

REVISITANDO NÚMERO KAPPA: CONCEITOS E APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Autores: Correia, F.M.¹, d'Angelo, J.V.H.²; Silva Jr., F. G.³

1 - Flávio Marcelo Correia, Celulose Nipo Brasileira SA. - CENIBRA

2 - José Vicente Hallak d'Angelo, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

3 - Francides Gomes da Silva Júnior, ESALQ – USP

RESUMO

No setor de polpação kraft muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar a qualidade e o rendimento da polpa, focadas em aditivos químicos, tecnologias de cozimento modificados e controle de processo. A remoção do ácido hexenurônico, componente indesejável no processo de branqueamento, é uma realidade industrial. A compreensão holística entre os conceitos fundamentais envolvendo o número kappa e a miríade de aplicações da tecnologia de celulose motivou essa revisão. Neste artigo foi examinada a evolução dos métodos de determinação do número kappa, a influência da química da lignina e dos compostos oxidáveis sobre o mesmo, o seu impacto em diferentes áreas do processo fabril e o número kappa praticado em algumas fábricas de celulose de grande porte no Brasil. Finalmente, foi destacada a importância das considerações necessárias para a otimização do número kappa.

Palavras-chave: Processo kraft, Número kappa, Digestor contínuo.

INTRODUÇÃO

As complexas reações químicas presentes na etapa de deslignificação do processo kraft da madeira envolvem diversos conceitos como cinética química, solubilidade, adsorção e fenômenos de transporte de calor e massa. Incluem, também, reações paralelas que degradam a lignina e os carboidratos. Desde o desenvolvimento da patente britânica de Watt e Burgess em 1853¹, a descoberta por Eaton (1870) e

posterior refinamento por Dahl (1874) adicionando sulfetos ao processo, esforços têm sido feitos para melhorar o rendimento da polpação e minimizar a degradação de carboidratos (COURCHENE, 1998; MAC LEOD, 2007; BOSCH e HAZEN, 2013). Pequenos incrementos no rendimento podem se transformar em benefícios substanciais.

O número kappa é um importante índice de medida da qualidade da polpa, sendo utilizado para determinar a lignina residual em polpas. É avaliado rotineiramente como forma de monitorar o processo de digestão e deslignificação com oxigênio, para estimar os reagentes químicos do branqueamento e para monitorar a carga orgânica do efluente.

Muitas alternativas foram pesquisadas com o objetivo de aumentar o rendimento global da linha de fibras, como as modificações na tecnologia dos equipamentos, aditivos químicos e a otimização do número kappa da polpa (PATRICK, 2005). Colodette *et al.* (2013) reportaram que a otimização do número kappa tem sido um dos itens mais estudados no contexto de melhoria de rendimento.

De forma geral, como o custo do branqueamento é mais fácil de ser mensurado, existe uma tendência da redução dos custos dessa etapa ser mais evidenciada entre os parâmetros operacionais monitorados no processo, o que não raro pode levar a um aumento do custo global de produção, se não for adequadamente realizado (HART e CONNELL, 2006). Um melhor entendimento desses conceitos permite analisar as melhores alternativas de aumento no rendimento do processo e a adequação às demandas das diferentes etapas do processo fabril.

1. O significado do número kappa

O número kappa é um método indireto para determinação da lignina remanescente em polpas de celulose. Formalmente, significa o número de equivalentes da oxidação com uma solução de permanganato de potássio (KMnO₄) consumidos em reação com a polpa sob condições ácidas rigorosamente definidas (TAPPI T-236, 2000).

¹ "A madeira sobre a qual se destina a operar por este processo deve primeiro ser reduzida em cavacos finos; que devem então ser fervidos em álcali cáustico. Este processo é muito melhor executado sob pressão, depois que a madeira foi cozida por cerca de vinte e quatro horas, mas não limitado a esse tempo, pois varia com a natureza da madeira e a quantidade de pressão, e deve ser bem lavado e espremido para remover todo o álcali." Charles Watt e Hugh Burgess, *British Patent # 1942, 19 de agosto de 1853.*

Chai e Zhu (1999) relataram a cronologia do número kappa que foi proposto pela primeira vez em 1934. Uma das dificuldades na reprodutibilidade da análise envolvida é que o valor final é afetado pela quantidade de solução de KMnO_4 aplicado na amostra de polpa. Tal questão foi solucionada por Tasmand e Bersins (1957), que ajustaram o tamanho da amostra para garantir que, aproximadamente, metade do KMnO_4 aplicado fosse consumido. Esse procedimento corrigido foi denominado “número kappa” para distingui-lo de outras determinações de KMnO_4 e foi adotado como procedimento padrão pelas associações técnicas de celulose e papel de vários países. O método calcula o volume de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,1 \text{ N}$) de KMnO_4 consumido por um grama de celulose livre de umidade após uma reação de 10 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob condições fracas de acidez.

Li e Gellerstedt (1998) reportaram que o íon $(\text{MnO}_4)^-$ é consumido na oxidação dos anéis aromáticos da lignina e demais estruturas oxidáveis, com um consumo médio de 11,6 equivalentes por unidade de fenilpropano. A relação pode ser usada para a estimativa quantitativa da lignina. Desde que as condições especificadas pelo método padrão sejam mantidas, o KMnO_4 reage predominantemente com a lignina, sendo que a presença de carboidratos não prejudica a sua determinação. Posteriormente, verificou-se que a relação entre o número kappa e o teor real de lignina não é direta como se poderia esperar, e que esta relação varia de acordo com as espécies de madeira e o processo de polpação (SEVASTYANOVA, 2005).

Quimicamente, a determinação do número kappa é realizada pelo ataque do KMnO_4 aos anéis aromáticos da lignina, resultando na transformação do KMnO_4 em MnO_2 , cujas reações principais conforme método ISO 302:2004 são:

1. Lignina + compostos oxidáveis + $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow$ Lignina oxidada + compostos oxidados + MnO_4^- (excesso) + $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
4. $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Gustafson e Callis (2001) desenvolveram um aparato para medir o número kappa em cada fibra permitindo estudar a distribuição estatística em fibras únicas de diferentes polpas. Verificaram que as polpas de madeira de fibra curta apresentam distribuição mais uniformes (gaussianas) do que a distribuição apresentada pelas polpas de madeira de fibra longa, mas ambas distribuições são amplas. A impregnação e difusão mais fáceis (em razão da presença dos vasos) bem como do maior teor de grupos siringil (lignina mais reativa) explicam essas diferenças (GUSTAFSON *et al.*, 2009).

Os métodos baseados em titulação podem apresentar erros de manuseio e não podem ser usados em processos de

automação. Assim, os métodos indiretos e *on line* tiveram um rápido desenvolvimento (CHAI *et al.*, 2000). Métodos alternativos usando técnica espectroscópica, como Ultravioleta (UV) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram desenvolvidos para predição rápida desses componentes. Os atuais analisadores comercialmente disponíveis usam luz UV com uma combinação de medições de reflexão, dispersão, transmitância e consistência (TRUNG *et al.*, 2012; GOLDMAN, 2017).

Considerando suas frações, um conceito químico moderno usado para o número kappa é uma medida da quantidade de ligações duplas presentes na polpa (SUESS, 2010).

2. Frações do número kappa

Após o cozimento kraft, as polpas contêm lignina residual e várias outras estruturas não ligninas contendo grupos carbonila ou ligações duplas, como aldeídos α , β -insaturados e ácidos α -cetocarboxílicos, que também reagem com KMnO_4 (LI *et al.*, 2002). As quantidades relativas desses componentes variam muito, dependendo das espécies de madeira e dos parâmetros e processos de polpação. Coletivamente, tais grupos são chamados de “falsa lignina”, pois apresentam um comportamento químico semelhante a elas. Assim, o número kappa total (K_{total}) pode ser dividido em três frações, conforme as espécies oxidáveis: lignina (K_{lignina}), ácido hexenurônico (K_{HexA}) e outros (K_{outros}), conforme a Equação 1.

$$K_{\text{total}} = K_{\text{lignina}} + K_{\text{HexA}} + K_{\text{outros}} \quad (1)$$

A quantidade relativa desses componentes pode variar significativamente, dependendo do tipo de madeira e processos de cozimento. Vários autores desenvolveram relações específicas entre tais componentes para cada tipo de polpa e processo (LI, 1999; LI *et al.*, 2002; NASCIMENTO e EVTU-GUIN, 2007). As frações dominantes são de lignina residual e de HexAs (LI e GELLERSTED, 1997). Para polpas de fibra curta, os extrativos apresentam pequeno impacto e, para fibra longa, o impacto é mínimo (SHIN *et al.*, 2005).

2.1 Fração devido à lignina residual

A contribuição da lignina ao número kappa pode ser estimada, considerando que seu equivalente de oxidação é conhecido (LI e GELLERSTED, 1998). Alternativamente, a contribuição da lignina pode ser medida diretamente por procedimento proposto por Li (1999), usando acetato de mercúrio II ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$) e borohidreto de sódio (NaBH_4).

Sob algumas restrições, alguns autores reportam que o número kappa permite uma relação proporcional com o teor de lignina Klason² em polpas químicas, sendo o fator de

² Lignina Klason: Lignina insolúvel em ácido. O nome é em homenagem ao químico sueco Johan Peter Klason (1848-1937).

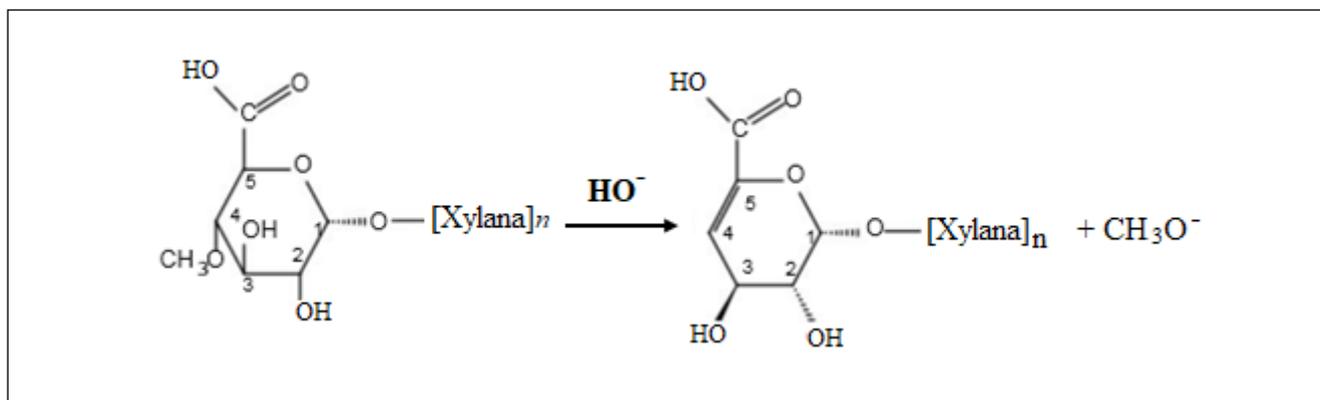


Figura 1. Conversão da glucuronoxilana em hexenuronoxilana

proporcionalidade afetado pelas espécies de madeira e pelo tipo de polpa. Entre eles, Tasman e Berzins (1957)³ ou, mais recentemente, Ruutunem (2015)⁴. Lin e Dence (1992) apresentam um sumário das relações empíricas propostas por vários autores neste contexto.

Apesar da lignina ser usada como fonte de energia para a caldeira de recuperação química, a tendência é de que em um breve futuro, as atuais fábricas de celulose se transformem em unidades de biorrefinaria, produzindo papel, energia e diferentes compostos químicos oriundos da madeira (CHAKAR e REGAUSKAS, 2004; DIEP *et al.*, 2012).

2.2 Fração devido aos Ácidos Hexenurônicos (HexAs)

A medida do número kappa envolve reações de oxidação entre KMnO_4 e uma amostra de polpa. Junto com os anéis aromáticos da lignina, outras estruturas podem reagir, sendo as mais importantes as unidades de ácido hexenurônico (HexAs) que são formadas durante a polpação alcalina com base no ácido 4-O-metil glucurônico (que é um grupo lateral das xilanas presentes na madeira), conforme reação proposta por Clayton (1962) na Figura 1.

Embora a química da reação da formação de HexAs, por meio das reações de grupos ácidos com hidróxido tenha sido estabelecida na década de 1960 por Clayton, ele não identificou os produtos de degradação ácida. Sua especulação pioneira levou ao desenvolvimento da química da polpação e do branqueamento das hexenuronoxilanas (JIANG *et al.*, 2002). A primeira evidência direta apoiando a especulação de Clayton foi relatada por Johansson e Samuelson (1977) e a formação de HexAs na polpa Kraft foi revelada por Buchert *et al.*, em 1995.

Os HexAs têm grupos funcionais enol-éter e carboxila insaturados, como indicado na Figura 2. Tais compostos

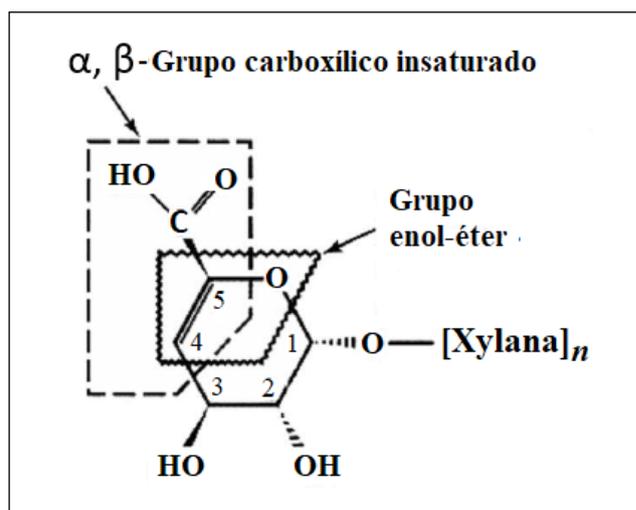


Figura 2. Grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos

são relativamente estáveis sob condições alcalinas. Por essa razão, os HexAs durante a polpação protegem as xilanas contra reações de despolimerização terminal, preservando o rendimento e praticamente não reagem no estágio de deslignificação com oxigênio (JIANG *et al.*, 2002).

Entretanto, o grupo enol-éter sofre hidrólise sob condições ácidas, sendo propenso ao ataque de agentes eletrofílicos (como ClO_2 , O_3) durante o branqueamento (VOURNEN *et al.*, 1996).

Li (1999) desenvolveu um método colorimétrico para a quantificação dos grupos ácidos na polpa, demonstrando que a contribuição quantitativa destes é da ordem de 0,84-0,86 unidade de número kappa por 10 μmol de HexA. Chai *et al.* (2001) estudaram as relações entre o conteúdo de HexAs e o número kappa em polpas kraft de fibra curta, mostrando que a contribuição dos ácidos é menor para polpas de fibra longa. Daniel *et al.* (2003) mostraram que o conteúdo de HexAs em polpa de *E. Globulus* aumenta quando a temperatura é reduzida (170 para 150 °C). Simão *et al.* (2005) estudaram a evolução dos teores de ácidos metilglucurônicos e hexenurônicos da polpa de *E. Globulus* durante a deslignificação Kraft, concluindo que o aumento da temperatura e da

3 Tasmand e Bersins (1957): Lignina Klason = Número Kappa * 0,138 (fibra longa)

4 Ruutunem (2015) : Lignina Klason = Número Kappa * 0,152 (polpa fibra longa); Número Kappa * 0,160 (polpa de Eucalyptus); Lignina Klason = Número Kappa * 0,165 (polpa de Birtch).

carga alcalina favorecem a redução da formação de HexAs. Sixta e Rutkowska (2006) demonstraram que a degradação do HexA supera sua formação quando o número kappa fica abaixo de 15. Monrroy *et al.* (2008) estudaram a degradação do ácido metil glucurônico e a formação de HexA em polpa kraft de *E. Globulus*. Foi demonstrado que o incremento do álcali ativo, Fator H e temperatura favorecem a degradação do HexA e as perdas de rendimento. Em uma aproximação geral, para uma polpa marrom, os HexAs contribuem em torno de 10% para polpas de fibra longa, e 15-50% para polpas de fibra curta (BROGDON, 2009).

Existem vários métodos para a determinação quantitativa dos grupos ácidos em polpas kraft. Dependendo do tipo de cozimento, os valores usuais de polpa marrom estão entre 25 a 80 mmolHexA/kg para polpas de eucalipto e da ordem de 14 a 25 mmolHexAs/kg para polpas de Pinus. Alguns autores reportam que 1 unidade do número kappa corresponde a aproximadamente 10 a 11,9 mmolHexA/kg polpa (GELLERSTED e LI 1996; VUORINEN *et al.*, 1999; JIANG *et al.*, 2001), o que indica que, em polpa marrom, a fração HexA pode atingir até 7 unidades de número kappa. Chai *et al.* (2001) demonstraram que a contribuição do HexA é de menos de 10% para polpas de fibra curta com número kappa maior que 40 e de até 50 % para polpas com número kappa em torno de 10.

Considerando a contribuição para o número kappa, reatividade com os agentes oxidantes do branqueamento, ligações com metais e relações com reversão de alvura, HexAs têm sido objeto de várias pesquisas (CHAI *et al.*, 2001; GRANS-TROM *et al.*, 2001; SJOSTROM 2006; GIERER, 2009).

2.3 Fração devido às outras estruturas oxidáveis

Nascimento e Evtuguin (2007) estudaram a contribuição das estruturas oxidáveis ao número kappa de polpa UKP de

E. Globulus. Em análise de uma amostra de número kappa 11,8, verificaram que 7,2 unidades são referentes à lignina; 3,3 unidades referentes ao HexA; 0,6 unidade referente aos extrativos e 0,6 unidade a outros compostos orgânicos adsorvidos na polpa. Suess (2010) exemplificou uma típica relação entre lignina, HexA e outros compostos na Figura 3, em que se apresentam as frações de duas amostras de polpa de fibra longa e duas amostras de polpa de fibra curta, mostrando que a fração do HexA em fibra curta é maior do que em fibra longa, e que suas proporções variam pouco em relação ao número kappa.

3. Aplicações no processo kraft

3.1 Ponto de liberação de fibras

O ponto de liberação de fibras é aquele em que a madeira pode liberá-las sem o uso de energia mecânica. Apesar da degradação da lignina ocorrer durante o cozimento, os cavacos mantêm sua estrutura original até sair do digestor quando as forças mecânicas de depressurização os transformam em fibras formando uma polpa. Quando a deslignificação atinge o ponto de liberação de fibras ainda haverá fibras não cozidas (WEDING, 2012).

De uma forma geral, o ponto de liberação de fibras é aquele em que ocorre, aproximadamente, 1 a 3% de rejeitos na polpa. Além de ter uma relação direta com o grau de deslignificação, também depende do tipo e das condições aplicadas na polpação kraft (BOSQUÊ JR. *et al.*, 2015). Tipicamente para fibras branqueáveis, a polpação deve ser conduzida pelo menos até número kappa na faixa de 30-45 para madeira de fibra longa e de 20-22 para madeiras de fibra curta (MACLEOD, 2007; EK *et al.*, 2009; HART, 2014).

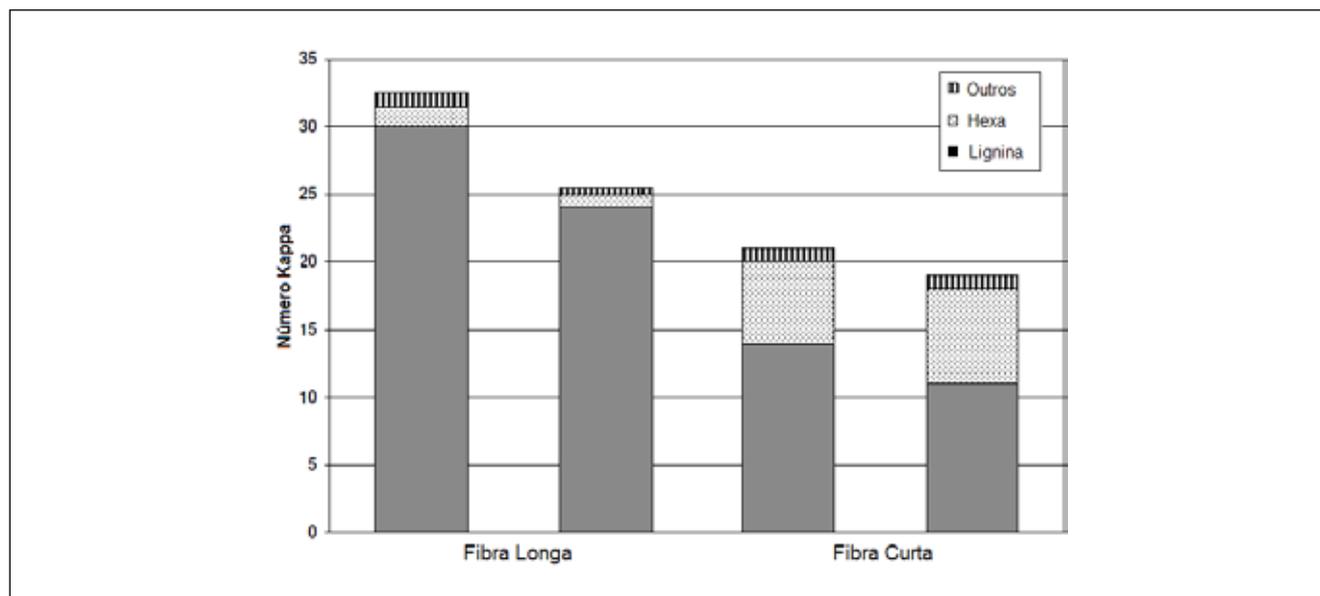


Figura 3. Exemplo de distribuição típica de lignina residual, HexA e outros em polpas de fibra longa e fibra curta (SUESS, 2010)

As polpas de fibra longa tendem a liberar fibras com um maior número kappa do que as de fibra curta devido à maior concentração de lignina guaiacil (LINDSTROM *et al.*, 2011). Grupos Syringil (S), maior proporção em fibra curta, têm maior reatividade do que grupos Guacyl (G), resultando em menor conteúdo de lignina na polpa, quando as fibras se tornam quimicamente separadas em comparação com as polpas de madeira de fibra longa (HART *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2011). Quanto maior a relação S/G na madeira, menor o número kappa em que o ponto de liberação é atingido (COLODETTE e GOMES, 2014).

Sjödahl (2006) estudou a adição de licor negro no cozimento, concluindo que a maior presença de compostos dissolvidos da madeira no corpo do digestor altera o ponto de liberação para um maior valor de número kappa.

Em geral, para madeira de fibra longa, mais de 80% da lignina originalmente presente precisa ser removida para atingir o ponto de liberação da fibras. Já para madeiras densas, o mínimo necessário é de cerca de 90% da remoção de lignina (KARLSTROM, 2009; WEDIN *et al.*, 2010; BRANNVALL, 2017).

Em termos práticos, o ponto de liberação das fibras é o limite técnico do máximo número kappa. Normalmente, os operadores do digestor estabelecem de 3 a 5 unidades de número kappa abaixo deste ponto, considerando as perturbações do processo (HART, 2011).

3.2 Digestor

O digestor é o equipamento chave para o bom desempenho econômico de uma fábrica de celulose. É durante a etapa do cozimento que ocorrem as perdas de polissacarídeos mais significativas. A operação de um digestor contínuo moderno é especialmente desafiadora devido a aspectos como interatividade entre as operações, circulações de licor, aproveitamento da energia térmica, compactação da coluna de cavacos, incertezas nas medições de distúrbios e fenômenos físico-químicos complexos dentro do reator. Tudo isso configura uma tarefa difícil para a equipe fabril otimizar os *set-points* de cozimento (CORREIA *et al.*, 2011; SAAVEDRA, 2015). Em vista disso, muitos trabalhos foram feitos em predições do número kappa e do rendimento em polpa de celulose (PADHIYAR *et al.*, 2006; RANTANEN, 2006; PEREZ *et al.*, 2014; CORREIA *et al.*, 2015).

3.3 Aditivos de Cozimento

Vários são os possíveis aditivos químicos de cozimento, aplicados com diferentes objetivos tais como: redução do número kappa, redução da carga alcalina, aumento de rendimento e melhorias ambientais, como

a redução de compostos odorosos. Exemplos destes aditivos são os agentes de pré-tratamento de cavacos (AGBOR *et al.*, 2011; LEHTO e ALLEN, 2014), os surfactantes e polissulfetos (SILVA JR., 2007; VAALER, 2008; MAMBRINI FILHO *et al.*, 2017; NICHOLSON *et al.*, 2017; RAHMAN *et al.*, 2017). Além destes, merece destaque a antraquinona, que teve uso fabril bem sucedido nas décadas de 1980 e 1990, para eliminação de gargalos ou redução de custos (HART, 2014). No entanto, considerando as dificuldades em comprovar o aumento de rendimento, mudanças nas características reológicas do licor preto e seus efeitos em incrustações em evaporadores (SMITH e HSIEH, 1998; SITOLÉ, 2002), e principalmente as decisões regulatórias do seu impacto na saúde como potencial agente carcinogênico (DOI *et al.*, 2005; GROSSE *et al.*, 2011) fizeram com que a antraquinona esteja praticamente fora do processo kraft em indústrias modernas (HART e RUDIE, 2014).

3.4 Condições de processo de cozimento

Colodette *et al.* (2002) avaliaram o rendimento do processo de cozimento e a branqueabilidade da polpa kraft. Compararam polpas de número kappa 16-17 usando residual alcalino alto e baixo (14-18 g.L⁻¹ e 3-4 g.L⁻¹, respectivamente) e temperaturas alta e baixa (170 °C e 160 °C, respectivamente), concluindo que as polpas produzidas em baixo álcali residual apresentaram maior rendimento (1,7% - 2,1%), maior viscosidade (20% -30%) e propriedades de resistência mais altas (exceto o índice de rasgo), porém maior consumo de cloro ativo (10% - 15%). Em complemento, as polpas produzidas em álcalis residuais elevados apresentaram menores teores de xilanas e de HexA. Resumindo, os parâmetros de polpação que favorecem o rendimento da polpa diminuem a branqueabilidade e vice-versa.

Antes (2017) estudou a polpação de *E. Globulus* em três tecnologias distintas de cozimento, obtendo valores de rendimentos muito próximos para os cozimentos Super Batch™ (58,8%), Compact Cooking™ (58,6%) e Lo-Solids™ (58,7%), concluindo que a diferença entre os métodos não contribui significativamente para o rendimento.

4. Depuração marrom

O desempenho da depuração marrom é tipicamente medido pelas seguintes variáveis: capacidade de depuração, remoção de contaminantes, perda de fibras e consumo de energia. Este conjunto de variáveis tem sido objeto de diferentes inovações técnicas (HAMELIN *et al.*, 2016).

A capacidade da depuração e a sua seletividade são dependentes negativamente, pois os parâmetros que melhoram a passagem da polpa também aumentam a passagem do componente a ser removido, reduzindo assim

a seletividade de separação (OLSON, 2001). A planta de depuração pode rejeitar 10% da polpa alimentada para reduzir a concentração de contaminantes de 1,0% a 0,5% (GOODING, 1986). As plantas modernas são, tipicamente, projetadas para remover cerca de 1 a 3% em massa de rejeitos, mas inferior a 5% (KOKUREK, 1996).

Em algumas situações de distúrbios operacionais do digestor, a quantidade de rejeitos aumenta significativamente provocando entupimentos nas peneiras da depuração e interrupção da produção de polpa marrom (HART, 2011).

Aumentar o número kappa, mantendo os rejeitos em níveis aceitáveis, é o principal desafio da deslignificação kraft.

4.1 Deslignificação com oxigênio

O objetivo da deslignificação com O_2 é reduzir o consumo de reagentes químicos do branqueamento, e diminuir a carga orgânica dos efluentes com o retorno do filtrado marrom ao sistema de recuperação química. As aplicações industriais do pré-branqueamento com O_2 iniciaram com tecnologia de alta consistência, mas hoje em dia domina a média consistência (TAO *et al.*, 2011).

Os reatores são implementados em estágio único ou duplo. Uma das forças motrizes no desenvolvimento do 2º estágio foi o aumento do rendimento da polpa ao terminar o cozimento com um número kappa mais alto e usar o reator de oxigênio para concluir a deslignificação. Para as polpas de eucalipto (que contêm maiores teores de HexA), o segundo estágio não é tão eficaz quanto o primeiro, pois no segundo reator a quantidade de lignina na polpa é pequena (COLODETTE *et al.*, 2005).

Geralmente, a deslignificação de oxigênio causa uma redução de 40 a 60% do número kappa. É bem aceito que esta redução é devida às reações de lignina, pois os HexAs apresentam reações mínimas durante a deslignificação com oxigênio (EIRAS *et al.*, 2003; VENTORIM *et al.*, 2006).

Polpas de maior número kappa apresentam maiores taxas de deslignificação e maior seletividade, pois apresentam maior teor de lignina do que de HexA para reagir (AKIM *et al.*, 2001). Colodette e Martino (2015) reportaram que ao se comparar a redução do número kappa de 35 para 15 no digestor e a mesma redução no pré-branqueamento, as perdas de rendimento caem de 9 para 3%, respectivamente, mostrando que a perda de rendimento no digestor é, aproximadamente, 3 vezes maior nesta faixa de trabalho.

Após a etapa do pré branqueamento com O_2 , algumas tecnologias foram aplicadas para diminuir o número kappa antes do branqueamento. Dentre elas o uso de peróxido ácido catalisado com sais de molibdênio

(AZEVEDO *et al.*, 2011; RUDIE e HART, 2014), branqueamento enzimático para a polpa *softwood* (BAJPAI e BAJPAI, 1997), e principalmente as tecnologias para remoção dos HexAs baseadas em hidrólise ácida (pH abaixo de 3) em alta temperatura (85-95 °C) com a inclusão de um estágio ácido (A) e, ou, dióxido de cloro a quente (D_{HT}) no início do branqueamento.

4.2 Branqueamento

Ao contrário do digestor, o branqueamento promove a dissolução da lignina principalmente por meio da introdução de grupos carboxila em sua estrutura (SUESS, 2010). No branqueamento convencional com Cl_2 (em desuso), o consumo deste reagente era bem correlacionado com o número kappa, o que não ocorre no branqueamento ECF (SEVASTYANOVA, 2005).

Pascoal Neto *et al.* (2002) estudaram a influência das condições de polpação e da composição química da polpa não branqueada no branqueamento ECF de polpas kraft de *E. Globulus*. Avaliaram polpas marrom (números kappa 11,6 e 17,7), verificando que, quanto maior o número kappa, maior o consumo de ClO_2 necessário para o branqueamento da polpa (3,8 para 5,1% da polpa, respectivamente). No entanto, valores maiores diminuem a quantidade relativa de oxidante necessária (95 para 80 OXE/kappa respectivamente), mostrando que as estruturas oxidáveis tornam-se mais reativas à medida que seu teor de celulose aumenta. Concluíram também que em um número kappa constante, a branqueabilidade melhora à medida que a proporção lignina/HexA diminui.

O ClO_2 reage aproximadamente duas vezes mais rápido com a lignina do que com os HexAs nas polpas marrom e pré-branqueada. Entretanto, a velocidade da reação no estágio de dioxidação com os HexA é significativa considerando as condições do estágio (VENTORIM, 2004).

Na indústria, madeiras diferentes necessitam de ajustes nos parâmetros de cozimento e de branqueamento para obter um mesmo grau de deslignificação e de branqueamento. Com isso, ambas variações (madeira e processo), afetam a natureza química da lignina, a fração de carboidratos e o teor de HexA na polpa, que em consequência afetam a branqueabilidade e a estabilidade da alvura (PEDRAZZI *et al.*, 2011). Portanto, polpas com o mesmo número kappa, mas com quantidades variáveis de HexA e de outras estruturas derivadas de carboidratos, levam ao consumo de diferentes quantidades de oxidantes durante o branqueamento.

Sevastyanova (2005) estudou o fracionamento do número kappa da polpa ao longo de uma sequência de

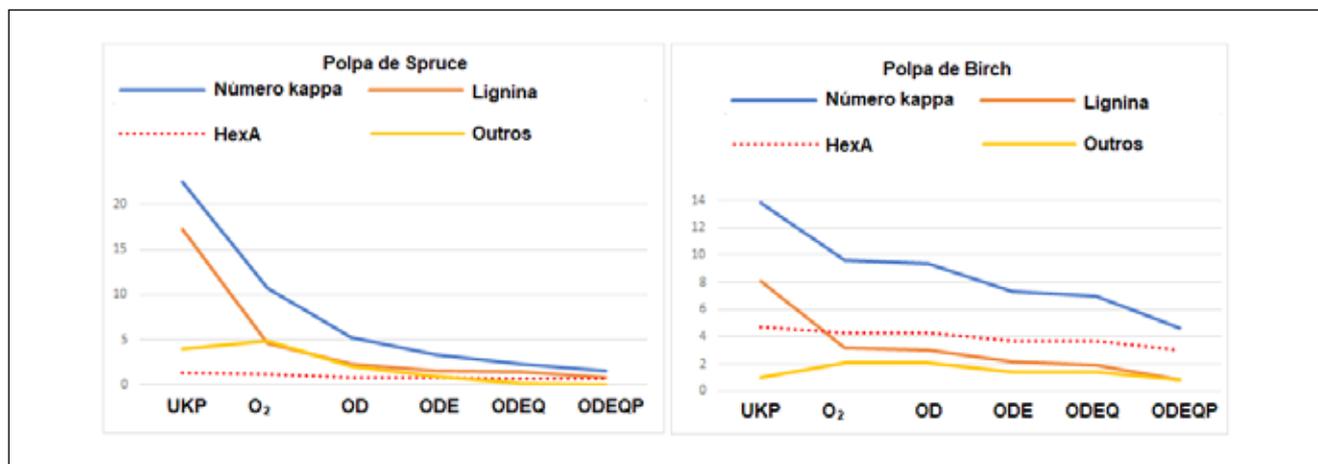


Figura 4. Perfil das frações de número kappa ao longo do branqueamento⁵

branqueamento. Os resultados de tal fracionamento são mostrados para uma polpa de madeira de fibra longa (*spruce*) e de fibra curta (*birch*) na Figura 4.

Pode-se observar que o teor de HexA praticamente não se altera na deslignificação com O₂ (ao contrário da lignina). Além disso, na polpa de birch, (que é fibra curta) o HexA é o principal contribuinte para o número kappa após o reator O₂ e sua presença permanece significativa ao longo do branqueamento.

Souza *et al.* (2017) reportaram que a branqueabilidade da polpa de eucalyptus maximiza no número kappa em que ocorre máxima retenção de HexA.

4.3 O número kappa ideal

O número kappa ideal de cozimento é uma questão controversa. Depende de muitos fatores, incluindo o tipo de madeira, o processo de fabricação, o tipo de branqueamento, a área de gargalo da fábrica e, naturalmente, os custos da madeira e de reagentes químicos do branqueamento.

Vários autores reportam que uma forma potencial de melhoria do rendimento global é terminar o cozimento com o maior número kappa possível, dentre eles: Backstrom e Jensen (2001), Karlstrom (2009), Antonsson *et al.* (2009), Hart *et al.* (2011) e Weding *et al.* (2011).

Forsstrom *et al.* (2006), em estudos de simulação, concluíram que com um aumento de número kappa de 14 para 18, obtém-se um ganho de rendimento total de 50 para 51% para uma sequência de branqueamento DEopDD.

Colodette *et al.* (2007) estudaram os custos operacionais para polpas com número kappa de cozimento de eucalyptus em 14,1; 17,4 e 20,9 em sequências de branqueamento ECF. Concluíram que os menores custos foram para as polpas K_{20,9} e sequência O/O DHT (PO) D P. Além disso, basea-

do nos experimentos realizados, sugerem número kappa de cozimento da ordem de 17,5-21 para polpas de fibra curta.

Wedin *et al.* (2010) usaram um conceito de cozimento com impregnação estendida para aumentar o número kappa do ponto de liberação de fibras, resultando em menor conteúdo de rejeitos. Os resultados mostraram que um ganho global de rendimento de 2,6 unidades percentuais poderia ser alcançado utilizando número kappa mais elevado seguido de deslignificação prolongada com oxigênio e branqueamento. Gomide *et al.* (2011), estudaram a viabilidade de produzir polpa de eucalyptus kraft em número kappa elevados (20-25), com o objetivo de aumentar as propriedades físico-mecânicas e aspectos globais econômicos de polpa branqueada. Foram avaliadas polpas em K₁₇, K₁₉, K₂₂ e K₂₅ em processo Lo-Solids. Comparando com polpas com K₁₇, polpas com K₂₂ mostraram maiores ganhos em R\$/tSA, reduzindo a carga alcalina, proporcionando menor carga à caldeira de recuperação e melhores propriedades físicas e mecânicas. Os custos dos reagentes de branqueamento aumentaram, mas a relação custo/benefício do processo foi favorável.

Hart e Santos (2013) reportaram que, para fábricas de celulose branqueada de mercado, é melhor concluir o cozimento com polpas de números kappa logo abaixo do ponto de liberação de fibras, para reduzir a carga orgânica ao efluente e aumentar o rendimento geral da polpa, complementando o trabalho de deslignificação no estágio de pré-branqueamento com O₂. No entanto, um elevado número kappa pode ser uma desvantagem se uma elevada viscosidade após a deslignificação do O₂ for necessária (NASMAN *et al.*, 2007).

Pikka e Andrade (2015) relataram que o aumento do número kappa de 17 para 22 da polpa de eucalyptus aumenta o rendimento da polpa em 2 pontos percentuais.

Souza *et al.* (2017) reportaram que o número kappa ideal para *E. Urograndis* é da ordem de 19.

Luengo *et al.* (2017) reportaram que aumentando o nú-

⁵ UKP-Polpa marrom (umbleached kraft pulp); O- Prebranqueamento (O₂); D- Dioxidação (ClO₂); E- Extração alcalina (NaOH); Q - Quelante; P - Peroxidação (H₂O₂)

mero kappa de polpa de fibra de eucalyptus de 15 para 17, o rendimento aumenta 0,9 pontos percentuais.

No sistema de recuperação química, o maior número kappa leva a um menor consumo de licor branco e menor teor de sólidos orgânicos para evaporação. Um baixo teor de sólidos pode afetar a matriz energética da planta, particularmente naquelas unidades onde o consumo de energia térmica e elétrica requer a combustão de outros combustíveis além do licor negro (ANDREWS e HART, 2013).

Suess (2010) estudou o número kappa ideal analisando os aspectos ambientais. Considerou que a melhor opção global para o meio ambiente de uma fábrica é economizar reagentes químicos de branqueamento, pois o consumo de licor branco pode ser recuperado. Embora diminua o rendimento, o material de madeira dissolvido é queimado e produz energia. A madeira é um recurso renovável, em contraste com os reagentes químicos de branqueamento que consomem recursos para serem produzidos.

Contudo, o rendimento não está associado apenas à tecnologia de cozimento ou ao grau de deslignificação. Gomide *et al.* (2005) analisaram amostras de madeira comercial de eucalyptus de 10 empresas brasileiras de papel e celulose. Foi realizado cozimento variando-se a carga alcalina para obter o mesmo número kappa ($18 \pm 0,5$), obtendo-se uma faixa de rendimento depurado de 49,3 a 57,3%, ou seja, o ganho para o mesmo número kappa foi afetado por outras características da madeira (densidade básica, extrativos, lignina, ácidos urônicos, relação siringil/guaiacil, etc). Nesse mesmo contexto, Magaton *et al.* (2009) concluíram que o consumo específico de madeira é mais influenciado pela densidade da madeira do que pelo rendimento da polpa, embora paradoxalmente o rendimento em polpa não se correlacione bem com qualquer propriedade isolada da madeira.

Além desses fatores, é comum em algumas fábricas a produção “em campanhas”, visando adaptar o objetivo do número kappa às características da polpa desejadas pelo cliente. Em geral, produtos que exigem propriedades de polpa de “maior resistência” estão associados a números kappa mais elevados. Por outro lado, o menor número kappa está associado a maior maciez, energia de refino e capilaridade (SEGURA *et al.*, 2006).

Colodette *et al.* (2013) propuseram que o cozimento deve terminar no ponto em que a polpa atinge a relação máxima HexA/lignina, independentemente do grau de deslignificação. Este ponto também coincide com a retenção máxima das hemiceluloses, levando como consequência ao máximo rendimento. O número kappa exato no qual a razão HexA / lignina é maximizada depende do tipo de madeira (razão siringil/guaiacil) e das condições do processo de cozimento. Embora não exista uma regra universal para identificar qual é este número kappa, nas amostras pesquisadas de polpa de *E. Globulus*, identificou-se que ocorre em número kappa 14,

enquanto nas amostras de polpa de *E. Camaldulensis* em número kappa 20.

As definições do número kappa do digestor são delimitadas por diversas áreas como a caldeira de recuperação, caustificação, branqueamento ou tratamento de efluentes. Geralmente o valor objetivo é estabelecido em atendimento às demandas da etapa considerada o gargalo de produção.

As indústrias brasileiras de celulose kraft normalmente apresentam o número kappa médio do digestor entre 14,5 e 18,5, conforme indicado na Tabela 1, durante levantamento em 2018 em indústrias que processam madeira de *eucalyptus spp.*

Tabela 1. Número kappa do digestor em fábricas do Brasil

Fábrica	Vaso	Número kappa Digestor
A	Simple	16,8
B	Simple	16,7
C	Duplo	15,5
D	Simple	16,0
E	Duplo	16,0
F	Simple	14,5
G	Simple	16,0
H	Duplo	18,0
I	Simple	16,0
J	Duplo	17,0
K	Duplo	18,5
L	Simple	16,5
M	Simple	17,5

Observa-se que quase todas as fábricas estão processando em região de baixos número kappa. De acordo com as informações recebidas, os principais motivos são relativos aos custos de reagentes químicos de branqueamento, gargalos nas plantas de depuração ou pré-branqueamento (em geral as fábricas brasileiras produzem acima da capacidade nominal) ou mesmo para atendimento econômico da matriz energética (especialmente nas fábricas que possuem equipamentos mais antigos).

Não obstante o fato de que é bem aceito que o aumento do rendimento da celulose possui efetividade em custo, é importante entender o impacto da redução do consumo de madeira nas diferentes etapas de forma integrada dentro de uma fábrica, para avaliar as implicações de custo em

todos os processos (SJODAHL *et al.*, 2007). Muitas vezes, mudanças no rendimento de polpação não são visíveis instantaneamente, o que requer uma boa estrutura de custos para analisar as alternativas de processos de produção.

Assim, ainda que apresente medições imprecisas, é importante avaliar o rendimento adequado considerando os benefícios globais e os custos envolvidos de toda a fábrica. Esta situação é específica para cada unidade e requer uma adequada compreensão do processo de custos fabris de forma integrada.

CONCLUSÕES

Ao longo dos anos, diferentes forças motrizes têm sido usadas para acelerar o desenvolvimento dos processos de fabricação de polpa de celulose. A pressão para reduzir custos

de produção e para melhorar a qualidade sempre existiu e continuará no futuro. Neste contexto, as variáveis número kappa e o rendimento também se fazem presentes nas demandas de sustentabilidade.

Neste trabalho, o conceito de número kappa foi revisado, sendo discutido o impacto potencial em diferentes aspectos do processo kraft, incluindo os métodos de determinação, os compostos oxidáveis e seus efeitos, os valores de número kappa do digestor praticado em algumas indústrias, a depuração marrom, a deslignificação com oxigênio e os aspectos da etapa de branqueamento. Finalmente, foram abordadas as considerações do número kappa ideal com uma abrangência fabril global. Quando todos os aspectos da fábrica são levados em conta, é possível identificar e equilibrar os parâmetros do processo, a produção, a qualidade e os impactos ambientais necessários para a sua otimização. ■

REFERÊNCIAS

- AGBOR, V. B., CICEK, N., SPARLING, R., BERLIN, A., LEVIN, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals towards application, *Biotechnology Advances*, 29 (6), 675-685. DOI 10.1016/j.biotechadv.2011.05.005.
- AKIM, L. G., COLODETTE, J. L., ARGYROPOUYLOS, D. S. (2001). Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp, *Canadian Journal of Chemistry*, 79(2): 201-210. DOI: 10.1139/v01-007.
- ANDREWS, J. D., HART, P. (2013). Improving pulp yield for integrated southern hardwood kraft mills-significance and impact on chemical recovery, steam and power generation, and bleaching, *TAPPI Journal*, 12 (2), 41-53.
- ANTES, R. (2017). *Effect of modified cooking on eucalyptus globulus and eucalyptus nitens* (PhD Thesis). Aalto University, Finland.
- ANTONSSON, S., KARLSTRÖM, K., LINDSTRÖM, M. E. (2009). Applying a novel cooking technique to produce high kappa number pulps: the effects on physical properties, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 24 (4), 415-420.
- AZEVEDO, M. A. B., PASA, V. M. D., HÄMÄLÄINEN, H., MOUNTEER, A. H., Oliveira, R. C., COLODETTE, J. L. (2011). ECF bleaching with molybdenum activated acid peroxide and its impact on eucalyptus pulp properties and effluent quality, *Natural Resources*, 2 (1), 61-70. DOI: 10.4236/nr.2011.21008.
- BACKSTROM, M., JENSEN, A. (2001). Modified kraft pulping to high Kappa numbers, *Appita Journal*, 54, 203-209.
- BAJPAI P., BAJPAI, P. K. (1997). Realities and trends in enzymatic prebleaching of kraft pulp, *Advanced Biochemical Engineering, Biotechnology*, Springer, 56: 1-31.
- BOSCH, M., Hazen, S. P. (2013). Lignocellulosic feedstocks: research progress and challenges in optimizing biomass quality and yield, *Front Plant Science*, v. 4, Article 474. DOI: 10.3389/fpls.2013.00474.
- BOSQUÊ JÚNIOR, A. E. S., BASSA, A., MAMBRINI FILHO, O., PAVAN, P. C., LINDSTROM, M. E. (2015). Pulping Eucalyptus at a high kappa number: A mill experience, 7th Coloquium on Eucalyptus Pulp, Vitória, Brazil.
- BRÄNNVALL, E. (2017). The limits of delignification in kraft cooking, *BioResources*, 12 (1) 2081-2107.
- BROGDON, B. N. (2009). A fundamental review and critical analysis of hexenuronic acids and their impact in elemental chlorine free bleaching. *In: Proceedings TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference*, Memphis, EUA.
- BUCHERT, J., TELEMANN, A., HARJUNPAA, V., TENKANEN, M., VIIKARI, L., VUORINEN, T. (1995). Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulping, *Tappi Journal*, 78 (11) 125:130.
- CHAI, X. S., LUO, Q., YOON, S., ZHU, J. (2001). The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods, *Journal. Pulp Paper Science* 27 (12), 403-406.
- CHAI, X. S., LUO, Q., ZHU, J. A. (2000). Simple and practical pulp kappa test method for process control in pulp production, IPST technical paper series, 873. <http://hdl.handle.net/1853/3003>.

- CHAI, X. S., ZHU J. Y. (1999). Rapid and direct pulp kappa number determination using spectrophotometry, *Journal of Pulp & Paper Science*, 25.
- CHAKAR, F. S., RAGAUSKAS, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crops and Products*, 20, 131-141.
- CLAYTON, D. W. (1963). The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans, *Svensk Papperstidn*, 66 (4) 115-124.
- COLODETTE, J., GOMES, C. M., RABELO, M., EIRAS, K. M. M. (2005). Progress in eucalyptus kraft pulp bleaching. *In: Proceedings 2nd International Coloquium on Eucalyptus Kraft Pulp*, Concepcion, Chile.
- COLODETTE, J. L., GOMES, F. B. (a) (2014). A novel approach for maximizing eucalypt kraft pulp yield and bleachability, *J-FOR* 4 (5), 38-44.
- COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., BRITO, A. C. (1995). Effect of the bronstock kappa number on fiber line bleached yield, *In: Proceedings TAPPI Pulping Conference*, Chicago, EUA, 404-413.
- COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., GIRAR, R., JÄÄSKELÄINEN, A. S., DIMISTRIS, S. A. (2002). Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability, *Tappi Journal* 1 (3) 14-20.
- COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., GOMES, F. J. B. (2013). Wood quality: A key element for production of high yield and high bleachability eucalypt kraft pulp, *In: Proceedings, 6th Coloquium on Eucalyptus Pulp*, Uruguay.
- COLODETTE, J. L., TUCKER, J., PHILLIPS, R., JAMEEL, H., GOMIDE, J. L. (2007). Effect of pulp delignification degree and bleaching process on a eucalyptus fiber line performance and economics, *In: Proceedings TAPPI Pulping, Engineering & Enviromental Conference*, Jacksonville, EUA.
- COLODETTE, J. L., MARTINO, D. C. (2015). Deslignificação com oxigênio, Seção V, Cap. 1, *In: Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado*, 1.^a ed., Ed UVF.
- CORREIA, F. M., COLODETTE, J. L., REGAZZI, A. J. (2011). Eucalyptus Chip Compaction Disturbance Analysis in a Vapor Phase Continuous Digester *In: Proceedings 5th International Coloquium on Eucaliptus Pulp*, Porto Seguro, Brazil.
- CORREIA, F. M., D'ANGELO, J. V. H., MINGOTI, S.A. (2015). A Neural Network Approach for Kappa Number Prediction in Eucalyptus Kraft Pulp Continuous Digester. *In: Proceedings 7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Vitória, Brasil.
- COURCHENE, C. (1988). The tried, the true, and the new - getting more pulp from chips - modifications to the kraft process for increased yield. *In: Proceedings Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA.
- DAHL, C. F. (1874). U. S. Patent 296,935.
- DANIEL, A. I. D., PASCOAL NETO, C. P., EVTUGUIN, D. V., & SILVESTRE, A. J. D. (2003). Hexenuronic acid contents of Eucalyptus Globulus kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *TAPPI Journal*, 2 (5), 3-8.
- DIEP, N. Q., SAKANISHI, K., NAKAGOSHI, N., FUJIMOTO, S., MINOWA, T., Xuan, D. (2012). Biorefinery: Concepts, current status, and development trends. *International Journal of Biomass & Renewables*. 1, 1-8.
- DOI, A. M., IRWIN, R. D., BUCHER, J. R. (2005). Influence of functional group substitutions on the carcinogenicity of anthraquinone in rats and mice: Analysis of long-term bioassays by the national cancer institute and the national toxicology program, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 8 (2) 109-126, DOI: 10.1080/10937400590909077.
- EATON, A. K. (1870). U.S. Patent 106,143.
- EIRAS, K. M. M., MOUNTEER, A. H., VENTORIM, G., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L. (2003). Effect of pulp leachable lignin and hexenuronic acids contents on O₂-stage. *El Papel*, 106 (1) 32-36.
- EK, M., GELLERSTEDT, G., HENRIKSSON, G. (2009). *Pulp and paper chemistry and technology*, v. 2, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.: Berlin, Germany
- FORSSTROM, A., BASTA, J., BLOM, C. (2006). Kappa ótimo de cozimento o - uma ferramenta versátil para a melhoria do desempenho financeiro de uma planta de celulose de eucaliptus, *O Papel*, (06) 96-100.
- GELLERSTEDT, G., LI, J. (1996). An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research*, v. 294, 41-51.
- GIERER, J. (2009). The Chemistry of Delignification. A General Concept. *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 36 (1), 43-51. DOI:10.1515/hfsg.1982.36.1.43.

- GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., ALMEIDA, D. P. (2011). Kraft Pulping of Eucalyptus to the Optimum Technical and Economical Level". *In: Proceedings*, 5th International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Porto Seguro, Brazil.
- GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., Oliveira, R. C., Silva, C. M. (2005). Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clone de eucalyptus do Brasil, *Revista Árvore*, 29 (1), 129-137.
- GOLDMAND, J. (2017). Useful advanced bleach plant measurements, *In: Proceedings*, The Annual Conference of the Pulp and Paper Industry, Canada.
- GOODING, R. W. (1986). *The passage of fibres through slots in pulp screening*, (M.Sc. Thesis), University of British Columbia, Canada.
- GRANSTROM, A., ERIKSSON, T., GELLERSTEDT, G., ROOST, C., LARSSON, P. (2001). Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 16 (1), 18-23.
- GROSSE, Y., BAAN, R., SECRETAN-LAUBY, B., GHISSASSI, F. E., BOUVARD, V., BENBRAHIM-TALLAA L., GUHA, N., ISLAMI, F., GALICHET, L., STRAIF, K. (2011). Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts, WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group, *Lancet Oncology*, 12 (4) 328-329.
- GUSTAFSON, R. R., CALLIS, J. B. (2001). Improvement of pulping uniformity by measurement of single fiber kappa, DOE Contract DE-FC07-971D13539. DOI: 10.2172/789794.
- GUSTAFSON, R., RAYAL, G., QIAO, M., MAO, J. G. (2009). The nature of single fiber kappa Distributions, *TAPPI Journal*, v. 8 (3) 26-31.
- HAMELIN, M., PORTELA, N., Gooding, R. W. (2016). Mill applications of high-performance screen rotor technology, *O Papel*, 77 (4) 80-86.
- HART, P. W. (2011). Enhancing yield through high-kappa pulping, *TAPPI Journal*, 13 (10) 33-35.
- HART, P. W. (2014). Production of high yield bleached hardwood kraft pulp: Breaking the kraft pulp yield barrier, *TAPPI Journal*, v. 10 (9) 37-41.
- HART, P. W., COLSON, G. W., ANTONSSON, S., HJORT, A. (2011). Impact of impregnation on high kappa number hardwood pulps, *BioResources*, 6 (4) 5139-5150.
- HART, P. W., CONNELL, D. (2006). The effect of digester kappa number on the bleachability and yield of EMCC™ softwood pulp, *O Papel*, 67 (11) 2-13.
- HART, P. W., SANTOS, R. B. (2013). Kraft ECF pulp bleaching: A review of the development and use of techno-economic models to optimize cost, performance, and justify capital expenditures, *TAPPI Journal*, 12 (10), 19-29.
- HART, P. W., RUDIE, A. W. (2014). Anthraquinone - a review of the rise and fall of a pulping catalyst, *TAPPI Journal*, 13 (10) 23-31.
- ISO International Organization for Standardization, (2004) *Pulps - Determination of Kappa number* (302:2004), Switzerland.
- JOHANSSON, M. H., SAMUELSON, O. (1977). Epimerization and Degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in Alkaline Medium. *Carbohydrate Research*, 54, 295-299.
- KARLSTRÖM, K. (2009). *Extended impregnation kraft cooking of softwood: effects on reject, yield, pulping uniformity and physical properties* (Lic. Thesis), KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- LEHTO, J. T., ALÉN, R. J. Chemical pretreatments of wood chips prior to alkaline pulping – a review of pretreatment alternatives, chemical aspects of the resulting liquors, and pulping outcomes, *BioResources*, 10 (4), 8604-8656, 2014.
- LI, J. *Towards an accurate determination of lignin in chemical pulps. The meaning of kappa number as a tool for analysis of oxidizable groups* (Ph.D. thesis), KTH, Stockholm, Sweden, 1999.
- LI, J., GELLERSTEDT, G. (1998). Kinetics and mechanism of kappa number determination. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 13 (2) 147-152.
- LI, J., GELLERSTEDT, G. (1997) The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydrate Research*, 302 (3) 213-218.
- LI, J., SEVASTYANOVA, O., GELLERSTEDT, G. (2002). The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28 (8) 262-266.
- LIN, S. Y., DENCE, C. W. (1992) *Methods in Lignin Chemistry*, Berlin, Springer Series in Wood Science. Springer Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-74065-7

- LINDSTROM, M.E., LI, J., SHI, C. GUNNAR, H. (2011). A genetic strategy for avoiding formation of hexenuronic acid in kraft pulping, *In: Proceedings 5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Porto Seguro, Brazil.
- LUENGO, J., UYARTE, O., GONZALEZ, R. (2017). Efecto de número kappa de pulpaje de eucalipto sobre rendimiento y propiedades físico-mecánicas. *In: Proceedings 8th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Concepcion, Chile.
- MACLEOD, M. (2007). The top ten factors in kraft pulp yield, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, 89 (4) 417-423.
- MAGATON, A. S., COLODETTE, J. L., GOUVEA, A. F. G., GOMIDE, J. L. MUGUET, M. C. S., PEDRAZZI, C. (2009). Eucalyptus wood quality and its impact on kraft pulp production and use, *TAPPI Journal*, 8 (8) 2009, 32-39.
- MAMBRINI FILHO, O., RUBINI, B. R., PIMENTA, L. M., PIIRA, J., OLIVEIRA, G. (2017). Polysulfide cooking technology developed for hardwood Fibria's study case. *In: Proceedings 8th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Concepcion, Chile, Proceedings.
- MONRROY, M., MENDONÇA, R., BAEZA, J., RUIZ, J., FERRAZ, A., FREER, J. (2008). Estimation of hexenuronic acids and kappa number in kraft pulps of eucalyptus globulus by Fourier transform near infrared spectroscopy and multivariate analysis, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 16 (2) 121-128.
- NASCIMENTO, V., EVTUGUIN, D. V. (2007). Contribution of oxidizable structures of different origin to kappa number and brightness of eucalyptus globulus kraft pulp, *O Papel*, 68 (4) 53-62.
- NICHOLSON, D. J., LEAVITT, A. T., STROMBERG, B., FRANCIS, R. C. (2017). Mechanistic differences between kraft and SODA-AQ pulping of hardwoods with regard to lignin-carbohydrate complexes (LCC), *Journal of Wood Chemistry and Technology*, DOI: 10.1080/02773813.2017.1299184.
- OLSON, J. A. (2001). Fibre length fractionation caused by pulp screening, slotted screen plates. *Journal of Pulp and Paper Science*, 27 (8) 255-261.
- PADHIYAR, N., GUPTA, A., GAUTAM, A., BHARTIYA, S., DOYLE III, F., DASH, S., GAIKWAD, S. (2006). Nonlinear inferential multi-rate control of kappa number at multiple locations in a continuous pulp digester, *Journal of Process Control* 16 (10) 1037-1053. DOI: 10.1016/j.jprocont.2006.07.003.
- PASCOAL Neto, C., EVTUGUIN, D. V., FURTADO, F. P., SOUSA, A. P. M. (2002). Influence of wood pulping conditions and unbleached pulp composition and structure on the ECF bleachability of hardwood kraft pulps, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 41 (24) 6200-6206.
- PATRICK, K. (2005). Mills boost production, cut fiber cost by cooking to optimum kappa levels, *PaperAge*, 34-37.
- PEDRAZZI, C., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C., MUGUET, M. C. S. (2011). Influence of the pulping process and the pulp xylans content on bleachability, *O Papel*, 72 (5) 37-55.
- PEREZ, D. S., VAN HEININGEN, A., LIITIÄ, T., TIMONEN, O., KOVASIN, K., BASSA, A., PETIT-CONIL, M. (2014). Prediction of real time kraft pulp yield: from science to pulp mill trials, *In: Proceedings 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Séville – Spain.
- PIKKA, O., ANDRADE, M. A. (2015). New developments in pulping technology, *In: Proceedings 7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Vitória, Brazil.
- RAHMAN, H., LINDSTRÖM, M., SANDSTRÖM, P., SALMEN, L., ENGSTRAND, P. (2017). The effect of increased pulp yield using additives in the softwood kraft cook on the physical properties of low-grammage handsheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 32 (3) 317-323.
- RANTANEN, R. (2006). *Modelling and Control of Cooking Degree in Conventional and Modified Continuous Pulping Processes* (Ph.D. Thesis), Oslo University, Finland.
- RUDIE, A.W. and Hart, P.W. (2014). Catalysis: A potential alternative to kraft pulping. A synthesis of the literature, *In: Proceedings TAPPI PEERS*, Tacoma, EUA.
- RUUTUNEN, K. (2015). Puu:0.4110 *Conventional and non-conventional pulping as a basis for biorefinery, lecture 5: Fractionation starts in the fibre line with impregnation and pulping*, Aalto University, Finland.
- SAAVEDRA, I. (2015). *Model-based optimization of a compact cooking G2 digesting process stage* (M. Sc. Thesis), Aalto University, Finland.
- SANTOS, R. B., CAPANEMA, E. A., BALASHIN, M. Y., CHANG, H., JAMEEL, H. (2011). Effect of hardwoods characteristics on kraft pulping process: Emphasis on lignin structure, *BioResources* 6 (4) 3623-3637.
- SEGURA, T. E. S., SANTOS, J. R. S., SARTO, C., SILVA Jr., F. G. (2016). Effect of kappa number variation on modified pulping of Eucalyptus, *BioResources*, 11 (4) 9842-9855.

- SEVASTYANOVA, O. (2005). *On the importance of oxidizable structures in bleached kraft pulps*, (Doctoral Thesis) KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- SHIN, S. J., SCHROEDER, L. R., LAI, Y. Z. (2005). Impact of residual extractives on lignin determination in kraft pulps, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24 (2) 139-151, DOI: 10.1081/WCT-200026567.
- SILVA Jr., F. G. (2007). Kraft pulping of Eucalyptus with anthraquinone, polysulfide and surfactante, *In: Proceedings TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference*, EUA.
- SIMÃO, J. P. F., EGAS, A. P. V., BAPTISTA, C. M. S. G., CARVALHO, M. G., CASTRO, J. A. A. M. (2005). Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of eucalyptus globulus pulp during kraft delignification, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 44 (9) 2990-2996. DOI: 10.1021/ie049062e.
- SMITH, J. B., HSIEH, J.S. (1998). Preliminary evaluation of evaporator fouling: a comparison of AQ and non-AQ liquors, *In: Proceedings, TAPPI Pulping Conference*, TAPPI Press, 1899-1908, Montreal, QC, Canada.
- SITOLÉ, B. Scale deposit problems in pulp and paper mills, *Proceedings, African Pulp and Paper Week*, 2002.
- SIXTA, H., RUTKOWSKA, E. W. (2006). Comprehensive kinetic study of delignification, carbohydrate degradation, cellulose chain scissions, and hexenuronic acid reactions during kraft pulping of Eucalyptus Globulus. *Lenzinger Berichte*, 86, 32-45.
- SJÖDAHL, R. G. (2006). *Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping*, (Doctoral Thesis), KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- SJÖDAHL, R. G., EK, M., LINDSTRÖM, M. E. (2007). The influence of industrial black liquor on the delignification rate in kraft cooking, *Journal of Pulp Paper Science*, 33 (4) 240-245.
- SJÖSTRÖM, E. (2006). Do hexenuronic acid groups represent the majority of the carboxyl groups in kraft pulps? *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26 (3) 283-288. DOI: 10.1080/02773810601023560.
- SOUZA, G. B., SOUZA, C. B., ZANÃO, M., ALMEIDA, D. P., GOMES, F. J. B., COLODETTE, J. L. (2017). Enhancing eucalyptus kraft pulp yield and bleachability, *In: Proceedings 8th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Concepcion, Chile.
- SUESS, H. U. (2010). *Pulping Bleaching Today*. Berlin: Walter de Gruyter.
- TAO, L. M., GENCO, J. M., COLE, B. J. W., FORT JR., R. C. (2011). Selectivity of oxygen delignification for southern softwood kraft pulps with high lignin content, *TAPPI Journal*, 10 (8) 29-39.
- TAPPI T236 (2000). Test Methods, Official Test Method T236 om-99, Kappa number in pulp, Atlanta, EUA.
- TASMAN, J. E., BERZINS, V. (1957). The permanganate consumption of pulp materials: I. Development of a basic procedure, *TAPPI Journal* 40 (9) 691-704.
- TRUNG, T. P., BETTS, S. P., LECCLERC, D. F. (2012). *European Patent Specification, EP 1 859 253 B1* Method for determining chemical pulp kappa number with visible-near infrared spectrometry, and means therefor.
- VAALER, D. A. G. (2008). *Yield-increasing additives in kraft pulping: Effect on carbohydrate retention, composition and handsheet properties* (Doktor Ingeniør Thesis), Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- VENTORIM, G. (2004) *Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucaliptus com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio*, (D. Sc. Thesis), UFV, Viçosa, Brasil.
- VENTORIM, G., OLIVEIRA, K. D., COLODETTE, J. L., COSTA, M. M. (2006). Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio, *Scientia Forestalis*, 87 (71) 87-97.
- VOURINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHER, J., TENKANEN, M. (1996). Selective hydrolysis of hexenuronic acid and its application in ECF and TCF bleaching kraft pulps. *In: Proceedings International Pulp Bleaching Conf.*, Washington, 43-51, EUA.
- WEDIN, H. (2012). *Aspects of extended impregnation kraft cooking for high-yield pulping of hardwood* (PhD Thesis), KTH Royal Institute of Technology, Sweden.
- WEDIN, H., LINDSTRÖM, M. E., RAGNAR, M. (2010). Extended impregnation in the kraft cook – An approach to improve overall yield in eucalypt pulping, *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 25 (1) 7-14.
- WEDIN, H., LINDSTRÖM, M. E., RAGNAR, M. (2011). From simple theory to industrial application – Extended impregnation kraft cooking. *In: Proceedings 5th International Colloquium on Eucalyptuys Pulp* 5, Porto Seguro, Brazil.