

Vencedor do Prêmio ABTCP, em 2000, conferido ao trabalho de maior pontuação durante o 33º Congresso Internacional de Celulose e Papel da ABTCP

Fatores que Afetam a Branqueabilidade de Polpas Kraft de *Eucalyptus* 2: Influência de Parâmetros da Polpação

Influence of pulping conditions on Eucalyptus pulp bleachability

Condiciones que influncian la blanqueabilidad de pulpas Kraft

Palavras-chave: Celulose kraft, *Eucalyptus*, temperatura, álcali residual, qualidade da celulose.

Resumo

Foram analisados os efeitos do álcali residual e da temperatura de cozimento na qualidade, no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. Cavacos industriais de *Eucalyptus grandis* foram utilizados para produção de celuloses kraft com números kappa entre 16 e 17, empregando-se alta e baixa concentração de álcali residual (14-18 g/L e 3-4 g/L) e alta e baixa temperatura de cozimento (160 e 170°C).

Os rendimentos do processo foram determinados, e a qualidade das polpas foi avaliada pela determinação das resistências, da constituição química dos carboidratos, do teor de ácidos hexenurônicos, do teor de lignina lixiviável e da estrutura química da lignina residual. As polpas foram des-

José Lívio Gomide¹

Jorge Luiz Colodette¹

Rubens Chaves de Oliveira¹

Russell Girard²

Dimitris S. Argyropoulos³

The effect of cooking residual alkali and temperature on kraft pulp yield, bleachability and quality has been evaluated. *Eucalyptus grandis* chips were cooked to kappa number 16-17 using high/low residual alkali (14-18 and 3-4 g/L) and high/low temperatures (170 and 160 °C). Process yield was quantified and pulp quality was evaluated through measurement of strength properties, carbohydrate composition, hexenuronic acid content, alkali-leachable lignin content and residual lignin nature. The pulps were oxygen delignified and bleached to full brightness with the sequences D(EOP)DD and D(EOP)(ZE)D and their bleachability and brightness stability were determined. Pulps cooked at low residual alkali showed about 2% higher yield, 20-30% higher viscosity and higher strength properties except for tear index. The highest screened yield (54.2%) and viscosity (64.6 mPa.s) were achieved using low temperature and low residual alkali. Pulps produced at high residual alkali showed slightly lower oxygen delignification efficiency (2-3%) but significantly higher (10-15%) bleachability, as measured by active chlorine consumption. Pulp brightness stability was not affected by pulping conditions. Pulps produced at high residual alkali showed lower contents of xylans and of hexenuronic acids, lower contents of alkali-leachable lignin and higher quantities of lignin containing carboxyl and aliphatic hydroxyl groups. In general, pulps of highest bleachability are obtained by cooking at high residual alkali whereas low residual alkali favors process yield and pulp quality. The implication of this work is that conditions that favor pulping yield and pulp quality decrease pulp bleachability and vice versa. Proper manipulation of pulping conditions allows for the achievement of the most suitable balance among these parameters.

Key words: Kraft pulp, *Eucalyptus*, temperature, residual alkali, pulp quality.

1. UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, VIÇOSA, MINAS GERAIS, BRASIL; 2. PRAXAIR INC., CANADÁ; 3. MCGILL UNIVERSITY, CANADA

lignificadas com oxigênio e branqueadas à alta alvura pelas seqüências D(EOP)DD e D(EOP)(ZE)D, tendo sido determinadas suas branqueabilidade e estabilidade de alvura.

As polpas produzidas com baixo álcali residual apresentaram rendimentos 2% mais altos, viscosidades 20-30% mais elevadas e propriedades de resistência superiores, exceto o índice de rasgo. O rendimento depurado mais elevado (54,2%) e a viscosidade mais alta (64,6 mPa.s) foram obtidos, utilizando-se baixa temperatura (160°C) e baixa concentração de álcali residual (3,0 g/L). Polpas produzidas com alta concentração de álcali residual apresentaram eficiência de deslignificação com oxigênio ligeiramente inferior (2-3%), mas branqueabilidade, medida pelo consumo de cloro ativo, significativamente mais elevada (10-15%).

A estabilidade de alvura não foi influenciada pelas condições de cozimento. As polpas produzidas com alta concentração de álcali residual apresentaram menores teores de xilanas, de ácidos hexenurônicos e de lignina lixiviável, mas teores mais elevados de grupos carboxílicos e hidroxílicos alifáticos na estrutura da lignina residual.

Em geral, polpas com alta branqueabilidade foram obtidas pelo cozimento com alto álcali residual, enquanto baixo álcali residual favoreceu o rendimento do processo e a qualidade da polpa. Este estudo demonstra que o uso de condições que favorecem o rendimento e a qualidade da polpa resulta em menor branqueabilidade da polpa e vice-versa. A manipulação apropriada das condições de cozimento permitirá alcançar o balanço mais apropriado desses parâmetros, sendo que as condições de cozimentos deverão ser estabelecidas especificamente para cada empresa.

Introdução

Na última década, várias e importantes modificações ocorreram na tecnologia do processo *kraft*, motivadas principalmente pela necessidade de reduzir o número *kappa* e o consumo de reagentes no branqueamento da polpa celulósica. Em algumas situações, essas modificações de processo penalizaram o rendimento em polpa e prejudicaram a branqueabilidade das polpas.

As economias previstas no consumo de reagentes de branqueamento, proporcionadas por número *kappa* mais baixo, foram, muitas vezes, inviabilizadas pela baixa branqueabilidade das polpas. Por outro lado, o prolongamento do cozimento, para obter baixos números *kappa*, tem resultado em substancial perda de rendimento, dependendo das condições de cozimento adotadas e da qualidade da madeira utilizada.

Mesmo em níveis considerados ótimos para número *kappa* (16 a 18), as polpas *kraft* de folhosas podem apresentar variações significativas de rendimento depurado, de branqueabilidade e de qualidade. Muitas dessas variações podem ser relacionadas com a variabilidade de qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas às operações de polpação (1) e com as condições de processo utilizadas (2). As condições de polpação afetam tanto a natureza química da lignina residual como a constituição da fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos na polpa.

Tem sido demonstrado que polpas produzidas com baixas cargas de álcali efetivo apresentam baixa branqueabilidade (2, 3). Esse efeito indesejável pode ser explicado pelo alto teor de estruturas de lignina fenólica condensada presente nessas polpas (3). Em estudo realizado recentemente, verificou-se que o teor de estruturas carboxílicas na lignina *kraft* aumenta com a elevação da con-

centração da carga de álcali efetivo (4). Já foi demonstrado, também, que o teor dos grupos hidroxílicos fenólicos na lignina residual, que são altamente reativos, é afetado pela carga de álcali efetivo utilizada no cozimento (4). Esses grupos reativos podem representar 50% da lignina residual na polpa *kraft* (5). As condições de polpação que favorecem a formação desses grupos funcionais poderão apresentar um impacto positivo na branqueabilidade da polpa.

Estudos realizados com madeira de folhosas demonstraram que licor de cozimento com alta alcalinidade pode ser utilizado para aumentar a produção do digestor, sem efeito negativo no rendimento e na viscosidade e com melhoria na branqueabilidade da polpa (6). Por outro lado, estudos têm demonstrado que a polpação com baixa alcalinidade resulta em polpas com teores mais elevados de hemiceluloses, o que implica em exigências mais baixas de energia de refino (3). Cozimentos com carga excessiva de álcali efetivo causam intensa degradação e dissolução das cadeias de xilanas (7).

A madeira de *Eucalyptus* é constituída por cerca de 13% de 4-O-metilglucuronoxilana, que representa 18% da fração de carboidratos e 71% do teor total das hemiceluloses (8). Conseqüentemente, condições de polpação que favorecem a dissolução dessas hemiceluloses causam um impacto significativo no rendimento do processo. Essas hemiceluloses do *Eucalyptus* apresentam baixa relação xilose/ácido glucurônico, da ordem de 6/1 (8), o que indica que elas são mais ricas em ácidos urônicos que as xilanas de outras folhosas. Os ácidos urônicos podem ser convertidos em ácidos hexenurônicos (AHex) durante a polpação, via β -eliminação de metanol (9), sendo que a formação desses ácidos depende das condições de polpação, como temperatura, tempo de co-

zimento e concentração de álcali (10).

A realização do cozimento com alta carga de álcali efetivo resulta em menores teores de AHex na polpa (6,10,11). A intensidade de formação e de retenção dos AHex na polpa não afeta significativamente o rendimento do processo, mas pode apresentar uma influência importante no branqueamento da polpa, uma vez que, apesar de não reagirem com oxigênio e peróxido de hidrogênio (12), os AHex reagem lentamente com o dióxido de cloro durante o branqueamento (13).

O controle do processo em uma fábrica de celulose é, às vezes, dificultado pela necessidade de modificação das condições de polpação causada pela heterogeneidade do suprimento de madeira. As condições de polpação e a qualidade da madeira afetam substancialmente o rendimento, a qualidade e a branqueabilidade da polpa.

Apesar de vários estudos comprova-

rem o efeito das variáveis da polpação no produto final, o conhecimento detalhado das ações de cada variável não é bem conhecido, principalmente para madeira de eucalipto. Tem sido demonstrado que as condições de polpação podem afetar a natureza química da lignina residual, o teor de lignina lixiviável, a constituição química dos carboidratos, os compostos lignina-carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos presentes nas polpas *kraft* de folhosas. Essas características são provavelmente os fatores responsáveis pela branqueabilidade e estabilidade de alvura da polpa, mas os seus graus de importância não são bem conhecidos para polpas *kraft* de eucalipto.

Um melhor conhecimento da ação dos parâmetros da polpação na qualidade e constituição química da polpa celulósica poderá fornecer importantes subsídios para aprimorar a qualidade das polpas *kraft* branqueadas de eucalipto, o que se constituiu no objetivo principal deste estudo.

Metodologia

Cavacos industriais de eucalipto foram classificados segundo a Norma SCAN-CM 40:94, e os cozimentos *kraft*, realizados em autoclave rotativa de 20 litros dotada de quatro reatores individuais. As condições de cozimento foram estabelecidas experimentalmente, conforme mostrado no Quadro 1, de modo a obter polpas com número *kappa* 16-17.

Os licores de cozimentos foram preparados com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio de grau comercial. Quatro diferentes tipos de polpas foram produzidas em diferentes condições de cozimento, incluindo duas temperaturas (160 e 170°C) e duas cargas de álcali ativo (15-16% e 22-24%). Essas cargas alcalinas foram estabelecidas experimentalmente, variando-se o tempo à temperatura, de modo a se ter dois níveis de fator-H (584 e 2460). Após o cozimento, foram coletadas amostras de licor negro para análises de NaOH e Na₂S residuais. Os cavacos cozidos foram desfibrados por vigorosa agitação em *hydrapulper* laboratorial de 20 litros, e a polpa produzida foi depurada em depurador Voith dotado de placa com aberturas de 0,20mm. Esses cozimentos foram repetidos 12 vezes para obtenção de polpa em quantidade suficiente para análises e branqueamento.

As condições gerais de branqueamento estão apresentadas no Quadro 2. Os estágios de branqueamento pressurizados foram realizados com o equivalente a 280 gramas de polpa absolutamente seca (a.s.), em um reator/misturador Quantum Mark V e, para o estágio de ozônio à média consistência, foi utilizado o sistema de Ozone Cart, ambos fabricados pela Quantum Technologies. Os branqueamentos convencionais foram realizados, utilizando-se o equivalente a 150 gramas de polpa a.s. em sacos de polietileno. As lavagens intermediárias entre os estágios

Quadro 1 – Condições de cozimento*

Cozimento N°	Temperatura °C	Álcali Ativo % (como NaOH)	Tempo à Temperatura, °C	Fator-H
E1	170	24,0	30	584
E2	170	16,0	150	2460
E3	160	22,5	80	584
E4	160	15,5	360	2460

*Tempo até temperatura máxima = 90 min, relação licor/madeira = 4/1, sulfidez = 25%

Quadro 2 – Condições gerais de branqueamento

Estágio	Condições de Branqueamento				
	Tempo, Min.	Temperatura, °C	Consistência, %	Pressão, kPa	pH Final
O	60	100	10	500	11,5
D ₀	45	65	10	-	3,0
(EOP)	60	90	10	200	11,5
D ₁	180	70	10	-	3,5
D ₂	180	70	10	-	4,5
Z	1-2	30	10	-	2,5
E	30	60	10	-	9,0

de branqueamento foram realizadas com excesso de água destilada.

As análises das polpas, incluindo testes de resistência, foram realizadas conforme Normas TAPPI, tendo sido utilizado moinho PFI para refino das polpas. A reversão de alvura foi determinada em folhas manuais aquecidas em estufa, por uma hora, a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e 0% UR. O teor de metais nas polpas foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, após produção de cinza, a úmido, segundo Norma da CPPA.

As análises de carboidratos foram realizadas por HPLC, utilizando-se detector de índice de refração. Os ácidos hexenurônicos foram determinados nas polpas não-branqueadas, empregando-se técnica descrita na literatura (14). Os AHex foram, também, determinados indiretamente pela avaliação do número *kappa* antes e após tratamento de hidrólise ácida, em pH 2,5, a 95°C , por 180 minutos e 10% de consistência. A lignina lixiviável em álcali foi medida indiretamente pela avaliação do número *kappa* antes e após tratamento alcalino em pH inicial de 12,5, por 60 minutos, a 100°C e 10% de consistência.

A lignina residual na polpa foi isolada por hidrólise enzimática suave com celulase e subsequente hidrólise ácida, conforme descrito na literatura (15). O espectro RMN P^{31} da lignina residual nas polpas foi determinado em espectrofô-

metro Mercury 200, conforme técnica descrita na literatura (16). Colesterol foi utilizado como padrão interno, e 128 intermediários, coletados para possibilitar alta relação sinal/ruído. Os espectros da lignina foram integrados, e o teor dos diferentes grupos funcionais, calculados conforme descrito na literatura (17).

Resultados e Discussão

Polpação

No Quadro 3 são mostrados os resultados obtidos nas diferentes condições de temperatura, tempo e álcali ativo. As correlações entre essas variáveis permitiram obter polpas com números *kappa* similares em condições bem diferenciadas de álcali residual no final do cozimento.

Nesse Quadro pode ser observado que, para determinada carga de álcali ativo, as polpas produzidas a 170°C (cozimentos E1 e E2) apresentaram rendimentos e viscosidades mais baixos que as produzidas na temperatura de 160°C (cozimentos E3 e E4). Cozimentos realizados com cargas alcalinas mais elevadas (cozimentos E1 e E3) também resultaram em rendimentos e viscosidades mais baixos.

O uso de temperatura mais elevada (170°C) e de, simultaneamente, alta carga de álcali (24%) resultou nos mais baixos níveis de rendimento e de viscosidade (cozimento E1) e no teor mais elevado

de rejeitos. Esse alto teor de rejeitos foi, possivelmente, causado pelo curto tempo de cozimento e, conseqüentemente, por uma impregnação incompleta dos cavacos ou tempo insuficiente para reação.

Considerando apenas viscosidade e rendimento, pode-se concluir que as condições ideais para produção de celulose de eucalipto foram baixas temperatura e carga de álcali ativo, condições utilizadas no cozimento E4 (160°C e 15,5%). Essas condições de cozimento resultaram em baixa concentração de álcali residual (3,0 g/L.), demonstrando que o álcali residual deve ser considerado como de grande importância no controle do cozimento da madeira de eucalipto.

Analisando os Quadros 1 e 3, verifica-se que foram produzidos quatro diferentes tipos de polpas, ou seja, as produzidas a 170°C , com 18 e 3,5 g/L de álcali residual, e as, a 160°C com álcalis residuais de 14,3 e 3,0 g/L. Os diferentes fatores-H e as cargas de álcali ativo foram estabelecidos, de modo a propiciar números *kappa* similares ao final do cozimento. Nesses quatro tipos de polpa foram determinados a constituição química dos carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos (Quadro 4).

A combinação de alto álcali residual e de temperatura elevada (cozimento E1) resultou em polpa com teor de xilana mais baixo. A relação xilose/glucose nesta polpa foi cerca de 12% mais baixa que

Quadro 3 – Resultados da polpação e características do licor negro residual

Coz. N°	Número kappa	Visc. mPa.s	Rendimento			Alvura, % ISO	Licor Negro Residual (c/ NaOH)			
			Total, %	Depurado, %	Rejeitos, %		pH	NaOH g/L	Na ₂ S g/L	Total g/L
E1	16,5	40,9	51,6	51,3	0,3	33,9	13,4	10,4	7,6	18,0
E2	16,5	53,5	53,5	53,4	0,1	25,7	11,6	0,1	3,5	3,5
E3	16,8	51,8	52,7	52,6	0,1	32,1	13,4	8,1	6,2	14,3
E4	16,3	67,3	54,3	54,3	0,0	26,5	11,5	0,1	2,9	3,0

Quadro 4 – Composição dos carboidratos e teores de ácidos hexenurônicos

Análises da Polpa		E1 (170°C, 18,0 g/L res.)	E2 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3g/L res.)	E4 (160°C, 3,0g/L res.)
Carboidratos (%):	Glucana	75,5	74,5	75,0	74,1
	Xilana	11,3	12,5	12,6	13,2
	Manana	1,3	0,8	1,0	0,8
	Galactana	0,7	0,6	0,5	0,7
	Arabinana	0,4	0,6	0,5	0,4
	Raminana	0,6	0,5	0,5	0,5
	Xilose/glucose	0,15	0,17	0,17	0,17
Ácidos hexenurônicos, mmoles/kg de polpa		18,4	26,5	23,5	24,9
Ácidos hexenurônicos, unidades de kappa		3,0	2,7	3,0	2,7

Quadro 5 – Características químicas da lignina residual na polpa

Grupos Funcionais	Polpas			
	E1 (170°C, 18,0 g/L res.)	E2 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3g/l res.)	E4 (160°C, 3,0g/l res.)
OH-Alifático, mmoles/g	3,08	2,52	2,13	2,13
OH-Fenólico, mmoles/g	2,08	2,36	2,13	2,17
Ácido COOH, mmoles/g	0,39	0,34	0,35	0,27

nas outras três polpas. Conseqüentemente, essa polpa apresentou teor mais baixo de AHex, o que confirma resultados observados em outros estudos (10).

As outras condições de polpação adotadas não apresentaram uma tendência consistente quanto à composição dos carboidratos e ao teor de ácidos hexenurônicos (expressos em mmoles/Kg de polpa), com exceção do teor de mananas, maior nas polpas produzidas em condições de álcali residual mais elevado.

É interessante notar que o teor de AHex medido indiretamente pela diminuição do kappa no estágio ácido (95°C, 3 horas e pH 2,5) não apresentou nenhuma tendência definida, indicando que esse método de determinação de AHex não é uma técnica precisa para quantificação desses ácidos.

As ligninas isoladas dos quatro diferentes tipos de polpa apresentaram diferenças significativas nos teores dos grupos hidroxílicos fenólicos e alifáticos e dos grupos carboxílicos (Quadro 5). O teor dos grupos OH-alifáticos na lignina foi mais alto nas polpas produzidas nas condições

mais altas de temperatura e de álcali residual. Para álcalis residuais similares, o aumento da temperatura de 160 para 170°C resultou em aumentos de 18 a 45% no teor de OH-alifáticos. O aumento do álcali residual de 3,5 para 18,0g/L, a 170°C, causou incremento de 22% no teor dos grupos OH-alifáticos. O conhecimento do teor desses grupos alifáticos é importante, uma vez que eles favorecem a reatividade da lignina e, portanto, devem favorecer a branqueabilidade da polpa.

Na mesma temperatura de cozimento, o teor de grupos fenólicos residuais na lignina apresentou tendência à queda com a elevação da concentração do álcali residual. O oposto foi observado para os grupos ácidos na estrutura da lignina, que foram menos freqüentes nas polpas produzidas com álcali residual mais baixo. Na temperatura de 160°C o aumento do álcali residual de 3,0 para 14,3 g/L resultou em uma elevação de 29% no teor dos grupos ácidos na lignina. Novamente, o aumento do teor de grupos ácidos na lignina deverá resultar em melhoria da branqueabilidade.

Teor de Metais na Polpa

A presença de metais na polpa afeta significativamente a branqueabilidade, em especial, quando o branqueamento é realizado com reagentes derivados do oxigênio. Além disso, os metais têm uma influência muito importante nos programas de minimização do uso de água, uma vez que são elementos não-processuais que acumulam no circuito, afetando o seu fechamento de água no processo.

O teor dos metais de transição nas polpas produzidas nas diferentes condições de cozimento não apresentou tendência bem definida em relação ao efeito da temperatura e do álcali residual (Quadro 6).

Entretanto, os resultados obtidos demonstraram claramente que as polpas produzidas com alto álcali residual apresentaram menos cálcio e magnésio que as outras polpas. Além disso, as polpas de baixa temperatura apresentaram maior teor de metais alcalinos terrosos, para álcali residual similar. A 170°C, o aumento da concentração do álcali residual resultou em decréscimos dos teores de

Ca e Mg de 24% e 15%, respectivamente, enquanto a 160°C, os decréscimos em Ca e Mg foram de, respectivamente, 17% e 16% (Quadro 6). Mas essas diferenças nos teores de metais alcalinos não deverão ter impacto significativo no rendimento, na branqueabilidade e nas propriedades das diferentes polpas produzidas. Os metais de transição, que geralmente têm influência na branqueabilidade da polpa, não apresentaram diferenças significativas nas polpas produzidas para este estudo.

Deslignificação com oxigênio

O desempenho da deslignificação com oxigênio foi afetado apenas ligeiramente pelas condições de cozimento. Na deslignificação com oxigênio, as polpas produzidas com baixo álcali residual apresentaram uma queda de número kappa 3-4% superior e um ganho de alvura

2-3% ISO maior que nas polpas oriundas de cozimentos realizados com alto álcali residual (Quadro 7).

Esse melhor desempenho do estágio O₂ pode ser relacionado ao teor mais elevado de lignina lixiviável na polpa produzida com baixo álcali residual (Quadro 7). A concentração alcalina ao final dos cozimentos realizados em baixo álcali residual pode não ter sido suficiente para extrair os fragmentos de lignina clivados durante a fase de deslignificação principal.

Esses fragmentos de lignina foram extraídos na fase subsequente do estágio de O₂, aumentando, assim, a queda do kappa nesse estágio. Por outro lado, quando os cozimentos foram terminados com alto álcali residual, os fragmentos de lignina foram removidos das fibras durante a operação de polpação, permanecendo apenas uma pequena fração para

ser removida por lixiviação no estágio de deslignificação com oxigênio. Pode-se observar, ainda, no Quadro 7, que as polpas com teores mais elevados de lignina lixiviável apresentaram menores rendimentos no estágio O₂.

As diferenças entre as quedas de viscosidade no estágio O₂ das diferentes polpas, foram pequenas e ficaram restritas ao intervalo de 36-40%. As polpas de 170°C, que apresentavam as viscosidades mais baixas antes do branqueamento, foram as que sofreram as menores quedas de viscosidade no estágio O₂. As seletividades de deslignificação no estágio de O₂ variaram de 0,9 a 1,1, refletindo as quedas de kappa e de viscosidade nesse estágio (Quadro 7).

Deve ser notado que as polpas produzidas com alto álcali residual apresentaram uma alvura inicial mais elevada (6-8,5% ISO), o que permaneceu

Quadro 6 – Teor de metais nas polpas

Metais, mg/kg de polpa	Polpas			
	E1 (170°C, 18,0g/L res.)	E2 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3g/L res.)	E4 (160°C, 3,0g/L res.)
Mg	423	496	441	525
Ca	2444	3200	2736	3303
Cu	8,3	8,5	6,7	6,8
Mn	2,7	3,6	4,1	3,4
Fe	10,9	8,3	10,6	10,8

Quadro 7 – Resultados da deslignificação com oxigênio

Parâmetros	Polpas			
	E1 (170°C, 18,0g/L res.)	E2 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3 g/l res.)	E4 (160°C, 3,0g/l res.)
Kappa da entrada	15,4	15,3	15,5	15,0
Queda de kappa, % (A)	38,3	41,8	36,8	40,0
Queda de viscosidade, % (B)	36,7	38,0	40,6	39,4
Ganho alvura, % ISO	19,5	23,3	20,2	22,5
Seletividade (A/B)	1,04	1,10	0,91	1,01
Rendimento, % (base polpa marron)	98,3	97,4	98,1	97,3
Lignina lixiviável em álcali, unidades kappa	1,0	1,7	0,5	2,2
DQO no efluente, Kg O ₂ /ton polpa a.s.	28,4	46,2	25,2	35,8
Cor do efluente, Kg Pt/ton polpa a.s.	28,1	53,6	26,8	47,1

Estágio O₂: 10% consistência, 60 min, 100°C, 600 kPa, 18 kg NaOH/ton., 20 kg O₂/ton, 0,2kg Mg/ton.

no estágio O₂ e no branqueamento ECF. Isso pode ser explicado pela presença nessas polpas de baixos teores de compostos de lignina com baixo peso molecular, altamente coloridos e lixiviáveis em álcali (Quadro 7). Lignina lixiviável em álcali é aqui definida como o teor total de lignina que pode ser extraído somente pelo álcali nas condições existentes no estágio de deslignificação com oxigênio. O teor mais elevado de lignina lixiviável existente nas polpas, produzidas com álcali residual mais baixo, resultou em carga substancialmente mais alta de DQO e de cor nos efluentes do estágio O₂ (Quadro 7).

Branqueamento

Os resultados no Quadro 8 indicam que a branqueabilidade ECF medida pelo consumo de ClO₂ por unidade de kappa removida das polpas produzidas com alto álcali residual foi maior que a das polpas de baixo álcali residual. As polpas de alto álcali residual consumiram 15-20% menos dióxido de cloro quando branqueadas com ambas as seqüências DEoDD e DEo(ZE)DD.

Essa mesma tendência já foi detectada por outros pesquisadores (2) e pode ser explicada pela natureza química da lignina residual. De fato, essas polpas apresentaram altos teores de grupos hidroxílicos alifáticos e carboxílicos (Quadro 5), que possuem características hidrofílicas e, conseqüentemente, geram impacto positivo na branqueabilidade da polpa. Outro fator que poderá ter favorecido a branqueabilidade das polpas produzidas com alto álcali residual foram os seus teores mais baixos de ácidos hexenurônicos (Quadro 4).

As viscosidades finais das polpas produzidas com alto álcali residual foram, em geral, mais baixas que as das polpas oriundas de cozimentos com baixo álcali residual, refletindo as viscosidades iniciais mais baixas das primeiras. É importante notar que a queda total de viscosidade no estágio O₂ e no branqueamento ECF foi muito mais pronunciada para as polpas provenientes de cozimentos com baixo álcali residual. Essa queda pronunciada na viscosidade ocorreu, provavelmente, por causa da elevada viscosidade inicial dessas polpas (Quadro 8).

A reversão de alvura das polpas (1 hora, 105°C, 0% UR) variou de 1,6 a 2,3% ISO, e as condições de cozimentos não tiveram efeito significativo nessa reversão. As polpas branqueadas com a seqüência DEoDD apresentaram ligeira tendência de menor reversão que as polpas branqueadas com a seqüência DEo (ZE)D. Os rendimentos dos branqueamentos, excluindo o estágio O₂, e as cargas de DQO e de cor dos efluentes combinados dos branqueamentos não foram significativamente afetados pelas condições de cozimento. Entretanto, as misturas dos efluentes da seqüência DEo(ZE)D apresentaram cor ligeiramente superior às das misturas dos efluentes da seqüência DEoDD (Quadro 8).

Características físico-mecânicas das polpas

Nas figuras 1, 2 e 4 pode ser observado que as polpas produzidas com temperatura ou carga de álcali mais baixas e, conseqüentemente, com baixa concentração de álcali residual, apresentaram

Quadro 8. Resultados do branqueamento a 90% ISO com as seqüências DEoDD e DEo(ZE)D, após deslignificação com oxigênio

Parâmetros do Branqueamento	Polpas			
	E2 (170°C, 18,0g/L res.)	E1 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3g/L res.)	E4 (160°C, 3,0g/L res.)
DEoDD:				
ClO ₂ total, Kg/ton polpa a.s.	13,3	14,8	13,5	14,9
Kg ClO ₂ /unidade kappa (após O ₂)	1,40	1,67	1,38	1,66
Viscosidade, mPa.s	19,8	24,4	23,5	27,0
Reversão alvura, % ISO	2,1	1,6	2,0	1,7
Rendimento, % (após O ₂)	98,5	98,2	98,3	98,4
DQO mistura efluentes, Kg O ₂ /ton polpa a.s.	17,3	16,7	17,0	18,8
Cor efluente, Kg Pt/ton polpa a.s.	7,66	7,75	7,25	6,95
DEo(ZE)D:				
ClO ₂ total, Kg/ton polpa a.s.	8,1	9,5	8,4	9,5
Kg ClO ₂ /unidade kappa (após O ₂)	0,85	1,07	0,86	1,05
Kg ClO ₂ /Kg O ₃	1,73	1,77	1,70	1,80
Viscosidade, mPa.s	19,4	25,1	22,9	28,0
Reversão alvura, % ISO	2,1	2,1	2,3	2,3
Rendimento, % (após O ₂)	98,6	98,4	98,5	98,6
DQO mistura efluentes, Kg O ₂ /ton polpa a.s.	18,7	17,3	17,5	18,3
Cor mistura efluentes, Kg Pt/ton polpa a.s.	9,1	9,5	9,3	9,5

Figura 1 – Resistência à tração em função da energia consumida

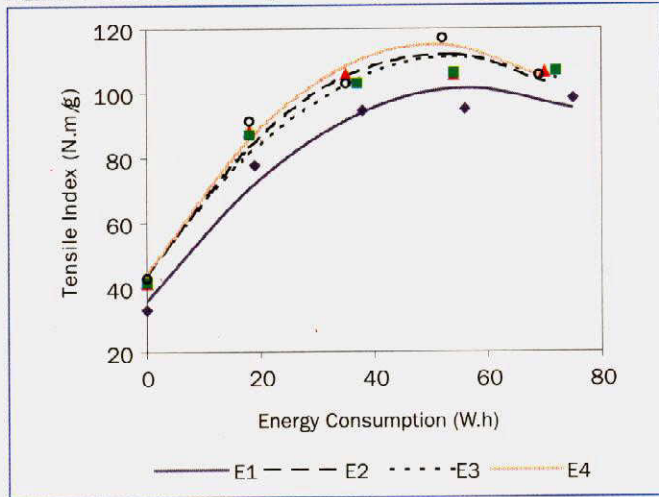


Figura 2 – Resistência ao arrebentamento em função da energia consumida

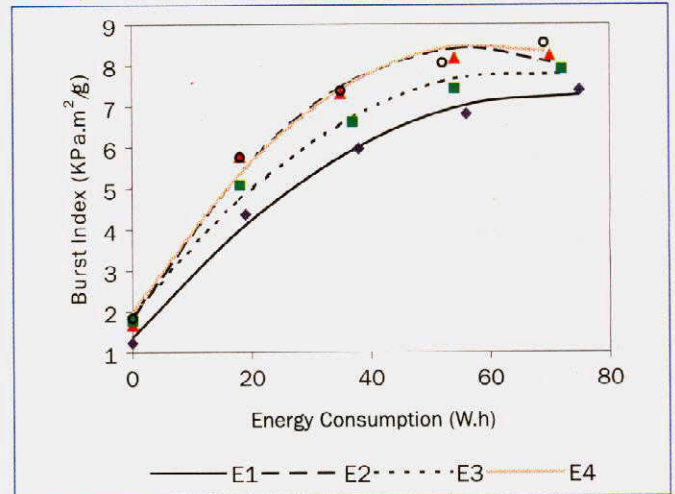


Figura 3 – Resistência ao rasgo em função da energia consumida

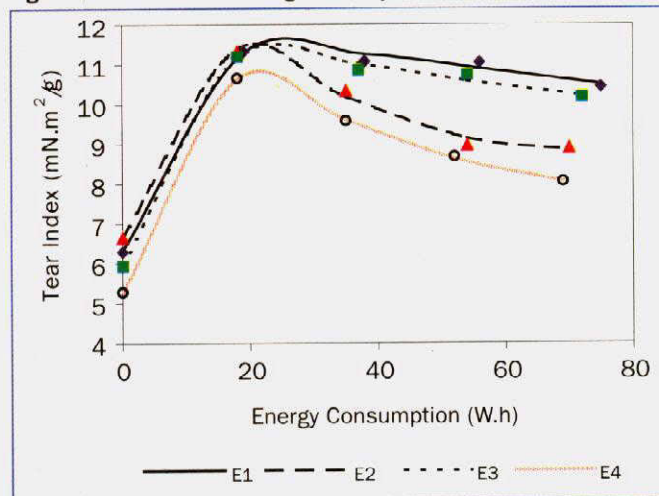
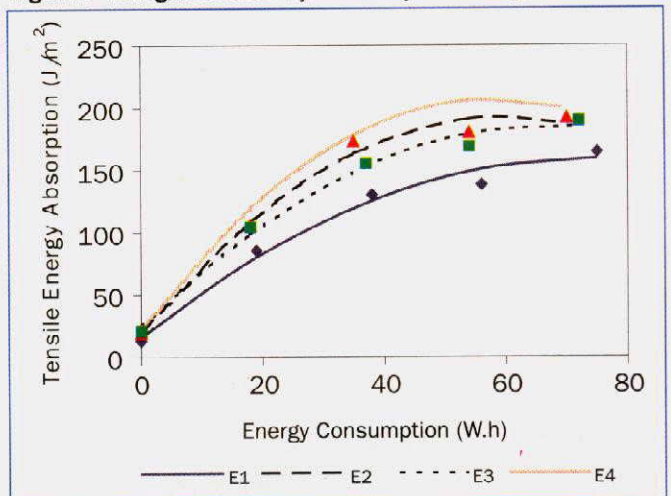


Figura 4 – Energia de deformação em função da energia consumida



resistências à tração, ao arrebentamento e energia de deformação em regime de tração (TEA) mais elevadas e, também, foram mais fáceis de refinar.

Para um consumo de energia no refino de 40 W.h, as polpas produzidas com alta concentração de álcali residual apresentaram propriedades de tração, de rasgo e de TEA mais baixas (Quadro 9). As polpas produzidas com alto álcali residual foram 5 e 12% menos resistentes à tração para as temperaturas de, respectivamente, 160 e

170°C; as resistências ao arrebentamento, 13 e 22% inferiores; e TEA 16 e 26% menores. Essas três propriedades se correlacionam fortemente com a capacidade de ligação interfibras, o que indica que polpas produzidas em condições mais suaves de cozimento podem formar, mais facilmente, ligações entre as fibras e apresentar melhor conformabilidade.

A maior habilidade de ligações interfibras dessas polpas pode ser correlacionada com seus teores mais ele-

vados de xilanas (Quadro 4). Por outro lado, a resistência ao rasgo apresentou tendência oposta à apresentada pelas outras propriedades (figura 3), ou seja, resistências mais elevadas ao rasgo foram obtidas quando as polpas, produzidas em temperatura mais elevada e com concentração mais alta de álcali residual. Para um consumo de energia de refino de 40 W.h., as polpas produzidas com alto álcali residual apresentaram índices de rasgo 15 e 12,5% mais elevados para,

Quadro 9 – Resistências das polpas para um consumo de 40W.h de energia de refino

Características a 40 W.h de energia de refino	Polpas			
	E1 (170°C, 18,0g/L res.)	E2 (170°C, 3,5g/L res.)	E3 (160°C, 14,3g/L res.)	E4 (160°C, 3,0g/L res.)
Índice de tração, N.m/g	95,6	108,8	106,4	112,1
Índice de estouro, kPa.m ² /g	6,1	7,9	6,9	7,9
Índice de rasgo, mN.m ² /g	11,2	9,8	10,9	9,2
Energia de deformação (TEA), J/m ²	128,8	173,8	158,5	189,2

respectivamente, as temperaturas de 160 e 170°C (Quadro 9). Esses resultados não são facilmente explicáveis. Deve ser considerado que o índice de rasgo é influenciado pela resistência intrínseca das fibras, que poderá ter sido favorecida pela intensa remoção de xilanas, causada pelo alto álcali residual. Entretanto, a remoção dessas hemiceluloses penaliza as ligações interfibras que possuem um efeito benéfico na resistência ao rasgo.

Conclusões

Para determinado nível de álcali residual, o cozimento da madeira de eucalipto a 170°C resultou em polpas com rendimentos e viscosidades mais baixos que os cozimentos realizados a 160°C e, para determinada temperatura, os cozimentos com alto álcali residual proporcionaram, também, rendimentos e viscosidades mais baixos.

Polpação com baixo álcali residual resultou em teores mais altos de xilanas, de ácidos hexenurônicos e de lignina lixiviável na polpa. A lignina residual na polpa, proveniente de polpação com temperatura e álcali residual mais altos, apresentou maiores teores de grupos hidroxílicos alifáticos e carboxílicos.

Polpas produzidas com baixa concentração de álcali residual responderam ligeiramente melhor (~3%) à deslignificação com oxigênio, mas apresentaram branqueabilidade ECF inferior (15-20%). Polpas de alto álcali residual apresenta-

ram alvura inicial mais elevada (6-8% ISO) para o mesmo *kappa*, o que permaneceu ao longo da deslignificação com oxigênio e do branqueamento ECF.

Os efluentes da deslignificação com oxigênio das polpas de baixo álcali residual apresentaram cargas substancialmente mais elevadas de DQO e de cor que os efluentes das polpas de alto álcali residual, o que pode ser explicado pelo teor mais elevado de lignina lixiviável.

As polpas produzidas com temperatura e/ou álcali residual mais baixos apresentaram viscosidade final, TEA, tração e arrebentamento mais elevados que as polpas provenientes de condições de cozimento mais severas. O oposto foi observado para a resistência ao rasgo, que parece ter sido beneficiada pela remoção das xilanas nas condições mais drásticas de cozimento.

As polpas dos cozimentos de temperatura e/ou álcali residual mais baixos demandaram menos energia para refino do que as dos cozimentos em condições mais severas.

Agradecimento

Os autores agradecem à White Martins Gases Industriais pelo suporte financeiro concedido ao desenvolvimento deste estudo.

Referências Bibliográficas

1. COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L. et al. Effect of pulping processes on ble-

achability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching. *Appita Journal* 52(5):368-374 (1999).

2. LAMMI, L., SVEDMAN, M., Tailoring pulp quality in the pulping process. *In: Segundo Seminário de Deslignificação. ABTCP. Anais, São Paulo, Setembro 2-3 (1999).*

3. HANNA, K.R., FISHER, J.J. et al. Differences in bleaching and refining responses of displacement batch hardwood and softwood caused by pulping conditions and structure of residual lignin. *In: International Pulp Bleaching Conference. Proceedings, Book 2, p.323-328 (1998).*

4. MAIA, E.P., COLODETTE, J.L. et al. Fatores que afetam a eficiência e a seletividade do branqueamento com ozônio. *O Papel* 59(2):37-49 (2000).

5. LACHENAL, D., SEVELLANO, R.M. et al. Understanding the structure of residual lignin – a key to process in pulping and bleaching. *In: Third Forum Associate Members, Grenoble, Proceedings, Grenoble, CTP, 15p. (1998).*

6. RAWAT, N & MCDONOUGH, T.J. Effect of pulping conditions on the bleachability of hardwood kraft pulps: Effect of effective alkali charge in the pulping of birch and maple. *In: 1998 Tappi Pulping Conference. Proceedings, p.883-891 (1998).*

7. AURELL, A. Kraft pulping of birch. *Svensk Papperstidning* 67(2):42-49 (1964).

8. GOMIDE, J.L. & ALMEIDA, J.M.

Carbohydrate and lignin degradation during continuous kraft pulping of Eucalyptus wood. In: *Sixth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*. October 25-28, Guaratinguetá-SP-Brazil (1999).

9. TELEMAN, A., HARJUNPAA, V. et al. Characterization of 4-deoxy-b-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 272:55-71 (1995).

10. BUCHERT, J., TELEMAN, A. et al. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi* 78(11):125-130 (1995).

11. TENKANEN, M., GELLERSTEDT, T. et al., Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different

methods. *Journal of Pulp and Paper Science* 25(9):306-311 (1999).

12. VOURINEN, P., FAGERSTROM, J., BUCHERT, M., TENKANEN, M. & TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 25(5):155-162 (1999).

13. TORNGREN, A., GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF-bleaching found in kraft pulp. In: *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Montreal, Proceedings. pp. M2.2-M2.4 (1997).

14. JIANG, Z-H, AUDET, A. et al. A new method for quantifying hexenuronic acid groups in chemical pulps. In: *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Japan, Proceedings. p.384-389 (1999).

15. AKIM, L.G., COLODETTE, J.L. & ARGYROPOULOS, D.S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulps. In: *International Pulp Bleaching Conference*. June 27-30, Halifax, NS, Canada (2000).

16. GRANATA, A. & ARGYROPOULOS, D.S. 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignin. *J. Agricul. Food Chem.*, 43(6):1538-1544 (1995).

17. SUN, Y., ARGYROPOULOS, D.S., Fundamentals of high-pressure oxygen and low-pressure oxygen-peroxide (Eop) delignification of softwood and hardwood kraft pulps: a comparison. *J. Pulp and Paper Science* 21(6):J185-J189 (1995). ▲

Desenrole Seus Problemas.

Linhas de Produtos Rexnord. Tecnologia com Soluções.

Acoplamentos

Omega

Acoplamentos Elásticos

- Troca de elemento elástico s/ afastar máquinas
- Sem lubrificação
- Reduz choques e vibrações



Magnelink

Acoplamentos Magnéticos

- Desenvolvido somente pela Rexnord
- Ímãs permanentes
- Sem contato físico entre as partes
- Não necessita de manutenção



Thomas

Acoplamentos Flexíveis de Lâminas

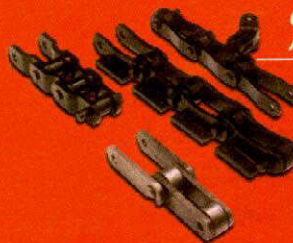
- Atende às normas API
- Não requer lubrificação
- Sem folga torsional



Correntes

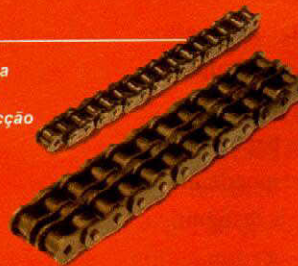
Correntes de Engenharia, Acessórios e Equipamentos

- Siderurgia, papel e celulose, cimento, cana-de-açúcar entre outros
- Fabricadas de acordo as suas necessidades
- Atendimento especializado e personalizado



Correntes de Rolo

- Acionamento e transmissão de força
- Versões especiais para aplicações específicas (sondas para a prospecção de petróleo e indústria de vidros)
- Alta performance



Redutores



Hansen

- Qualidade e tecnologia de ponta
- Sistemas de vedação avançados
- Acionamentos específicos para cada área de atuação
- Estandarização otimizada
- Confiabilidade assegurada
- Níveis de ruídos reduzidos
- Unidades compactas



Rexnord

Tecnologia em transmissão de potência e movimentação de materiais

Invensys
An Invensys company

www.rexnord.com.br - e-mail: vendas@rexnord.com.br

R. Christopher Levalley, 187 - Cep: 93032-430 - São Leopoldo - RS - Fone: (0**) 51 579.8081 - Fax: (0**) 51 579.8049
Escritório São Paulo - Fone: (0**) 11 6221.2283 - Fax: (0**) 11 6221.6745