

A INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS NO RENDIMENTO E NA BRANQUEABILIDADE DA POLPA KRAFT

Gustavo Ventorim^{*1}, Jose Cláudio Caraschi¹,
Cláudio Angeli Sansigolo²

¹Assistant Professor, * Wood Industrial Engineering
Department, UNESP – São Paulo State
University/Itapeva Campus, 18409-010 – Itapeva - SP-
Brazil

²Assistant Professor, ² Department of Natural
Resources – FCA, UNESP – São Paulo State
University/Botucatu Campus

ABSTRACT

The reduction of the temperature in the pulping Kraft, maintenance one exactly active alkali and a factor H, it increases the content of hexenuronic acid in the brown pulp. Then, the objective of this study was to verify the influence of the hexenuronic acid produced in the pulping Kraft in the yield in this process; e still, to analyze the bleaching of the pulp produced for process ECF. The wood of eucalyptus used in this study was proceeding from the region of Itapeva, São Paulo. Process used Kraft the pulping as reference, it was carried through in the temperature of 170°C, and the test was carried through 156°C and with the others identical conditions of the reference to target same number the kappa. Four sequences of bleaching OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP and OA_{HT}D(EP)DP for each pulp had been used. The pulps reference and the test had presented the numbers kappa 16,2 and 17,0 respectively. The pulp reference presented a content of hexenuronic acids of 49,4 mmol/kg and of purified yield of 50,2% and the pulp proceeding from the pulping has tested of 61,3 mmol/kg and purified yield of 50,8%. It was verified that the pulping of the wood carried through in a lesser temperature consequently presented a bigger content of the hexenuronic acids in the brown pulp and a bigger purified yield, verifying the influence of the content of the hexenuronic acids in the yield of process Kraft the cooking of eucalyptus in this study. It was verified that the pulping of the wood carried through in a smaller temperature consequently presented a bigger content of the hexenuronic acids in the brown pulp and a bigger purified yield, verifying the influence of the content of the hexenuronic acids in the yield of process Kraft the pulping of eucalyptus in this study. The hexenuronic acids presented positive effect in the bleachability of brown pulps before four sequences OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP and OA_{HT}D(EP)DP. Therefore the inclusion of stage A_{HT} in the sequence OA_{HT}D(EP)DD resulted on decrease of bleachability of pulp but, an economy in the total consumption of chlorine dioxide. And this economic was still larger, in the sequence tests, where

hexenuronic acids were in larger concentration in pulp.

Keywords: hexenuronic acid, pulping kraft, hydrolysis, ECF bleaching, yield and bleachability.

RESUMO

A redução da temperatura na polpação kraft, mantendo um mesmo álcali ativo e um fator H, aumenta o teor de ácidos hexenurônicos na polpa marrom. Então, o objetivo deste estudo foi verificar a influência dos ácidos hexenurônicos produzidos na polpação kraft no rendimento neste processo; e ainda, analisar a branqueabilidade da polpa produzida pelo processo ECF, utilizando as quatro seqüências OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP e OA_{HT}D(EP)DP. A madeira de eucalipto utilizada neste estudo foi proveniente da região de Itapeva, São Paulo. O processo de cozimento kraft utilizado como referência, foi realizado na temperatura de 170°C, e o teste foi realizado a 156°C e com as demais condições semelhantes a da referência para obter o mesmo número kappa. Foram utilizadas quatro seqüências de branqueamentos OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP e OA_{HT}D(EP)DP para cada polpa. A polpa referência e a de teste apresentaram os números kappa 16,2 e 17,0 respectivamente. A polpa referência apresentou um teor de ácidos hexenurônicos de 49,4 mmol/kg e de rendimento depurado de 50,2% e a polpa proveniente do cozimento teste de 61,3 mmol/kg e rendimento depurado de 50,8%. Foi verificado que cozimento da madeira realizado em uma menor temperatura apresentou um maior teor dos ácidos hexenurônicos na polpa marrom e conseqüentemente um maior rendimento depurado, verificando a influência do teor dos ácidos hexenurônicos no rendimento do processo de cozimento kraft de eucalipto neste estudo. Os ácidos hexenurônicos apresentaram efeito positivo na branqueabilidade das polpas marrons diante das quadros seqüências OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP e OA_{HT}D(EP)DP. Portanto a inclusão do estágio A_{HT} na seqüência OA_{HT}D(EP)DD resultou em um decréscimo da branqueabilidade da polpa mas, uma economia no consumo total de dióxido de cloro. E esta economia foi ainda maior, na seqüência teste, onde os ácidos hexenurônicos estavam em maior concentração na polpa.

Palavras-chave: ácidos hexenurônicos, polpação kraft, branqueamento ECF, rendimento e branqueabilidade.

INTRODUÇÃO

As principais estruturas de ácido carboxílico que ocorrem nos polissacarídeos da madeira são os grupos de ácidos glicurônicos (AGlc) – usualmente na forma do ácido mono metil éter (AMeGlc) e do ácido 2-O-(4-metil- α -D-glicopiranosilurônico) – e o ácido galacturônico.

O conteúdo total de unidades de ácidos urônicos presentes na madeira está em torno de 4-5% da madeira seca (BROWNING, 1967). Enquanto as unidades de ácido glicurônico predominam nas xilanas (hemiceluloses) presentes na madeira, as de ácido galacturônico são constituintes das pectinas. Como as substâncias pécicas estão localizadas, principalmente, na lamela média e na parede primária, elas são facilmente dissolvidas durante a deslignificação da madeira (BROWNING, 1967).

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas (CHAKAR et al., 2000). As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa são: álcali ativo, sulfidez e temperatura (VUORINEN et al., 1996 e GUSTAVSSON e AL-DAJANI, 2000). PETERSSON et al. (2002), estudaram a concentração de ácido hexenurônico em polpas de diversas madeiras de folhosas em diferentes condições de cozimento kraft, e relataram que sua concentração na polpa depende de vários fatores como tempo de cozimento, temperatura e carga de álcali. Verificaram, ainda, que dois mecanismos afetam o decréscimo do teor de ácidos hexenurônicos, a hidrólise alcalina e conseqüente separação dos grupamentos de ácidos hexenurônicos das cadeias de xilana e a dissolução das xilanas, provocando decréscimo no rendimento. Há indicações de que eles podem proteger as xilanas contra as reações de despolimerização terminal; portanto, sua presença na polpa preserva o rendimento em etapas alcalinas (JIANG et al., 2000).

Mas os ácidos hexenurônicos não são desejáveis nos processos de branqueamento, pois além de consumir os reagentes químicos do branqueamento causam um aumento na sua habilidade de quelar metais, comparado com seu precursor, o ácido 4-O-metilglicurônico e conseqüentemente uma maior reversão de alvura (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997).

Os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Tem sido demonstrado (DAHLMAN et al., 1996) que a fração de xilanas dissolvidas (extraíveis em sulfóxido de dimetila) durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio contém quantidades significativas de ácidos hexenurônicos (4-6 mol por 100 mol de xilose), o que confirma que estes ácidos são estáveis em relação ao peróxido.

Apenas os reagentes de branqueamento que promovem o ataque eletrofilico (O_3 , Cl_2 e outros) são capazes de remover os ácidos hexenurônicos. Mas o estágio de branqueamento com dióxido de cloro também remove os ácidos hexenurônicos devido aos reagentes formados durante o estágio de branqueamento. Uma outra maneira de remover os ácidos

hexenurônicos, é utilizando um estágio de hidrólise ácida. Mas em geral, ambos os grupos (enol-éter e ácido carboxílico insaturado) são inertes sob condições ligeiramente ácidas. Sob condições ácidas fortes, os grupos de enol-éter sofrem hidrólise rápida, levando à formação de aldeído ou cetona e álcool (TELEMAN et al., 1996). No entanto, a hidrólise em meio ácido, mesmo intensificada (1 h, 110 °C e pH 3,5), não resulta em completa degradação dos ácidos hexenurônicos em polpas kraft (VUORINEN et al., 1996).

OBJETIVOS

Avaliar a influência do teor de ácidos hexenurônicos na polpa celulósica produzida pela polpação kraft em diferentes temperaturas (170°C e 156°C) com o rendimento do processo e também, a braqueabilidade dessas polpas utilizando as seqüências OD(EP)DD, $OA_{HT}D(EP)DD$, OD(EP)DP e $OA_{HT}D(EP)DP$.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada para este estudo uma amostra representativa da madeira de eucalipto proveniente da região de Itapeva - SP. Sendo dividido em três fases: análise química, polpação química e branqueamento ECF.

Análise Química

Preparo da madeira para análise química TAPPI T 257 CM-85; análises dos extrativos totais TAPPI T 264 om-88 (O benzeno foi substituído pelo tolueno e o tempo de extração com álcool-tolueno foi de 5 horas); constituintes inorgânicos da madeira ABCP M11-77; holocelulose na madeira TAPPI T 9 wd-75; análise da lignina (Lignina klason). Utilizando o método de mini-amostras conforme descrito por Gomide e Demuner (1986).

Polpação química pelo processo kraft

Foram realizados diversos cozimentos convencional utilizando as seguintes condições: Temperatura: 170 °C ; Tempo até a temperatura de 90 minutos; Tempo a temperatura de 60 minutos; sulfidez: 25% e relação licor:madeira = 4:1. Foi realizado uma curva de álcali (12, 14, 16 e 18% como Na_2O) para atingir um número kappa de 17 ± 1 . Em seguida foi utilizado um álcali ativo de 17% para produzir as polpas de número kappa 17.

Foi realizado um cozimento convencional utilizando as seguintes condições: Temperatura: 156 °C ; Tempo: até a temperatura de 90 minutos; Tempo na temperatura: 214 minutos; Álcali ativo: 17% como Na_2O ; sulfidez: 25% e relação licor:madeira = 4:1. Os cozimentos foram realizados em uma autoclave, marca Regmed, com quatro reatores individuais de capacidade de 2 litros cada com perfil de temperatura controlado por computador.

Branqueamento

Foram realizadas quatro diferentes seqüências de branqueamento pelo processo Elementary Chlorine Free (ECF): OD(EP)DD, OA_{HT}D(EP)DD, OD(EP)DP e OA_{HT}D(EP)DP, cujas condições estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Condições gerais de branqueamento.

Condição	Estágios de branqueamento					
	O	A _{HT}	D (EP)	D	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10
Tempo (min)	60	120	30	60	180	180
Temperatura (°C)	95	95	60	75	70	70
Pressão (KPa)	500	-	-	-	-	-

Procedimentos analíticos:

Número Kappa TAPPI T 236 cm-85; formação de folha para medição de alvura CPPA C.5; alvura TAPPI T 452 om-86; viscosidade TAPPI T 230 om-89.

Análises dos teores dos ácidos hexenurônicos na polpa marrom e da polpa após o estágio de hidrólise ácida à quente segundo VUORINEN et al. (1996).

Concentração de Reagentes: a análise das concentrações iniciais, residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram realizadas de acordo com KRAFT (1967).

Rendimento: o rendimento de um estágio de branqueamento foi calculado pela razão entre a massa da amostra antes e após a reação. O rendimento da seqüência foi determinado, multiplicando-se os rendimentos dos vários estágios.

O custo total de branqueamento foi calculado com base no custo total de reagentes. O custo total de reagentes químicos foi determinado a partir das dosagens de reagentes aplicada em cada estágio das várias seqüências, em kg/tas de polpa branqueada, e nos preços de cada reagente em US\$ (ver quadro abaixo).

Quadro 2 – Custos dos reagentes químicos de branqueamento.

Reagent.	NaOH	ClO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	O ₂
Custo, US\$/kg	0,342	0,800	0,06	0,965	0,06

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram divididas em três partes distintas, que são: análise química, polpação kraft e

branqueamento.

Análise química

Os resultados da análise somativa realizada no Eucalipto spp proveniente de Itapeva são apresentados no Quadro 3. Esses resultados da composição química apresentados são típicos para espécie de eucalipto, portanto, possui potencial para produção de celulose e papel.

Quadro 3 – Constituintes da madeira de Eucaliptus spp livre de extrativos.

Constituintes da madeira	%
Holocelulose	72,6
Lignina	23,6
Cinza	0,35
Extrativos	3,8
Constituintes totais	100,35

Polpação kraft

A influência da temperatura no teor de ácidos hexenurônicos na polpa com o mesmo fator H 1127

Os cozimentos foram realizados nas temperaturas de 170°C e 156°C com o mesmo fator H para atingir o número kappa de 17 ±1. Os resultados são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Cozimentos kraft realizados com álcali ativo 17%, como Na₂O, em diferentes temperaturas.

Resultados	156°C	170°C
Número kappa	17,0	16,2
Rendimento depurado, %	50,8	50,2
Rendimento total, %	50,8	50,7
Ácido Hexenurônico, mmol/kg	61,3	49,4
pH	12,6	12,8

O rendimento depurado do cozimento kraft realizado a 156°C foi superior em 0,6% ao cozimento realizado a 170 °C, Quadro 4, em conformidade com os trabalhos dos autores MONRROY et al. (2006) e GOMIDE et al. (2000) mas, segundo JOHANSSON e GERMGARD (2006) depende também do teor de álcali utilizado na polpação. Este ganho de rendimento depurado foi resultado dos maiores teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente do cozimento kraft realizado a 156°C, em conformidade com os estudos de MONRROY et al. (2006) e CHAI et al. (2001). E ainda, segundo os autores CHAI et al. (2001) os ácidos hexenurônicos impedem a despolimerização terminal das xilanas, aumentando o rendimento do cozimento kraft, e para aumentar a autenticidade dessa teoria, temos um pH final menor para o cozimento realizado a 156 °C, indicando um maior consumo de álcali. Este maior consumo é provavelmente devido à reação do álcali com os ácidos 4-O-metilglicurônicos formando os ácidos hexenurônicos durante o cozimento, conforme

CHAKAR et al. (2000). Mas um outro estudo recente, realizado por JOHANSSON e GERMGARD (2006) não encontraram uma relação linear entre os teores dos ácidos hexenurônicos com os teores de xilanas na polpa de celulose; concluindo que não é tão simples quanto dizer que um elevado teor de xilana resulta num elevado teor de ácido hexenurônico.

Branqueamento

Efeito dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade da polpa.

Os resultados apresentados nos Quadros 5 e 6 indicam que a remoção dos ácidos hexenurônicos com a implementação do estágio ácido apresentou um decréscimo na branqueabilidade (consumo de dióxido de cloro pelo número kappa da polpa deslignificada com oxigênio). O estágio de dioxidação apresenta uma maior velocidade na reação com os ácidos hexenurônicos que o estágio de hidrólise ácida segundo VENTORIM (2004), embora o dióxido de cloro não reage com os ácidos hexenurônicos, mas apenas o cloro e ácido hipocloroso que são gerados no estágio de dioxidação COSTA (2001). E também, devemos considerar, que o estágio de hidrólise ácida, remove uma pequena parte de lignina, a qual provavelmente é mais susceptível ao ataque dos reagentes químicos de branqueamentos nos estágios posteriores. O mesmo deve ser aplicado para os Quadros 7 e 8.

Os resultados apresentados nos Quadros 5 e 6 indicam que quanto menor os teores dos ácidos hexenurônicos presente na polpa de celulose, após a deslignificação com oxigênio, menor é sua branqueabilidade.

O branqueamento das polpas provenientes dos cozimentos realizados em temperaturas diferentes (170°C e 156°C) apresentou diferentes resultados de branqueabilidade, estes resultados estão apresentados nos Quadros 5, 6, 7 e 8. Os teores de ácidos hexenurônicos foram mais elevados para polpa oriunda do cozimento realizado em uma menor temperatura. Esta polpa apresentou uma maior branqueabilidade para as seqüências OD(EP)DD e OA_{HT}D(EP)DD, mostrando que um maior teor de ácido hexenurônico na polpa aumenta a sua branqueabilidade. Consequentemente, o número kappa devido aos ácidos hexenurônicos consome uma menor quantidade do dióxido de cloro que o mesmo número kappa devido a lignina residual da polpa. Mas, a velocidade da reação do dióxido de cloro com a lignina é duas vezes maior que com os ácidos hexenurônicos no estágio de dioxidação segundo VENTORIM (2004). Não se pode deixar de mencionar, que segundo GOMIDE et al. (2000) uma maior temperatura de cozimento aumenta o teor de grupos OH-alifáticos e carboxílicos que favorecem a reatividade da lignina e, portanto, devem favorecer a branqueabilidade da polpa. Embora neste

mesmo trabalho a branqueabilidade da polpa oriunda de uma menor temperatura (160°C) foi maior que a 170°C, utilizando a seqüência, D(EO)DD para o branqueamento da polpa.

Quadro 5 – Seqüência de branqueamento OD(EP)DD utilizada como Referência 170°C.

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO					
	Inicial	O	Do	E _p	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	7,0	-	5,7	2,3
Alvura A.D., % ISO	33,7	50,4	73,6	82,4	87,0	90,2
Número Kappa Ac.hexenurônicos, mmol/Kg	16,2	9,2	-	4,3	-	-
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa (após O ₂)	49,4	-	-	-	-	2,4
				1,63		

Quadro 6 – Seqüência de branqueamento OA_{HT}D(EP)DD utilizada como Referência 170°C.

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO						
	Inicial	O	A _{HT}	D ₀	E _p	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	5,2	-	5,7	2,0
Alvura A.D., % ISO	33,7	50,4	54,0	69,6	81,2	88,2	90,2
Número Kappa Ac.hexenurônico s, mmol/Kg	16,2	9,2	6,8	-	3,0	-	-
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa	49,4	-	29,3	-	-	-	2,1
				1,40			

Quadro 7 – Seqüência de branqueamento OD(EP)DD realizada na polpa teste 156°C.

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO					
	Inicial	O	Do	E _p	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	7,7	-	5,7	1,5
Alvura A.D., % ISO	31,5	50,3	73,4	82,7	88,1	90,0
Número Kappa Ac.hexenurônicos, mmol/Kg	17	10,1	-	4,1	-	-
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa	61,3	-	-	-	-	2,4
				1,48		

Quadro 8 – Seqüência de branqueamento OA_{HT}D(EP)DD realizada na polpa teste 156°C.

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO						
	Inicial	O	A _{HT}	D ₀	E _p	D ₁	D _f
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	4,9	-	5,7	0,8
Alvura A.D., % ISO	31,5	50,3	54,0	73,1	82,2	88,9	90,3
Número Kappa Ac.hexenurônico s, mmol/Kg	17	10,1	6,5	-	2,6	-	-
Branqueabilidade, ClO ₂ /kappa	61,3	-	28,5	-	-	-	1,9
				1,13			

Branqueamento geral

São apresentados os resultados das seqüências de branqueamento das amostras das polpas Kraft provenientes dos cozimentos realizados à 170 e 156°C pelas seqüências ODE_pDD, ODE_pDP, OA_{HT}DE_pDD OA_{HT}DE_pDP, Quadro 9. O rendimento, consumo de reagente, reversão de alvura, viscosidade e custo foram avaliados para o branqueamento da polpa de celulose na alvura de 90% ISO, Quadros 9 e 10.

Quadro 9 – Resultados do branqueamento pelo processo ECF.

Seqüências	O ₂ , Kg/t	ClO ₂ , kg/t	H ₂ SO ₄ , Kg/t	NaOH, Kg/t	H ₂ O ₂ , Kg/t
OD(EP)DD (170°C)	20,0	15,0	6,0	33,4	3,0
OD(EP)DP (170°C)	20,0	12,7	6,0	39,0	6,0
OA _{HT} D(EP)DD (170°C)	20,0	12,9	11,0	35,0	3,0
OA _{HT} D(EP)DP (170°C)	20,0	11,3	11,0	41,0	5,0
OD(EP)DD (156°C)	20,0	14,9	6,0	33,0	3,0
OD(EP)DP (156°C)	20,0	13,4	6,0	39,0	6,0
OA _{HT} D(EP)DD (156°C)	20,0	11,4	11,0	34,3	3,0
OA _{HT} D(EP)DP (156°C)	20,0	10,6	11,0	41,0	4,5

Quadro 10 – Resultados do branqueamento pelo processo ECF.

Seqüências	Ren, %	Vis, mPa/s	Hex, mmol/kg	Rev. alvura, % ISO	Custo relati. %
OD(EP)DD (170°C)	95,2	17,4	2,4	2,9	100
OD(EP)DP (170°C)	95,0	17,1	3,0	2,0	111
OA _{HT} D(EP)DD (170°C)	94,4	17,0	2,1	2,5	97
OA _{HT} D(EP)DP (170°C)	94,3	16,8	2,3	1,9	107
OD(EP)DD (156°C)	95,2	20,8	2,4	2,2	99
OD(EP)DP (156°C)	95,0	20,1	2,8	1,8	113
OA _{HT} D(EP)DD (156°C)	94,4	19,7	1,9	2,0	92
OA _{HT} D(EP)DP (156°C)	94,2	19,3	2,1	1,4	103

Embora a perda de rendimento no estágio ácido seja de 1,8%, verifica-se que o rendimento total das seqüências de branqueamento diferencia em apenas 0,8%, Quadro 10. Este fato deve ser devido a existência de carboidratos de baixo grau de polimerização na polpa, os quais já estão predisposto a serem solubilizados nos estágios de branqueamento. O principal efeito do tratamento ácido na celulose e na hemicelulose é reduzir o seu grau de polimerização, mas não reduz significativamente o rendimento do

estágio de branqueamento. Os rendimentos dos diferentes processos de branqueamento ECF utilizados neste trabalho, foram os mesmos para as polpas provenientes de diferentes temperaturas de cozimento. Isto indica, que o maior rendimento obtido no cozimento realizado numa menor temperatura, permanece durante o processo de branqueamento, conseqüentemente sendo mais atrativo financeiramente.

Os reagentes químicos utilizados nas quatro seqüências de branqueamento para atingir uma alvura de 90,0% ISO, o hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e o dióxido de cloro apresentaram diferentes consumo, Quadro 9.

O consumo de hidróxido de sódio foi sensivelmente maior para a seqüência de branqueamento com o estágio ácido devido à necessidade da neutralização após o estágio de hidrólise ácida.

Os consumos de ácido sulfúrico foram de 6kg/t para as seqüências ODE_pDD, ODE_pDP e de 11kg/t para as OA_{HT}DE_pDD, OA_{HT}DE_pDP independente da temperatura utilizada no cozimento da polpa. A implementação do estágio de hidrólise ácida demanda um maior consumo de ácido, mas este reagente apresenta baixo custo em relação ao dióxido de cloro.

Os consumos de dióxido de cloro utilizado pelas seqüências de branqueamento foram valores tradicionais para os processos de branqueamentos ECF, Quadro 9. Com a implementação do estágio de hidrólise ácida, OA_{HT}D(EP)DD, obteve-se uma economia de 14% e 23% no consumo de dióxido de cloro, respectivamente, para as polpas provenientes dos cozimentos na temperatura de 170°C e 156°C. Os ácidos hexenurônicos presentes na polpa consomem dióxido de cloro, mas com a implementação do estágio ácido, proporciona a remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa, reduzindo conseqüentemente o consumo de dióxido de cloro necessário ao branqueamento da polpa à 90,0% ISO.

A seqüência OA_{HT}DE_pDD apresentou uma reversão de alvura de 2,0% ISO, enquanto que na seqüência ODE_pDD foi de 2,2% ISO, Quadro 10. Esta diferença na reversão de alvura é devida principalmente ao fato da introdução do estágio ácido, à quente, favorecendo a eliminação dos ácidos hexenurônicos da polpa (EIRAS e COLODETTE, 2003) que citam uma forte ligação da quantidade de ácidos hexenurônicos com a reversão de alvura da polpa. As seqüências de branqueamento com o último estágio, o peróxido de hidrogênio em substituição ao estágio de dióxido de cloro, apresentou uma menor reversão de alvura. Isto se deve a maior estabilidade dos grupos presentes na celulose quando são branqueados com peróxido de hidrogênio em meio alcalino (OLIVEIRA et al., 2006).

Embora a implementação do estágio ácido tenha causado um decréscimo na viscosidade de 13,6%; a diferença entre a viscosidade final das duas seqüências, ODE_pDD e OA_{HT}DE_pDD foi de apenas 5,3%. E ainda deve-se notar que a viscosidade final da seqüência, OA_{HT}DE_pDD, foi de 19,7 mPa/s, Quadro 10, a qual se apresenta dentro dos padrões de qualidade exigido. É importante esclarecer que segundo SHACKFORD et al.(2000), o principal efeito negativo do estágio ácido na polpa é o decréscimo da viscosidade. Nota-se que o estágio de peróxido de hidrogênio é mais deletério para a viscosidade que o estágio de dióxido de cloro como já está bem estabelecido conforme OLIVEIRA et al. (2006).

A seqüência ODE_pDD foi utilizada como referência, atribuindo o custo relativo de 100%. A implementação do estágio de peroxidação elevou sensivelmente o custo do branqueamento de 100% para 111%. Enquanto que o estágio ácido apresentou um sensível decréscimo no custo (Quadro 10). As polpas produzidas em diferentes temperaturas de cozimento apresentou o custo de branqueamento semelhante para a seqüência ODE_pDD. A implementação do estágio ácido no processo de branqueamento da polpa proveniente do cozimento realizado em uma menor temperatura resultou em um menor custo de químico para o branqueamento, devido ao menor consumo de dióxido de cloro.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

Uma menor temperatura no cozimento aumenta o rendimento e a branqueabilidade da polpa kraft, com número kappa semelhante.

Um maior teor de ácidos hexenurônicos na polpa após a deslignificação com oxigênio aumenta a branqueabilidade da polpa.

O estágio ácido promoveu uma economia de 23 % no consumo do dióxido de cloro utilizado na seqüência OA_{HT}DE_pDD, mostrando ser um importante meio de redução de custo ou aumento da produção da polpa branqueada. Apresentou efeito positivo na reversão de alvura da polpa branqueada, mas com um pequeno efeito negativo no rendimento e viscosidade da polpa.

A substituição do estágio realizado com dióxido de cloro pelo peróxido de hidrogênio resultou em uma polpa com uma menor reversão de alvura, mas com um maior custo relativo.

AGRADECIMENTOS

Fapesp - Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo - Pelo apoio financeiro. Laboratório de Celulose e Papel de Viçosa - UFV

Aos alunos da UNESP de Itapeva, Arnaldo, Alexandre, Miriam e Leticia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience, 1967. 828 p.

CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S.-H.; ZHU, J. Y. The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11. Volume II: **Poster Presentations...** France. June 11 to 14, 2001. p. 257-260.

CHAKAR, F.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, T.; MCDONOUGH, J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.

COSTA, M. M. Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa Kraft -O₂ de eucalipto. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P. T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, DC. **Proceedings...** Washinton, DC: Tappi, 1996. p. 371-376.

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.

EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal Pulp and Paper Science*, Montreal – Canada, v.29, n.2, p.64-69, 2003.

JOHANSSON, D.; GERMGARD, U. A relação entre a xilana e o ácido hexenurônico na polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, n. 10, p84-91, 2006.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D.S. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de eucalipto. Parte 2: Influência dos parâmetros de polpação, **O Papel**, n. 12, p.61-70, 2000.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. **O Papel**, n. 8, p.36-38, 1986.

GUSTAVSSON, C. A-S.; AL-DAJANI, W. W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.

JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

MONRROY, M.; VALDEBENITO, M.; BAEZA, J.; MENDONÇA, R.; FREER, J. Effect of pulping conditions in uronic and hexenuronic acids concentration in kraft pulps of *Eucalyptus globulus*. In: 39° Congresso e Exposicao Internacional de Celulose e Papel. Sao Paulo. **Anais...** Sao Paulo: ABTCP-TAPPI, 2006.

OLIVEIRA, R.L.; COLODETTE, J.L., EIRAS, K.M.M.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching processo n pulp brightness stability. Revista Arvore, Vicosa-MG, v.30, n.3, p.439-450, 2006.

PETTERSSON, E.A.K.; RAGNAR, M. e LINDSTÖM, M.E. Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwoods species, **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 17, n.3, p.222-227, 2002.

SHACKFORD, L.;SANTOS, C.A.; COLODETTE, J.L. Métodos para remoção de ácidos hexenuronicos em polpas kraft de eucalipto. In: 33° Congresso anual de celulose e papel da ABTCP, 2000, São Paulo, SP, **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. p1-14.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acid and characterization of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NRM spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 2, n. 280, p. 197-208, 1996.

VENTORIM, G. Estudos das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio. 2004. 173 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective - hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996, p. 43-51.