

superiores, já os resultados dos tratamentos com etanol ocupam posições intermediárias aos demais.

4.4 Desempenho da deslignificação com oxigênio

O comportamento do número kappa foi semelhante dentro dos três patamares de aditivos, no qual o menor kappa se encontra na maior temperatura e maior carga alcalina (Figuras 18, 19 e 20). No entanto, nos tratamentos sem aditivos, a queda do número kappa das polpas, em uma determinada temperatura, é menos acentuada entre as cargas 30 e 45 kg.t⁻¹.

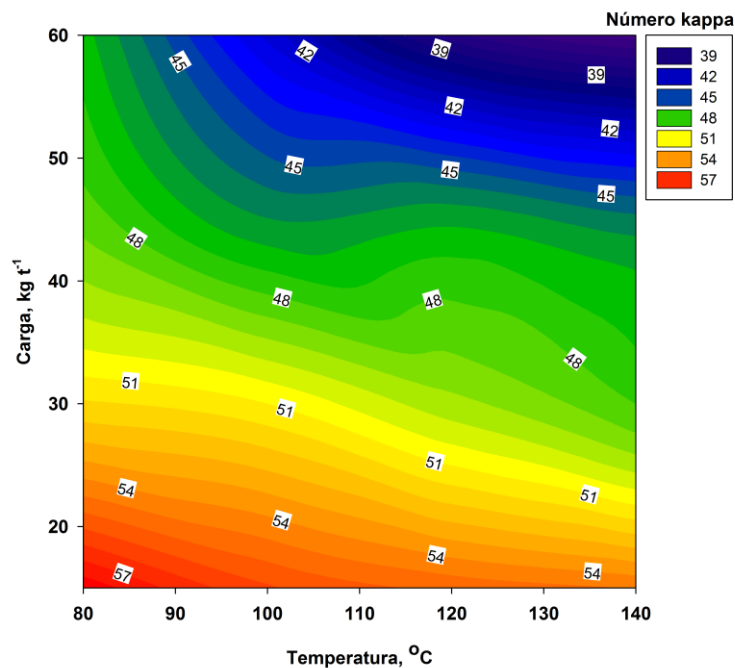


Figura 18 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos

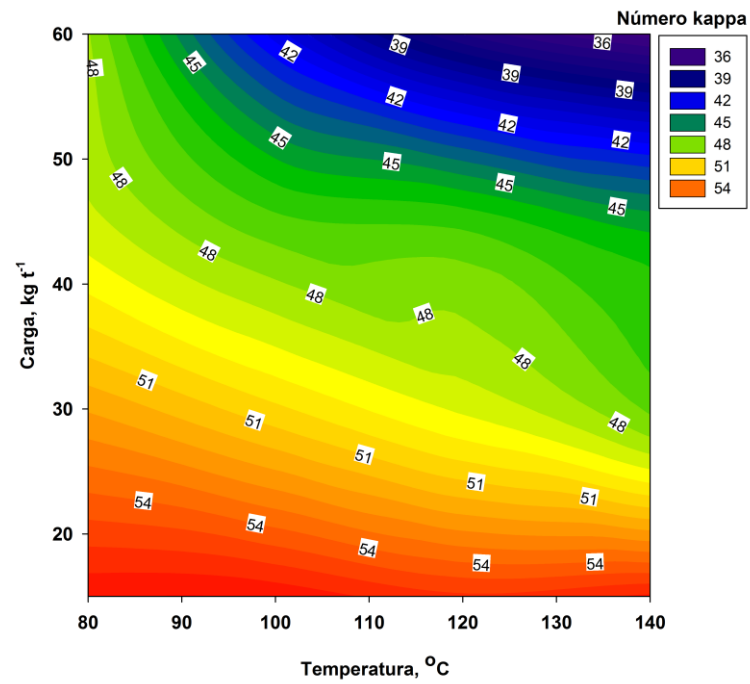


Figura 19 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona

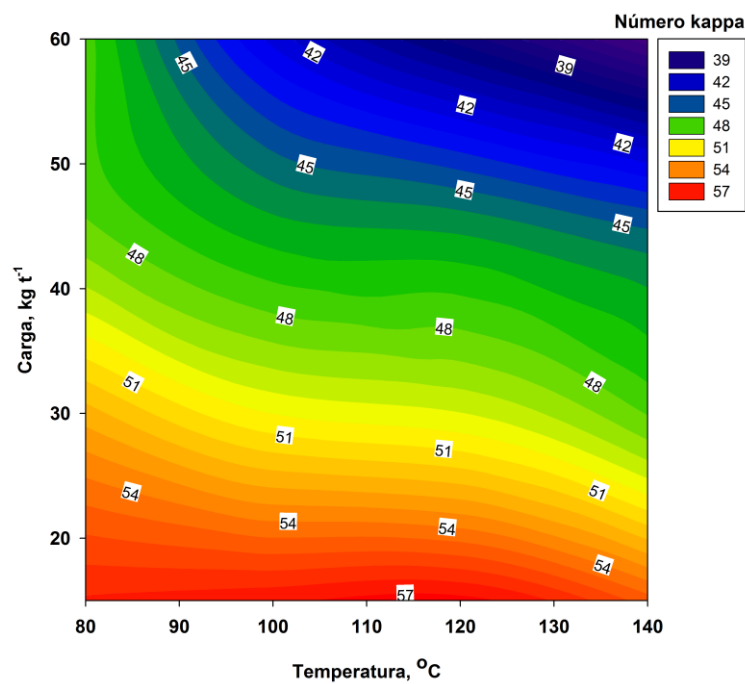


Figura 20 - Número kappa em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol

Os pontos ótimos foram determinados a partir das equações das regressões dos gráficos apresentados, sendo o melhor modelo de ajuste o polinomial cúbico (Tabela 12).

Tabela 12 - Equações e ajustes obtidos para o número kappa

Aditivo	Polinomial cúbico	R ² ajustado	Valores calculados	
			Temp., °C	Carga, kg.t ⁻¹
Sem	$y=1,708x10^2+tx-2,181+cx-2,910+t^2x1,696x10^{-2}+c^2x7,037x10^{-2}+t^3x-4,380x10^{-5}+c^3x-5,679x10^{-4}+txcx3,877x10^3+t^2xc^2x-4,707x10^{-7}$	0,95	140	60
Antraquinona	$y=4,475x10^{-1}+tx1,786+cx-4,665x10^{-2}+t^2x-1,607x10^{-2}+c^2x-4,120x10^{-3}+t^3x4,719x10^5+c^3x6,140x10^{-5}+txcx-1,483x10^{-3}+t^2xc^2x-4,439x10^{-8}$	0,93	140	60
Etanol	$y=1,636x10^2+tx-2,465+cx-1,767+t^2x2,079x10^{-2}+c^2x3,408x10^{-2}+t^3x-5,889x10^{-5}+c^3x-2,628x10^{-4}+txcx4,566x10^{-3}+t^2xc^2x-4,767x10^{-7}$	0,95	140	60

t=temperatura, c=carga alcalina

Os valores calculados para o menor número kappa para as condições sem aditivo, com antraquinona e com etanol são, respectivamente, 33,64; 43,66 e 28,18.

Conforme já discutido, quanto maior a carga e temperatura maior o ataque nos rejeitos, sendo o efeito da carga maior que o da temperatura. Assim os melhores resultados tem sua origem nas condições mais hostis, independentemente do aditivo aplicado (Figuras 21, 22 e 23). Porém, quando há presença de etanol o teor de rejeitos é menor.

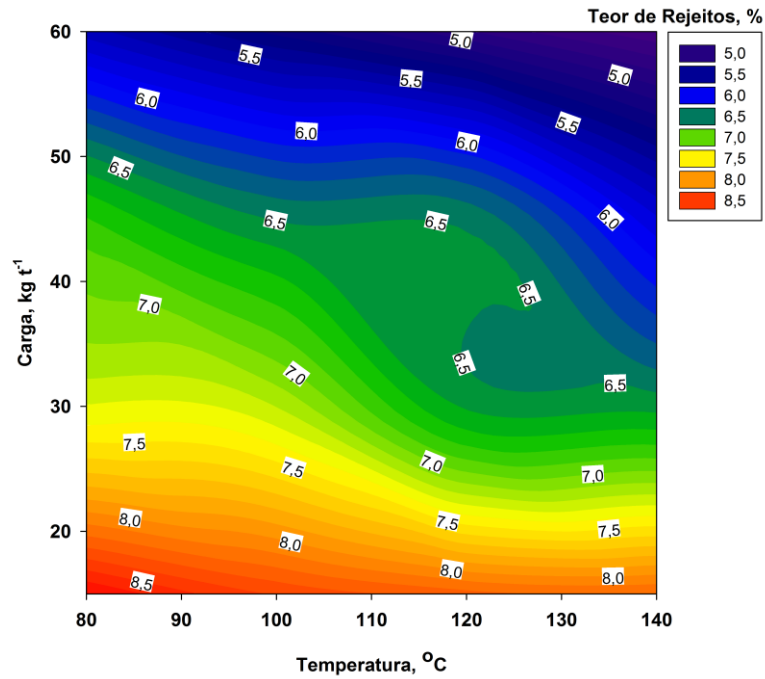


Figura 21 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos

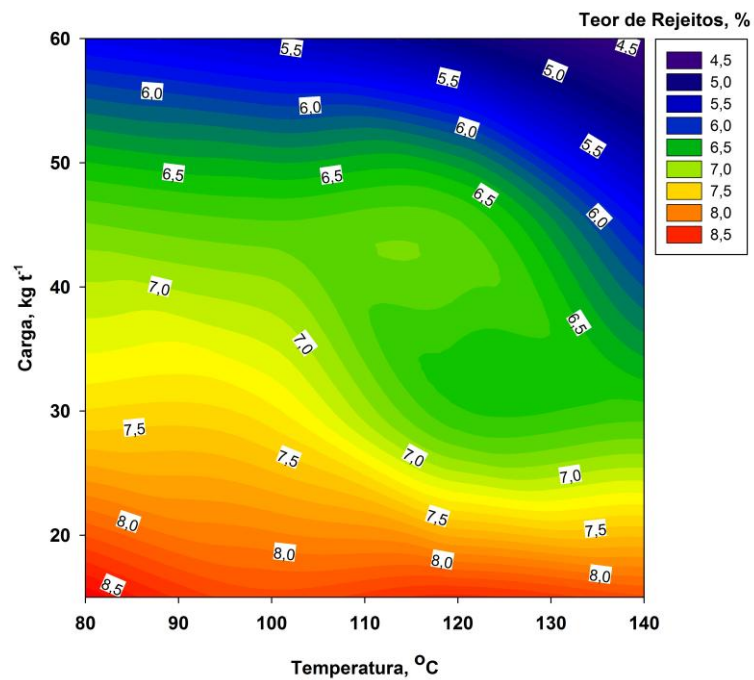


Figura 22 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona

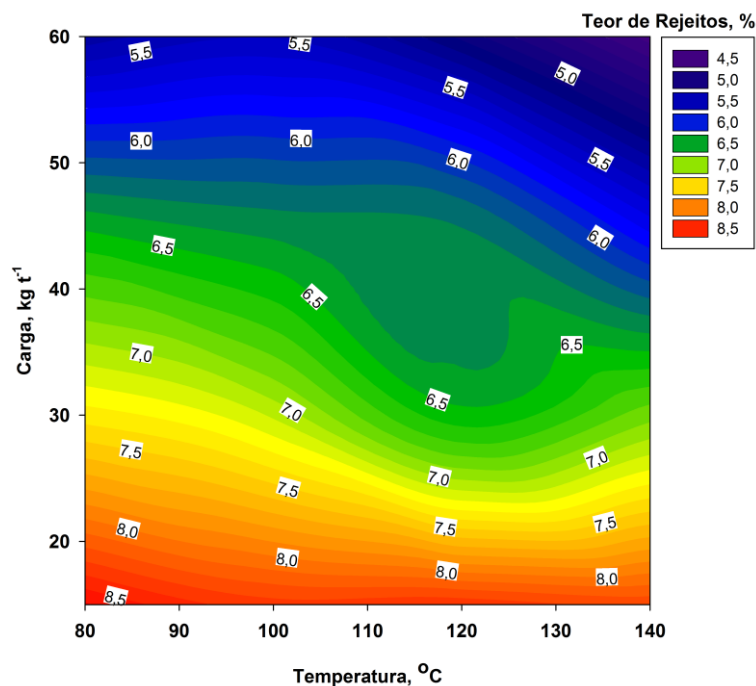


Figura 23 - Teor de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol

Os pontos ótimos, menor teor de rejeitos, encontrados pelo ajuste das equações para cada aditivo são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Equações e ajustes para o teor de rejeitos

Aditivo	Polinomial cúbico	R ² ajustado	Valores calculados	
			Temp., °C	Carga, kg.t ⁻¹
Sem	$y=1,707x10^1+tx-7,074x10e^{-2}+cx-5,393x10^{-1}+t^2x4,970x10^{-4}+c^2x1,209x10^{-2}+t^3x-1,493x10^{-6}+c^3x-9,811x10^{-5}+txcx5,812x10^{-4}x^2xc^2x-4,389x10^8$	0,87	140	60
Antraquinona	$y=9,180+tx4,368x10^{-2}+cx-1,960x10^{-1}+t^2x-2,763x10^{-4}+c^2x5,738x10^{-3}+t^3x5,729x10^7+c^3x-4,885x10^{-5}+txcx-7,048x10^{-4}+t^2xc^2x2,607x10^{-8}$	0,93	140	60
Etanol	$y=1,148x10+tx3,017x10^{-2}+cx-3,656x10^{-1}+t^2x-3,307x10^{-4}+c^2x8,840x10^{-3}+t^3x9,028x10^7+c^3x-8,041x10^{-5}+txcx7,37x10^{-5}+t^2xc^2x-2,257x10^{-8}$	0,99	140	60

Os valores calculados para o menor teor de rejeitos para as condições sem aditivo, com antraquinona e com etanol são, respectivamente, 4,34%; 5,56% e 3,21%.

Outro parâmetro que também mostra o desempenho do processo, a redução de rejeitos, que nada mais é que a queda no teor de rejeitos expressa em porcentagem. Esse parâmetro pode ser usado, ainda com certa limitação, para estimar resultados para polpas de número kappa diferente, assim como no teor de rejeitos a carga alcalina teve maior efeito do que a temperatura e o etanol proporcionou o melhor desempenho na deslignificação com oxigênio (Figura 24, 25 e 26).

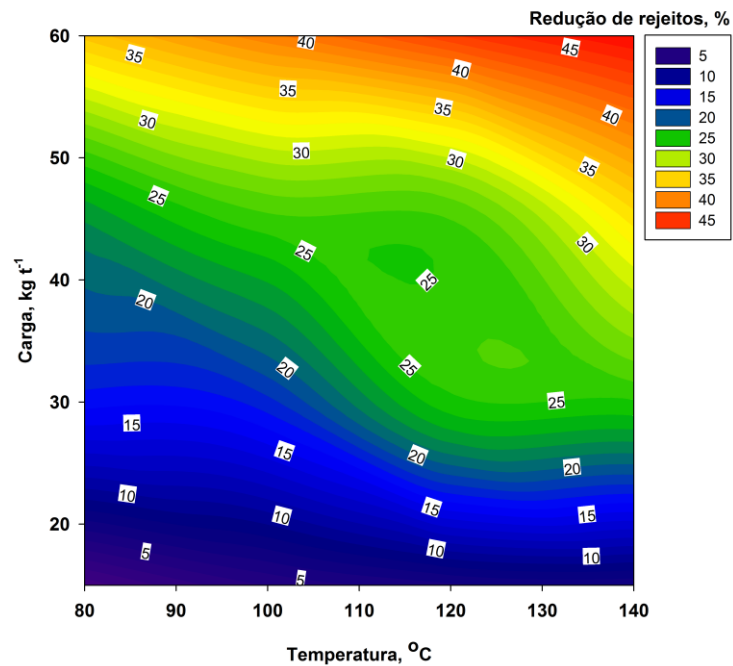


Figura 24 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos

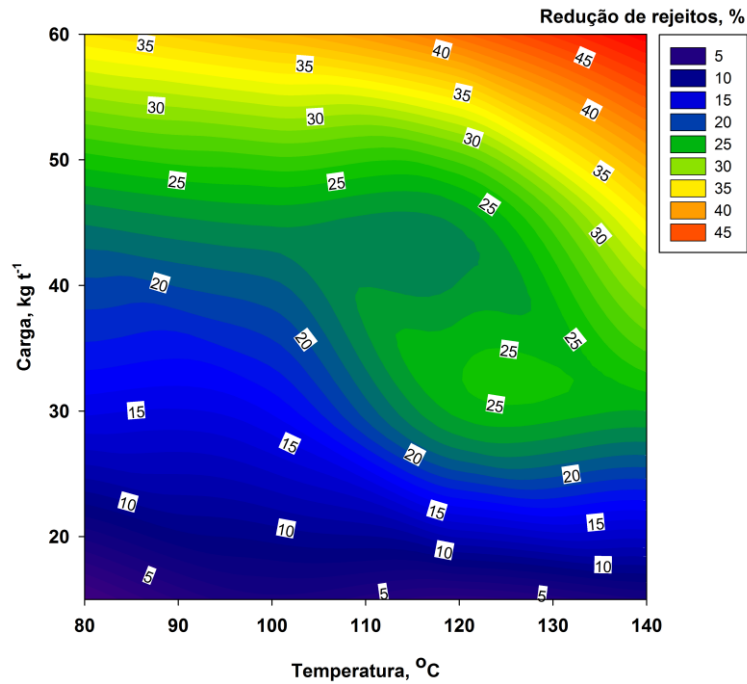


Figura 25 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona

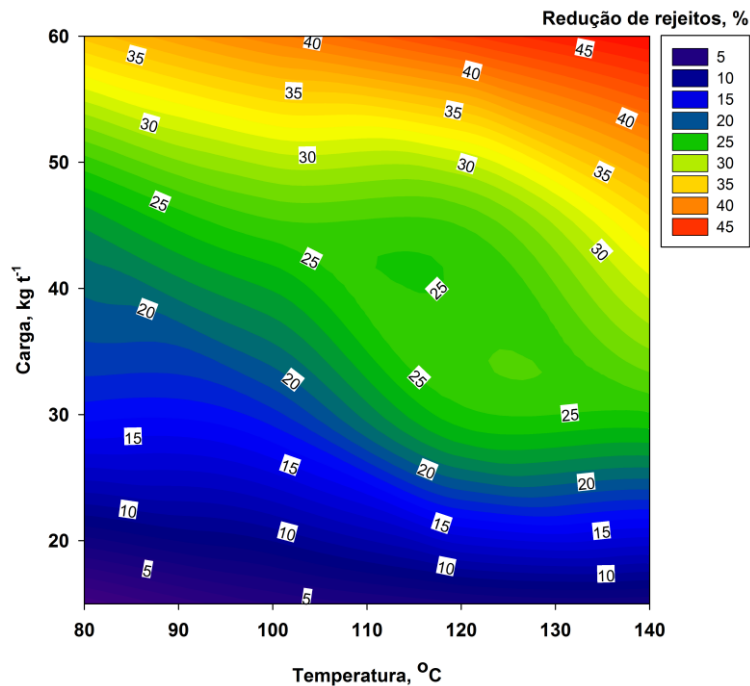


Figura 26 - Redução de rejeitos em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol

Os pontos ótimos, maior redução de rejeitos, encontrados pelo ajuste das equações para cada aditivo são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Equações e ajustes para a redução de rejeitos

Aditivo	Polinomial cúbico	R ² ajustado	Valores calculados	
			Temp., °C	Carga, kg.t ⁻¹
Sem	$y = -9,524x10 + tx8,081x10^{-1} + cx6,170 + t^2x - 5,675x10^{-3} + c^2x - 1,383x10^{-1} + t^3x1,705x10^{-5} + c^3x1,122x10^{-3} + txcx - 6,646x10^{-3} + t^2xc^2x5,02x10^{-7}$	0,89	140	60
Antraquinona	$y = -5,087e+00 + tx - 4,976e-01 + cx - 4,976e-01 + t^2x3,137e-03 + c^2x - 6,562e-02 + t^3x - 6,476e-06 + c^3x5,587e-04 + txcx8,078e-03 + t^2xc^2x - 2,992e-07$	0,93	140	60
Etanol	$y = -3,127x10 + tx - 3,464 + cx4,183 + t^2x3,791x10^{-3} + c^2x - 1,012x10^{-1} + t^3x - 1,035x10^{-5} + c^3x9,202x10^{-4} + txcx - 8,336x10^{-4} + t^2xc^2x2,576x10^{-7}$	0,99	140	60

Os valores calculados para a maior redução de rejeitos para as condições sem aditivo, com antraquinona e com etanol são, respectivamente, 50,34%; 36,38% e 63,27%.

O melhor nível de seletividade se deu nas menores temperaturas e carga, independentemente do aditivo usado (Figuras 27, 28 e 29). A antraquinona teve papel fundamental no aumento da seletividade do processo, superando o etanol e a designificação sem aditivo, isso mostra sua capacidade de minimizar as reações de *peeling*.

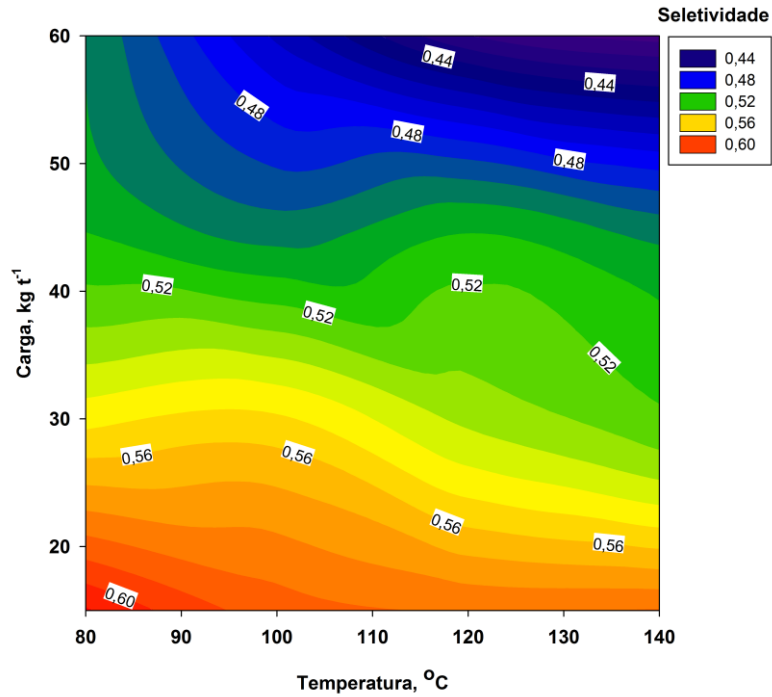


Figura 27 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos sem aditivos

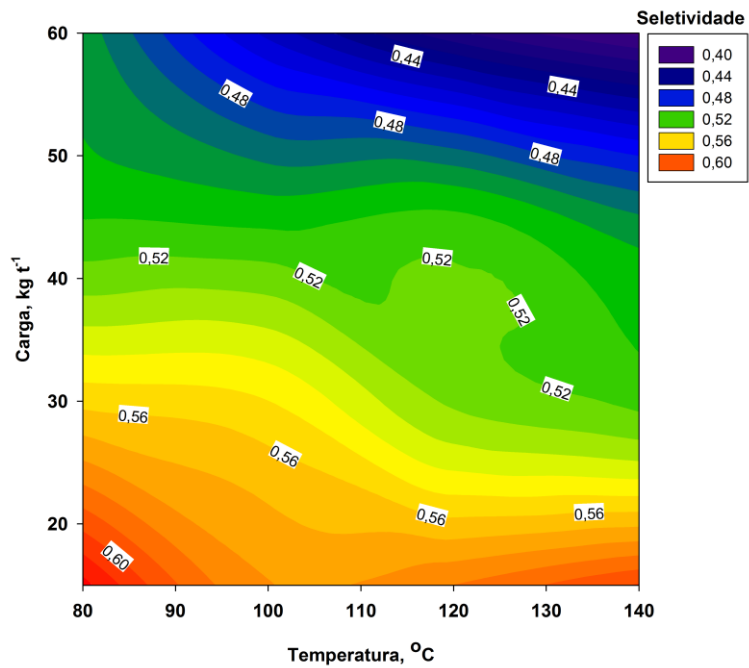


Figura 28 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com antraquinona

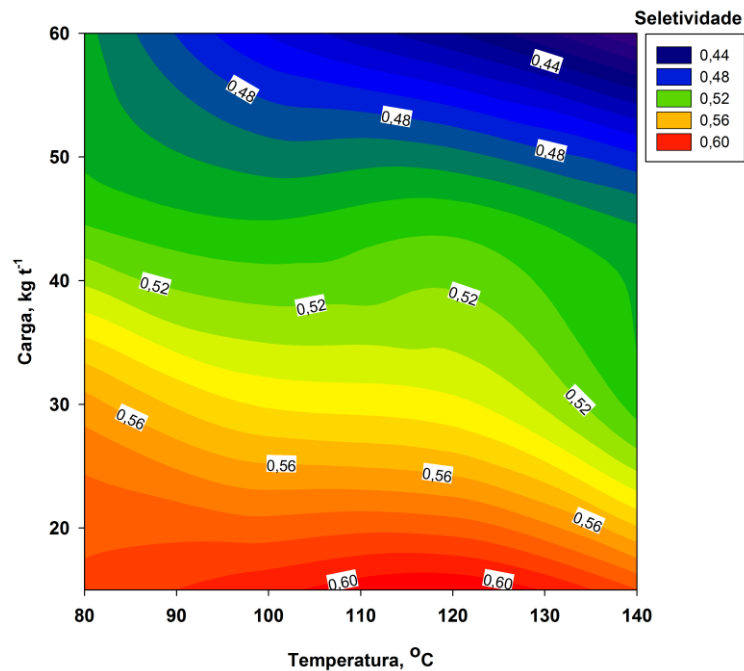


Figura 29 - Seletividade em função da temperatura e da carga alcalina em tratamentos com etanol

Os pontos ótimos, maior seletividade, encontrados pelo ajuste das equações para cada aditivo são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Equações e ajustes para a seletividade

Aditivo	Polinomial cúbico	R ² ajustado	Valores calculados	
			Temp., °C	Carga, kg.t ⁻¹
Sem	$y=1,446+tx-1,540 \times 10^{-2}+cx-2,716 \times 10^{-2}+t^2x1,239 \times 10^{-4}+c^2x6,867 \times 10^{-4}+t^3x-3,299 \times 10^{-7}+c^3x-5,720 \times 10^{-6}+txcx2,586 \times 10^{-5}+t^2xc^2x-3,656 \times 10^{-9}$	0,93	80	15
Antraquinona	$y=3,539 \times 10^{-1}+tx1,153 \times 10^{-2}+cx-6,782 \times 10^{-3}+t^2x-1,183 \times 10^{-4}+c^2x-7,402 \times 10^{-6}+t^3x3,646 \times 10^{-7}+c^3x6,173 \times 10^{-7}+t+cx4,700 \times 10^{-5}+t^2xc^2x-3,381 \times 10^{-9}$	0,80	80	15
Etanol	$y=1,751+tx-2,893 \times 10^{-2}+cx-1,282 \times 10^{-2}+t^2x2,513 \times 10^{-4}+c^2x2,160 \times 10^{-4}+t^3x-7,292 \times 10^{-7}+c^3x-1,646 \times 10^{-6}+txcx4,364 \times 10^{-5}+t^2xc^2x-4,503 \times 10^{-9}$	0,94	80	15

Os valores calculados para a maior seletividade para as condições sem aditivo, com antraquinona e com etanol são, respectivamente, 0,65; 0,80 e 0,63.

O total de sólidos gerados não sofreu influência dos aditivos (Figura 30). Esse parâmetro aumenta junto com a carga e a temperatura, porém, para cargas acima de 30 kg.t⁻¹, não há aumentos consideráveis a 80°C, enquanto que nas temperaturas acima de 100°C o aumento do teor de sólidos gerados é intensamente influenciado pela carga alcalina.

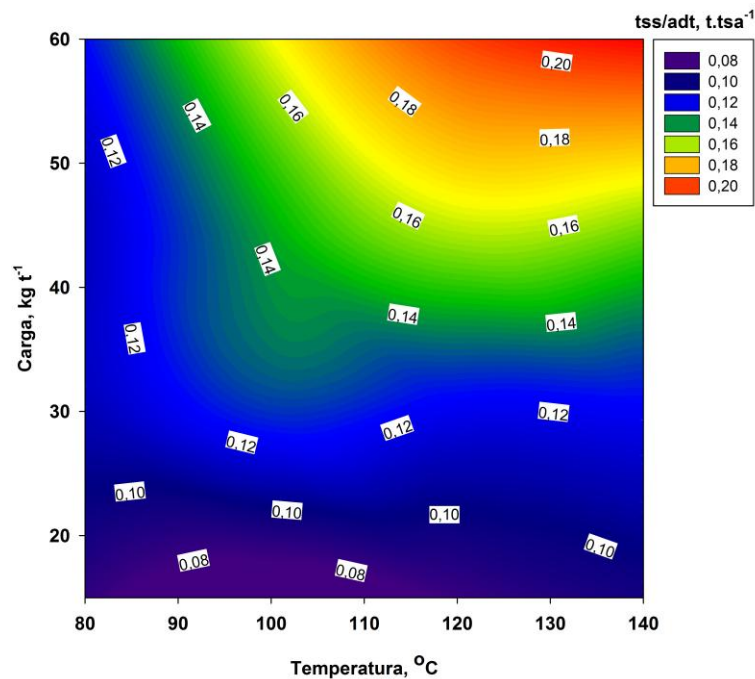


Figura 30 - tss/adt em função da temperatura e da carga alcalina

O ponto ótimo, menor produção de sólidos, encontrado pelo ajuste da equação para cada aditivo é mostrado na Tabela 16.

Tabela 16 - Equação e ajuste para os sólidos totais gerados

Polinomial cúbico	R ² ajustado	Valores calculados	
		Temp., °C	Carga, kg.t ⁻¹
$y = -3,926 \times 10^{-2} + tx - 3,616 \times 10^{-3} + cx + 1,921 \times 10^{-2} + t^2 x^2 + 5,304 \times 10^{-3} + c^2 x - 3,611 \times 10^{-4} + t^3 x - 1,927 \times 10^{-7} + c^3 x + 2,564 \times 10^{-6} + txcx - 5,945 \times 10^{-5} + t^2 xc^2 + 4,801 \times 10^{-9}$	0,89	80	15

Os valor calculado para o menor teor de sólidos totais gerados foi de 0,045 t.tsa⁻¹.

O total global de sólidos gerados, calculado pela soma entre os gerados no cozimento e os na deslignificação com oxigênio (para a condição que resultou maior deslignificação, ou seja, número kappa 30, Apêndice A) foi de $1,03 \text{ t.tsa}^{-1}$. Segura (2012), estudando o processo de polpação kraft convencional para o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* com 20,5% de carga alcalina, encontrou o valor de $1,05 \text{ t.tsa}^{-1}$ para um número kappa de 15.

No presente trabalho, a carga alcalina total aplicada (cozimento e deslignificação com oxigênio) para o maior grau de deslignificação foi de 19%, próxima à aplicada por Segura (2012). No entanto, devido às diferenças de tempo, temperatura, processos e forma como a carga foi distribuída, o grau de deslignificação foi menor e o total de sólidos gerados maior.

Tal comportamento pode ser explicado pela alta carga alcalina residual dos tratamentos com cargas de 60 kg.t^{-1} , fato que, somado ao alto número kappa final mostra que o teor de sólidos inorgânicos no total de sólidos gerados do presente trabalho tende a ser maior que o do trabalho do autor supracitado. Isso configura considerável desvantagem, pois, além de demandar maior capacidade da caldeira de recuperação, o filtrado residual é pobre em lignina, o que pode prejudicar a implantação de tecnologias que buscam aproveitar a lignina do licor negro e do filtrado residual.

Sem influência significativa da carga, que é um dos eixos para construção dos gráficos e, conseqüentemente, das regressões, a estimativa da melhor condição pelo método usado nos outros parâmetros é inviável para o rendimento depurado. Esse parâmetro foi também o que menos variou com as variações dos fatores operacionais, destaque para o aumento de 1% pela adição de etanol.

Usualmente a deslignificação com oxigênio é mais comumente praticada sem nenhum aditivo no meio industrial. O não uso de aditivos vem da facilidade de ajuste da deslignificação com oxigênio, inclusive a implantação de um novo estágio, caso haja necessidade.

As melhores condições, considerando cada parâmetro, são iguais para os aditivos testados e também para ausência de aditivo, com a tendência de sempre estar no valor limite, inferior ou superior, da variação dos fatores operacionais.

5 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados nesse trabalho permitem concluir:

- Seguir a polpa com rejeitos até a deslignificação com oxigênio resultou em ligeira vantagem econômica, uma vez que os rejeitos ao serem transformados em polpa compensaram a queda no rendimento depurado;

- A carga alcalina apresentou maior influência na deslignificação com oxigênio do que a temperatura;

- Aumentos na temperatura proporcionaram aumentos na eficiência da deslignificação com perda na seletividade menor do que a provocada pelo aumento da carga alcalina;

- Ainda que em altas temperaturas não foi possível atingir altos graus de deslignificação, sendo que na maior temperatura, a média da eficiência da deslignificação não superou 30%;

- Avaliando integralmente os processos de polpação e deslignificação com oxigênio, a produção de sólidos totais gerados foi alta e o teor de ácidos hexenurônicos foi abruptamente baixo, quando comparados com os valores encontrado na literatura;

- A utilização dos aditivos, etanol e antraquinona, apresentou ação significativa na eficiência da deslignificação, redução de rejeitos e seletividade. No rendimento a influência foi mínima, já o total de sólidos gerados pela deslignificação com oxigênio não foi influenciado pela presença de aditivos.

- A adição de antraquinona proporcionou maior seletividade, mas sem ganhos nos demais parâmetros;

- O etanol concedeu melhorias na deslignificação com oxigênio em vários sentidos, primeiramente aumentando a eficiência da deslignificação e redução de rejeitos, e, em menor projeção, aumentando em 1% o rendimento depurado;

- A utilização de etanol é, de fato, muito apropriada para polpas com alto teor de lignina residual, uma vez que a redução do número kappa foi acentuada e o rendimento aumentou.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar deslignificação com oxigênio com antraquinona, buscando encontrar condições que permitam a melhor performance desse aditivo;

- Estudar a deslignificação com oxigênio com a combinação dos aditivos testados e o uso de outros como os surfactantes e o sulfato de magnésio, bem como o efeito da presença desses compostos químicos na cinética e na transferência de massa;

- Avaliar a aplicação da deslignificação com oxigênio em dois estágios, uma vez que essa técnica tem capacidade de remover maior quantidade de lignina residual da polpa e, ainda, melhorar a seletividade do processo.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: Madeira: Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p
- AGARWAL, S.B.; GENCO, J.M.; COLE, B.J.W.; MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montréal, v. 25, n. 10, p. 361-366, 1999.
- ALLEN, L.; BOUCHARD, J.; LAPOINTE, C.; PITZ, M. Improved deresination during oxygen delignification. part ii: Effects of blended surfactant addition. **Pulp & Paper-Canada**, Toronto, v. 106, n. 2, p. 41-43, 2005.
- ARGYROPOULOS, D.S. **Oxidative Delignification Chemistry**: Fundamentals and Catalysis. American Chemical Society, Washington DC, 2001.
- BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeiras de *Eucalyptus globulos* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 168 p. Dissertação (metrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- BOUCHARD, J.; ALLEN, L.H.; LAPOINTE, C.; PITZ, M. Improved deresination during oxygen delignification. **Pulp & Paper Canada**, Toronto, v. 104, n. 2, p. 39-43, 2003.
- BRODEN, A.; SIMONSON, R. Solubility of oxygen .2. solubilytyolubility of oxygen in sodium hydrogen carbonate and sodium-hydroxide solutions at temperatures "less-than-or-equal-to-150-degrees-c and pressures less-than-or-equal-to-5 mpa. **Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa**, Halmstad, v. 82, n. 16, p. 487-491, 1979.
- CARTER, D.N.; MCKENZIE, D.G.; JOHNSON, A.P.; IDNER, K. Performance parameters of oxygen delignification. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 80, n. 10, p. 111-117, 1997.
- CHAKAR, F.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, T.; MCDONOUGH, J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.
- CHEN, C.-L. Lignins: occurrence in woody tissues, isolation, reactions, and structure. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Decker, 1991. p. 183-261.
- COLODETTE, J.L.; SOUZA, C.B.; MOUNTEER, A.H.; CAMPOS, A.S. Aumentando a seletividade e eficiência no branqueamento com oxigênio pelo uso do metanol. **O Papel**, São Paulo, v. 54, n. 4, p. 26-36, 1993.
- D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed.). **Celulose e Papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica e do papel. 2. Ed. São Paulo: SENAI/IPT. 1988. v. 1, 560 p.

DENCE, C.W.; REEVE, D. **Pulp bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. 869 p.

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acid and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: PAPTAC, 1997. p. M5-1—M5-4.

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

FRANKLIN, G.L. Permanent preparations of macerated wood fibers. **Tropical Woods**, Yale, n. 49, p. 21-24, 1937.

GELLERSTEDT, G. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Chapter 1: Chemical structure of pulp components. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996, cap. 1, p. 91-111.

GENCO, J.M.; VAN HEININGEN, R.P.; MILLER, W. Oxygen Delignification. In: Hart. P. W.; Rudie. A. W. **The Bleaching of Pulp**. Atlanta: TAPPI Press, 2012, cap. 2, p. 9 – 43.

GIERER, J. CHEMISTRY OF DELIGNIFICATION. 2. REACTIONS OF LIGNINS DURING BLEACHING. **Wood Science and Technology**, Springer Berlin Heidelberg, v. 20, n. 1, p. 1-33 1986.

GOMES, F.A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para a madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99.p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

GOMES, M.G.; MOKFIENSKI, A.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J.L. Can lignin precipitate during kraft pulping and washing? In: 11th ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. **Proceedings...** Nice,. p. 337-340. 2001.

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

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

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para a produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J.L.; NETO, H.F.; REGAZZI, A.J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revevista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GRATZL, J. The chemical principles of pulp bleaching with oxygen, hydrogen-peroxide and ozone - A short review. **Papier**, Bingen, v. 46, n. 10A, p. V1-V8, 1992.

GUAY, D.F.; COLE, B.J.W.; FORT, J.R.C.; HAUSMAN, M. C.; GENCO, J. M.; ELDER, T. J.; OVERLY, K. R. Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification: Reaction of photochemically generated hydroxyl radicals with methyl β -cellobioside. **Journal of wood chemistry and technology**, Vancouver, v. 21, p. 67-79, 2001.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. **Chemical pulping, Papermaking Science and Technology**, Jyväskylä: Fapet Oy, 2000. 138 p.

HALL, G. WOOD - CHEMISTRY, ULTRASTRUCTURE, REACTIONS - FENGEL, D.; WEGENER, G. **Nature**, London, v. 310, n. 5977, p. 521-521, 1984.

HART, P. Production of high yield bleached hardwood kraft pulp: Breaking the kraft pulp yield barrier. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 10, n. 9, p. 37 - 41, 2011.

HSU, C.; HSIEH, J. Effects of mass-transfer on medium-consistency oxygen bleaching kinetics. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 68, n. 11, p. 126-130, 1985.

HSU, C.; HSIEH, J. Gas-liquid mass-transfer and pressure-drop in pulp bed with flexible fibers as solid supports. **Aiche Journal**, New York, v. 32, n. 10, p. 1710-1715, 1986.

IAWA - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMY. List of microscopic features for wood identification. **IAWA Bulletin**, Oakland, v.10, n.3, p.226-332, 1989.

JOHANSSON, E.; LJUNGGREN, S. The Kinetics of Lignin Reaction during Oxygen Delignification. IV. The Reactivates of Different Lignin Model Compounds and the Influence of Metal Ions on the Rate of Degradation. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Vancouver, v. 14, n. 4, p. 507-525, 1994.

KROTHAPALLI, D.; GENCO, J.; VAN HEININGEN, A. Gas-liquid mass transfer in laboratory oxygen-delignification reactors. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montréal, v. 32, n. 2, p. 53-58, 2006.

LAINE, J. **The effect of cooking and bleaching on the surface chemistry and charge properties of kraft pulp fibers.** 1996. 55 p. Dissertation, Helsinki University of Technology, Espoo, 1996.

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

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B. Ozone delignification of Black spruce and hardwood Kraft, Kraft-anthraquinone and soda-anthraquinone pulps. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 64, n. 6, p. 95, 1981.

LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico práctico de conversión química de La madera y química ambiental.** Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, 1998. 55 p.

MOGOLLÓN, G.; AGUILERA, . **Guía teórica y práctica de morfología de La fibra.** Mérida – Venezuela: Universidade de Los Andes, 2002. 48 p.

MCDONOUGH, T.J. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology .1. extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications, and ecf and tcf bleaching. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 3, p. 55-62, 1995.

MCDONOUGH, T.J. Oxygen delignification. In. DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and Practice.** Atlanta: TAPPI Press, 1996, cap. 6, p. 213 – 239.

MIRANDA, C.R.; SILVA JÚNIOR, F.G.; MENOCELLI, S.; PASSINI, R. Estratégias para aumento de rendimento na produção de polpa kraft de *Pinus* sp - Polpação e Deslignificação com oxigênio. . In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34º, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 2001. 21p.

RABELO, M.S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa kraft de eucalipto.** 2006. 242p. Tese (Doutorado em Ciências Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

RAGNAR, M.; BACKA, S. Post-final reactor alkali charge in oxygen delignification for improved chlorine dioxide belachability of softwood kraft pulp. **Cellulose Chemistry and Technology**, Aleea Grigore Ghica Voda, v. 39, n. 5-6, p. 499-509, 2005.

RAUVANTO, I. **The effect of oxygen delignification on fiber properties in kraft pulp production – a review.** Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology, 2003. 26 p.

REEVE, D.W. Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. In. DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: Principles and Practice.** Atlanta: TAPPI Press, 1996, cap. 1, p. 3-24.

REITBERGER, T.; GIERER, J.; ERQUAN, Y.; BYUNG-HO, Y. Involvement of oxygen-derived free radicals in chemical and biochemical degradation of lignin. In: ARGYROPOULOS, D. S. **Oxidative delignification chemistry**: Fundamentals and catalysis. Washington: American Chemical Society, 2001, cap. 15, p. 255-27

REWATKAR, V.; BENNINGTON, C. Gas-liquid mass transfer in pulp retention towers. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Calgary, v. 82, n. 3, p. 465-470, 2004.

REZENDE, M.A.; ESCOBEDO, J.F.; FERRAZ, E.S.B. Retratibilidade volumétrica e densidade aparente da madeira em função da umidade. **IPEF**, Piracicaba, n. 39, p. 33-40, 1988.

ROOST, C.; LARSSON, P.; GELLERSTEDT, G. Reduced brightness variations by extended oxygen delignification. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Halmstad, v. 15, n. 3, p. 211-215, 2000.

ROOST, C.; LAWOKO, M.; GELLERSTEDT, G. Structural changes in residual kraft pulp lignins. Effects of kappa number and degree of oxygen delignification. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Halmstad, v. 18, n. 4, p. 395-399, 2003

SALVADOR, E. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpa kraft. **O Papel**, São Paulo, n. 2, p.75-96, 2000.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – SCAN, **Technical Standards**, Stockholm, 1980.

SCHMIDT, F.; BONFATTI Jr, E.A.; VIVIAN, M.A.; SEGURA, T.E.S.; SILVA JR, F.G. Qualidade da madeira de quatro clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* para a produção de celulose. In: I Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira & III Simpósio de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio de Janeiro, Petrópolis. **Anais...** Petrópolis: 2013. p. 206.

SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012. 99p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SILVA JÚNIOR, F.G. **EFEITO DO RITMO DE PRODUÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DE PROCESSOS MODIFICADOS DE POLPAÇÃO PARA *Eucalyptus grandis* E *Populus tremuloides***. 2005. 157 p. Tese (Livre Docência em Engenharia Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

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

SINGH, A. Phenoxy- and Oxy- Radicals and Their Role in Oxygen Delignification. In: Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings, 1987, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi press, 1987. p. 111.

SINGH, R.P.; DILLNER, B. C. Oxygen Bleaching. In: SINGH, R. P. **The Bleaching of Pulp**. Atlanta: TAPPI Press, 1979, cap. 7, p. 159 – 209.

SJÖSTRÖM, E. THE CHEMISTRY OF OXYGEN DELIGNIFICATION. **Paperi Ja Puu-Paper and Timber**, Helsinki, v. 63, n. 6-7, p. 438-442, 1981.

SUESS, U. **PULP BLEACHING TODAY**. Berlin: Walter de Gruyter, 2010. 310p.

SUSILO, J.; BENNINGTON, C. Modelling kappa number and pulp viscosity in industrial oxygen delignification systems. **Chemical Engineering Research & Design**, London, v. 85, n. A6, p. 872-881, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: TAPPI Press, 2007. 2 v.

THEANDER, O. **Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides**. Tokyo. University of Tokyo, 1980. p. 43.

VAN LIEROP, B.; BERRY, R.; ROY, B. High-brightness bleaching of softwood kraft pulps with oxygen, ozone and peroxide. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montréal, v. 23, n. 9, p. J428-J432, 1997.

VENSON, I. **ESTUDOS EM DESLIGNIFICAÇÃO DE POLPAS KRAFT DE *Pinus spp.* COM OXIGÊNIO E PERÓXIDO**. 2008. 136 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J.C.; SANSIGOLO, C.A. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.

WHITE, B. Carbon dioxide on pulp during washing in the minimum impact mill. **Pulp Washing '96**, p. 53-56, 1996.

ZENI, D.D.S. A indústria de celulose e o meio-ambiente. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v. 22, n. 2, p. 268-271, 1994.

ZOU, H., LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. INFLUENCE OF KRAFT PULPING ON THE KINETICS OF OXYGEN DELIGNIFICATION. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 2, p. 65-71, 2000.

APÊNDICES

Apêndice A

Tabela 17 - Resultados médios da análise da polpa

Temperatura	Carga	Aditivo	Kappa	R.D.	T.R.	E.D.	R.R.	Sel.	tss/adt
80°C	15	Sem	56,15	86,62	8,70	12,09	0,42	0,65	0,07
		Antraquina	61,07	83,88	8,68	4,39	0,69	0,73	0,11
		Etanol	53,64	86,66	8,62	16,01	1,33	0,62	0,07
	30	Sem	49,62	85,91	7,34	22,32	16,02	0,58	0,11
		Antraquina	58,51	87,22	7,58	8,40	13,31	0,67	0,09
		Etanol	48,15	85,38	7,15	24,62	18,23	0,56	0,12
	45	Sem	48,85	88,67	6,45	23,52	26,16	0,55	0,11
		Antraquina	53,25	87,52	7,43	16,63	14,99	0,61	0,11
		Etanol	43,18	87,80	6,21	32,40	28,95	0,49	0,12
	60	Sem	48,16	90,94	5,48	24,59	37,26	0,53	0,11
		Antraquina	51,93	88,25	6,63	18,70	24,14	0,59	0,13
		Etanol	42,70	89,10	4,57	33,15	47,75	0,48	0,14
100°C	15	Sem	54,36	85,80	8,42	14,89	3,66	0,63	0,09
		Antraquina	61,46	88,62	8,36	3,77	4,39	0,69	0,05
		Etanol	53,20	88,28	8,19	16,71	6,25	0,60	0,06
	30	Sem	47,03	84,50	7,13	26,36	18,42	0,56	0,13
		Antraquina	57,80	85,45	7,50	9,51	14,15	0,68	0,12
		Etanol	47,09	84,79	6,97	26,28	20,25	0,56	0,13
	45	Sem	45,53	85,37	6,34	28,71	27,46	0,53	0,15
		Antraquina	51,86	85,66	7,10	18,80	18,73	0,61	0,14
		Etanol	42,22	86,25	6,12	33,90	29,94	0,49	0,14
	60	Sem	40,35	85,43	5,35	36,82	38,79	0,47	0,18
		Antraquina	51,70	85,81	6,51	19,05	25,55	0,60	0,16
		Etanol	34,47	87,70	4,35	46,04	50,27	0,39	0,16
120°C	15	Sem	54,05	84,72	8,42	15,37	3,62	0,64	0,10
		Antraquina	60,80	86,70	8,47	4,81	3,05	0,70	0,07
		Etanol	52,72	86,84	8,15	17,45	6,79	0,61	0,08
	30	Sem	46,96	84,11	5,86	26,47	32,91	0,56	0,15
		Antraquina	54,91	87,86	7,12	14,03	18,50	0,62	0,09
		Etanol	46,46	86,40	6,75	27,26	22,73	0,54	0,11
	45	Sem	45,29	84,20	6,90	29,10	21,09	0,54	0,16
		Antraquina	51,78	83,49	6,73	18,92	23,04	0,62	0,17
		Etanol	42,16	85,50	5,86	33,99	32,99	0,49	0,15
	60	Sem	35,17	83,75	5,24	44,94	40,08	0,42	0,20
		Antraquina	47,04	83,33	6,11	26,35	30,13	0,56	0,20
		Etanol	32,35	85,74	3,65	49,35	58,24	0,38	0,19
140°C	15	Sem	53,14	83,94	8,25	16,80	5,61	0,63	0,11
		Antraquina	60,80	86,12	8,32	4,81	4,77	0,71	0,08
		Etanol	51,42	85,45	8,12	19,50	7,06	0,60	0,09
	30	Sem	45,37	87,05	6,82	28,97	21,97	0,52	0,11
		Antraquina	53,50	84,18	6,98	16,24	20,10	0,64	0,14
		Etanol	44,36	86,53	6,27	30,55	28,30	0,51	0,12
	45	Sem	44,59	84,46	5,69	30,18	34,86	0,53	0,17
		Antraquina	49,92	84,92	6,29	21,85	28,07	0,59	0,16
		Etanol	41,51	87,00	5,37	35,00	38,56	0,48	0,14
	60	Sem	33,84	83,27	4,47	47,02	48,86	0,41	0,22
		Antraquina	44,74	83,44	5,71	29,96	34,63	0,54	0,20
		Etanol	29,25	85,05	3,28	54,21	62,47	0,34	0,21

Em que: carga alcalina em kg.t^{-1} , rendimento depurado (r.d.); teor de rejeitos (t.r.); eficiência da designificação (e.d.) e redução de rejeitos (r.r.) em % e tss/adt em t.tsa^{-1} .

Apêndice B

Tabela 18 - Resultados médios da análise do filtrado residual

Temperatura	Carga	Aditivo	pH Final	AAR, g/l	Consumo de NaOH, %
80°C	15	Sem	8,35	0,00	100,00
		Antraquina	8,69	0,00	100,00
		Etanol	6,31	0,00	100,00
	30	Sem	11,15	0,10	96,67
		Antraquina	10,61	0,20	93,33
		Etanol	10,61	0,20	93,33
	45	Sem	12,03	1,09	75,70
		Antraquina	11,41	1,27	71,85
		Etanol	11,73	1,40	68,89
	60	Sem	12,72	2,22	58,74
		Antraquina	12,25	2,53	57,78
		Etanol	12,53	2,30	61,67
100°C	15	Sem	8,26	0,00	100,00
		Antraquina	8,67	0,00	100,00
		Etanol	7,76	0,00	100,00
	30	Sem	9,14	0,00	100,00
		Antraquina	9,87	0,00	100,00
		Etanol	8,91	0,00	100,00
	45	Sem	11,35	0,36	92,00
		Antraquina	11,63	0,70	84,44
		Etanol	11,78	0,40	91,11
	60	Sem	12,34	0,94	84,28
		Antraquina	12,13	1,80	70,00
		Etanol	12,12	1,50	75,00
120°C	15	Sem	7,99	0,00	100,00
		Antraquina	8,41	0,00	100,00
		Etanol	7,80	0,00	100,00
	30	Sem	9,12	0,00	100,00
		Antraquina	9,22	0,00	100,00
		Etanol	9,10	0,00	100,00
	45	Sem	9,84	0,00	100,00
		Antraquina	10,36	0,20	95,56
		Etanol	9,52	0,00	100,00
	60	Sem	10,53	0,19	96,83
		Antraquina	11,75	0,90	85,00
		Etanol	11,48	0,48	92,06
140°C	15	Sem	7,87	0,00	100,00
		Antraquina	8,34	0,00	100,00
		Etanol	7,81	0,00	100,00
	30	Sem	9,09	0,00	100,00
		Antraquina	9,41	0,00	100,00
		Etanol	9,26	0,00	100,00
	45	Sem	9,46	0,00	100,00
		Antraquina	9,96	0,00	100,00
		Etanol	9,59	0,00	100,00
	60	Sem	10,59	0,13	97,78
		Antraquina	11,63	0,70	88,33
		Etanol	11,32	0,37	93,78

Apêndice C – Análise de variância para o número kappa

Tabela 19 - Análise de variância para o número kappa

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	537,52	179,17	162,32**
Carga	3	4297,27	1432,42	1297,73**
Aditivo	2	2784,4	1392,2	1261,29**
Temperatura x Carga	9	320,25	35,58	32,24**
Temperatura x Aditivo	6	43,67	7,27	6,60**
Carga x Aditivo	6	161,03	26,84	24,31**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	67,65	3,76	3,41**
Tratamentos	47	8211,8	174,72	158,29**
Resíduos	96	105,96	1,1	
Total	143	8317,96		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 = p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 20 - Número kappa em função da interação temperatura x carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	56,95aA	52,09aB	48,42aC	47,60aC
100	56,34abA	50,64bB	45,56bC	42,14bD
120	55,86abA	49,44bB	46,41bC	38,19cD
140	55,11bA	47,74cB	45,34bC	35,94dD

Tabela 21 - Número kappa em função da interação temperatura x aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	50,69aB	56,19aA	46,96aC
100	46,82bB	55,70aA	44,24bC
120	45,37cB	53,63bA	43,42bC
140	44,23dB	52,24cA	41,63cC

Tabela 22 - Número kappa em função da interação carga x aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	54,42aB	61,03aA	52,74aC
30	47,25bB	56,18bA	46,51bB
45	46,06cB	51,70cA	42,27cC
60	39,38dB	48,85dA	34,69dC

Tabela 23 - Número kappa em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	56,15aBC	61,07aA	53,64aCD	49,62aEF	58,50aAB	48,15aF	48,85aF	53,25aD	43,18aG	48,16aF	51,93aDE	42,70aG
100	54,36abC	61,45aA	53,20aC	47,0333bD	57,80aB	47,09aD	45,53bD	51,86abC	42,22aE	40,35bE	51,70aC	34,46bF
120	54,04abBC	60,80aA	52,72aBC	46,96bD	54,91bB	46,46abD	45,29bD	51,78abC	42,16aE	35,17cF	47,04bD	32,35bF
140	53,14bB	60,80aA	51,42aBC	45,37bD	53,50bB	44,63bDE	44,60bD	49,91bC	41,51aE	33,84cF	44,74cD	29,25cG

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 24 - Número kappa em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	56,15aB	61,07aA	53,64aC
80 x 30	49,62bB	58,51abA	48,15bB
80 x 45	48,85bB	53,25deA	43,18dC
80 x 60	48,16bcB	51,93defA	42,70dC
100 x 15	54,36aB	61,46aA	53,20aB
100 x 30	47,03bcdB	57,80bcA	47,09bcB
100 x 45	45,53cdB	51,86efA	42,22dC
100 x 60	40,35eB	60,80abA	34,47eC
120 x 15	54,05eB	54,91cdA	52,72aB
120 x 30	46,96bcdB	51,79efA	46,46bcB
120 x 45	45,29cdB	47,04ghA	42,16dC
120 x 60	35,17fB	60,80abA	32,35eC
140 x 15	53,17aB	53,50deA	51,42aB
140 x 30	45,37cdB	53,50deA	44,36cdB
140 x 45	44,59dB	49,92fgA	41,51dC
140 x 60	33,84fB	44,74hA	29,25fC

Tabela 25 - Número kappa em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	56,15bcA	54,36cAB	54,05bcAB	53,14bB
80 x Antraquinona	61,46aA	61,46aA	60,80aA	60,80aA
80 x Etanol	53,64cdA	53,20cA	52,72bcA	51,42bcA
100 x Sem	49,62efA	47,03dB	46,96dB	45,37dB
100 x Antraquinona	58,50abA	57,80bA	54,90bB	53,50dB
100 x Etanol	48,15fA	47,09dA	46,46dAB	44,36deB
120 x Sem	48,85fA	45,53dB	45,29dB	44,59dB
120 x Antraquinona	53,25dA	51,86cAB	51,78cAB	41,51eA
120 x Etanol	43,18gA	42,22eA	42,16eA	41,51eA
140 x Sem	48,16fA	40,35eB	35,17fC	33,84dC
140 x Antraquinona	51,93deA	51,70cA	47,04dB	44,74dC
140 x Etanol	42,70gA	34,46fB	32,35fB	29,25gC

Apêndice D – Análise de variância para o rendimento depurado

Tabela 26 - Análise de variância para o rendimento depurado

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	113,9	37,97	18,13**
Carga	3	2,4	0,8	0,38ns
Aditivo	2	25,36	12,68	6,06**
Temperatura x Carga	9	158,44	17,6	8,41**
Temperatura x Aditivo	6	36,19	6,03	2,88*
Carga x Aditivo	6	20,89	3,48	1,66ns
Temperatura x Carga x Aditivo	18	61,68	3,43	1,63ns
Tratamentos	47	418,87	8,91	4,26**
Resíduos	96	201,01	2,09	
Total	143	619,88		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 27 - Rendimento depurado em função da interação temperatura x carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	85,72bB	86,17aB	88,00aA	89,43aA
100	87,57aA	84,91aB	85,76bB	86,31bAB
120	86,09abA	86,12aA	84,40bAB	84,27cB
140	85,17bAB	85,92aB	85,46bAB	83,92cB

Tabela 28 - Rendimento depurado em função da interação temperatura x aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	88,04aA	86,72aA	87,23aA
100	85,28bB	86,38aAB	86,75aA
120	84,20bB	85,34abAB	86,12aA
140	84,67bA	84,67bA	86,01aA

Apêndice E – Análise de variância para o teor de rejeitos

Tabela 29 - Análise de variância para o teor de rejeitos

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	12,00	4,00	74,78**
Carga	3	200,19	66,73	1247,16**
Aditivo	2	23,75	11,88	221,96**
Temperatura x Carga	9	3,45	0,38	7,15**
Temperatura x Aditivo	6	0,15	0,02	0,45ns
Carga x Aditivo	6	15,73	2,62	48,98**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	3,37	0,20	3,82**
Tratamentos	47	258,94	5,51	102,97**
Resíduos	96	5,13	0,05	
Total	143	264,08		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 30: Teor de rejeitos em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	8,67aA	7,35aB	6,70aC	5,56aD
100	8,32bA	7,20aB	6,52aC	5,40aD
120	8,34bA	6,58bB	6,49aB	5,00bC
140	8,23bA	6,69bB	5,78bC	4,49cD

Tabela 31 - Teor de rejeitos em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	8,44aA	8,46aA	8,27aA
30	6,79bB	7,30bA	6,78bB
45	6,34cB	6,88cA	5,89cC
60	5,13dB	6,24dA	3,96dC

Tabela 32 - Teor de rejeitos em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	8,70aA	8,68aA	8,62aA	7,34aB	7,58aB	7,15aBC	6,45abD	7,43aB	6,21aD	5,48aE	6,63aCD	4,57aF
100	8,42aA	8,36aA	8,19abA	7,13abBC	7,50aB	6,97aBCD	6,34bDE	7,10abBC	6,12aE	5,35aF	6,51abCDE	4,35aG
120	8,42aA	8,47aA	8,15abA	5,86cDE	7,12abB	6,75abB	6,90aB	6,73bcBC	5,86abDE	5,24aE	6,11bcCD	3,65bF
140	8,25aA	8,32aA	8,12bA	6,82bBC	6,99bB	6,27bCD	5,69cDE	6,29cCD	5,37bE	4,47bF	5,71cDE	3,28bG

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 33 - Teor de rejeitos em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	8,70aA	8,70aA	8,62aA
80 x 30	7,34bA	7,57bA	7,14bA
80 x 45	6,45cdB	7,43bA	6,21cdB
80 x 60	5,48fB	6,63cdA	4,57fC
100 x 15	8,42aA	8,36aA	8,19aA
100 x 30	7,13bAB	7,50bA	6,97bB
100 x 45	6,34cdeB	7,10bcA	6,12cdB
100 x 60	5,35fB	6,50cdA	4,35fC
120 x 15	8,42aA	8,47aA	8,15aA
120 x 30	5,86defB	7,12bcA	6,75bcA
120 x 45	6,90bcA	6,72cdA	5,86deB
120 x 60	5,23fB	6,11deA	3,65gC
140 x 15	8,25aA	8,32aA	8,12aA
140 x 30	6,82bcA	6,98bcA	6,27cdB
140 x 45	5,69efB	6,29deA	5,37eB
140 x 60	4,47gB	5,71eA	3,28gC

Tabela 34 - Teor de rejeitos em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	8,70aA	8,42aA	8,42aA	8,25aA
80 x Antraquinona	8,68aA	8,36aA	8,47aA	8,32aA
80 x Etanol	8,62aA	8,19aAB	8,15aAB	8,12aB
100 x Sem	7,34bA	7,12bcAB	5,86deC	6,82bcB
100 x Antraquinona	7,57bA	7,50bA	7,12bAB	6,98bB
100 x Etanol	7,15bcA	6,97bcdA	6,75bAB	6,27cdB
120 x Sem	6,45dAB	6,34deB	6,90bA	5,70deC
120 x Antraquinona	7,43bA	7,10bcAB	6,73bcBC	6,29cdC
120 x Etanol	6,21dA	6,12eA	5,86deAB	5,37eB
140 x Sem	5,48eA	5,35fA	5,24eA	4,47fB
140 x Antraquinona	6,63cdA	6,51cdeAB	6,11cdBC	5,71deC
140 x Etanol	4,57fA	4,35gA	3,35fB	3,28gB

Apêndice F – Análise de variância para os ácidos hexenurônicos

Tabela 35 - Análise de variância para os ácidos hexenurônicos

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	262,26	87,42	43,29ns
Carga	3	100,91	33,64	16,66ns
Aditivo	2	13,08	6,54	3,24ns
Temperatura x Carga	9	391,08	43,45	21,52ns
Temperatura x Aditivo	6	25,08	4,18	2,07ns
Carga x Aditivo	6	123,14	20,52	10,16ns
Temperatura x Carga x Aditivo	18	87,91	4,88	2,42ns
Tratamentos	47	1003,46	21,35	10,57ns
Resíduos	96	193,86	2,02	
Total	143	1197,33		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Apêndice G – Análise de variância para a eficiência da deslignificação

Tabela 36 - Análise de variância para a eficiência da deslignificação

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	1317,50	439,17	162,81**
Carga	3	10533,75	3511,25	1297,70**
Aditivo	2	6825,59	3412,79	1261,31**
Temperatura x Carga	9	785,14	87,24	32,2418**
Temperatura x Aditivo	6	106,95	17,82	6,59**
Carga x Aditivo	6	394,86	65,81	24,32**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	165,70	9,20	3,40**
Tratamentos	47	20129,50	428,29	158,29**
Resíduos	96	259,75	2,70	
Total	143	20389,24		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 = p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 37 - Eficiência da deslignificação em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	10,83bc	18,44cB	24,19bA	25,48dA
100	11,79abD	20,71bC	27,14aB	33,97cA
120	12,54abD	22,59bC	27,33aB	40,21bA
140	13,70aD	25,25aC	29,01aB	43,73aA

Tabela 38 - Eficiência da deslignificação em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	20,63dB	12,03cC	26,55cA
100	26,70cB	12,78cC	30,73bA
120	28,97bB	16,03bC	32,01bA
140	30,74aB	18,21aC	34,41aA

Tabela 39 - Eficiência da deslignificação em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	14,79dB	4,44dC	17,42dA
30	26,03cA	12,04cB	27,18cA
45	27,88bB	19,05bC	33,82bA
60	38,34aB	23,51aC	45,68aA

Tabela 40 - Eficiência da desdesignificação em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	12,09bEF	4,39aG	16,01aDE	22,32bBC	8,40bFG	24,61bB	23,52bB	16,63bD	32,40aA	24,59cB	18,70cCB	33,15cA
100	14,89abD	3,77aF	16,71aD	26,36aC	9,51bE	26,28bC	28,71aC	18,81abD	33,90aB	36,82bB	19,05cD	46,04bA
120	15,37abDE	4,80aF	17,45aDE	26,47aC	14,03aE	27,27abC	29,10aC	18,92abD	33,99aB	44,94aA	26,35bC	49,34bA
140	16,80aF	4,81aG	19,50aEF	28,97aD	16,24aF	30,57aCD	30,18aD	21,85aE	35,00aC	47,02aB	29,96aD	54,21aA

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 41 - Eficiência da desdesignificação em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	12,09fB	4,39hC	16,01fA
80 x 30	22,21eA	8,40ghB	24,62eA
80 x 45	23,52eB	16,63deC	32,40cA
80 x 60	24,59deB	18,70cdeC	33,15cA
100 x 15	14,89fA	3,77hB	16,71fA
100 x 30	26,36cdeA	9,51fgB	26,28deA
100 x 45	28,71cdB	18,80cdC	33,90cA
100 x 60	36,82bB	19,05cdC	46,04bA
120 x 15	15,37fA	4,81ghB	17,45fA
120 x 30	26,47cdeA	14,03efB	27,27deA
120 x 45	29,10cdB	18,92cdC	33,99cA
120 x 60	44,94aB	26,35abC	49,34bA
140 x 15	16,80fA	4,81ghB	19,50fA
140 x 30	28,97cdA	16,24deB	30,55cdA
140 x 45	30,18cB	21,84bcC	35,00cA
140 x 60	47,02aB	29,96aC	54,21aA

Tabela 42 - Eficiência da deslignificação pela interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	12,09efB	14,89dAB	15,37deAB	16,8fA
80 x Antraquinona	4,39gA	3,77fA	4,81fA	4,81gA
80 x Etanol	16,01deA	16,71dA	17,45deA	19,50efA
100 x Sem	22,32bcB	26,36cA	26,47cA	28,97dA
100 x Antraquinona	8,40fgB	9,51eB	14,03eA	16,24fA
100 x Etanol	24,61bB	26,28cB	27,27cAB	30,54cdA
120 x Sem	23,52bB	28,71cA	29,10cA	30,18dA
120 x Antraquinona	16,63dB	18,81dAB	18,92dAB	21,85eA
120 x Etanol	32,40aA	33,90bA	33,99bA	35,00cA
140 x Sem	24,59bC	36,82bB	44,94aA	47,02bA
140 x Antraquinona	18,70cdC	19,05dC	26,35cB	29,96dA
140 x Etanol	33,15aC	46,03aB	49,34aB	54,21aA

Apêndice H – Análise de variância para a redução de rejeitos

Tabela 43 - Análise de variância para a redução de rejeitos

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	1317,50	439,17	162,31**
Carga	3	10533,75	3511,25	1297,70**
Aditivo	2	6825,58	3412,79	1261,31**
Temperatura x Carga	9	785,14	87,24	32,24**
Temperatura x Aditivo	6	106,95	17,82	6,59**
Carga x Aditivo	6	394,86	65,81	24,32**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	165,70	9,20	3,40**
Tratamentos	47	20129,49	428,29	158,29**
Resíduos	96	259,75	2,71	
Total	143	20389,24		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 44 - Redução de rejeitos em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	10,83bC	18,44cB	24,18bA	25,48dA
100	11,79abD	20,72bC	27,14aB	33,97cA
120	12,54abD	22,59bC	27,34aB	40,21bA
140	13,70aD	25,25aC	29,01aB	43,73aA

Tabela 45 - Redução de Rejeitos em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	20,63dB	12,03cC	26,55cA
100	26,70cB	12,78cC	30,73bA
120	28,97bB	16,03bC	32,01bA
140	30,74aB	18,21aC	34,41aA

Tabela 46 - Redução de Rejeitos em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	14,79dB	4,44dC	17,42dA
30	26,03cA	12,05cB	27,18cA
45	27,88bB	19,05bC	33,82bA
60	38,34aB	23,51aC	45,68aA

Tabela 47 - Redução de rejeitos em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	12,09bEF	4,39aG	16,01aDE	22,32bBC	8,40bFG	24,62bB	23,52bB	16,63bD	32,40aA	24,59cB	18,70cCD	33,15cA
100	14,89abD	3,77aF	16,71aD	26,36aC	9,51dE	26,28bC	28,71aC	18,80abD	33,90aB	36,82bB	19,05cD	46,04bA
120	15,37abDE	4,81aF	17,45aDE	26,47aC	14,03aE	27,27abC	29,10aC	18,92abD	33,99aB	44,94aA	26,35bC	49,34bA
140	16,80aF	4,81aG	19,50aEF	28,97aD	16,24aF	30,55aCD	30,18aD	21,85aE	35,00aC	47,02aB	29,96aD	54,21aA

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 48 - Redução de rejeitos em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	12,09fB	4,39hC	16,01fA
80 x 30	22,32eA	8,40ghB	24,62eA
80 x 45	23,52eB	16,63deC	32,40cA
80 x 60	24,59deB	18,70cdeC	33,15cA
100 x 15	14,89fA	3,77hB	16,71fA
100 x 30	26,36cdeA	9,51fgB	26,28deA
100 x 45	28,71cdB	18,81cdC	33,90cA
100 x 60	36,82bB	19,05cdC	46,04bA
120 x 15	15,37fA	4,81ghB	17,45fA
120 x 30	26,47cdeA	14,03efB	27,26deA
120 x 45	29,10cdB	18,92cdC	33,99cA
120 x 60	44,94aB	26,35abC	49,34bA
140 x 15	16,80fA	4,81ghB	19,50fA
140 x 30	28,97cdA	16,24deB	30,55cdA
140 x 45	30,18cB	21,85bcC	35,00cA
140 x 60	47,02aB	29,96aC	54,21aA

Tabela 49 - Redução de rejeitos em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	12,09efB	14,89dAB	15,37deAB	16,80fA
80 x Antraquinona	4,39gA	3,77fA	4,81fA	4,81gA
80 x Etanol	16,01deA	16,71dA	17,45deA	19,50efA
100 x Sem	22,32bcB	26,36cA	26,47cA	28,97dA
100 x Antraquinona	8,39fgB	9,51eB	14,03eA	16,24fA
100 x Etanol	24,61bB	26,28cB	27,27cAB	30,54cdA
120 x Sem	23,52bB	28,71cA	29,10cA	30,18dA
120 x Antraquinona	16,63dB	18,81dAB	18,92dAB	21,85eA
120 x Etanol	32,40aA	33,90bA	33,99bA	35,00cA
140 x Sem	24,60bC	36,82bB	44,94aA	47,02bA
140 x Antraquinona	18,70cdC	19,05dC	26,35cB	29,96dA
140 x Etanol	33,15aC	46,04aB	49,34aB	54,21aA

Apêndice I – Análise de variância para a seletividade

Tabela 49 - Análise de variância para a seletividade

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	0,03	0,01	50,74**
Carga	3	0,39	0,13	640,13**
Aditivo	2	0,31	0,16	763,88**
Temperatura x Carga	9	0,02	0,01	14,19**
Temperatura x Aditivo	6	0,01	0,00	2,46*
Carga x Aditivo	6	0,02	0,00	15,63**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	0,01	0,00	3,24**
Tratamentos	47	0,79	0,01	82,87**
Resíduos	96	0,02	0,00	
Total	143	0,81		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 50 - Seletividade em função da interação Carga x Temperatura

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	0,60aA	0,56aB	0,51aC	0,50aC
100	0,59aA	0,55abB	0,50aC	0,46bD
120	0,59aA	0,53bcB	0,51aC	0,43cD
140	0,59aA	0,52cB	0,50aC	0,40dD

Tabela 51 - Seletividade em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	0,53aB	0,60aA	0,50aC
100	0,51bB	0,60abA	0,47bC
120	0,50bcB	0,60bcA	0,47bC
140	0,48cB	0,57cA	0,45cC

Tabela 52 - Seletividade em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	0,58aB	0,64aA	0,55aC
30	0,51bB	0,60bA	0,50bB
45	0,50bB	0,56cA	0,45cC
60	0,43cB	0,53dA	0,38dC

Tabela 53 - Seletividade em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	0,89aBC	0,66aA	0,56aCD	0,53aDEF	0,62aB	0,52aEF	0,51aEF	0,56aCD	0,45aG	0,50aF	0,55abDE	0,46aG
100	0,58aB	0,63aA	0,55aB	0,51abC	0,62aA	0,51aC	0,50aC	0,56aB	0,46aD	0,45bD	0,56aB	0,38bE
120	0,58aB	0,63aA	0,56aBC	0,52aCD	0,58bB	0,50abDE	0,50aDE	0,57aB	0,46aE	0,39cF	0,53bcCD	0,36bF
140	0,58aBC	0,64aA	0,55aC	0,48bDE	0,59abB	0,48bDE	0,50aD	0,54aC	0,45aE	0,38cF	0,50cD	0,33cG

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 54 - Seletividade em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	0,59aB	0,66aA	0,56aB
80 x 30	0,53bB	0,62bcdA	0,52bcdB
80 x 45	0,51bcB	0,56efgA	0,46fC
80 x 60	0,50bcB	0,55fgA	0,45fC
100 x 15	0,58aB	0,63abA	0,55abcB
100 x 30	0,51bcB	0,62abcA	0,51cdB
100 x 45	0,50bcB	0,56efgA	0,46fC
100 x 60	0,45dB	0,56efgA	0,37gC
120 x 15	0,58aB	0,64abA	0,56abB
120 x 30	0,52bcB	0,58defA	0,50deB
120 x 45	0,50bcB	0,57efA	0,46efC
120 x 60	0,38eB	0,53ghA	0,36ghC
140 x 15	0,58aB	0,64abA	0,55abcC
140 x 30	0,48cdB	0,59cdeA	0,48defB
140 x 45	0,50bcB	0,55fgA	0,45fC
140 x 60	0,38eB	0,50ha	0,33hC

Tabela 55 - Seletividade em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	0,59bcA	0,58bA	0,58bA	0,58bcA
80 x Antraquinona	0,66aA	0,63aA	0,64aA	0,64aA
80 x Etanol	0,56cdA	0,55bA	0,56bcA	0,55cA
100 x Sem	0,53defA	0,51cAB	0,52cdA	0,48deB
100 x Antraquinona	0,62bA	0,62aA	0,58bB	0,59bAB
100 x Etanol	0,52efA	0,51cA	0,50deAB	0,48deB
120 x Sem	0,51efA	0,50cA	0,50deA	0,50dA
120 x Antraquinona	0,56cdA	0,56bA	0,57bA	0,55cA
120 x Etanol	0,46gA	0,46dA	0,46eA	0,45eA
140 x Sem	0,50fA	0,45dB	0,39fC	0,38fC
140 x Antraquinona	0,55deAB	0,56bA	0,53cdBC	0,50dC
140 x Etanol	0,46gA	0,38eB	0,36fB	0,33gC

APÊNDICE J – Análise de variância para o total de sólidos gerados, tss/adt

Tabela 56 - Análise de variância para o total de sólidos gerados

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	0,03	0,01	29,00**
Carga	3	0,16	0,06	151,83**
Aditivo	2	0,01	0,01	3,25ns
Temperatura x Carga	9	0,03	0,01	3,67**
Temperatura x Aditivo	6	0,01	0,00	2,63*
Carga x Aditivo	6	0,01	0,00	0,80ns
Temperatura x Carga x Aditivo	18	0,01	0,00	2,03*
Tratamentos	47	0,25	0,00	14,56**
Resíduos	96	0,03	0,00	
Total	143	0,28		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 57 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura e Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	0,08abB	0,11aA	0,11bA	0,12cA
100	0,06bC	0,13aB	0,14aAB	0,16bA
120	0,08abD	0,12aC	0,16aB	0,20aA
140	0,09aD	0,12aC	0,15aB	0,21aA

Tabela 58 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	0,10bA	0,11cA	0,11bA
100	0,14aA	0,12bcB	0,12abAB
120	0,15aA	0,13abB	0,13aB
140	0,15aA	0,14aA	0,14aA

Tabela 59 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	0,07aB	0,11aAB	0,07aB	0,11bAB	0,09bAB	0,12aAB	0,11bAB	0,11bAB	0,12aAB	0,11cAB	0,13cA	0,14cA
100	0,08aCD	0,05bD	0,06aD	0,13abABC	0,12abBC	0,13aABC	0,15aAB	0,14abAB	0,14aAB	0,18bA	0,16bcAB	0,16bcAB
120	0,10aC	0,07abC	0,07aC	0,15aAB	0,09bC	0,11aBC	0,16aAB	0,14aA	0,15aAB	0,20abA	0,20abA	0,19abA
140	0,11aDEF	0,08abF	0,09aEF	0,10bDEF	0,14aCDE	0,12aDEF	0,17aABC	0,16aBCD	0,14aCDE	0,22aA	0,20aAB	0,21aAB

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 60 - Total de sólidos gerados em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	0,07gB	0,11cdeA	0,07efB
80 x 30	0,11defgA	0,09defA	0,12cdeA
80 x 45	0,11defgA	0,11cdeA	0,12cdeA
80 x 60	0,11defgA	0,13bcdeA	0,14cdA
100 x 15	0,08fgA	0,05fA	0,05fA
100 x 30	0,13cdefA	0,12bcdeA	0,13cdA
100 x 45	0,15bcdeA	0,14bcdA	0,14bcdA
100 x 60	0,18abcA	0,16abcA	0,16abcA
120 x 15	0,10efgA	0,07efA	0,07efA
120 x 30	0,15bcdeA	0,09defB	0,11cdeB
120 x 45	0,16bcdA	0,17abA	0,15abcA
120 x 60	0,20abA	0,20aA	0,19abA
140 x 15	0,11defgA	0,08efA	0,09defA
140 x 30	0,11defgA	0,14bcdA	0,12cdeA
140 x 45	0,17abcA	0,16abcA	0,14cdA
140 x 60	0,22aA	0,20aA	0,21aA

Tabela 61 - Total de sólidos gerados em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	0,07bA	0,08cdA	0,10cA	0,11defA
80 x Antraquinona	0,11abA	0,05dB	0,07cAB	0,08fAB
80 x Etanol	0,07bA	0,06dA	0,07cA	0,09efA
100 x Sem	0,11abB	0,13abcAB	0,16abA	0,11defB
100 x Antraquinona	0,09abB	0,15abA	0,09cB	0,14cdeA
100 x Etanol	0,12abA	0,15abA	0,11bcA	0,12defA
120 x Sem	0,11abB	0,14abAB	0,16abA	0,17abca
120 x Antraquinona	0,11abB	0,14abAB	0,17aA	0,16bcda
120 x Etanol	0,12abA	0,14abA	0,15abA	0,14cdeA
140 x Sem	0,11abC	0,18aB	0,20aAB	0,22aA
140 x Antraquinona	0,13aC	0,16abBC	0,20aAB	0,20abA
140 x Etanol	0,14aC	0,16abBC	0,19aAB	0,21abA

APÊNDICE K – Análise de variância para o pH final do filtrado residual

Tabela 62 - Análise de variância para o pH final

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	35,30	11,77	475,47**
Carga	3	279,14	93,04	3759,31**
Aditivo	2	4,41	2,20	89,20**
Temperatura x Carga	9	25,74	2,86	115,55**
Temperatura x Aditivo	6	4,59	0,76	30,91**
Carga x Aditivo	6	4,99	0,83	33,66**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	7,51	0,41	16,86**
Tratamentos	47	361,71	7,69	310,93**
Resíduos	96	2,37	0,02	
Total	143	364,08		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 63 - pH final em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	7,78cD	10,79aC	11,72aB	12,50aA
100	8,23aD	9,31bC	11,58aB	12,19bA
120	8,07abD	9,15bC	9,91bB	11,25cA
140	8,01bD	9,25bC	9,67cB	11,18cA

Tabela 64 - pH final em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	11,06aA	10,74aB	10,30 aC
100	10,27bB	10,58aA	10,14aB
120	9,37cB	9,93bA	9,47bB
140	9,25cC	9,83bA	9,50bB

Tabela 65 - pH final em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	8,12dB	8,52dA	7,42dC
30	9,63cB	9,78cA	9,47cC
45	10,67bB	10,84bA	10,65bB
60	11,51aB	11,94aA	11,86aA

Tabela 66 - pH final em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	8,35aH	8,69aH	6,31bl	11,15aF	10,61aG	10,61aG	12,03aCD	11,41aEf	11,73aDE	12,72aA	12,25aBC	12,53aAB
100	8,26abH	8,67abGH	7,76al	9,14bF	9,87bE	8,91cFG	11,35bD	11,63aCD	11,78aBC	12,34bA	12,13aAB	12,12bAB
120	7,99bcEF	8,41abE	7,80aF	9,12bD	9,22cD	9,10bcD	9,84cC	10,3633bB	9,52bCD	10,53cB	11,75bA	11,48cA
140	7,87cG	8,34bF	7,81aG	9,09bE	9,41cDE	9,26bDE	9,46dDE	9,96cC	9,58bCD	10,59cB	11,63bA	11,32cA

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 67 - pH final em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	8,35gB	8,69hA	6,31jC
80 x 30	11,15cA	10,61dB	10,61eB
80 x 45	12,03bA	11,41cB	11,73bcdA
80 x 60	12,72aA	12,25aB	12,53aAB
100 x 15	8,26ghB	8,67hA	7,76iC
100 x 30	9,14fB	9,87fA	8,91hB
100 x 45	11,35cB	11,63cAB	11,78bcA
100 x 60	12,34abA	12,13abA	12,12abA
120 x 15	7,99ghB	8,41hA	7,80iB
120 x 30	9,12fA	9,22gA	9,10ghA
120 x 45	9,84eB	10,36deA	9,52fgC
120 x 60	10,53dB	11,75bcA	11,48cdA
140 x 15	7,87hB	8,34hA	7,81iB
140 x 30	9,09fB	9,41gA	9,26fghAB
140 x 45	9,46efB	9,96efA	9,59fB
140 x 60	10,59dC	11,63cA	11,32dB

Tabela 68 - pH final em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	8,35hA	8,26hAB	7,99efBC	7,87gC
80 x Antraquinona	8,69hA	8,67ghAB	8,41eAB	8,34fB
80 x Etanol	6,30iB	7,76iA	7,80fA	7,81gA
100 x Sem	11,15fA	9,14fB	9,12dB	9,09eB
100 x Antraquinona	10,61gA	9,87eB	9,22dC	9,41deC
100 x Etanol	10,61gA	8,91fgC	9,10dBC	9,26deB
120 x Sem	12,03cdA	11,35dB	9,84cC	9,46deD
120 x Antraquinona	11,41efA	11,63cdA	10,36bB	9,96cC
120 x Etanol	11,73deA	11,78bcA	9,52cdB	9,59cdB
140 x Sem	12,72aA	12,33aB	10,53bC	10,60bC
140 x Antraquinona	12,25bcA	12,13abA	11,75aB	11,63aB
140 x Etanol	12,53abA	12,12abB	11,48aC	11,32aC

APÊNDICE L – Análise de variância para a carga alcalina residual

Tabela 69 - Análise de variância para a carga alcalina residual

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	31,92	10,64	2090,44**
Carga	3	0,99	0,50	97,87**
Aditivo	2	15,02	1,67	328,03**
Temperatura x Carga	9	0,13	0,02	4,4017**
Temperatura x Aditivo	6	1,44	0,25	47,3483**
Carga x Aditivo	6	0,41	0,02	4,5358**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	66,25	1,41	276,88**
Tratamentos	47	0,48	0,005	
Resíduos	96	66,73		
Total	143	31,92	10,64	2090,44**

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 70 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	0,00aD	0,16aC	1,25aB	2,35aA
100	0,00aC	0,00bC	0,49bB	1,41bA
120	0,00aB	0,00bB	0,06cB	0,52cA
140	0,00aB	0,00bB	0,00cB	0,40dA

Tabela 71 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	0,85aB	1,00aA	0,97aA
100	0,32bC	0,62bA	0,47bB
120	0,04cC	0,27cA	0,12cB
140	0,03cB	0,14dA	0,09cB

Tabela 72 - Carga alcalina residual em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	8,12dB	8,52dA	7,42dC
30	9,63cB	9,78cA	9,47cC
45	10,67bB	10,84bA	10,65bB
60	11,51aB	11,94aA	11,86aA

Tabela 73 - Carga alcalina residual em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	0,00aF	0,00aF	0,00aF	0,10aEF	0,20aE	0,0E	1,09Ad	1,27aCD	1,40aC	2,22aB	2,53aA	2,30aB
100	0,00aF	0,00aF	0,00aF	0,00aF	0,00bf	0,00Bf	0,36Be	0,70bD	0,40bE	1,80bA	1,80bA	1,50bB
120	0,00aD	0,00aD	0,00aD	0,00aD	0,00bD	0,00bD	0,00cD	0,20cC	0,00cD	0,90cA	0,90cA	0,48cB
140	0,00aC	0,00aC	0,00aC	0,00aC	0,00bC	0,00bC	0,00cC	0,00dC	0,00cC	0,70dA	0,70dA	0,37cB

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 74 - Carga alcalina residual em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	0,00dA	0,00eA	0,00eA
80 x 30	0,10dA	0,20eA	0,20deA
80 x 45	1,09bB	1,27cA	1,40bA
80 x 60	2,22aB	2,53aA	2,30aB
100 x 15	0,00dA	0,00eA	0,00eA
100 x 30	0,00dA	0,00eA	0,00eA
100 x 45	0,36cB	0,70dA	0,40cbB
100 x 60	0,94bC	1,80bA	1,50bB
120 x 15	0,00dA	0,00eA	0,00eA
120 x 30	0,00dA	0,00eA	0,00eA
120 x 45	0,00dB	0,20eA	0,00eB
120 x 60	0,19cdC	0,90dA	0,48cB
140 x 15	0,00dA	0,00eA	0,00eA
140 x 30	0,00dA	0,00eA	0,00eA
140 x 45	0,00dA	0,00eA	0,00eA
140 x 60	0,133dC	0,70dA	0,37cdB

Tabela 75 - Carga alcalina residual em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	0,00fA	0,00fA	0,00dA	0,00cA
80 x Antraquinona	0,00fA	0,00fA	0,00dA	0,00cA
80 x Etanol	0,00fA	0,00fA	0,00dA	0,00cA
100 x Sem	0,10efA	0,00fA	0,00dA	0,00cA
100 x Antraquinona	0,20eA	0,00fB	0,00dB	0,00cB
100 x Etanol	0,20eA	0,00fB	0,00dB	0,00cB
120 x Sem	1,09dA	0,36eB	0,00dC	0,00cC
120 x Antraquinona	1,27cdA	0,70dB	0,20cC	0,00cD
120 x Etanol	1,40cA	0,40eB	0,00dC	0,00cC
140 x Sem	2,22bA	0,94cB	0,19cdC	0,13cC
140 x Antraquinona	2,53aA	1,80aB	0,90aC	0,70aD
140 x Etanol	2,30bA	1,50bB	0,48bC	0,37bC

APÊNDICE M – Análise de variância para o consumo de NaOH

Tabela 76 - Análise de variância para o consumo de NaOH

FV	GL	SQ	QM	F
Temperatura	3	6491,29	2163,76	647,29**
Carga	3	9117,96	3039,32	909,21**
Aditivo	2	291,35	145,67	43,58**
Temperatura x Carga	9	4820,21	535,58	160,22**
Temperatura x Aditivo	6	56,37	9,39	2,81*
Carga x Aditivo	6	313,31	52,27	15,63**
Temperatura x Carga x Aditivo	18	259,81	14,43	4,32**
Tratamentos	47	21350,63	454,27	135,85**
Resíduos	96	320,91	3,34	
Total	143	21671,53		

Em que: ** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

Tabela 77 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x Carga

Temperatura, °C	Carga, kg.t ⁻¹			
	15	30	45	60
80	100,00aA	94,44bB	72,14cC	59,39cD
100	100,00aA	100,00aA	89,18bB	76,42bC
120	100,00aA	100,00aA	98,52aA	91,29aB
140	100,00aA	100,00aA	100,00aA	93,29aB

Tabela 78 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x Aditivo

Temperatura, °C	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80	82,77cA	80,74cB	80,97cB
100	94,07bA	88,61bC	91,52bB
120	99,21aA	95,14aB	98,01aA
140	99,44aA	97,08aB	98,44aAB

Tabela 79 - Consumo de NaOH em função da interação Carga x Aditivo

Carga, kg.t ⁻¹	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
15	100,00aA	100,00aA	100,00aA
30	99,16aA	98,33aA	98,33aA
45	91,92bA	87,96bC	90,00bB
60	84,40cA	75,27cC	80,62cB

Tabela 80 - Consumo de NaOH em função da interação Temperatura x (Carga x Aditivo)

Temperatura, °C	Carga x Aditivo											
	15 x S	15 x Ant	15 x Et	30 x S	30 x Ant	30 x Et	45 x S	45 x Ant	45 x Et	60 x S	60 x Ant	60 x Et
80	100,00aA	100,00aA	100,00aA	96,67aAB	93,33bB	93,33bB	75,70cC	71,85dCD	68,89cD	58,74cE	57,77cE	61,66cE
100	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	92,00bB	84,44cC	91,11bB	84,27bC	69,99bE	75,00bD
120	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	95,56bAB	100,00aA	96,83aAB	85,00aC	92,05aB
140	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA	97,77aAB	88,33aC	93,77aB

Em que: Ant = antraquinona e Et = etanol.

Tabela 81 - Consumo de NaOH em função da interação (Temperatura x Carga) x Aditivo

Temperatura x Carga	Aditivo		
	Sem	Antraquinona	Etanol
80 x 15	100,00aA	100,00aA	100,00aA
80 x 30	96,66abA	93,33bcA	93,33bA
80 x 45	75,70dA	71,85eB	68,89dB
80 x 60	58,74eAB	57,77fB	61,66eA
100 x 15	100,00aA	100,00aA	100,00aA
100 x 30	100,00aA	100,00aA	100,00aA
100 x 45	92,00bA	84,88dB	91,11bA
100 x 60	84,27cA	69,99eC	75,00cB
120 x 15	100,00aA	100,00aA	100,00aA
120 x 30	100,00aA	100,00aA	100,00aA
120 x 45	100,00aA	95,56abB	100,00aA
120 x 60	96,83abA	85,00dC	95,05bB
140 x 15	100,00aA	100,00aA	100,00aA
140 x 30	100,00aA	100,00aA	100,00aA
140 x 45	100,00aA	100,00aA	100,00aA
140 x 60	97,77aA	88,33cdC	93,77bB

Tabela 82 - Consumo de NaOH em função da interação (Temperatura x Aditivo) x Carga

Temperatura x Aditivo	Carga			
	15	30	45	60
80 x Sem	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA
80 x Antraquinona	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA
80 x Etanol	100,00aA	100,00aA	100,00aA	100,00aA
100 x Sem	96,66abA	100,00aA	100,00aA	100,00aA
100 x Antraquinona	93,33bB	100,00aA	100,00aA	100,00aA
100 x Etanol	93,33bB	100,00aA	100,00aA	100,00aA
120 x Sem	75,70cC	92,00bB	100,00aA	100,00aA
120 x Antraquinona	71,85cdD	84,44cC	95,56abB	100,00aA
120 x Etanol	68,89dC	91,11bB	100,00aA	100,00aA
140 x Sem	58,74eC	84,27cB	96,83abA	97,77abA
140 x Antraquinona	57,77eC	69,99eB	85,00cA	88,33cA
140 x Etanol	61,66eC	75,00dB	92,05bA	93,77bA