

RICARDO BALLEIRINI DOS SANTOS

**POLPAÇÃO KRAFT LO-SOLIDS® DE CAVACOS DE EUCALIPTOS
LIXIVIADOS COM SOLUÇÕES ÁCIDAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237p
2008 Santos, Ricardo Balleirini dos, 1983-
Polpação kraft Lo-Solids[®] de cavacos de eucaliptos
lixiviados com soluções ácidas / Ricardo Balleirini Santos.
– Viçosa, MG, 2008.
xvii, 102f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: José Lívio Gomide.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 86-92.

1. Polpa de madeira. 2. Eucalipto. 3. Polpação alcalina
por sulfato. 4. Metais. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDO adapt. CDD 634.983

RICARDO BALLEIRINI DOS SANTOS

**POLPAÇÃO KRAFT LO-SOLIDS® DE CAVACOS DE EUCALIPTOS
LIXIVIADOS COM SOLUÇÕES ÁCIDAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

APROVADA: 22 de abril de 2008.

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-Orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Co-Orientador)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

Marcelo Rodrigues Silva

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

Aos meus pais Sonia e Roberto.

À minha irmã.

Aos meus sobrinhos.

À minha querida esposa Emilia.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmã, que mesmo de longe me incentivaram e deram apoio incondicional.

Agradeço à Emilia, pelo amor e apoio, e pelas sugestões que tanto acrescentaram.

Ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, incentivo e amizade.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira, Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva, pelos ensinamentos conferidos durante o curso e durante a confecção da tese.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realizar esse curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela bolsa concedida.

À Andritz, pelo apoio financeiro oferecido ao projeto.

Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, pela grande colaboração e amizade.

Ao Cláudio Bittencourt, grande colaborador, cuja ajuda e companheirismo foram indispensáveis para a realização deste e de outros trabalhos.

Aos colegas de curso e de república, pela companhia em Viçosa, sempre presentes e dando força.

Ao Professor Adair José Regazzi, do Departamento de Informática, da Universidade Federal de Viçosa, pela ajuda durante a análise estatística dos dados.

À todos que participaram e contribuíram na execução desse trabalho,
meu muito obrigado.

BIOGRAFIA

RICARDO BALLEIRINI DOS SANTOS, filho de José Roberto dos Santos e Sonia Aparecida Balleirini, nasceu em 21 de setembro de 1983, em São Simão, SP.

Em dezembro de 2001, concluiu o ensino médio no Colégio Anglo, em Santa Rosa de Viterbo, SP.

Em maio de 2002, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal Viçosa, graduando-se em outubro de 2006.

Em outubro de 2006, ingressou no Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de “Magister Scientiae” e submetendo-se à defesa de tese em 22 de abril de 2008.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Processo de polpação kraft	3
2.1.1. Processo contínuo de polpação	6
2.1.2. Processo de polpação Lo-Solids®	8
2.1.3. Objetivos do processo	9
2.1.4. Princípios básicos da polpação Lo-Solids® e seus benefícios	9
2.1.5. Benefícios da polpação Lo-Solids®	10
2.2. Elementos não processáveis	11
2.3. Metais no branqueamento	14
2.3.1. Decomposição do peróxido de hidrogênio	14

	Página
2.3.2. Efeito do Magnésio	15
2.3.3. Efeito da quelação e do tratamento ácido	15
2.3.4. Deslignificação com Oxigênio	16
2.4. Influência dos metais na reversão de alvura	17
2.5. Influência dos metais no ciclo de recuperação	18
2.5.1. Influência dos metais na caustificação	20
2.6. A Lixiviação Ácida de Cavacos	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Material	25
3.2. Metodologia	25
3.3. Produção e classificação dos cavacos	26
3.4. Geração da água ácida e do filtrado do estágio ácido do branqueamento	27
3.5. Determinação de densidade básica	27
3.6. Otimização da lixiviação ácida dos cavacos	27
3.7. Metais	28
3.8. Teor de cloretos	28
3.9. Preparo de amostras para análises química	29
3.10. Extrativos em acetona	29
3.11. Lignina solúvel e insolúvel	29
3.12. Carboidratos	29
3.13. Grupos acetila	29
3.14. Ácidos urônicos	30
3.15. Ácidos hexenurônicos	30

	Página
3.16. Relação siringila / guaiacila	30
3.17. Simulação laboratorial do processo Lo-Solids®	30
3.17.1. Vaporização dos cavacos	31
3.17.2. Transferência de licor	31
3.17.3. Zona de Impregnação	32
3.17.4. Zona de cozimento superior (primeira extração de licor)	32
3.17.5. Zona de cozimento inferior (segunda extração de licor)	32
3.17.6. Monitoramento da temperatura de cozimento	33
3.17.7. Lavagem e depuração	33
3.17.8. Número kappa e viscosidade	34
3.17.9. Licor negro	34
3.17.10. Análises estatísticas	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Estabelecimento das condições para lixiviação com água acidificada	37
4.2. Lixiviação com água acidificada e com filtrado ácido do branqueamento	44
4.3. Efeito da lixiviação ácida dos cavacos nos constituintes das madeiras	51
4.4. Cozimentos Kraft Lo-Solids®	61
4.5. Análises químicas das polpas marrons	66
4.6. Análises dos licores negros dos cozimentos	71
4.7. Metais nas polpas marrons	80
5. RESUMO E CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICE A	93

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Influência da relação licor/madeira na remoção de metais na lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira A (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de tempo)	38
Figura 2 – Influência do tempo na remoção de metais na lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira A (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de relação licor/madeira)	39
Figura 3 – Influência da relação licor/madeira na remoção de metais durante a lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira B (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de tempo)	39
Figura 4 – Influência do tempo na remoção de metais durante a lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira B (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de relação licor/madeira)	40
Figura 5 – Influência da relação licor/madeira na DQO do efluente da lixiviação ..	41
Figura 6 – Influência do tempo de lixiviação na DQO do efluente	41
Figura 7 – Remoção de metais nas Lix.1 e Lix.2 da madeira A	46
Figura 8 – Remoção de metais nas Lix.1 e Lix.2 da madeira B	47
Figura 9 – Teores de glicanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	54
Figura 10 – Teores de xilanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	55

	Página
Figura 11 – Teores de galactanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	56
Figura 12 – Teores de arabinanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	56
Figura 13 – Teores de mananas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	57
Figura 14 – Teores de grupos acetilas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	57
Figura 15 – Teores de extrativos das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	58
Figura 16 – Teor de lignina total das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	59
Figura 17 – Teores de ácidos urônicos das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	59
Figura 18 – Relação S/G das duas madeiras, com os diferentes tratamentos	59
Figura 19 – Teor de cinzas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos ...	60
Figura 20 – Cargas de álcalis efetivos aplicadas	61
Figura 21 – Números kappa das polpas produzidas	63
Figura 22 – Rendimentos depurados dos cozimentos kraft	64
Figura 23 – Viscosidade das polpas	65
Figura 24 – Teor de glicanas das polpas celulósicas	68
Figura 25 – Teor de xilanas das polpas celulósicas	69
Figura 26 – Teor de ácidos urônicos das polpas celulósicas	69
Figura 27 – Teores de ácidos hexenurônicos das polpas	70
Figura 28 – Teor de sólidos orgânicos dos licores negros	72
Figura 29 – Teor de sólidos inorgânicos dos licores negros	73

	Página
Figura 30 – Teor de sólidos totais dos licores negros obtidos	74
Figura 31 – Poder calorífico dos licores negros	74
Figura 32 – Teores de carbono dos licores negros	77
Figura 33 – Teores de oxigênio dos licores negros	78
Figura 34 – Teores de nitrogênio dos licores negros	79
Figura 35 – Teores de hidrogênio dos licores negros	80
Figura 36 – Remoção de metais das polpas lixiviadas da madeira A	82
Figura 37 – Remoção de metais das polpas lixiviadas da madeira B	82

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Origem e comportamento dos ENPs no circuito kraft de licor	13
Tabela 2 – Condições de cozimento aplicadas no estudo	31
Tabela 3 – Lavagem da polpa marrom com água deionizada	34
Tabela 4 – Caracterização tecnológica das madeiras de <i>Eucalyptus</i>	36
Tabela 5 – Concentrações de elementos minerais nas madeiras de <i>Eucalyptus</i> ..	38
Tabela 6 – Equações das análises de regressão para a madeira A	42
Tabela 7 – Equações das análises de regressão para a madeira B	43
Tabela 8 – Teores de Cu, Fe e Mg nas madeiras, com interação não significativa.	45
Tabela 9 – Teores de Ca, K e Mn nas madeiras, com interação significativa	45
Tabela 10 – Teores de Cl nas madeiras, com interação significativa	46
Tabela 11 – Análises químicas das madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	52
Tabela 12 – Análises químicas das madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação não significativa	53
Tabela 13 – Análises químicas das madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	53

	Página
Tabela 14 – Análises químicas das madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação não significativa	54
Tabela 15 – Resultados dos cozimentos Lo-Solids® das duas madeiras, com interação significativa	62
Tabela 16 – Análises químicas das polpas marrons das duas madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	67
Tabela 17 – Análise química das polpas marrons das duas madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação não significativa	67
Tabela 18 – Teores de sólidos inorgânicos e totais do licor negro, com interação significativa	71
Tabela 19 – Teor de sólidos orgânicos e poder calorífico do licor negro, com interação não significativa	71
Tabela 20 – Análise elementar dos licores negros das duas madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	76
Tabela 21 – Teores de oxigênio dos licores negros das duas madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	77
Tabela 22 – Teores de metais nas polpas marrons das duas madeiras de <i>Eucalyptus</i> , com interação significativa	81
Quadro 1A – Resultados experimentais das concentrações de metais e DQO nos filtrados da lixiviação ácida com ácido sulfúrico para a madeira A ...	94
Quadro 2A – Resultados experimentais das concentrações de metais e DQO nos filtrados da lixiviação ácida com ácido sulfúrico para a madeira B ...	95
Quadro 3A – Resultados de cozimentos, viscosidade, poder calorífico e sólidos orgânicos obtidos nas três condições estudadas para as duas madeiras	96
Quadro 4A – Resultados de sólidos inorgânicos, sólidos totais e análise elementar do licor negro nas três condições estudadas para as duas madeiras	97
Quadro 5A – Resultados de carboidratos, ácidos urônicos, acetil, S/G e extrativos nas três condições estudadas para as duas madeiras	98
Quadro 6A – Resultados de lignina e cinzas nas três condições estudadas para as duas madeiras	99

	Página
Quadro 7A – Análises químicas das polpas obtidas após os cozimentos, nas três condições estudadas para as duas madeiras	100
Quadro 8A – Teor de metais nas três condições estudadas para as duas madeiras	101
Quadro 9A – Teor de metais nas polpas obtidas, nas três condições estudadas para as duas madeiras	102

RESUMO

SANTOS, Ricardo Balleirini, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2008. **Polpação kraft Lo-Solids[®] de cavacos de eucaliptos lixiviados com soluções ácidas.** Orientador: José Lívio Gomide. Co-Orientadores: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

Atualmente, o aumento do reaproveitamento de águas dentro das fábricas de celulose e papel resultam em maior concentração de elementos não processáveis (ENPs) e, conseqüentemente, em aumento dos prejuízos causados por estes. O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de dois tipos de lixiviação ácida de cavacos, em duas madeiras de *Eucalyptus*, para polpação kraft pelo processo Lo-Solids[®]. As lixiviações foram realizadas com água acidificada (H₂SO₄) e com filtrado do estágio ácido do branqueamento. Primeiramente foi feito um estudo de otimização das condições aplicadas nas lixiviações (tempo e relação licor/madeira). Os cavacos lixiviados nas condições selecionadas (1 hora, 70 °C, 4/1 e pH 2,0) passaram pela etapa de polpação kraft Lo-Solids[®] e as polpas marrons e os licores de cozimentos foram caracterizados. A lixiviação ácida reduziu consideravelmente o conteúdo de metais nos cavacos e nas polpas celulósicas. Foram detectados benefícios na carga de álcali aplicada no cozimento, no rendimento do processo, na viscosidade da polpa marrom e no poder calorífico do licor negro. Os carboidratos e outros constituintes das madeiras e das polpas não sofreram danos com a aplicação da lixiviação ácida dos cavacos.

ABSTRACT

SANTOS, Ricardo Balleirini, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2008. **Lo-Solids[®] kraft pulping of eucalyptus chips leachate with acid solutions.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Jorge Luiz Colodette and Cláudio Mudado Silva.

Nowadays, increase of water reuse in pulp and paper mill results in greater concentration of non process elements (NPE) and consequently the damages caused. The objective of this study was to evaluate the influence of acid leaching of *Eucalyptus* wood chips prior to Lo-Solids[®] kraft pulping. The leaching stages were carried out using acidified water (H₂SO₄) and filtrate from a bleaching acid stage. First, it was carried out an optimization study to establish the best time and liquor/wood ratio for leaching stage. The acid leached chips (1 hour, 70 °C, 4/1 and pH 2.0) were pulped by the Lo-Solids[®] kraft pulping process. Chips, pulp and black liquors were characterized. The acid leaching stages reduced considerably the metals content in chips and in pulps. Benefits were also detected in alkali charge, pulping yield, brown pulps viscosity and black liquors high heat value. Carbohydrates and other wood and pulp chemical constituents did not suffer any significant damages by the acid leaching stages.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem uma história importante no setor florestal, principalmente no desenvolvimento da indústria de celulose e papel, por sua dimensão, pelo clima tropical, diversidade e pela tecnologia silvicultural desenvolvida.

No Brasil, os programas de melhoramento florestal das empresas nacionais de celulose e papel destacam-se no cenário mundial pelos excelentes resultados alcançados na área de clonagem de *Eucalyptus sp.* (GOMIDE et al., 2004). Gomide et al. (2005) analisando clones de *Eucalyptus* de última geração, pertencentes às principais empresas brasileiras de celulose, encontraram resultados que indicaram a alta qualidade dos clones atualmente plantados no Brasil para produção de celulose.

As indústrias de celulose instaladas no Brasil se baseiam principalmente na produção de polpa pelo processo kraft. Esse processo de cozimento é atualmente responsável por 95% dos processos de polpação química praticados no mundo.

O fato de ser o processo dominante resulta em muitas pesquisas que visam à melhoria da eficiência e minimização de custos na produção da polpa celulósica.

Dentro desse contexto encaixa-se um fato bem conhecido e que vem ganhando importância em pesquisas: a ação prejudicial de certos metais no processo de produção de celulose. Esses elementos podem ter impactos negativos nas reações químicas e na eficiência do processo, bem como nas propriedades do produto, sendo a madeira apontada como a principal fonte de entrada de elementos não processáveis (ENPs) na indústria.

O cálcio, juntamente com o manganês e magnésio, apresentam grande potencial na formação de incrustações em digestores contínuos. Essas

incrustações provocam paradas nas fábricas e conseqüentemente perda de produção.

Os íons de metais de transição têm efeito bastante deletério no branqueamento com peróxido de hidrogênio, catalisando sua decomposição e causando desperdício do reagente, além da formação de radicais que degradam as fibras. O ferro, assim como o alumínio, restringe o ganho de alvura e aumenta a reversão de alvura da polpa. O cálcio, recentemente, vem sendo indicado como agente de redução da taxa de deslignificação da madeira, sendo que a sua remoção possibilitaria ganhos em rendimento do processo de polpação e na viscosidade da polpa. No ciclo de recuperação, o acúmulo de algumas dessas substâncias aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e nos evaporadores do licor preto.

Levando em consideração os prejuízos causados pela presença de metais na fabricação de celulose, seria desejável o desenvolvimento de alternativas para a remoção desses elementos do processo, buscando melhorias no processo de polpação da madeira, na branqueabilidade da polpa, na circulação de filtrados e no ciclo de recuperação.

Uma técnica que tem se mostrado promissora na remoção desses elementos da madeira é a lixiviação ácida dos cavacos antes da etapa de polpação, diminuindo assim os prejuízos causados pela ação desses elementos, sem conseqüências à qualidade da polpa.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de dois tipos de lixiviação ácida de cavacos, em duas madeiras de *Eucalyptus*, para polpação kraft pelo processo Lo-Solids[®]. Buscou-se analisar os efeitos das lixiviações ácidas na remoção de metais, nas variáveis do processo de cozimento, na constituição química da madeira e da polpa e no licor negro de cozimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo de polpação kraft

Observações feitas por Watt (Inglaterra) e Burgess (EUA), na década de 1850, levaram ao processo de polpação química alcalina com recuperação e regeneração dos reagentes de cozimento. Esses autores utilizaram uma solução alcalina forte de NaOH, capaz de deslignificar a madeira em temperaturas elevadas. A primeira fábrica que utilizou o processo soda foi inaugurada em 1860 nos EUA. No entanto, o processo soda logo foi substituído pelo processo sulfito, patenteado em 1867. Essa mudança se baseou principalmente na maior alvura da polpa celulósica sulfito.

Em 1879, na Alemanha, foi inventado o processo kraft. Essa descoberta se baseou na substituição do carbonato de sódio pelo sulfato de sódio na etapa de recuperação, para reposição de perdas de sódio no processo. O sulfato foi reduzido a sulfeto por combustão redutiva na caldeira de recuperação e o sulfeto gerado no licor de polpação aumentou consideravelmente a taxa de deslignificação e resultou numa polpa com alta resistência e rendimento, quando comparada ao processo soda. Entretanto, apresentou também alguns inconvenientes como, por exemplo, coloração mais escura que a das polpas produzidas pelos processos soda e sulfito. Outro inconveniente era o mau cheiro causado pela emissão de compostos reduzidos de enxofre. Essa foi a principal razão pelo lento desenvolvimento do processo kraft (MARCOCCIA et al., 2000).

Na década de 1920, no Canadá, Tomlinson, segundo Marcocchia et al., 2000, desenvolveu uma caldeira de recuperação contínua para recuperação dos reagentes químicos residuais do processo kraft. A produção de polpa kraft

branqueada só se tornou viável com o desenvolvimento do dióxido de cloro como agente de branqueamento, em meados da década de 1940, no Canadá e Suécia. O uso do dióxido de cloro propiciou um rápido avanço do processo kraft e, eventualmente, sua dominância sobre os outros processos.

O processo de cozimento kraft é atualmente responsável por 95% dos processos de polpação química praticados no mundo, sendo seus principais reagentes químicos o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio (SJÖDAHL, 2006). O cozimento kraft de produção de celulose apresenta uma seletividade relativamente baixa em relação às reações de remoção da lignina, sendo removidos durante o cozimento, além dos extrativos parte dos carboidratos. Ao final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos continua significativa e a taxa de remoção da lignina diminui o que resulta em perda de rendimento (FOELKEL, 1977).

No cozimento kraft, a lignina, que é a substância cimentante que une uma fibra a outra, é degradada pelos íons hidroxila e sulfeto, sendo os produtos de degradação dissolvidos e as fibras separadas umas das outras (SJÖDAHL, 2006).

Como o processo kraft é pouco seletivo, a deslignificação da madeira durante a polpação é acompanhada pela degradação dos carboidratos. Segundo Agarwal e Gustafvsson (1995), a perda de carboidratos no processo kraft ocorre por pelo menos três maneiras distintas: 1) dissolução rápida das hemiceluloses de baixo peso molecular; 2) reação de despolimerização terminal, e; 3) hidrólise alcalina de ligações glicosídicas.

A dissolução de hemiceluloses de baixo peso molecular provoca perda de rendimento sendo a extensão da dissolução dependente da concentração de álcali (OLM e TISTAD, 1979). Segundo Fantuzzi Neto (1997), a reação de despolimerização terminal ocorre principalmente na fase de aquecimento e pode causar considerável perda de rendimento. A degradação dos polissacarídeos inicia-se nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas (reação de descascamento).

As reações de deslignificação têm início em temperaturas da ordem de 140°C sendo necessário que os processos industriais de polpação utilizem temperaturas mais elevadas, geralmente da ordem de 155°C a 170°C. Temperaturas superiores a 175°C tornam a celulose mais susceptível à

degradação (BUGAJER et al., 1980 e BUSNARDO, 1981) e devem ser evitadas.

A deslignificação durante o cozimento kraft ocorre em três fases distintas: durante a fase inicial são dissolvidas ligninas e compostos de baixo peso molecular. Na fase principal ocorre a dissolução das ligninas de mais alto peso molecular, sendo 70% da lignina da madeira solubilizada nesta fase. Já na fase residual, que se inicia após 90-95% da deslignificação ser completada, a remoção de lignina é menos seletiva e pouco intensa (SJÖDAHL, 2006).

As vantagens do processo kraft de polpação em relação ao processo sulfito são:

- ✓ Utilização de qualquer espécie de madeira;
- ✓ O processo é relativamente insensível à presença de casca;
- ✓ Tempo de cozimento é relativamente curto;
- ✓ Problemas com “pitch” na polpa são menos pronunciados;
- ✓ Polpa com alta resistência;
- ✓ Regeneração dos reagentes químicos e produção de energia eficientes;
- ✓ Sub-produtos valiosos, como a terebintina e o “tall-oil”.

Como todo processo industrial, segundo Assumpção et al. (1988), citado por Bassa et al. (2002), o processo kraft também apresenta desvantagens:

- ✓ Alto custo de investimento na construção da fábrica;
- ✓ Problema com odor dos gases produzidos;
- ✓ Baixo rendimento de polpação e;
- ✓ Alto custo de branqueamento.

2.1.1. Processo contínuo de polpação

Até a década de 50, os digestores “batch,” ou seja, com alimentação em bateladas, eram mais usados na produção de polpa kraft do que os digestores com alimentação contínua. Em cozimento batch convencional, os reagentes químicos de cozimento (licor branco e licor negro residual) são adicionados ao digestor no início do processo. Para atingir a temperatura de cozimento, o digestor recebe aquecimento direto por vapor ou indireto pela circulação de licores de cozimento em trocadores de calor. Quando o grau de deslignificação é atingido, o conteúdo do digestor é descarregado, ainda quente, em tanque apropriado e o ciclo é repetido. Este processo apresenta uma série de vantagens, como uniformidade da polpa, simplicidade operacional e flexibilidade de produção (MARCOCCIA et al., 2000).

O primeiro digestor contínuo foi desenvolvido em 1938 em uma fábrica na Suécia. O primeiro avanço real aconteceu em 1957 quando o método de descarga a frio foi desenvolvido, isto é, a polpa era resfriada antes do descarregamento do digestor. Este procedimento aumentou a resistência da polpa, despertando maior interesse das indústrias nestes tipos de digestores (MARCOCCIA et al., 2000).

Em 1962, foi desenvolvida uma lavagem no interior do digestor denominada Hi-Heat Washing. Neste método de lavagem, o licor de lavagem é adicionado em fluxo contracorrente com a polpa marrom, na parte inferior do digestor. A lavagem Hi-Heat simplificou consideravelmente a operação na planta de lavagem da polpa marrom. Quase todos os digestores instalados após 1962 possuíam a tecnologia Hi-Heat (MARCOCCIA et al., 2000).

Em 1983, a primeira fábrica utilizando o processo de Cozimento Kraft Modificado (MCC) foi inaugurada. O método MCC foi desenvolvido pelo Swedish Forest Products Laboratory (STFI) e o Royal Institute of Technology, em Estocolmo, Suécia. Esta tecnologia proporcionou uma deslignificação mais seletiva e polpas mais resistentes, comparadas com o processo kraft convencional.

Mais tarde, ocorreram vários desenvolvimentos na tecnologia de digestores contínuos. Especialmente, pode ser destacar:

- ✓ Implementação do Cozimento Modificado Estendido (EMCC). Assim como o MCC, foi implementada uma divisão de álcali em diversas parcelas, estágio de cozimento em contracorrente e baixa concentração de sólidos no cozimento;
- ✓ Cozimento Isotérmico (ITC);
- ✓ Impregnação com Licor Negro (BLI);
- ✓ Diamondback pré-steaming e
- ✓ Cozimento Lo-Solids[®], que é uma modificação do EMCC, minimizando os sólidos dissolvidos e com menor temperatura de cozimento. Este processo será melhor detalhado a seguir.

Em 2000, mais de 65% da produção global de polpas kraft utilizava o processo contínuo de polpação (MARCOCCIA et al., 2000).

Devido a estes avanços tecnológicos, os digestores contínuos proporcionaram um sucesso na substituição dos sistemas batch (tecnologia predominante nos primórdios do processo kraft), devido a inerentes vantagens do processo contínuo sobre o processo por batelada. Dentre as vantagens pode-se destacar:

- ✓ Menor requerimento de espaço. O processo contínuo requer, geralmente, um único reator enquanto o sistema batch requer vários reatores individuais;
- ✓ Menor volume de fluxo de entrada e saída do digestor;
- ✓ Operação contínua *versus* carregamento e descarga por batelada;
- ✓ Maior eficiência energética. Menor requerimento de energia no processo e recuperação mais eficiente de energia;
- ✓ Menor impacto ambiental proporcionado por maior controle da emissão de gases e de vapor contaminado;
- ✓ Estágio eficiente de lavagem da polpa marrom no digestor;
- ✓ Maior flexibilidade na configuração do processo – sistema de fluxo em multi-estágio com habilidade para controlar, independentemente, a direção do fluxo e a composição do licor por estágio.

2.1.2. Processo de polpação Lo-Solids®

Um fato bem conhecido diz respeito às desvantagens causadas pelo teor de sólidos dissolvidos no licor de cozimento, sendo que diversos estudos demonstraram os efeitos da concentração de sólidos no desempenho do cozimento.

Hartler (1978) estudou a concentração de lignina dissolvida nas diferentes fases de deslignificação e observou que o aumento da concentração de lignina no licor, na fase final, diminui a seletividade do processo.

Sjöblom et al. (1983, 1988, 1990) estudaram o processo de deslignificação intensiva através do aumento de seletividade do processo kraft. Os autores concluíram que os fatores mais importantes que influenciam a seletividade são as concentrações da lignina dissolvida e dos reagentes ativos de polpação e que, através do controle destes componentes, uma polpação com baixo número kappa com preservação da qualidade da polpa é viável.

Olm et al. (1988) ressaltaram que estudos realizados pelo Swedish Forest Products Laboratory (STFI) demonstraram que a presença de lignina dissolvida no licor de cozimento retarda a deslignificação durante a fase final.

Carneiro (1992), em estudo sobre modificações do processo kraft convencional para uma deslignificação intensiva em madeira de eucalipto, concluiu que os principais fatores que influenciaram a seletividade do processo foram as concentrações dos reagentes e da lignina dissolvida no licor de cozimento.

Irvine et al. (1994) observaram que a troca de licor, diminuindo a concentração de lignina dissolvida em estágios finais de polpação kraft de madeiras de eucalipto, proporcionavam um aumento na resistência da polpa.

Segundo Marcoccia et al. (1996a), o teor de sólidos dissolvidos (lignina, celulose, hemicelulose, extrativos e minerais), presentes na fase de deslignificação principal, contribuem significativamente para:

- ✓ Decréscimo na viscosidade e resistência da polpa;
- ✓ Aumento no consumo de licor branco;
- ✓ Decréscimo na branqueabilidade da polpa;

Pelo decréscimo dos sólidos dissolvidos no licor, foram desenvolvidos novos sistemas de polpação com melhoria da qualidade da polpa. Esta é a base para a polpação Lo-Solids[®] (Marcoccia et al., 2000).

2.1.3. Objetivos do processo

De acordo com Marcoccia et al. (1996b), o objetivo primário do processo de polpação Lo-Solids[®] é minimizar a quantidade e a concentração dos sólidos dissolvidos da madeira nos estágios principal e final de deslignificação. Além disso, outras técnicas são aplicadas, como distribuição uniforme de temperatura e dos reagentes de cozimento, perfil de álcali constante ao longo do vaso de cozimento, concentração mínima de lignina dissolvida no final do cozimento, o mínimo de picos de temperatura de cozimento e manutenção de concentração suficiente de álcali na fase principal e residual de deslignificação.

Segundo os mesmos autores, tanto o processo Lo-Solids[®] quanto os processos de Cozimento Contínuo Modificado (MCC) e Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC) têm objetivos básicos similares. Entretanto, no processo Lo-Solids[®] ocorre um decréscimo na concentração de todos os sólidos dissolvidos da madeira nos estágios principal e final de cozimento e, nos outros processos citados, o objetivo é reduzir a concentração de lignina dissolvida no estágio final de cozimento.

2.1.4. Princípios básicos da polpação Lo-Solids[®] e seus benefícios

A polpação Lo-Solids[®] tem como princípio básico a utilização de múltiplas extrações do licor residual, sendo a reposição feita após cada extração com licor branco pré-aquecido e licor de lavagem. Essa combinação de fluxos de reposição (licor branco + licor de lavagem) propicia baixas concentrações de sólidos dissolvidos, podendo haver aumento da relação licor/madeira, o que ajuda a diluir os subprodutos formados durante o cozimento decrescendo,

assim, as concentrações desses produtos nos estágios de deslignificação principal e residual (MARCOCCIA et al., 1996).

2.1.5. Benefícios da polpação Lo-Solids®

Publicações (JOHANSSON, et al., 1984; SAMMARTINO, 1996) mostram que a conversão para processo Lo-Solids® proporcionou um decréscimo de 10-30% na concentração dos sólidos orgânicos na etapa principal e residual de deslignificação (MARCOCCIA et al., 2000).

Resultados de estudos em laboratório (BACKLUND, 1984) demonstraram que um decréscimo de 10 a 30% na concentração de subprodutos da madeira resultou em um aumento de 5 a 10% no índice de tração da polpa, em um decréscimo de 1 a 3% do consumo de álcali e em um aumento na branqueabilidade, mantendo todas as outras condições constantes. Uma diminuição de 10 a 30% na concentração de sólidos dissolvidos em cozimentos que foram convertidos para o processo de polpação Lo-Solids®, resultou em uma diminuição de 5 a 10% na carga de licor branco, em um decréscimo de 2 a 5 °C na temperatura de cozimento e em queda de 5-10% no kappa. Comparando com outros processos modificados, no processo Lo-Solids® há um ganho de 1 a 3% na branqueabilidade da polpa (MARCOCCIA et al., 2000).

De acordo com Shin e Stromberg (2005), uma fábrica que produzia polpa branqueada de eucalipto usando outro processo e que mantinha alta concentração de álcali efetivo no final da zona de cozimento inferior, demonstrou um índice de tração mais baixo na polpa branqueada, quando comparado ao do cozimento Lo-Solids®, em que o álcali residual é mantido baixo nessa fase do processo.

Um aumento na capacidade de extração resulta em uma maior habilidade de adicionar licor de lavagem no digestor, aumentando a eficiência da operação de lavagem no mesmo. Uma forma de mensurar a eficiência de lavagem é pela concentração de sólidos dissolvidos contido na suspensão de polpa na descarga do digestor. Um decréscimo de 30 a 40% de sólidos foi

observado em fábricas que converteram seu processo para Lo-Solids® e monitoraram este parâmetro (MARCOCCIA et al., 2000).

Marcoccia et al. (1998) destacam um aumento de 2 a 5% no rendimento em três diferentes instalações utilizando madeira de folhosas que converteram seus processos para Lo-Solids®.

Estudos realizados por Stromberg (2002) em 14 digestores que modificaram sua tecnologia para Lo-Solids® demonstraram diversas vantagens comparado aos processos anteriores. Um aumento de rendimento medido pelo decréscimo do consumo de madeira foi de 1 a 4%. A resistência da polpa e o desempenho de máquinas de papel também melhoraram. O autor destaca que os digestores que aumentaram o rendimento apresentaram muitos parâmetros em comum:

- ✓ Extração pós-impregnação;
- ✓ Elevação lenta da temperatura do licor;
- ✓ Baixa e uniforme concentração de álcali;
- ✓ Ausência de impregnação com licor negro;
- ✓ Alta sulfidez no início da deslignificação principal;
- ✓ Baixa concentração de substâncias dissolvidas nas zonas de cozimento;
- ✓ Baixa força iônica na zona de cozimento;
- ✓ Baixa temperatura.

2.2. Elementos não processáveis (ENP)

Ultimamente, o crescente reuso de água nas fábricas de celulose e papel tem causado o aumento de retenção e de concentração de componentes inorgânicos oriundos da madeira, da água e dos insumos químicos. Esses componentes que, outrora, não eram muito estudados, passaram a ser importantes, uma vez que acúmulo destes elementos, passaram a participar de reações indesejáveis, catalisando, reagindo, incrustando ou interferindo nas propriedades e qualidades dos produtos finais.

Alguns desses elementos são biologicamente importantes para as árvores, como N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, B e Fe. Em alguns casos, as árvores

os requerem em concentrações de 1 a 2% ou 1 a 100 ppm e até em ppb. Mesmo os elementos em baixíssimas concentrações podem apresentar problemas e danos quando a madeira é utilizada industrialmente. Tais minerais são conhecidos como Elementos Não Processáveis (ENPs).

Vários autores (JEMAA et al., 1999; ALÉN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000; SILVA et al., 2002) afirmaram que a maior parte dos íons metálicos presentes no processo de polpação é originada da madeira usada como matéria-prima e que o conteúdo desses metais é variável, dependendo da origem da madeira.

Gullichsen (2000) relata que alguns dos íons metálicos, como sódio e cálcio, originam-se, principalmente, dos reagentes usados na fábrica. Os principais compostos ativos no cozimento kraft são o NaOH e o Na₂S, que entram no processo com o licor branco. Este licor contém também pequenas quantidades de outros compostos de Ca e Na, alguns sais acumulados e outros elementos não processáveis, que são inertes no cozimento.

Elementos nocivos, em particular silício e alumínio, podem ser liberados da cal na preparação do licor. Segundo Jemaa et al. (1999), a principal entrada de alumínio e sílica no sistema está associada à madeira, mas é também provocada pela entrada de impurezas contidas nos compostos químicos de reposição utilizada no ciclo de recuperação, ressaltando-se que pequena parte advém da própria água de processo.

As principais origens dos ENPs, os potenciais problemas que eles podem causar e os principais pontos de remoção estão sumarizados na Tabela 1, conforme estudos de Jemaa et al. (1999).

Os elementos não processáveis Ca, K, Cl, Al, Si, P, Mg, N, Fe e Cu podem ser encontrados em licores usados no processo em concentrações que causem efeitos negativos. Especialmente o Ca, mas também Mg e Mn, podem provocar depósitos nos digestores contínuos (MARCOCCIA et al., 2000). Os ENPs podem também causar problemas no ciclo de recuperação química, ocasionando depósitos nos evaporadores, corrosão na caldeira de recuperação e problemas na preparação do licor branco (HOLMLUND; PARVIAINEN, 2000; VAKKILAINEN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000.).

Tabela 1 - Origem e comportamento dos ENPs no circuito kraft de licor

Elemento	Origem	Problemas Potenciais
Na	Cavacos e químicos	Entupimento na caldeira de recuperação
K	Cavacos e químicos	Entupimento na caldeira de recuperação
Ca	Cavacos e cal	Incrustações concorrendo com metais de transição quelados e influência na deslignificação com oxigênio
Mn	Cavacos	Formação de incrustações e depósitos e redução de alvura
Fe	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos, redução de alvura e obstrução na filtração da lama de cal
Al	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos e concorrência com metais de transição quelados
Cu	Cavacos	Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento
Co	Cavacos	Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento
Cr	Produtos químicos	Provoca decomposições na geração de ClO ₂ e afeta o branqueamento da celulose
P	Cavacos	Redução do CaO disponível
Si	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos e redução do CaO disponível
Mg	Cavacos e cal	Altera as propriedades de clarificação do "dregs"
Ba	Cavacos	Formação de incrustações e depósitos
N	Cavacos	Emissão de NH ₃ e NO ₂

Fonte: Jemma et al. (1999).

Alguns íons metálicos, como magnésio e cálcio, têm efeito de proteção das fibras no branqueamento alcalino com reagentes à base de oxigênio (ALÉN, 2000). Tanto a desorção de íons metálicos na polpa e nos cavacos quanto a sorção desses íons nas fibras da polpa têm despertado maior interesse aos pesquisadores devido ao aumento na demanda de processos de polpação com circuitos fechados. Em alguns estágios do processo onde o pH é baixo, os íons metálicos podem se liberar das fibras e se precipitar nos estágios subseqüentes do processo em que o pH é mais elevado. A formação de incrustações e depósitos está entre os maiores problemas a serem solucionados quando se trata de fechamento de circuitos (KARHU et al., 2002).

2.3. Metais no Branqueamento

2.3.1. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, que é o reagente de branqueamento mais importante na produção de polpa TCF (Totally Chlorine Free) e também usado no branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free), é muito sensível à decomposição catalisada por metais (KUJALA et al., 2004). Colodette e Dence (1988) relataram que o peróxido de hidrogênio é o reagente mais afetado pela ação dos metais, sendo a sua decomposição induzida primeiramente por metais de transição, como formas insolúveis do ferro, do manganês e, em menor extensão, do cobre.

O Mn, que está presente naturalmente na madeira, decompõe o peróxido de hidrogênio rapidamente em condições alcalinas. Por outro lado, o cobre e o ferro, apesar de, às vezes, também causarem problemas, encontram-se normalmente em formas fortemente ligadas às fibras, sendo cataliticamente menos ativos que o manganês (COLODETTE; DENCE, 1989).

As reações de decomposição catalisadas pelos metais de transição consomem peróxido de hidrogênio, uma vez que levam à perda do íon perhidroxila HOO⁻ (LINDHOLM, 2000). Além disso, como a decomposição catalítica gera radicais hidroxila, que causam danos aos polissacarídeos (ALÉN, 2000), a concentração dos íons metálicos nas polpas tem que ser

reduzida pelo uso de tratamentos ácidos ou de quelação, antes do estágio de branqueamento com peróxido.

Como citado, os metais de transição ligados à polpa são a principal causa da decomposição do peróxido, e isso se dá especialmente durante o branqueamento de pastas mecânicas e quimiomecânicas. Sabe-se que os metais removidos da polpa por tratamentos de quelação certamente exercem papel importante na decomposição do peróxido (COLODETTE, 1990a).

2.3.2. Efeito do Magnésio

O efeito prejudicial aos carboidratos causado por metais de transição pode ser reduzido pela remoção parcial dos mesmos por pré-tratamentos da polpa com ácido ou quelante ou pela adição de compostos que protegem os carboidratos durante o branqueamento. Robert et al., citados por Gullichsen (2000), descobriram que o íon magnésio é um desses protetores e, economicamente, o melhor dos que haviam sido testados. Ele é adicionado ao processo como sulfato de magnésio em pequenas quantidades (0,05%-0,1% como Mg na polpa). Acredita-se que o magnésio se precipita como hidróxido, e absorve outros íons metálicos ou forma complexos com eles, tornando-os indisponíveis para catalisar a decomposição do peróxido. A efetividade da adição de magnésio é comprovada por uma maior viscosidade intrínseca nas polpas em que houve adição de $MgSO_4$ durante a pré-deslignificação com oxigênio, sobretudo quando se aumenta a taxa de deslignificação (GULLICHSEN, 2000).

2.3.3. Efeito da Quelação e do Tratamento Ácido

Os metais de transição podem ser removidos acidificando-se a polpa a pH 2 a 3, ou por tratamento com agente quelante, normalmente o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ou dietilenotetraminopentacético (DTPA). A acidificação e o agente de quelação liberam os íons metálicos das fibras, mas eles ainda têm que ser retirados do sistema em um dos lavadores anteriores ao estágio de branqueamento com peróxido (LINDHOLM, 2000).

Nem a quelação nem a lavagem ácida são capazes de eliminar todos os metais de transição da polpa, sendo o ferro especialmente difícil de ser removido. Felizmente, esse metal é o menos ativo na decomposição do peróxido. Baseado em sua agressividade ao peróxido, os metais de transição vêm na seguinte ordem: Mn>Cu>Fe (GULLICHSEN, 2000).

Escolhendo-se o pH apropriado no estágio Q, a maior parte do Mg é mantida na polpa e o conteúdo de Mn diminui significativamente. O melhor perfil de metais é obtido se a quelação é feita em pH entre 5 e 7. Também ocorre redução significativa de Mn em valores de pH maiores que 9-10 (PIKKA et al., 2000).

De acordo com Beaudry (1994), os metais alcalinos como o Ca, quando presentes em suficientes concentrações, podem prejudicar a habilidade de algum quelante de seqüestrar os metais nos sítios de ligação. A competição entre Zn e Fe também diminui a eficácia dos quelantes.

2.3.4. Deslignificação com Oxigênio

A deslignificação com oxigênio é considerada uma extensão do processo de polpação. No contexto do branqueamento pode ser compreendida como um processo de pré-branqueamento, pois é um estágio que tem ação mais deslignificante do que alvejante.

O oxigênio reage com a polpa promovendo a deslignificação e, também, ocasionando a formação de radicais livres e formação do peróxido de hidrogênio. Os radicais livres degradam os carboidratos, promovendo a redução no seu grau de polimerização. A formação de peróxido é desejável, uma vez que este promove o alvejamento da polpa (LACHENAL, 1996).

Como o peróxido é intermediário no branqueamento com oxigênio, o gerenciamento de metais de transição é muito importante para a seletividade dessa etapa. Como mencionado, a decomposição do peróxido catalisada por metais forma radicais hidroxila que podem atacar os polissacarídeos, trazendo resultados prejudiciais (GULLICHSEN, 2000).

As reações que degradam os polissacarídeos podem ser divididas em duas categorias: (1) a clivagem das ligações glicosídicas em algum ponto ao longo da cadeia e (2) a reação de descascamento, através da qual os grupos

terminais redutores são removidos sucessivamente. Ainda que ambas possam ocorrer durante a deslignificação com oxigênio, a primeira é a mais significativa e promovida por traços de metais de transição. Devido à clivagem das ligações glicosídicas, esses ataques levam a uma diminuição na viscosidade da polpa e, conseqüentemente, a uma redução nas propriedades de resistência da polpa (ALÉN, 2000).

Uma alternativa para minimizar a ação desses metais seria a lavagem ácida da polpa antes do estágio com oxigênio ou, ainda, a adição de compostos protetores ou aditivos para inibir a degradação dos carboidratos (McDONOUGH, 1996).

Uma nova alternativa que vem sendo estudada por vários autores (Lindgren et al. (2002), Brelid (2002), Kangas et al. (2002), Lundqvist et al. (2005a) e Lundqvist et al. (2005b)) para remover esses metais que são causadores de prejuízos durante a etapa de deslignificação com oxigênio é a lixiviação ácida dos cavacos, que remove os metais dos cavacos antes que entrem no processo.

2.4. Influência dos Metais na Reversão de Alvura

Os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química e bioquímica. Mesmo presentes apenas em pequenas concentrações, certos íons metálicos são capazes de iniciar e suportar reações de oxi-redução de grande importância para os processos de branqueamento e formação de cor das polpas.

Em estudos de polpas mecânicas impregnadas com diferentes íons metálicos, determinou-se que, com respeito a seus efeitos na cor e na estabilidade de cor, os íons metálicos podiam ser divididos em dois grupos: um grupo inofensivo (Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+}) e um grupo nocivo (Fe^{2+} , Fe^{3+} e, em menor extensão, Cu^{2+}). Isso não significa que os íons metálicos no primeiro grupo são de qualquer forma inofensivos durante o branqueamento com peróxido (FORSSKÅHL, 2000).

Segundo Beaudry (1994), os sais de ferro, que podem se manifestar de duas formas, férrico (III) e ferroso (II), são responsáveis por restringir o ganho de alvura e aumentar a reversão desta. Afirmou, ainda, que o íon férrico (III)

pode ser reduzido a ferroso (II) e, mais tarde, ser oxidado pelo oxigênio atmosférico quando a polpa úmida ou o papel são expostos ao ar.

Gupta (1970) também reportou a influência dos íons de ferro na alvura e reversão de alvura de polpas marrom e branqueada. Além disso, mostrou que o alumínio apresenta efeito similar ao ferro, mas em menor intensidade, e que as concentrações de cobre, zinco, níquel, cromo e sódio presentes na madeira não têm efeitos significativos nas propriedades de alvura.

2.5. Influência dos Metais no Ciclo de Recuperação

O licor preto contém vários cátions e ânions inorgânicos, oriundos da madeira, dos equipamentos, da água de processo e dos insumos químicos usados no processamento da madeira. O acúmulo dessas substâncias químicas aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e, especialmente, nas subseqüentes unidades de evaporação do licor preto. A esse respeito, silicatos e sais de cálcio são os componentes mais nocivos. Além disso, o acúmulo de cloretos pode causar corrosão. O nível de corrosão na caldeira de recuperação depende, principalmente, do conteúdo de cloreto e potássio nos sólidos de entrada (ALÉN, 2000).

Os teores de cloreto e potássio influenciam a temperatura de fusão das cinzas carregadas pelos gases de combustão da caldeira de recuperação. Quanto maiores os teores desses componentes, menores as temperaturas em que as cinzas se tornam aderentes às superfícies dos tubos. Em conseqüência, há redução da troca térmica e, dependendo da magnitude do “carry-over”, pode ocorrer o entupimento da caldeira, ou seja, o fechamento completo dos espaços por onde os gases de combustão passam. Nesse caso, é necessária a parada da caldeira para limpeza.

Conforme Jemma et al. (2000), em fábricas com elevado nível de fechamento de circuito o acúmulo de K e Cl no ciclo de recuperação torna-se a principal preocupação. Em se tratando do circuito fechado com branqueamento TCF, o acúmulo de Cl é menos preocupante, já que a entrada desse mineral é relativamente mais baixa, se comparada com o branqueamento ECF. Uma classe dos ENPs, onde incluem-se os elementos Cl, K, Si e Al, é altamente

solúvel no licor e tem a tendência de se acumular no circuito do licor. Quando Cl e K se apresentam em altas concentrações, há necessidade de removê-los, pois representam riscos de paradas na recuperação. A segunda classe, constituída por Ca, Mg, P, Mn, Fe e Ba, dentre outros, é menos solúvel em licores alcalinos e a tendência é deles se acumularem na lama de cal e nos estágios de branqueamento com pH baixo, onde metais como Ca e Ba se depositam na forma de oxalato de cálcio, carbonato de cálcio e sulfato de bário.

Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para remover Cl e K no circuito de recuperação kraft, dentre elas a evaporação/cristalização do licor branco, removendo o Cl como HCl na chaminé, separação líquido-líquido, ultrafiltração, osmose inversa, troca iônica e métodos eletroquímicos (JEMMA et al.,1999).

Segundo Huhtinen e Hotta (2000), a corrosão em alta temperatura induzida por cloreto pode ocorrer em tubos superaquecidos, quando o combustível contém cloro com álcalis (potássio ou sódio), metais pesados (chumbo e zinco), ou ambos. O cloro, juntamente com álcalis ou metais pesados, forma compostos de baixa temperatura de fusão que se condensam na superfície dos tubos. A corrosão de tubos metálicos pode ser muito agressiva, especialmente quando o cloro se encontra fundido nas superfícies do tubo.

O conteúdo de cálcio dissolvido no licor preto é muito maior do que o desejável. O cálcio deveria precipitar-se imediatamente no licor, devido ao seu alto teor de carbonato (CO_3^{2-}). Entretanto, a matéria orgânica presente no licor preto permite que quantidades bem maiores de cálcio permaneçam dissolvidas. O cálcio é liberado quando a matéria orgânica é degradada em altas temperaturas e, então, precipita como CaCO_3 . O CaCO_3 é muito insolúvel e forma depósitos nas superfícies de transferência de calor dos evaporadores.

Uma possibilidade para se reduzir essas incrustações causadas por carbonato de cálcio seria manter a temperatura nos evaporadores menor que aquela que causa degradação da matéria orgânica, através de um abaixamento da pressão do vapor de entrada.

Além dos depósitos de CaCO_3 , formados devido à presença do cálcio no licor preto, a presença desse metal no licor, mesmo que em pequenas concentrações, inibe a nucleação dos cristais de burqueíta ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) e dicarbonato ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) de sódio. Dessa forma, permite uma

supersaturação desses sais de sódio antes que ocorra a primeira nucleação. E assim, tendo início a nucleação, a quantidade de cristais formados é maciça, resultando em severas incrustações (VERRIL; FREDERICK JUNIOR, 2005).

Huhtinen e Hotta (2000) também mencionaram que podem acontecer incrustações de Al-Si, mas estas são menos freqüentes. O controle poderia ser feito limitando-se o conteúdo de Al no licor preto, através de:

- ✓ Diminuição do teor de casca e sujeira nos cavacos.
- ✓ Diminuição de Al-Si na água e na reposição de cal.
- ✓ Não utilização de água branca na lavagem da polpa marrom.
- ✓ Aumento da remoção de Al-Si nos “dregs” e “grits”.

2.5.1. Influência dos Metais na Caustificação

Os principais ENPs no circuito da cal são magnésio, alumínio, silício, fósforo, ferro, manganês e enxofre (ARPALAHTI, 2000).

O magnésio no licor verde é originado da madeira, dos reagentes químicos de branqueamento e da cal e se parece muito com a cal em suas reações químicas. Carbonato de magnésio pode ser calcinado a MgO e, mesmo em temperaturas mais baixas que o calcário pode ser calcinado a cal. O MgO, pode ser “apagado” por água, exatamente como a cal, mas não gera o Mg_2CO_3 . Por essa razão, o magnésio permanece na lama de cal como hidróxido de magnésio. O magnésio na lama de cal assemelha-se a cal livre e ambos ocorrem na forma hexagonal, o que gera os mesmos problemas de desaguamento do silicato di-cálcico (ARPALAHTI, 2000).

O alumínio é relativamente solúvel nos licores verde e branco, na forma de aluminato de sódio. Pode, entretanto, precipitar com o magnésio na forma de hidrotalcita ou, com o silício, na forma de aluminossilicatos. Isso explica porque o alumínio ocorre nos “dregs” do licor verde e algumas vezes, no circuito da cal (ARPALAHTI, 2000).

A melhor maneira de manter a qualidade da cal, que depende muito da quantidade de impurezas que entram no circuito através do licor verde, é limitar a entrada destas impurezas. É, então, essencial ter uma eficiente clarificação do licor verde. Alguns elementos não processáveis dissolvidos no licor verde precipitam-se com a adição de lama de cal. A única técnica de remoção desses elementos é fazer a reposição da cal recalcinada com uma de melhor qualidade (ARPALAHTI, 2000).

2.6. A Lixiviação Ácida de Cavacos

Tem sido estimado que a aplicação da lixiviação ácida dos cavacos em uma fábrica típica de polpa kraft branqueada pode aumentar a produção e diminuir a demanda de vapor e de reagentes químicos no processo. Além disso, as possibilidades para um futuro fechamento de circuitos na planta de branqueamento pode levar a uma diminuição nos custos para tratamento de efluente (AXEGARD, 2003).

Kangas et al. (2002), estudando o efeito de metais de transição (Co, Cu, Fe, Mn, Ni) no cozimento kraft convencional, observaram que a lavagem ácida ou a quelação de cavacos antes do cozimento diminui consideravelmente o conteúdo de metais da polpa. Foi realizado um cozimento de referência usando-se cavacos sem pré-tratamento, e os resultados foram comparados com os dos cozimentos dos cavacos após a quelação, após a lavagem ácida e após a adição de metais. A adição de metais aos cavacos já tratados teve o objetivo de obter materiais com diferentes teores de metais. A remoção desses metais solúveis em ácido antes do cozimento levou também a uma diminuição do número kappa em aproximadamente 10% e gerou polpas com melhores propriedades de resistência.

Lundqvist et al. (2005b) investigaram a possibilidade de se reduzir a entrada de elementos não processáveis junto com os cavacos de madeira. Para isso, foram realizados estudos em laboratório da lixiviação ácida de cavacos de dois tipos de madeira de fibra curta, bétula e eucalipto. A lixiviação deu-se em condições de aproximadamente 80 °C, pH 2,0, diferentes tempos de retenção e relação licor/madeira de 6/1. Além dos efeitos da lixiviação dos cavacos na remoção de metais, foi investigado também seu efeito no cozimento dos mesmos. Os autores concluíram que a remoção de cálcio é mais difícil no eucalipto, quando comparada com a remoção nos cavacos de bétula. Os elementos K, Mg e Mn tiveram a mesma taxa de remoção e a remoção de cloreto foi substancial durante a lixiviação dos cavacos de eucalipto. No caso da polpação de bétula, a lixiviação melhorou a taxa de deslignificação e a seletividade do cozimento, mas não foram observados efeitos positivos na polpação de eucalipto. A alvura da polpa marrom de eucalipto foi melhorada, mas não tanto quanto a de bétula, que alcançou aumento significativo na alvura da polpa marrom.

Lindgren et al. (2002) também confirmaram que a remoção de metais antes do cozimento é vantajosa e que o conteúdo de metais nos cavacos pode ser reduzido substancialmente através de lixiviação ácida. Além disso, o baixo teor de ENPs pode ser favorável à minimização do efluente da planta de branqueamento, favorecendo a nova tendência de fechamento de circuitos. Esses autores chamaram a atenção para a importância do pH durante a lixiviação ácida. O pH baixo promove a remoção de cátions metálicos indesejáveis; à medida que o pH é abaixado, a maior parte dos grupos carboxila dos componentes da madeira se torna protonada, o que leva à liberação dos íons metálicos. Foi avaliada, nesse trabalho, do ponto de vista técnico, a possibilidade de se realizar a lixiviação ácida dos cavacos em um equipamento onde ocorre a solubilização dos metais em função da redução do pH. O novo processo mostrou-se viável, no que diz respeito ao balanço de água total, mas são necessários mais trabalhos experimentais antes que a tecnologia seja colocada em operação industrial.

Há sempre o risco de se promover uma hidrólise ácida dos carboidratos quando a madeira é tratada em condições ácidas. Uma hidrólise ácida extensiva antes do cozimento poderia levar a um decréscimo no rendimento e a propriedades de resistência inferiores. Entretanto, alguns autores (BRELID et al, 1998, BRELID, 2002 e GELLERSTEDT e AL-DAJANI, 1998, citados por LINDGREN et al (2002)) mostraram, em seus estudos, que o pré-tratamento para remoção de ENPs com ácido sulfúrico diluído pode ser executado sem nenhum efeito significativo no rendimento e viscosidade da polpa.

Brelid (2002) estudou a influência do pH e da temperatura na degradação dos carboidratos durante a lixiviação ácida de cavacos de *Pinus*. Ele mencionou a importância da escolha das condições ao efetuar a lixiviação, uma vez que a degradação dos carboidratos se torna muito extensiva se a temperatura for muito alta (120 °C). Entretanto, os resultados mostraram que a lixiviação de cavacos pode ser realizada a 100°C sem nenhuma diminuição do rendimento e da viscosidade da polpa. A 100 °C, apenas pequenas quantidades de carboidratos foram encontradas no licor de lixiviação.

De acordo com Axegard (2003), frações significantes dos elementos não processáveis , como Cl, K, P, N, Mn, Ba e Ca, podem ser removidas da madeira, antes do cozimento, através da lixiviação ácida dos cavacos, com uma solução ácida à 80 até 100 °C.

Lundqvist et al. (2005a) demonstraram o sucesso da aplicação industrial da lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento kraft em uma série de testes na fábrica Södra Cell Mörrum, localizada no sul da Suécia. A lixiviação dos cavacos foi feita em um dos digestores “batch”, substituindo-se o estágio inicial do licor preto frio por um estágio de lixiviação ácida. A lixiviação reduziu significativamente a entrada da maioria dos elementos não processáveis na fábrica. Apesar de a redução da entrada de Ca ter sido de aproximadamente 50%, os autores relataram que os efeitos nas concentrações dos licores pretos não foram os mesmos. Os autores esclareceram que apenas um dos 10 digestores, foi usado para a lixiviação ácida, de forma que a maior parte da totalidade do licor não foi afetada. Também não foi possível observar nenhum efeito na concentração de K no licor preto fraco, de P e Al nos licores verde e branco e de Ca nos efluentes do branqueamento.

A lixiviação ácida gerou polpas marrons com alvuras bem maiores, mas não houve indicações de melhorias em relação ao branqueamento, nem diferenças relativas à estabilidade de alvura ou viscosidade das polpas. Entretanto, aqueles autores salientaram que o principal incentivo para a implantação da lixiviação ácida de cavacos é a redução da entrada de ENPs no processo e, assim, possibilitar o aumento do grau de recirculação dos filtrados, diminuindo a carga de efluente sem aumentar os riscos de incrustações. Lundqvist et al. (2005a) destacaram a necessidade de mais estudos relativos à otimização do processo de lixiviação com relação a, por exemplo, diferentes licores de processo que poderiam ser utilizados para promover a lixiviação.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Na realização deste estudo foram utilizados dois tipos de madeira de *Eucalyptus spp.* As duas madeiras de *Eucalyptus* foram selecionadas, propositalmente, com qualidades diferentes para produção de celulose. Uma das madeiras foi um clone de alta qualidade tecnológica, com alto rendimento de polpação, e a outra foi de qualidade inferior, formada por um “mix” de madeiras, situação bastante comum nas fábricas nacionais de celulose. As amostras foram recebidas na forma de toras que foram picadas e transformadas em cavacos no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. As amostras foram codificadas como “Madeira A” e “Madeira B”. Nos dois tipos de madeiras, parte dos cavacos foi lixiviada com ácido sulfúrico e parte foi lixiviada com efluente do estágio ácido do branqueamento. Seis amostras de cavacos, lixiviados com ácido sulfúrico, lixiviados com filtrado ácido do branqueamento (seqüência O-A_{HT}(PO)DP) e não-lixiviados, das duas madeiras, foram utilizadas no estudo.

O licor branco utilizado nos cozimento foi preparado em laboratório com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio de purezas “pro análise” para garantir, assim, a não contaminação por metais presentes nos reagentes de cozimento.

3.2. Metodologias

Inicialmente, foram realizados estudos de otimização das condições de lixiviação dos cavacos com água ácida, considerando, principalmente, a remoção de metais e a aplicabilidade industrial. As condições de lixiviação

otimizadas com água ácida foram utilizadas, também, na lixiviação com efluente do estágio ácido do branqueamento.

A primeira etapa desse estudo visou à otimização das condições de lixiviação ácida com ácido sulfúrico para as duas madeiras. Esses experimentos foram feitos num esquema fatorial 3 x 3 (três tempos: 1, 2 e 3 horas e três níveis de relação licor/madeira: 4/1; 6/1; e 8/1), totalizando 9 tratamentos para cada madeira, todos realizados em triplicata. O pH e a temperatura utilizados foram mantidos, respectivamente, em 2,0 e 70°C, seguindo as sugestões do estudo efetuado por Moreira (2006). Após os tratamentos, foi recolhido o filtrado para análise de metais e os cavacos foram secados em estufa e pesados para avaliar a perda de massa. A condição que resultou em remoção satisfatória de metais e que era industrialmente viável foi utilizada para tratar uma maior quantidade de cavacos que, então, foram destinados à segunda etapa do estudo.

Numa segunda etapa, foram feitos estudos comparativos, usando-se cavacos lixiviados com ácido sulfúrico (Lix 1), cavacos lixiviados com efluente ácido do branqueamento (Lix 2) e cavacos não-lixiviados (Ref). Foram avaliados o desempenho no cozimento Lo-Solids[®], as alterações na constituição química da madeira e da polpa, a remoção de metais e características do licor negro dos cozimentos.

3.3. Produção e classificação dos cavacos

As toras das duas madeiras de *Eucalyptus* foram transformadas em cavacos utilizando-se um picador laboratorial de discos dotado de 3 facas. Inicialmente, os cavacos foram classificados pelo sistema de peneiramento do próprio picador (peneiras de 40x40 mm e 5x5 mm de abertura). Os cavacos “aceitos” (retidos na peneira de 5x5 mm) foram secos ao ar, para atingir um teor de umidade uniforme e estável, homogeneizados e foram retiradas amostras pela técnica de quarteamento. A fração dos cavacos aceitos foi novamente classificada, desta vez manualmente, em peneira de 12x12 mm de abertura. Os nós e cavacos com defeitos de corte, as “cunhas”, que poderiam provocar heterogeneidade nos resultados do estudo, também foram retirados.

As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno para evitar modificações em seus teores de umidade e ataque de microrganismos.

3.4. Geração da água ácida e do filtrado do estágio ácido do branqueamento

Para realizar a lixiviação dos cavacos com ácido sulfúrico utilizou-se água deionizada e ácido sulfúrico p.a. A adição do ácido foi feita até a água atingir pH 2,0 que foi, então, utilizada na lixiviação dos cavacos (Lix 1).

Para gerar o efluente ácido do branqueamento foi necessário, primeiramente, a produção de polpas, tanto da madeira A quanto da madeira B, e submissão destas à etapa de branqueamento onde o estágio ácido foi feito sem a adição de dióxido de cloro. Os filtrados do estágio ácido do branqueamento para as duas madeiras foram utilizados na lixiviação dos cavacos (Lix 2). Foi necessária a correção dos pH dos filtrados, o que foi feito pela adição de ácido sulfúrico p.a. até atingir pH 2,0. A demanda de ácido foi pequena, tendo em vista o caráter bastante ácido do filtrado gerado.

3.5. Determinação de densidade básica

As densidades básicas foram determinadas, em triplicata, pelo método de medição indireta do volume (balança hidrostática) dos cavacos saturados com água, como especificado na norma ABNT.

3.6. Otimização da lixiviação ácida dos cavacos

Para estabelecimento das condições ótimas de lixiviação foram utilizados os cavacos das duas amostras de madeira (A e B). Essa etapa foi realizada com 100 gramas (a.s.). Antes das lixiviações, os cavacos foram acondicionados em sacos de náilon e colocados em autoclave com água deionizada, para saturação, até atingirem teor de umidade próximo ao de cavacos industriais (~50%). Testes anteriores realizados no Laboratório de Celulose e Papel da UFV indicam que após cerca de 12 horas de submersão em água e aplicação de vácuo, os cavacos atingem esse teor de umidade.

Os cavacos com cerca de 50% de umidade foram transferidos para sacos de polietileno onde foi adicionada a solução ácida já aquecida. Em seguida, o conjunto foi transferido para um banho de vapor em temperatura pré-estabelecida e constante onde foi mantido por tempos predeterminados. As condições utilizadas nos tratamentos foram as descritas anteriormente.

Terminado o tempo de lixiviação, o extrato era filtrado e analisado para quantificar os teores de metais. Após lixiviados, os cavacos foram secados em estufa e pesados, para avaliar a perda de massa.

3.7. Metais

Os teores de metais foram analisados pela técnica de absorção atômica, de acordo com as normas TAPPI T244 om-88 e T266 om-88.

3.8. Teor de cloretos

O teor de cloretos foi determinado utilizando cromatógrafo DIONEX, modelo ICS 3000, equipado com detector amperiométrico. Foi utilizada uma coluna capilar Íon Pac AS9-HC de 250 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro. A norma utilizada foi TAPPI T700 om-93. A extração do cloreto foi feita colocando-se a serragem em água deionizada a temperatura de 100° C por 1 hora.

3.9. Preparo de amostra para análises química

As amostras de madeira para análises química foram coletadas após sua transformação em serragem, em moinho laboratorial Willey, e posterior classificação em peneiras de 40 e 60 mesh. Tanto para a madeira A quanto a B, foram confeccionadas serragem a partir dos cavacos referência, do Lix 1 e do Lix 2. Todas as análises químicas foram feitas em triplicata.

3.10. Extrativos em acetona

As análises de extrativos das madeiras, solúveis em acetona, foram realizadas de acordo com a norma TAPPI 280 pm-99.

3.11. Lignina solúvel e insolúvel

Após a remoção de extrativos, os teores de lignina Klason solúvel e insolúvel foram determinados em todas as amostras pelas metodologias desenvolvidas por Goldschimid (1971) e Gomide e Demuner (1986), respectivamente.

3.12. Carboidratos

O filtrado da hidrólise ácida, utilizada na determinação da lignina, contendo os monômeros dos carboidratos hidrolisados, foi utilizado para análises do teor de carboidratos. As concentrações dos carboidratos foram determinadas após a conversão dos monossacarídeos em seus acetatos de alditol correspondentes, utilizando cromatógrafo DIONEX, modelo ICS 3000, equipado com detector amperiométrico. Foi utilizada uma coluna capilar Carbo Pac™ de 250 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro. A metodologia utilizada é estabelecida em norma interna do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

3.13. Grupos acetila

O teor de grupos acetila foi quantificado utilizando-se cromatografia líquida de alta performance (HPLC), com coluna LC-18 e detector UV ($\lambda = 210$ nm).

3.14. Ácidos urônicos

Foram quantificados os teores de ácidos urônicos nas amostras por espectroscopia no ultravioleta, conforme metodologia desenvolvida por Englyst e Cummings (1984).

3.15. Ácidos hexenurônicos

O teor de ácidos hexenurônicos foi quantificado por espectroscopia no ultravioleta, utilizando o filtrado da hidrólise da amostra com ácido fórmico, de acordo com procedimento proposto por Vuorinem et al. (1996).

3.16. Relação siringila / guaiacila

Os teores de grupos siringila e guaiacila na lignina foram determinados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), utilizando coluna Supelco LC-18 e detector UV 280nm, após oxidação das amostras com nitrobenzeno, conforme Lin e Dence (1992).

3.17. Simulação laboratorial do processo Lo-Solids®

Após a lixiviação ácida dos cavacos, as amostras foram encaminhadas para o digestor onde foram realizados os cozimentos Lo-Solids®, em triplicata, com número kappa objetivo $17 \pm 0,5$. As condições utilizadas nos cozimentos estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de cozimento aplicadas no estudo.

Parâmetros de polpação	Impregnação	Cozimento Superior	Cozimento Inferior
Tempo até temperatura (min.)	15	15	-
Tempo à temperatura (min.)	30	60	120
Temperatura (°C)	110	155	156
Divisão alcalina (% AE total)*	50	30	20
Relação licor/madeira	4,0	4,0	4,0

*A carga alcalina total foi ajustada para obtenção do número kappa objetivo.

3.17.1. Vaporização dos cavacos

O sistema de cozimento utilizado foi um digestor MK, modelo 1/K409, com capacidade de 7 litros, aquecido eletricamente por controles eletrônicos ligados a computador e contendo equipamentos periféricos como manômetro, trocador de calor e bomba de circulação.

Foi gerado vapor de água deionizada numa autoclave de 75 litros e esta foi conectada, por meio de tubulação flexível, ao registro na tampa do digestor MK. Com esta operação foi realizada a vaporização dos cavacos, injetando-se vapor (pressão de 1.5 kg/cm² e temperatura de 105 a 110°C) por 10 minutos, mantendo-se o registro inferior aberto para permitir o escoamento do excesso de vapor e do condensado. Em seguida, o registro inferior foi fechado e a operação prosseguiu por mais 20 minutos. Numa primeira etapa, após a vaporização, os cavacos foram retirados do digestor para estabelecimento do teor de umidade, que foi utilizado para todos os outros cozimentos no cálculo da relação licor/madeira.

3.17.2. Transferência de licor

O licor branco de cozimento foi armazenado e aquecido em vaso acumulador dotado de aquecimento elétrico e manômetro. Terminada a vaporização dos cavacos, uma tubulação alimentadora foi conectada do vaso acumulador ao digestor e 50% da carga de licor de cozimento foi transferida para o digestor. Esta transferência foi realizada com auxílio de pressão de

nitrogênio, com objetivo de atingir uma pressão suficiente para a operação de transferência do licor inicial da fase de impregnação. A transferência do licor ocorreu à temperatura de 80°C, que ao entrar em equilíbrio com os cavacos vaporizados e aquecidos atingiu cerca de 95°C. Após a transferência do licor, a bomba de circulação foi ligada e foi iniciado o programa de cozimento eletronicamente pré-estabelecido no computador.

3.17.3. Zona de impregnação

Na zona de impregnação, a temperatura foi elevada de 95°C para 110°C, em 15 minutos, sendo mantida neste patamar por 30 minutos. A pressão nesta etapa foi de 3 kg/cm².

3.17.4. Zona de cozimento superior (primeira extração de licor)

Completo o período de impregnação, foi drenado um volume do licor de impregnação do digestor correspondente ao volume de licor branco que seria injetado para atingir as condições estabelecidas para a zona de cozimento superior. Nesta fase foi injetado 30% da carga total de licor branco, a 130° C, e a relação licor/madeira foi mantida constante.

Após a injeção de licor branco, a temperatura estabilizou em torno de 125°C, sendo elevada para a temperatura de cozimento (155°C) em 15 minutos. A temperatura foi mantida por 60 minutos a uma pressão de, aproximadamente, 6 kg/cm².

3.17.5. Zona de cozimento inferior (segunda extração de licor)

Ao término da zona de cozimento superior, foi drenado do digestor um volume do licor de cozimento correspondente ao volume de licor branco que seria adicionado para a etapa de cozimento inferior. Após a drenagem foi injetado, a 160°C, 20% da carga total de licor branco. Após a adição do licor a temperatura do digestor diminuiu um pouco devido ao tempo de transferência.

A temperatura de cozimento desta etapa (156^o) foi atingida em menos de 5 minutos sendo mantida por 120 minutos a uma pressão de aproximadamente 6 kg/cm².

Ao término do cozimento, o licor negro foi descarregado do digestor e a remoção da polpa marrom foi realizada por sucção a vácuo.

Em cada extração, o licor negro drenado era acondicionado em frasco de polietileno completamente cheio e hermeticamente fechado para análises posteriores.

3.17.6. Monitoramento da temperatura de cozimento

As temperaturas nas diferentes etapas do cozimento foram monitoradas a cada minuto e transmitidas, por meio do controlador interligado ao digestor, ao software PUPNET II contido no computador. Estas informações eram armazenadas no computador que, ao término de cada experimento, fornecia um gráfico do perfil de temperatura e de fator H de todo o processo. Com estas informações foi possível garantir uma boa repetibilidade no estudo.

3.17.7. Lavagem e depuração

O desfibramento dos cavacos cozidos e a lavagem da polpa marrom foram realizadas com água deionizada, para evitar a contaminação da polpa com metais provenientes da água de torneira que, normalmente, é utilizada em laboratório. A individualização e lavagem das fibras foram realizadas em *hidrapulper* laboratorial de 25 litros de capacidade em consistência de 0.6%, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Lavagem da polpa marrom com água deionizada.

Etapas	Procedimento	Tempo
1	Retirada dos cavacos do digestor	---
2	Desaguamento em centrifuga	4 min.
3	Individualização das fibras no hidrapulper	4 min.
4	Desaguamento em centrifuga	4 min.
5	Lavagem no hidrapulper	2 min.
6	Desaguamento em centrifuga	8 min.

Sabendo-se, por cozimentos preliminares, que não havia rejeitos nos cozimentos, a etapa de depuração não foi realizada.

A polpa marrom, após lavagem, desfibramento e desaguamento foi armazenada em saco de polietileno. A polpa foi pesada e foram retiradas amostras para determinação do teor de umidade e do rendimento.

3.17.8. Número kappa e viscosidade

As análises de números kappa e as viscosidades foram realizadas de acordo com as normas da Technical Association of the Pulp and Paper Industry (1998-1999), TAPPI T236 cm-85 e TAPPI T230 om-94, respectivamente.

3.17.9. Licor negro

Os licores residuais foram titulados conforme a norma SCAN N 33:94. Os teores de sólidos nos licores negros foram determinados pela secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante e, posteriormente, incineração em mufla a 595°C . A determinação do poder calorífico superior foi realizada com bomba calorimétrica adiabática, baseada no princípio de Berthelot, onde a combustão se processa em ambiente fechado, na presença de oxigênio e sob pressão, seguindo a norma ASTM D-2015-66. A análise elementar do licor negro foi realizada por combustão da amostra e, em seguida, por meio de detectores,

foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. O oxigênio foi obtido por diferença.

3.17.10. Análises estatísticas

Foram realizadas análises estatísticas de variância e de regressão dos resultados obtidos, tanto para os ENPs quanto para as constituições químicas das madeiras e das polpas kraft Lo-Solids[®]. Nas análises de variância foi realizado o desdobramento da interação, quando significativa. Nas interações não significativas, como o desdobramento não é necessário, comparou-se apenas as médias. Em ambos os casos, aplicou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Nas análises de regressão o teste F foi utilizado, possibilitando a escolha do modelo mais adequado para cada ENP estudado.

As apresentações dos resultados das análises estatísticas foram feitas separando-se os com interação significativa dos com interação não significativa. As tabelas que possuem letras sobrescritas somente nas médias apresentaram interação não significativa. Tabelas que não possuem letras sobrescritas nas médias apresentaram interação significativa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As duas amostras de madeira de *Eucalyptus* (A e B) foram caracterizadas tecnologicamente antes dos estudos de lixiviação ácida. Os resultados dessa caracterização estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização tecnológica das madeiras de *Eucalyptus*.

Análise	Madeira	
	A	B
Densidade Básica (kg/m ³)	425 ^a	524 ^b
Glicanas (%)	48,6 ^a	45,9 ^b
Xilanas (%)	11,5 ^a	12,8 ^b
Galactanas (%)	0,9 ^a	1,0 ^a
Arabinanas (%)	0,2 ^a	0,2 ^a
Mananas (%)	0,9 ^a	1,1 ^b
Lignina Solúvel (%)	3,8 ^a	3,2 ^b
Lignina Insolúvel (%)	25,2 ^a	26,3 ^b
Lignina Total (%)	29,0 ^a	29,5 ^b
Extrativos (%)	0,6 ^a	1,7 ^b
Acetil (%)	2,7 ^a	2,7 ^a
S/G	2,8 ^a	2,2 ^b
Urônicos (%)	4,7 ^a	5,0 ^a

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A caracterização tecnológica mostrou que a madeira A apresentava maior facilidade para produção de celulose, por possuir menor densidade básica, maior teor de glicanas, menor teor de lignina e relação S/G maior.

Densidade básica mais baixa, como a da madeira A, favorece, nas condições convencionais do processo industrial, a impregnação pelo licor de cozimento, proporcionando menor demanda de carga de álcali e rendimento mais elevado. Por outro lado, a densidade básica da madeira B é mais favorável à produção da fábrica uma vez que a quantidade, em peso, de madeira dentro do digestor é maior com a utilização de madeira mais densa. A densidade básica é uma das variáveis da madeira que mostra maior correlação com a quantidade de celulose produzida pelos digestores no processamento industrial. O consumo de madeira, em metros cúbicos, para produção de uma tonelada de celulose está diretamente relacionado com a densidade básica da madeira e rendimento do processo.

As glicanas são os carboidratos mais resistentes à degradação alcalina que ocorre durante o cozimento e o menor teor de lignina e a maior S/G possibilita um cozimento mais brando e seletivo. Em termos de metais, a madeira A possui teores mais elevados desses elementos em comparação com a madeira B, com exceção do Mn e Fe.

4.1. Estabelecimento das condições para lixiviação com água acidificada

Para a avaliação da eficácia da lixiviação foram, primeiramente, quantificados sete importantes elementos presentes nos cavacos, o ferro, manganês, cobre, magnésio, cálcio, cloreto e potássio (Tabelas 5). Estes metais são importantes por causa da influência que possuem na decomposição de agentes de branqueamento, acarretando maior consumo e degradação das fibras (ferro, manganês e cobre), por causa do efeito protetor nos estágios de branqueamento com reagentes derivados do oxigênio (magnésio) e, finalmente, devido aos seus efeitos de incrustações e corrosão em diversos setores das fábricas de celulose e papel, inclusive no digestor (cálcio, cloreto e potássio).

Tabela 5 - Concentrações de elementos minerais nas madeiras de *Eucalyptus*

Madeira	Concentração de metais nos cavacos (mg/Kg)						
	Cu	Mg	Fe	Ca	Mn	K	Cl
A	3,3	96,8	37,6	883,0	33,0	430,9	318,6
B	3,4	84,5	38,7	513,0	52,5	254,0	221,0

Foram avaliadas as variáveis tempo e relação licor/madeira na lixiviação dos cavacos com ácido sulfúrico. Nas Figuras 1 a 4 são apresentados os resultados de concentrações médias de cada metal remanescente nos cavacos das duas madeiras (A e B), após essa lixiviação, em função da relação licor/madeira e do tempo. Os resultados experimentais, com três repetições, estão apresentados nos Quadros 1A e 2A do apêndice A.

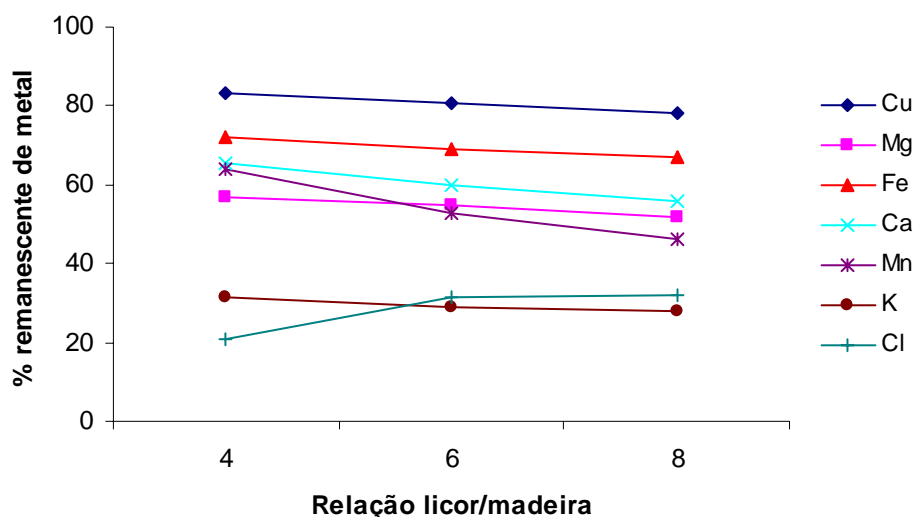


Figura 1 – Influência da relação licor/madeira na remoção de metais na lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira A (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de tempo).

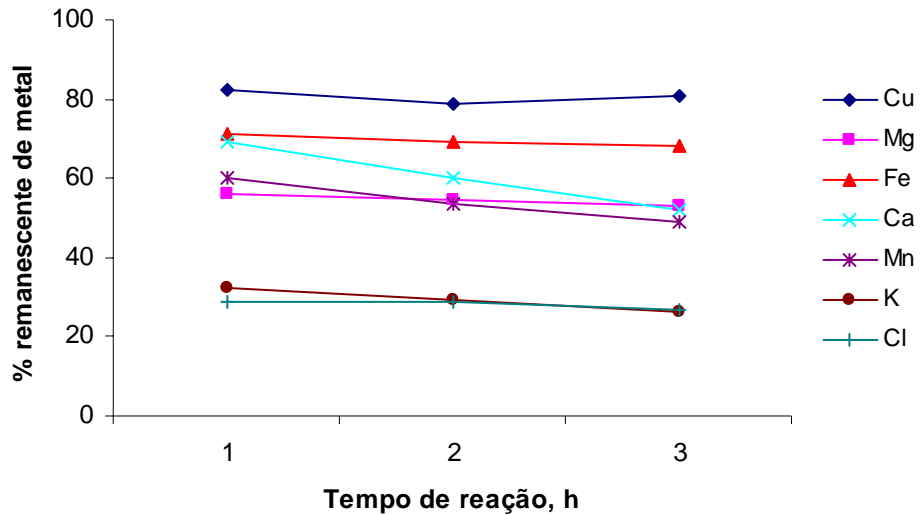


Figura 2 – Influência do tempo na remoção de metais na lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira A (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de relação licor/madeira).

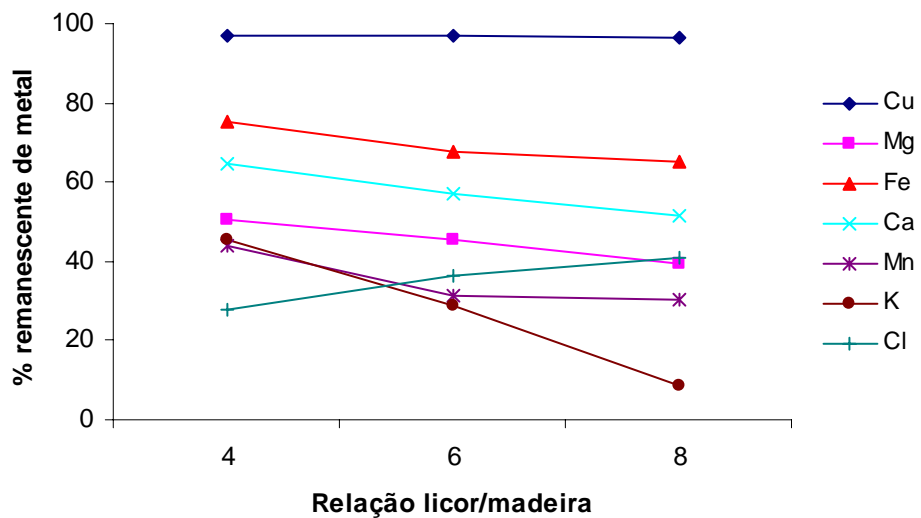


Figura 3 - Influência da relação licor/madeira na remoção de metais durante a lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira B (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de tempo).

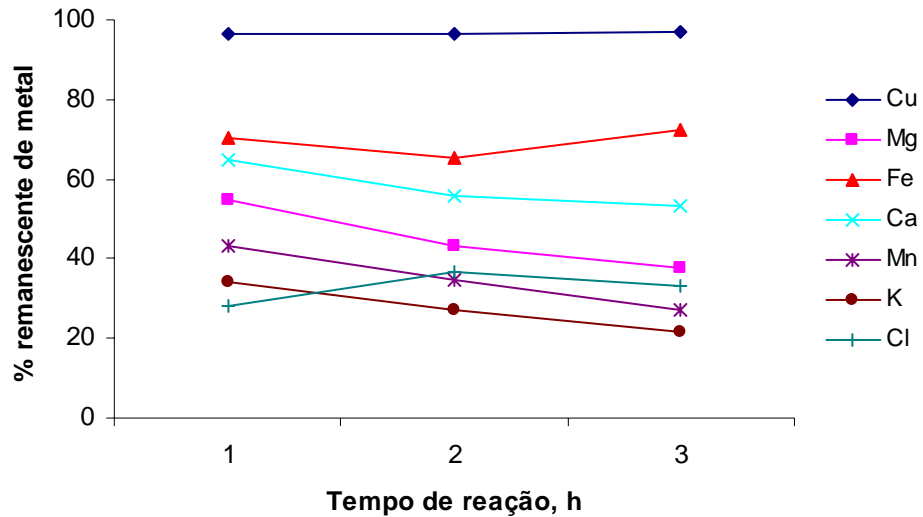


Figura 4 - Influência do tempo na remoção de metais durante a lixiviação com água acidificada (H_2SO_4) dos cavacos da madeira B (pontos médios representativos de vinte sete dados experimentais obtidos em 3 níveis de relação licor/madeira).

De modo geral, mas não para todos os elementos, tanto o aumento da relação licor madeira quanto do tempo de reação promoveram uma maior remoção de metais. Verificou-se, também, que a variável relação licor/madeira apresentou efeito de remoção ligeiramente maior que o tempo de reação.

Uma importante informação a ser considerada para estabelecer a condição aconselhável para a lixiviação dos cavacos é a DQO do efluente da lixiviação, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 5 e 6. Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados nos Quadros 1A e 2A do apêndice A.

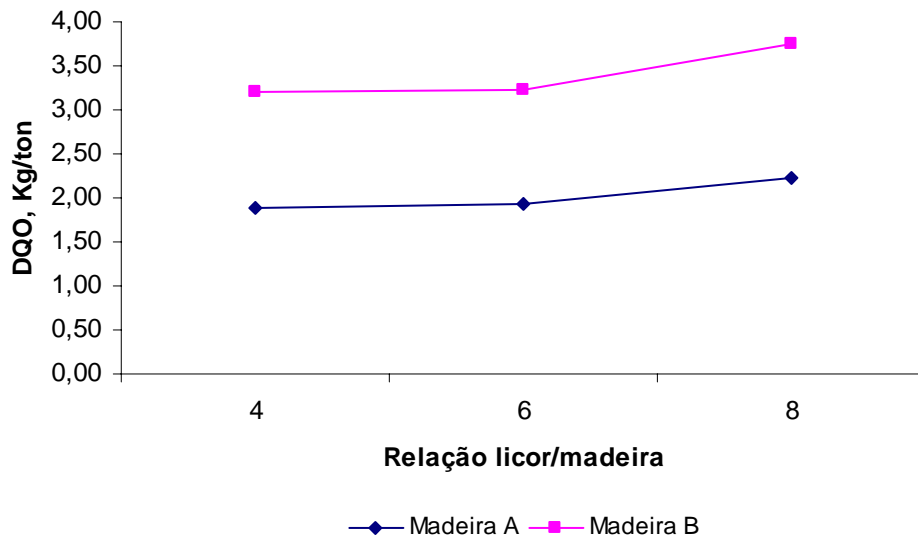


Figura 5 – Influência da relação licor/madeira na DQO do efluente da lixiviação.

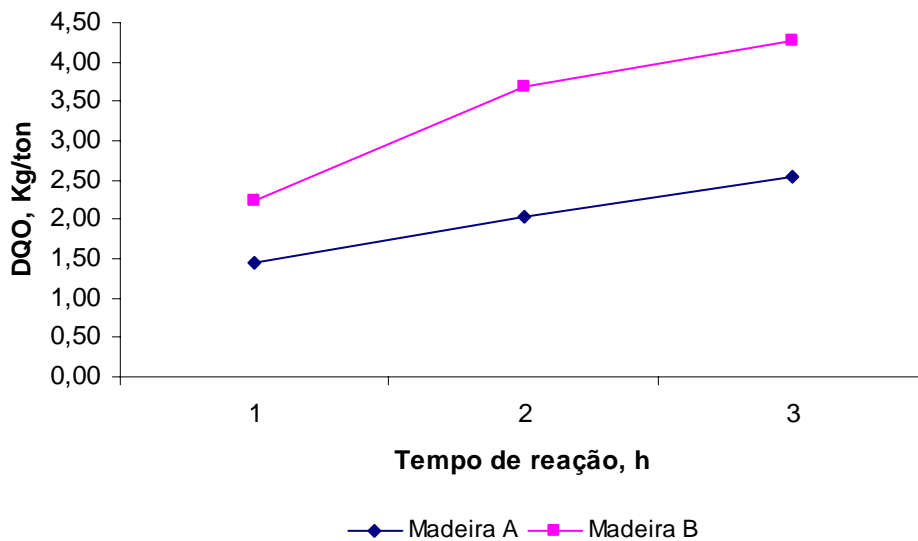


Figura 6 – Influência do tempo de lixiviação na DQO do efluente.

Como pode ser observado, tanto o aumento da relação licor/madeira quanto do tempo de reação, para as duas madeiras, resultaram em aumento da DQO no efluente gerado. O aumento de DQO, de uma forma geral, é indesejável, pois resulta em um efluente a ser tratado com maior carga de matéria orgânica. Aumento significativo de DQO poderia dificultar o tratamento dos efluentes da fábrica, sobrecarregando o sistema.

Na análise de regressão foram geradas equações para cada elemento avaliado, de cada madeira, que estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Equações das análises de regressão para a madeira A

ENPs	Variáveis ^b	Análise de Regressão	
		Equação	R ²
Cu	T, Tq e LT	$y = 0,28111 + 23,825*T - 0,08333*Tq + 0,01881$	0,76
Mg	Lq e LT	$y = 39,10959 + 0,05905*Lq + 0,27255*LT$	0,90
Fe	L, T e LT	$y = 6,44741 + 0,65222*L + 1,09222*T - 0,08833*L*T$	0,91
Ca	L e T	$y = 65,61556 + 19,47722*L + 6878056*T$	0,94
Mn	L, Lq e LT	$y = -0,02556 + 3,09443*L - 0,18222*Lq + 0,28195*L*T$	0,96
K	L,T,Lq e LT	$y = 144,76167 + 11,75778*L + 13,40028*T - 0,63486*Lq - 0,68208*L*T$	0,93
Cl ^a	---	---	---
DQO	L e T	$y = 0,41111 + 0,08444*L + 0,54833*T$	0,89

^a não apresentou modelo ajustável.

^b L, T, Lq, Tq e LT correspondem, respectivamente, a L/M, Tempo, (L/M)², (Tempo)² e L/M*Tempo.

Tabela 7 - Equações das análises de regressão para a madeira B.

ENPs	Variáveis ^b	Análise de Regressão	
		Equação	R ²
Cu ^a	---	---	---
Mg	L, T, Tq e LT	$y = 1,10000 + 3,46444*L + 21,00083*T - 2,63778*Tq - 0,58125*LT$	0,94
Fe	L, T, Lq e Tq	$y = -7,95926 + 3,45833*L + 9,03333*T - 0,20694*Lq - 2,36111*Tq$	0,85
Ca	L, T e Tq	$y = 2,30667 + 16,24556*L + 91,58889*T - 15,79444*Tq$	
Mn	L, T e Lq	$y = -10,16111 + 10,74361*L + 4,13389*T - 0,75208*Lq$	0,89
K	T e Lq	$y = 59,19660 + 12,69278*T + 1,49925*Lq$	0,98
Cl ^a	---	---	---
DQO	L, T, Tq, Lq e LT	$y = 2,13111 - 0,76806*L + 2,28167*T - 0,44167*Tq + 0,06125*Lq + 0,08333*L*T$	0,95

^a não apresentou modelo ajustável.

^b L, T, Lq, Tq e LT correspondem, respectivamente, a L/M, Tempo, (L/M)², (Tempo)² e L/M*Tempo.

De posse das equações geradas, é possível prever remoções de determinado elemento com a utilização de outros valores das variáveis estudadas.

Após avaliação dos resultados obtidos, decidiu-se efetuar as lixiviações nas condições mínimas que foram testadas, ou seja, 4/1 e 1 hora. Do ponto de vista de remoção de metais, as condições extremas (8/1 e 3 horas), apresentaram melhor desempenho que as condições escolhidas. No entanto, do ponto de vista de aplicabilidade industrial, as condições extremas poderiam ser impraticáveis, pois o tempo prolongado dessa operação exigiria torres de retenção exageradamente altas, visando à não perda de produção, e uma alta relação licor/madeira resultaria em consumo exagerado de água e intensa geração de efluentes. Dessa forma, as condições mínimas foram as consideradas viáveis para aplicação industrial.

4.2. Lixiviação com água acidificada e com filtrado ácido do branqueamento

A utilização na indústria de celulose de água acidificada com H_2SO_4 , como apresentado anteriormente, resultaria em aumento do consumo de água com conseqüente aumento de efluentes, dificultando as políticas atuais de redução do consumo de água. Dessa forma, analisou-se a possibilidade de utilização do efluente do estágio ácido do branqueamento. No branqueamento, esse efluente é gerado logo no início da seqüência e é encaminhado para a estação de tratamento de efluentes, não tendo um aproveitamento industrial. O efluente resultante do estágio ácido do branqueamento poderia ser reutilizado de forma eficiente e barata em uma etapa de lixiviação ácida dos cavacos antes da etapa de cozimento da madeira.

A lixiviação dos cavacos com o efluente ácido do branqueamento foi realizada utilizando-se as condições selecionadas anteriormente para a lixiviação com água acidificada. Os resultados de remoção de metais, comparando as amostras referências (Ref A e B) com as madeiras lixiviadas com água acidificada (Lix.1) e com efluente ácido do branqueamento (Lix.2) estão apresentados nas Tabelas 8 a 10. Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados no Quadro 8A do apêndice A.

Tabela 8 – Teores de Cu, Fe e Mg nas madeiras, com interação não significativa*

Madeira	Cu, mg/Kg			Fe, mg/Kg			Mg, mg/Kg		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	3,3	2,7	3,2	37,6	27,6	28,0	96,8	56,8	60,8
B	3,4	3,0	3,2	38,7	28,2	30,7	84,5	49,2	46,1
Média	3,4 ^b	2,9 ^a	3,2 ^{ab}	38,2 ^a	27,9 ^b	29,4 ^c	91,2 ^a	53,0 ^b	53,5 ^b

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 9 – Teores de Ca, K e Mn nas madeiras, com interação significativa*

Madeira	Ca, mg/Kg			K, mg/Kg			Mn, mg/Kg		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	883,0 ^{Aa}	574,0 ^{Ab}	590,9 ^{Ab}	430,9 ^{Ab}	76,5 ^{Aa}	137,1 ^{Aa}	33,0 ^{Ab}	22,4 ^{Aa}	22,4 ^{Aa}
B	513,0 ^{Bb}	349,5 ^{Ba}	347,0 ^{Ba}	254,0 ^{Bb}	82,5 ^{Aa}	73,5 ^{Aa}	52,5 ^{Ba}	27,2 ^{Bb}	25,7 ^{Bb}
Média	698,0	461,8	469,0	342,5	79,5	105,3	42,8	24,8	24,1

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5%.

Tabela 10 – Teores de Cl nas madeiras, com interação significativa.

Madeira	Cl, mg/Kg		
	Ref	Lix 1	Lix 2
A	318,6 ^{Aa}	58,5 ^{Ac}	49,9 ^{Ab}
B	221,0 ^{Bc}	45,0 ^{Bb}	30,0 ^{Ba}
Média	269,8	51,8	40,0

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Para uma melhor comparação entre as lixiviações com água acidificada e com o filtrado do estágio ácido do branqueamento, foram gerados gráficos de remoção dos metais para as madeiras A e B (Figuras 7 e 8, respectivamente).

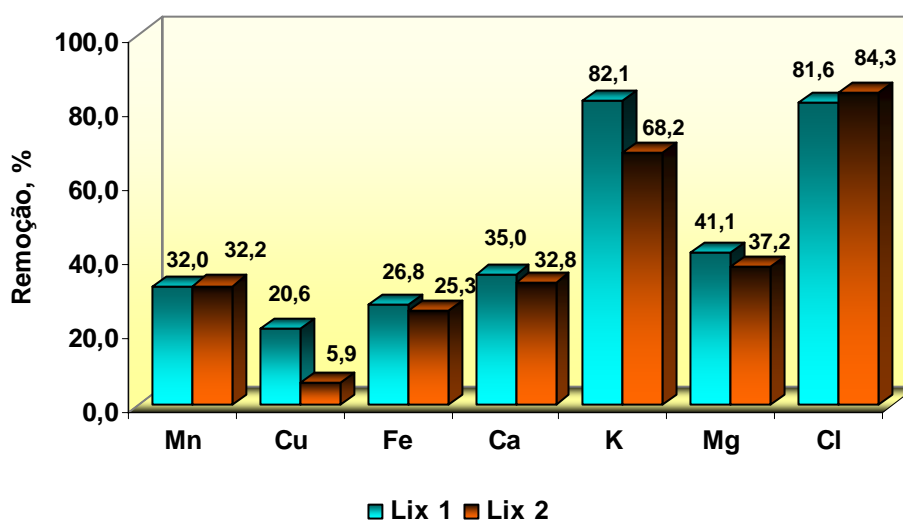


Figura 7 – Remoção de metais nas Lix.1 e Lix.2 da madeira A.

As remoções de metais da madeira A se mostraram semelhantes para as lixiviações 1 e 2. A remoção de manganês foi ligeiramente maior na Lix.2 não diferindo estatisticamente da Lix.1. A remoção de cloreto também foi maior para a Lix.2, diferindo estatisticamente da Lix.1. Quanto aos outros elementos, somente o ferro apresentou diferença estatística entre as duas lixiviações.

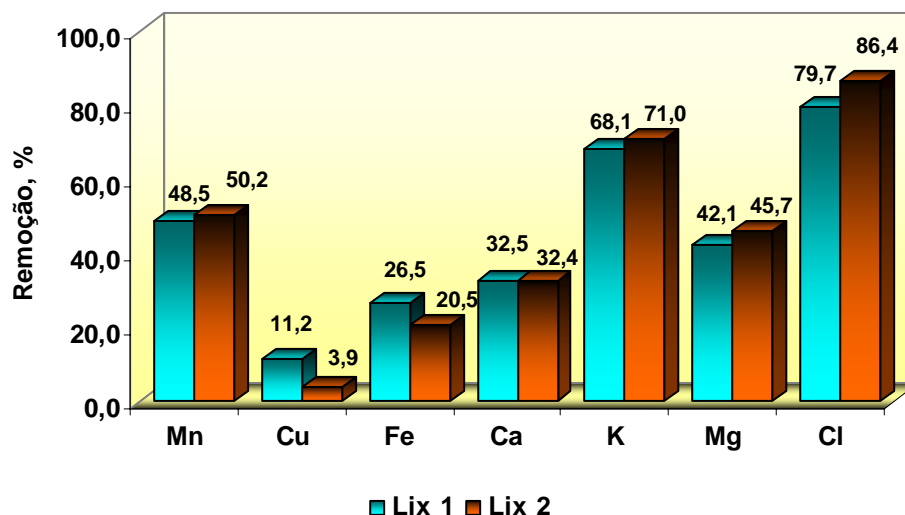


Figura 8 – Remoção de metais nas Lix.1 e Lix.2 da madeira B.

Para a madeira B, a Lix.2 apresentou melhor desempenho de remoção de manganês, potássio, magnésio e cloreto, quando comparado com a Lix.1, sendo que somente para o cloreto a diferença foi estatisticamente significativa. O cálcio, cobre e ferro apresentaram maior remoção na Lix.1, sendo que somente para o ferro a diferença foi estatisticamente significativa.

De um modo geral, pode-se notar que tanto para a madeira A quanto para a madeira B, as lixiviações 1 e 2 dos cavacos se mostraram semelhantes na remoção dos metais estudados, diferindo estatisticamente somente para os elementos ferro e cloreto.

O único metal que não diferiu estatisticamente foi o cobre e todos os outros elementos apresentaram diferença estatística significativa entre as madeiras A e B.

Quanto ao potássio, pode-se dizer que houve uma boa remoção, da ordem de aproximadamente 70%, para as duas madeiras na Lix.2. Esse resultado é importante, pois esse metal pode contribuir para a formação de depósitos e entupimentos na caldeira de recuperação, por causa da redução da temperatura de fusão das cinzas carregadas com os gases de combustão. O potássio possui comportamento similar ao do sódio mas, pela sua natureza menos reativa e de menor capacidade de troca iônica com as fibras, é mais estável no sistema de licores, acumulando-se gradativamente. Após sua

queima na caldeira, a maior parte do potássio incorpora-se nos licores, onde sua concentração pode atingir altos níveis (KEITAANNIEMI et al., 1982).

O potássio que consegue fixar-se à polpa é facilmente lixiviado nos estágios ácidos do branqueamento e tem sua concentração reduzida, em relação ao sódio, devido à aplicação de NaOH nos estágios alcalinos. A redução do potássio no sistema de recuperação química somente ocorre com as purgas de licores, dos “dregs” e da lama de cal. O potássio se concentra, em maiores proporções, nas cinzas da caldeira de recuperação, perfazendo cerca de 10% de todo material sólido das cinzas.

Os carbonatos de potássio e/ou sódio, em excesso na lama de cal, resultam na formação de “anéis” no forno de cal, devido ao seu efeito adesivo na cal. A razão, para isso, é o baixo ponto de fusão destes metais, 891°C e 851°C, favorecido pela zona de chama do forno que trabalha acima dessas temperaturas (KEITAANNIEMI et al., 1982).

Esses problemas podem, ainda, serem agravados pela presença de cloreto mas que, vantajosamente, teve sua concentração reduzida, em quase 90%, nas lixiviações ácidas dos cavacos, o que possibilita redução das paradas não programadas da caldeira de recuperação para limpeza. A incidência de cloretos de sódio e de potássio no ciclo de recuperação química do processo kraft tem atraído muita atenção nos últimos anos devido aos efeitos negativos que causam nas propriedades térmicas dos depósitos formados na caldeira de recuperação. Estes elementos, mesmo em pequenas quantidades nos depósitos, podem acelerar a obstrução da passagem dos gases da caldeira por causa da redução do ponto de fusão, que altera a viscosidade do depósito e com isto sua taxa de sinterização.

A maneira mais comum e simples para remoção de cloreto é por meio de purgas das cinzas dos precipitadores. As cinzas são enriquecidas com este elemento durante o processo de queima na caldeira e os compostos inorgânicos que contém cloretos são mais voláteis do que os demais inorgânicos, o que favorece o arraste destes compostos até os precipitadores de cinza.

A remoção de cálcio pelas lixiviações ácidas dos cavacos também foi significativa, da ordem de 33%. Essa remoção é muito vantajosa, uma vez que a presença desse metal em altas concentrações favorece a formação de

depósitos na planta de branqueamento, na forma de oxalato e carbonato de cálcio. De acordo com Silva et al. (2002), as incrustações de oxalato de cálcio são as mais duras e difíceis de serem removidas. A maior parte do cálcio contida nos licores do processo é oriunda da madeira e da casca. Apesar de a maior concentração estar na casca, esta contribui com aproximadamente 2% da madeira alimentada nos digestores e, portanto, apesar de sua concentração mais baixa, é a madeira que contribui com a maior quantidade de cálcio. Estrategicamente, é muito importante reduzir a casca alimentada ao processo e tentar equilibrar a concentração de cálcio na madeira por técnicas silviculturais. Inspeções das peneiras do digestor nas paradas para manutenção podem demonstrar a necessidade de redução deste cátion no processo, que é causa de uma série de distúrbios nos ciclos de cozimento. O licor branco industrial também contribui como fonte importante de cálcio podendo potencializar problemas de incrustação no digestor em situações de descontrole. Mesmo em baixa concentração, o CaCO_3 tem grande facilidade de precipitar nos tanques de estocagem de licor branco, formando depósitos nos fundos dos tanques, que podem ser arrastados para o cozimento. A observação dos níveis de precipitados e a limpeza desses tanques são de fundamental importância para evitar arrastes momentâneos de cálcio para o digestor. A remoção de cálcio merece destaque também devido à sua influência no circuito de recuperação, sobretudo nas plantas de evaporação. A redução da concentração de cálcio solúvel no licor preto evita a super concentração de sais de sódio nos primeiros efeitos da planta de evaporação. Isso impede a precipitação massiva de sais como o bicarbonato de sódio, que acarreta incrustações, reduz os coeficientes de troca térmica e compromete a continuidade operacional das plantas (VERRILL; FREDERICK JR., 2005). Tem sido proposta uma possível ação negativa do cálcio na deslignificação da madeira, tornando-a mais difícil de ocorrer (LUNDQVIST, 2005).

As remoções de manganês e cobre neste estudo foram em torno de 40 e 10%, respectivamente. Esses dois metais de transição têm efeitos bastante negativos no branqueamento ECF e TCF, uma vez que catalisam a decomposição de reagentes à base de oxigênio. São bem conhecidos os efeitos negativos do manganês no processo de produção de celulose branqueada. O manganês catalisa as reações de despolimerização da celulose

na deslignificação com oxigênio e nos estágios alcalinos de branqueamento com peróxido, além de atuar como agente de degradação da solução de peróxido de hidrogênio. O manganês pode gerar, também, problemas de incrustações em tubulações de água, sendo esse problema minimizado pelo aumento de pH da água e pela instalação de filtros (BRYANT et al., 1994).

A remoção de magnésio proporcionada pelas lixiviações dos cavacos neste estudo foi bastante significativa (40%). No entanto, deve ser ressaltado que essa remoção não é desejável, já que a presença desse metal é vantajosa no branqueamento da polpa com oxigênio e peróxido de hidrogênio, uma vez que sua presença minimiza a degradação dos carboidratos.

O composto de magnésio mais comum no ciclo da cal é o hidróxido de magnésio, que tem características gelatinosas e pode causar problemas de entupimento em filtros de licor branco ou filtros de lama. Os riscos de entupimento dos filtros de lama pela formação de gel de hidróxido de magnésio são evidentes quando se tem altas concentrações do magnésio na lama de cal. Purga intermitente da lama de cal é recomendada como medida de redução da concentração do magnésio no circuito da lama de cal.

A remoção do ferro foi uma das mais baixas neste estudo (25%), superando apenas a remoção do cobre, mas deve ser considerado que esse metal se encontra geralmente em pequenas quantidades na madeira, em comparação com outros metais. A baixa remoção de ferro é devida, principalmente, ao fato de ele se encontrar complexado aos componentes da madeira, como observado por Colodette e Dence (1989). Da mesma maneira que os elementos de transição anteriores, o ferro entra na fábrica principalmente via madeira e cal. Menos prejudicial que o manganês, o ferro se concentra nos “dregs” e “grits”, sendo removido do processo junto com esses rejeitos. No branqueamento, o ferro permanece mais ligado às fibras, podendo se constituir em importante concentração iônica não desejável para as propriedades de alvura e reversão da cor. Na fabricação de celulose, uma importante e considerável fonte de ferro é oriunda da corrosão de equipamentos.

É esperado que, com a remoção desses elementos durante a lixiviação ácida dos cavacos, suas entradas nas linhas operacionais sejam minimizadas, diminuindo suas concentrações nos licores do processo. Como consequência, é razoável esperar que ocorram menos problemas de entupimentos e corrosão na caldeira de recuperação por causa da substancial diminuição na entrada de potássio e cloreto (ULMGREN, 1997).

4.3. Efeito da lixiviação ácida dos cavacos nos constituintes das madeiras

Nas Tabelas 11 a 14 são mostrados os efeitos da lixiviação ácida dos cavacos nos constituintes químicos das madeiras, incluindo as análises estatísticas. Embora a análise estatística tenha detectado algumas diferenças significativas entre tratamentos, quantitativamente essas diferenças foram de pequena importância tecnológica. Os teores dos carboidratos estão em conformidade com os resultados obtidos por Brelid (2002), que encontrou pequenas quantidades de carboidratos no filtrado da lixiviação conduzida a 100°C. Moreira (2006) também não observou alterações nos carboidratos da madeira em estudo semelhante a este. Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados nos Quadros 5A e 6A do apêndice A.

Tabela 11 – Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa

Madeira	Mananas, %			Xilanas, %			Galactanas, %		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	0,9 ^{Aa}	1,2 ^{Ab}	0,9 ^{Aa}	11,5 ^{Aa}	12,1 ^{Ab}	11,5 ^{Aa}	0,9 ^{Aa}	0,8 ^{Aa}	0,9 ^{Aa}
B	1,1 ^{Bb}	0,8 ^{Ba}	0,9 ^{Aa}	12,8 ^{Ba}	12,4 ^{Ba}	12,5 ^{Ba}	1,0 ^{Aa}	1,1 ^{Bb}	1,0 ^{Bab}
Média	1,0	1,0	0,9	12,2	12,3	12,0	1,0	1,0	1,0
Madeira	Acetila, %			Siringila/Guaiacila			Extrativos acetona, %		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	2,7	2,7	2,7	2,8 ^{Aa}	2,7 ^{Ab}	2,8 ^{Aa}	0,6 ^{Ab}	0,5 ^{Aa}	0,6 ^{Ab}
B	2,7	2,7	2,7	2,2 ^{Ba}	2,2 ^{Ba}	2,2 ^{Ba}	1,7 ^{Bb}	1,4 ^{Ba}	1,4 ^{Ba}
Média	2,7	2,7	2,7	2,5	2,5	2,5	1,2	1,0	1,0

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 12 - Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus*, com interação não significativa

Madeira	Glicanas, %			Arabinanas, %			Ácidos Urônicos, %		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	48,6	49,6	48,3	0,2	0,3	0,3	4,7	4,1	4,5
B	45,9	46,4	45,7	0,2	0,3	0,2	5,0	5,2	4,8
Média	47,3 ^a	48,0 ^b	47,0 ^a	0,2 ^a	0,3 ^b	0,3 ^b	4,9 ^{ns}	4,7 ^{ns}	4,7 ^{ns}

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

^{ns} As médias não apresentam diferenças significativas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 13 - Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa

Madeira	Lignina Solúvel, %			Cinzas, %		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	3,8 ^{Aa}	3,7 ^{Ac}	4,0 ^{Ab}	0,26 ^{Aa}	0,18 ^{Ab}	0,29 ^{Ac}
B	3,2 ^{Ba}	3,1 ^{Ba}	3,1 ^{Ba}	0,18 ^{Ba}	0,12 ^{Bb}	0,15 ^{Bc}
Média	3,5	3,5	3,6	0,22	0,15	0,22

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 14 - Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus*, com interação não significativa

Madeira	Lignina Insolúvel, %			Lignina Total, %		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	25,2	25,5	25,8	28,9	29,2	29,8
B	26,3	26,6	27,0	29,5	29,7	30,1
Média	25,8 ^a	26,1 ^{ab}	26,4 ^b	29,2 ^a	29,5 ^a	30,0 ^b

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Nas Figuras 9 a 19 são mostrados, graficamente, as análises químicas comparativas das madeiras A e B.

Os teores de glicanas foram maiores nos cavacos Lix.1, para as duas madeiras de *Eucalyptus*, tendo sido estatisticamente diferente dos demais (Tabela 12). No entanto, essa diferença foi pequena, 0,5% maior para a madeira B e 1% maior para a madeira A, sendo tecnologicamente de pequena importância. Quanto ao teor de glicanas, entre madeiras, ocorreu diferença estatística significativa, podendo-se afirmar que a madeira A possuía maior teor de glicanas que a madeira B.

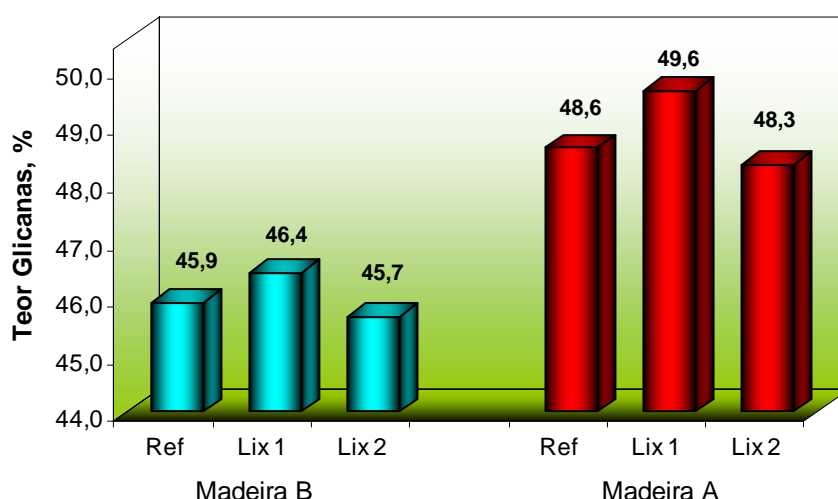


Figura 9 – Teores de glicanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Os teores de xilanas das duas madeiras apresentaram pequenas variações com tratamentos de lixiviação ácida. Na madeira B não foram observadas alterações estatisticamente significativas nos teores de xilanas. Na madeira A houve um pequeno acréscimo do teor de xilanas no Lix.1, podendo ser atribuído, pela sua magnitude, a variabilidade experimental. A madeira B, que possuía originalmente teor mais elevado de xilanas (Tabela 4), manteve esta característica após as lixiviações ácidas (Figura 10).

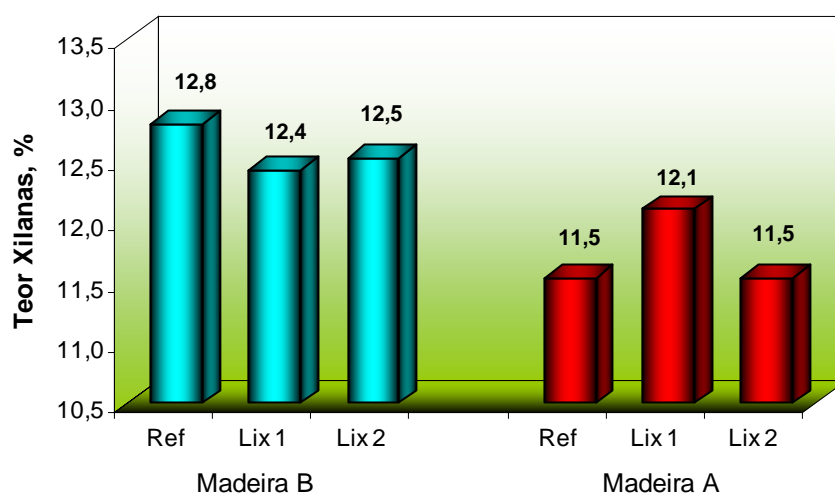


Figura 10 – Teores de xilanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

O teor de galactanas é caracteristicamente muito baixo em madeiras de *Eucalyptus*, como mostrado para as duas madeiras estudadas (Figura 11). As Lix.1 e Lix.2 não afetaram, estatisticamente, os teores de galactana na madeira A (Tabela 11). Estatisticamente, o teor de galactanas no Lix.1 da madeira B foi diferente da referência e do Lix.2, mas em termos tecnológicos essa diferença pode ser atribuída à variabilidade experimental.

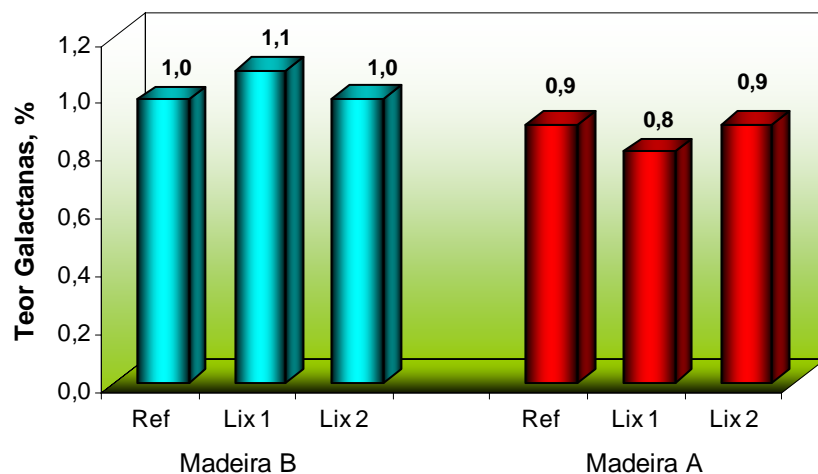


Figura 11 – Teores de galactanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Os teores de arabinanas foram bastante baixos, também típicos para madeiras de *Eucalyptus*. Como no caso anterior, as diferenças estatísticas obtidas podem ter sido ocasionadas pela variabilidade experimental, uma vez que as análises são afetadas por vários fatores que poderiam influenciar a variabilidade dos baixos teores das hemiceluloses.

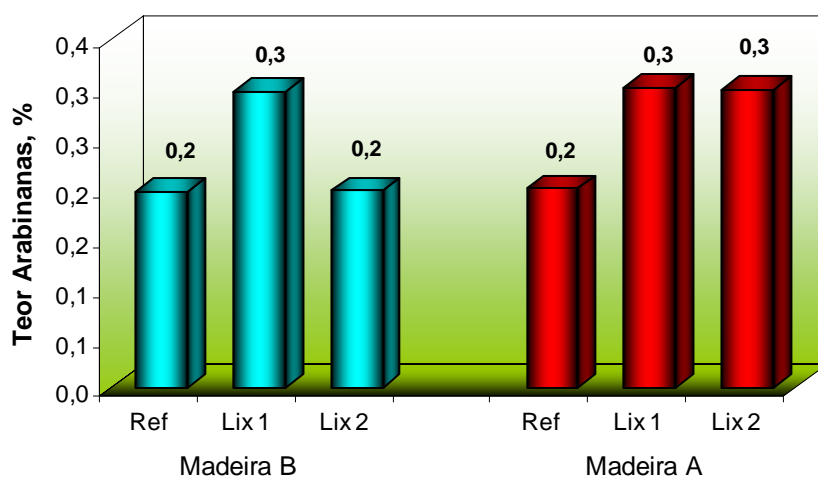


Figura 12 – Teores de arabinanas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Os teores de mananas foram muito próximos, tanto entre os tratamentos quanto entre as madeiras. Os resultados não apresentaram tendência de aumento ou queda com a aplicação dos tratamentos ácidos, sendo as alterações observadas de pequena importância tecnológica.

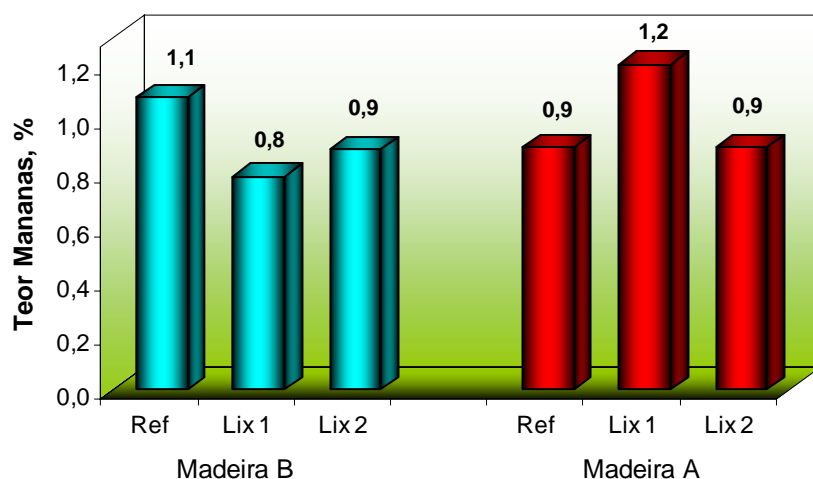


Figura 13 – Teores de mananas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Os teores de grupos acetilas foram exatamente iguais entre as madeiras e as lixiviações, demonstrando claramente a não influência das lixiviações ácidas nestas hemiceluloses.

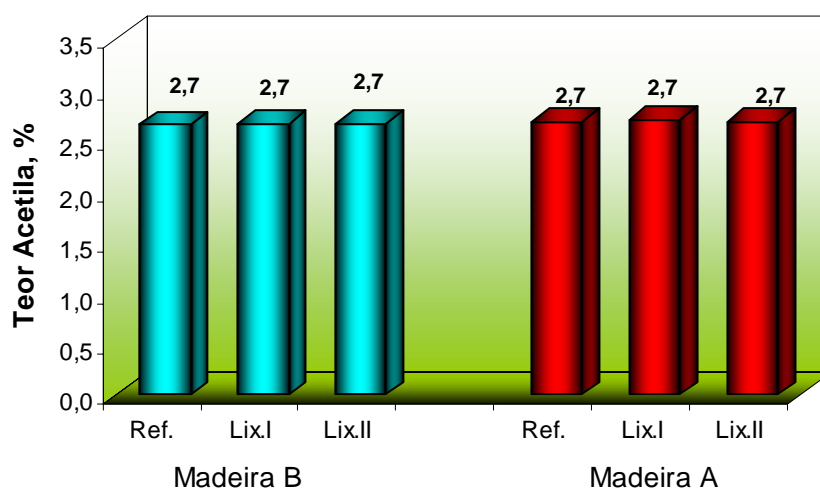


Figura 14 – Teores de grupos acetilas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Os teores de extrativos foram estatisticamente diferentes entre as madeiras originais (Tabela 11) e maior para a madeira B. Quanto ao efeito dos tratamentos ácidos aplicados, ocorreu alguma remoção de extrativos nos Lix.1 e Lix.2 da madeira B, que foram estatisticamente significativo em relação à referência. Essa queda nos teores de extrativos, com a aplicação dos tratamentos ácidos, não foi observada na madeira A.

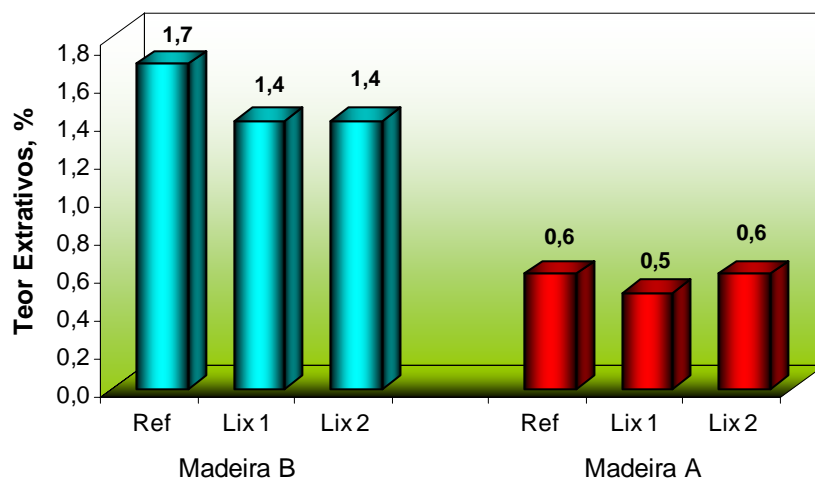


Figura 15 – Teores de extrativos das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Nos teores de lignina total, observou-se tendência de aumento com a aplicação dos tratamentos ácidos. Esse aumento foi maior com a aplicação da lixiviação com o efluente ácido do branqueamento, com aumento de 0,6% para a madeira B e 0,9% para a madeira A. Esse aumento de lignina com a aplicação do Lix.2 talvez possa ser explicado pela existência de lignina no efluente ácido do branqueamento, uma vez que o baixo pH desse tratamento ácido poderia favorecer a precipitação dessa lignina nos cavacos. Os teores de lignina das madeiras também foram estatisticamente diferentes, tendo a madeira B apresentado teores mais altos de lignina que a madeira A.

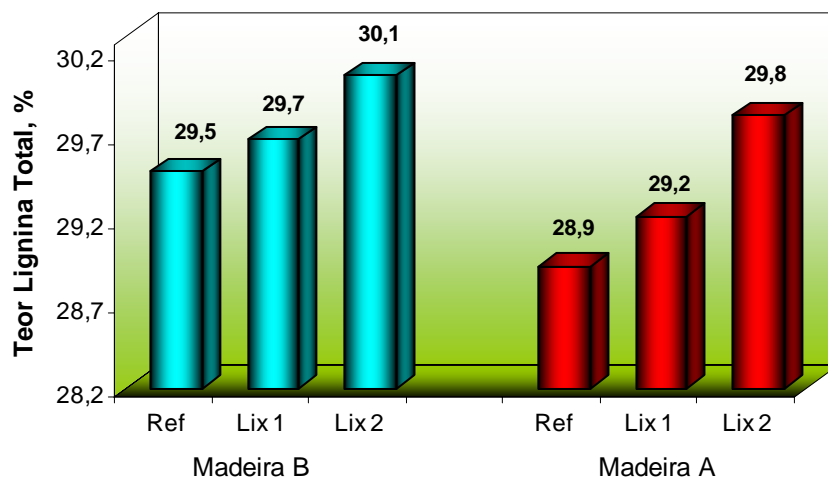


Figura 16 – Teor de lignina total das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

Estatisticamente não ocorreram alterações nos teores de ácidos urônicos com as lixiviações ácidas, tanto para a madeira A quanto para a B (Tabela 10). No entanto, as duas madeiras apresentaram diferentes teores de ácidos urônicos, tendo a madeira B apresentado teor mais elevado.

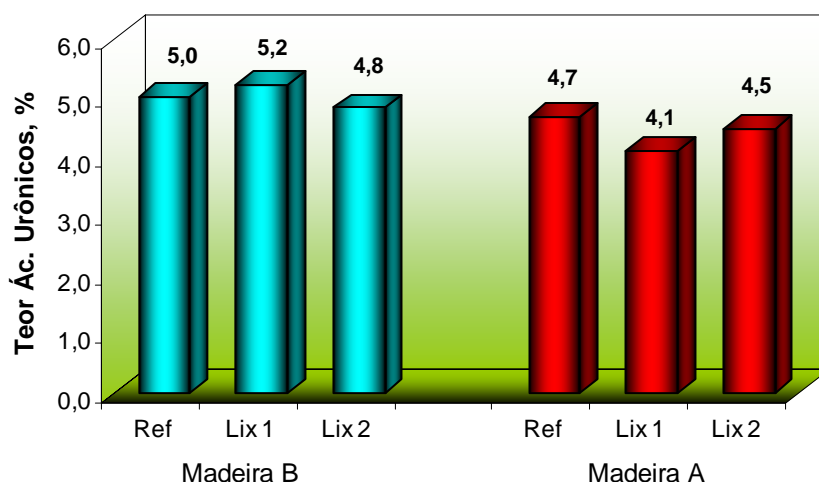


Figura 17 – Teores de ácidos urônicos das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

A relação S/G apresentou diferença estatística significativa entre as madeiras, tendo a madeira A apresentado S/G mais elevado. Quanto ao efeito das lixiviações ácidas, não houve alterações na relação S/G com a aplicação desses tratamentos (Tabela 12). Uma maior relação S/G resulta em lignina

mais reativa e, conseqüentemente, mais fácil de ser extraída. Os teores de siringila e guaiacila na lignina é um dos focos da engenharia genética, uma vez que madeiras com maior relação S/G requerem condições mais suaves de cozimento, proporcionando rendimento e viscosidade mais elevados e menores consumos de madeira e reagentes de cozimento.

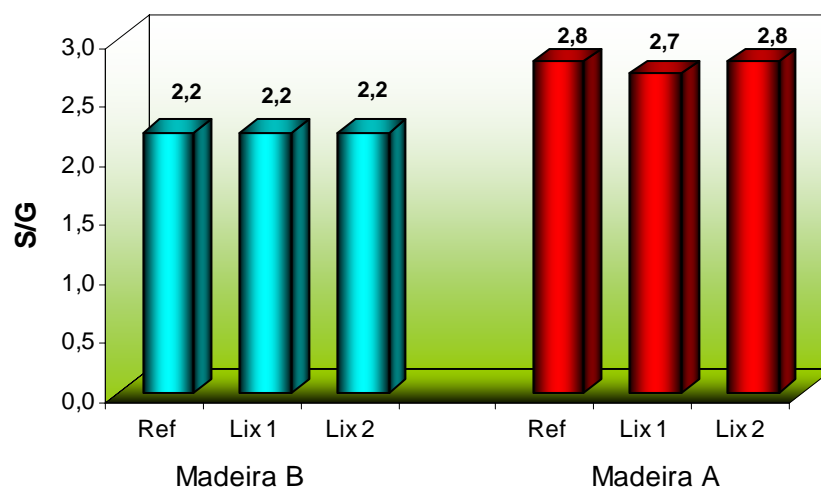


Figura 18 – Relação S/G das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

As lixiviações ácidas resultaram em decréscimo estatisticamente significativo dos teores de cinzas nos cavacos, com exceção da Lix.2 da madeira A que causou ligeiro acréscimo de cinzas (Tabela 13). O decréscimo do teor de cinzas foi conseqüência da remoção de metais proporcionada pelas lixiviações ácidas. O ligeiro aumento do teor de cinzas ocasionado pela Lix.2 da madeira A poderia estar relacionado com os metais presentes nesse filtrado do estágio ácido do branqueamento.

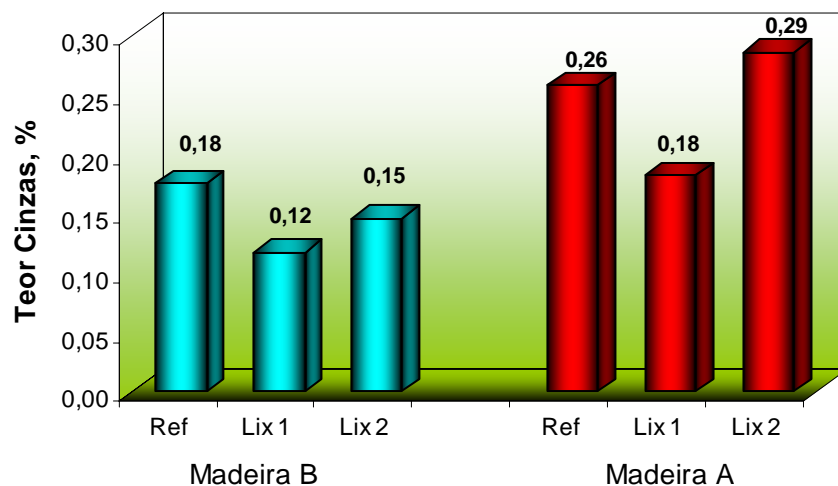


Figura 19 – Teor de cinzas das duas madeiras, com os diferentes tratamentos.

4.4. Cozimento Kraft Lo-Solids®

Todos os cozimentos foram realizados nas mesmas condições, à exceção da carga de álcali efetivo, que foi variada para se atingir número kappa $17 \pm 0,5$.

Primeiramente, foi necessário ajustar a carga de álcali para as amostras referência, sendo em seguida feito ajuste também para as amostras lixiviadas.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados obtidos nos cozimentos Lo-Solids®, juntamente com análises estatística dos dados. Nas Figuras 20 a 23 são apresentados os resultados obtidos, em forma gráfica, para maior facilidade de comparação visual dos dados. Tanto os rendimentos do processo quanto as viscosidades e números kappa das polpas apresentaram interação significativa, demonstrando a influência do tipo de madeira e dos tratamentos de lixiviação nos resultados da polpação Lo-Solids®. Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados nos Quadros 3A e 4A do apêndice A.

Tabela 15 - Resultados dos cozimentos Lo-Solids[®] das duas madeiras, com interação significativa

Madeira	Rendimento depurado, %			Viscosidade, cP			Número kappa		
	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2	Ref	Lix.1	Lix.2
A	55,8 ^{Aab}	55,4 ^{Aa}	55,9 ^{Ab}	77,2 ^{Aa}	84,8 ^{Ab}	107,8 ^{Ac}	16,6 ^{Aa}	16,8 ^{Aa}	17,4 ^{Ab}
B	51,3 ^{Ba}	52,2 ^{Bb}	51,8 ^{Bb}	62,5 ^{Ba}	67,0 ^{Bb}	101,9 ^{Bc}	17,0 ^{Aa}	16,9 ^{Aa}	16,8 ^{Aa}
Média	53,6	53,8	53,9	69,9	75,9	104,9	16,8	16,8	17,1

Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As cargas de álcali efetivo aplicadas nos cozimentos para obtenção de kappa $17\pm 0,5$ estão apresentadas na Figura 20. Nessa figura pode ser observado que a demanda de álcali para a madeira Ref. B foi muito superior que para a madeira A. Esta maior exigência de álcali da madeira B irá refletir negativamente no processo de polpação, resultando em características inferiores da polpa celulósica. Os tratamentos de lixiviação ácida dos cavacos, tanto a Lix.1 quanto a Lix.2, apresentaram efeito benéfico de menor demanda de álcali para a polpação. A Lix.2, realizada com o filtrado do estágio ácido do branqueamento, apresentou resultados ainda mais vantajosos que a Lix.1. A menor demanda de álcali para os cavacos submetidos à lixiviação ácida poderia estar relacionada à redução do teor de extrativos, à remoção de substâncias consumidoras de álcali no cozimento ou, mesmo, à diminuição da concentração de Ca nos cavacos que, segundo estudos, prejudica a deslignificação.

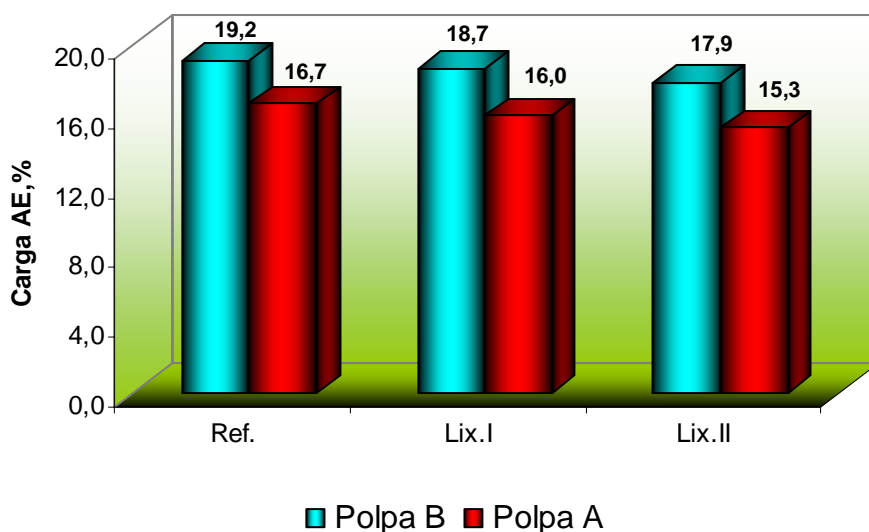


Figura 20 – Cargas de álcalis efetivos aplicadas.

A obtenção de kappas objetivos de $17 \pm 0,5$, para possibilitar análises comparativas dos diferentes cozimentos, foi alcançada, como comprovado na Tabela 15 e mostrado na Figura 21.

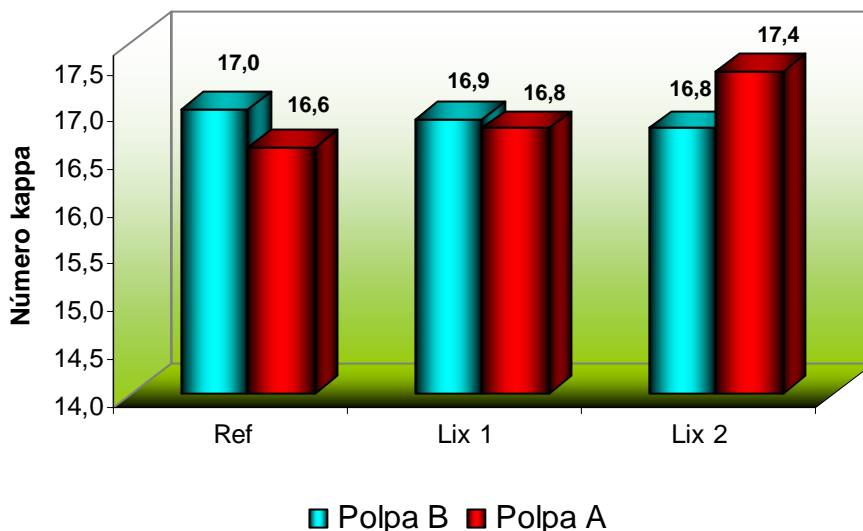


Figura 21 – Números kappa das polpas produzidas.

Os números kappa obtidos não apresentaram diferenças estatísticas (Tabela 15) e apenas o tratamento Lix.2 para a madeira A ficou ligeiramente acima dos demais, mas perfeitamente aceitável tecnologicamente.

Os valores de rendimentos depurados, das duas madeiras e diferentes tratamentos ácidos, obtidos no cozimento Lo-Solids[®] estão apresentados na Tabela 15 e Figura 22.

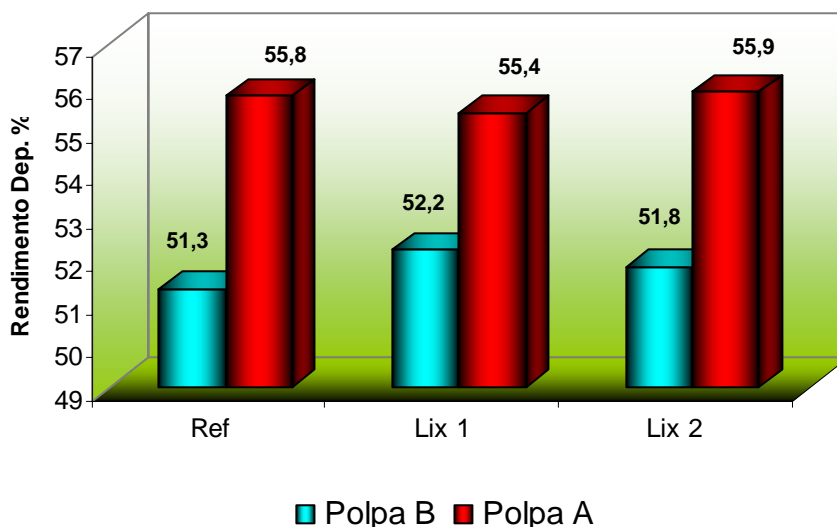


Figura 22 – Rendimentos depurados dos cozimentos kraft.

As madeiras de *Eucalyptus* A e B (Ref) proporcionaram rendimentos muito diferentes, com ampla superioridade da madeira A. A superioridade da madeira A é explicável pelas suas características superiores de qualidade tecnológica, como mostrado na Tabela 4. As superioridades em rendimentos da madeira Ref.A foram mantidas após os tratamentos de Lix.1 e Lix.2, todos estatisticamente superiores aos rendimentos da madeira Ref. B (Tabela 15). Os tratamentos de lixiviações ácidas dos cavacos não prejudicaram o rendimento de polpação para a madeira A e proporcionaram rendimentos estatisticamente superiores para a madeira B. Tecnicamente, pode ser considerado de grande importância o fato de que as lixiviações ácidas não prejudicaram o rendimento de polpação uma vez que tratamentos ácidos potencialmente poderiam causar degradação dos carboidratos. Ainda mais importante foi o aumento de rendimento para a madeira B que, possivelmente, seja mais representativa da qualidade da madeira de *Eucalyptus* utilizada no Brasil.

Na Tabela 15 e Figura 23, são mostrados os efeitos das lixiviações ácidas dos cavacos das duas madeiras na viscosidade das polpas celulósicas.

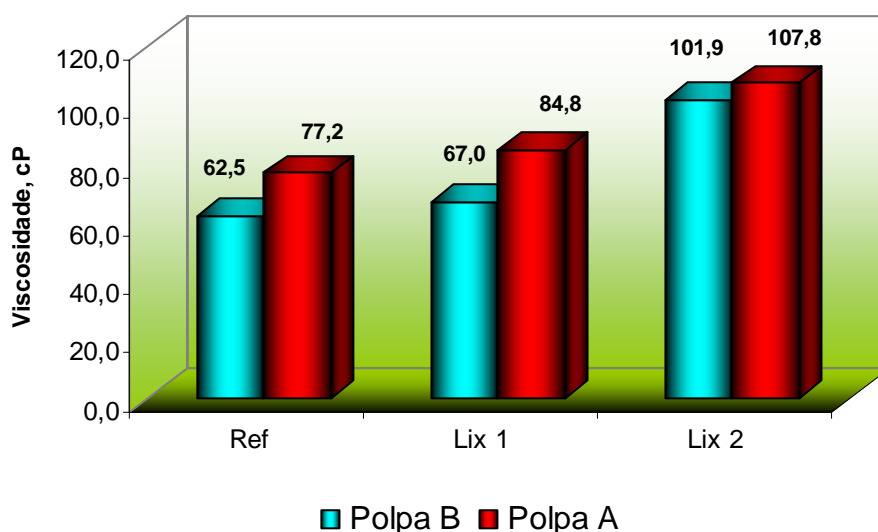


Figura 23 – Viscosidade das polpas.

A viscosidade foi outro parâmetro beneficiado pelas lixiviações ácidas dos cavacos, chegando a aumentar 30,6cP para a madeira A e 39,4cP para a madeira B, mais de 60% de aumento. A lixiviação com o filtrado ácido do branqueamento (Lix.2) se mostrou ainda mais eficiente que a Lix.1, para ambas

as madeiras. Os aumentos de viscosidade foram estatisticamente significantes para as duas madeiras (Tabela 15), com aumentos muito altos na Lix.2.

4.5. Análises químicas das polpas marrons

As polpas celulósicas kraft Lo-Solids[®] produzidas com as duas madeiras de *Eucalyptus*, antes e após os tratamentos de lixiviação ácida dos cavacos, foram analisadas para determinação de seus constituintes químicos. Os resultados das análises químicas das polpas estão apresentados nas Tabelas 16 e 17, juntamente com as respectivas análises estatísticas. Os teores de glicanas, xilanas e ácidos urônicos apresentaram interação significativa (Tabela 16), mas os teores de ácidos hexenurônicos demonstraram interação não significativa (Tabela 17). Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados no Quadro 7A do apêndice A.

Tabela 16 – Análises químicas das polpas marrons das duas madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa*

Polpa	Glicanas, %			Xilanas, %			Ácidos Urônicos, %		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	81,3 ^{Aa}	80,2 ^{Ab}	78,6 ^{Bc}	14,3 ^{Aa}	14,2 ^{Aa}	15,1 ^{Ab}	1,8 ^{Aa}	1,7 ^{Aa}	2,1 ^{Ab}
B	81,1 ^{Aa}	77,9 ^{Bb}	78,5 ^{Bc}	15,3 ^{Ba}	15,4 ^{Ba}	15,4 ^{Aa}	1,8 ^{Aa}	1,9 ^{Aa}	1,8 ^{Ba}
Média	81,2	79,1	78,6	14,8	14,8	15,3	1,8	1,8	2,0

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 17 – Análise química das polpas marrons das duas madeiras de *Eucalyptus*, com interação não significativa*

Polpa	Ácido Hexenurônico, mmol/kg		
	Ref	Lix 1	Lix 2
A	39,6	40,6	45,4
B	46,3	47,2	51,2
Média	43,0 ^a	43,9 ^b	48,3 ^c

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os teores de glicanas das polpas marrons produzidas estão apresentados na Tabela 16 e Figura 24.

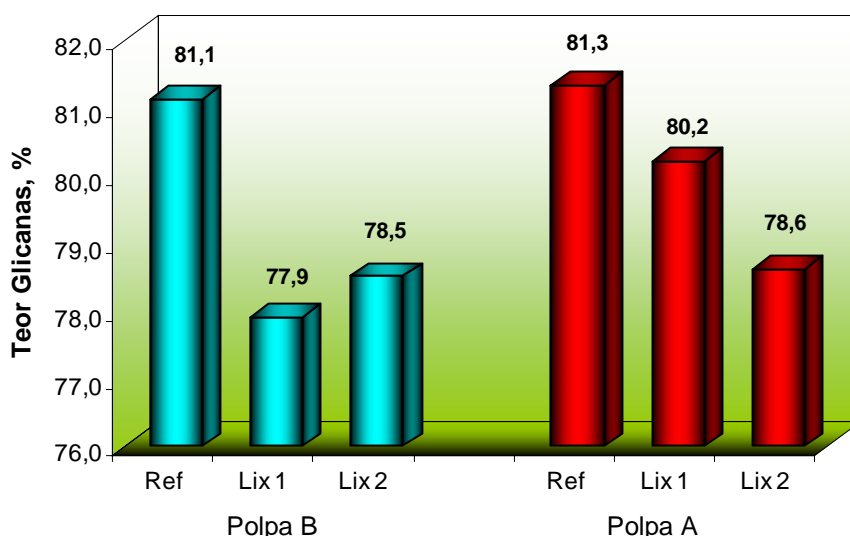


Figura 24 – Teor de glicanas das polpas celulósicas.

Em ambos os tratamentos de lixiviação ácida, os cavacos resultaram em decréscimos estatisticamente significativos do teor de glicanas nas polpas celulósicas (Tabela 16). Os decréscimos dos teores de glicanas, apesar de estatisticamente significativos, não foram pronunciados e, provavelmente, foram ocasionados pela menor acessibilidade do ácido sulfúrico na etapa de hidrólise ácida para quantificação dos carboidratos. Essa menor acessibilidade estaria ligada ao aumento da viscosidade das polpas lixiviadas. Os teores de glicanas das madeiras e das polpas A e B, de modo geral, não foram estatisticamente diferentes, com exceção da polpa Lix.1 da madeira B que apresentou o menor teor de glicana. Na Figura 24 são apresentados graficamente os teores de glicanas das madeiras A e B e das polpas oriundas das Lix.1 e Lix.2. Nessa figura pode-se visualizar claramente o decréscimo do teor de glicanas ocasionado pelas lixiviações ácidas dos cavacos.

Os teores de xilanas obtidos para as amostras referências, Lix.1 e Lix.2, das duas madeiras, estão apresentados na Tabela 16 e Figura 25.

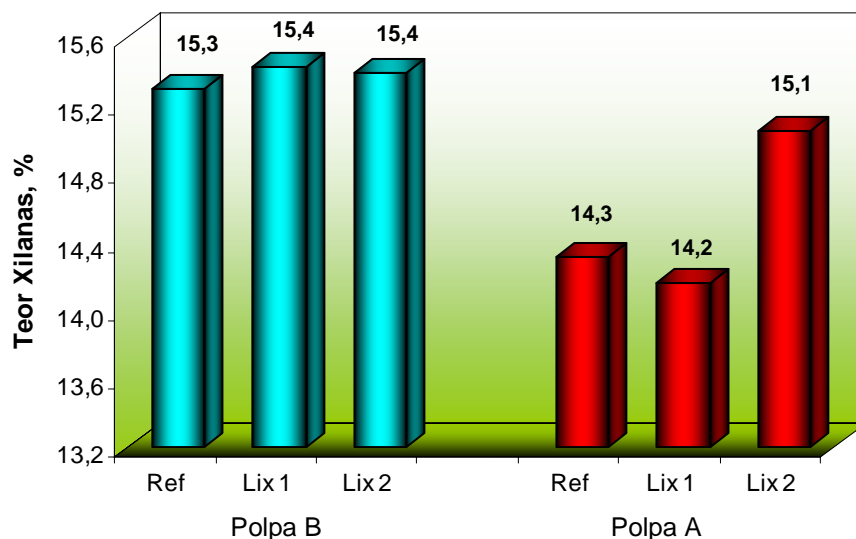


Figura 25 – Teor de xilanas das polpas celulósicas.

Os teores de xilanas nas madeiras e nas polpas celulósicas variaram apenas de 14,2 a 15,4%. A madeira e polpas B apresentaram teores de xilanas pouco superiores mas, de modo geral, estatisticamente diferentes, com exceção das polpas Lix.2 que não apresentaram diferença entre as duas madeiras.

Na Tabela 15 e Figura 28 são apresentados os teores de ácidos urônicos das polpas marrons das madeiras referências e após as lixiviações.

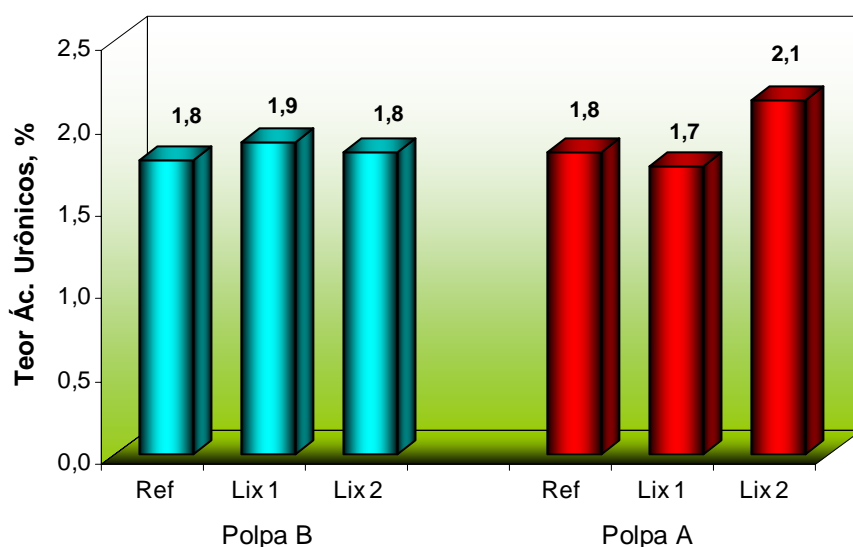


Figura 26 – Teor de ácidos urônicos das polpas celulósicas.

Os ácidos urônicos apresentaram pequenas variações e apenas as polpas da Lix.2 demonstraram diferenças estatisticamente significantes para as madeiras A e B. Numa análise global, pode-se concluir que as lixiviações ácidas dos cavacos não afetaram o teor de ácidos urônicos das polpas celulósicas.

Na Tabela 17 e Figura 27 são apresentados os teores de ácidos hexenurônicos nas polpas das madeiras referências e lixiviadas. As análises estatísticas mostraram interação não significativa para as polpas das madeiras referências e lixiviadas. As polpas da madeira A apresentaram teores inferiores de Ac.Hex e as lixiviações ácidas dos cavacos favoreceram a formação destes ácidos, nas duas madeiras. Os teores mais elevados de Ac.Hex foram detectados nas polpas produzidas com a lixiviação utilizando o filtrado do estágio ácido do branqueamento (Lix.2).

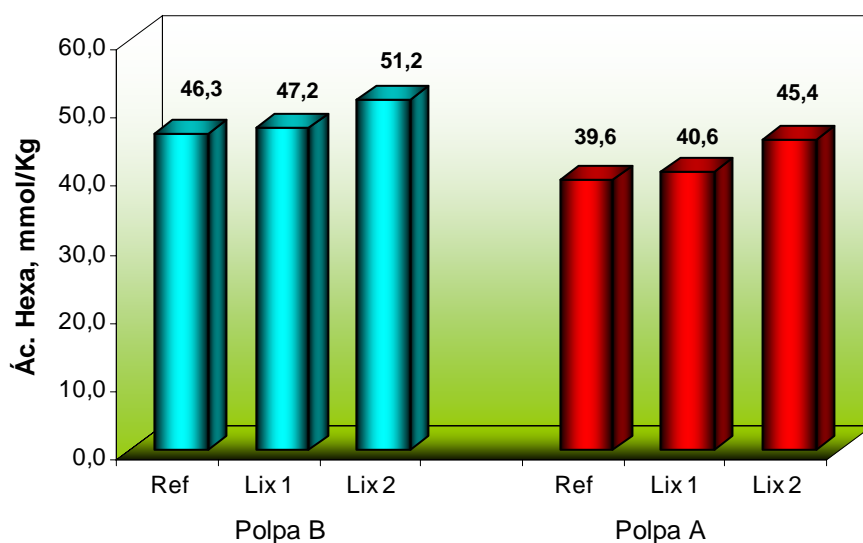


Figura 27 – Teores de ácidos hexenurônicos das polpas.

Os teores mais elevados de Ac.Hex poderiam ser explicados pela utilização de cargas de álcali mais baixas para os cavacos lixiviados. Cargas de álcali mais baixas resultam em cozimentos mais brandos e, conseqüentemente, em menor degradação dos ácidos hexenurônicos produzidos ao longo do cozimento.

4.6. Análises dos licores negros dos cozimentos

Os licores negros dos cozimentos foram analisados para verificar o efeito das lixiviações ácidas nas suas constituições e propriedades. Foram determinados os teores de sólidos orgânicos, inorgânicos e totais dos licores negros e os resultados, juntamente com as análises estatísticas, estão apresentados nas Tabelas 18 e 19. Nas Figuras 28 a 31 são apresentados, em forma gráfica, para possibilitar uma comparação visual mais fácil dos teores de sólidos nos licores negros dos três tipos de cavacos (Ref, Lix.1 e Lix.2).

Tabela 18 - Teores de sólidos inorgânicos e totais do licor negro, com interação significativa*

Madeira	Sólidos Inorgânicos, %			Sólidos Totais, %		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	5,2 ^{Ab}	4,9 ^{Aab}	4,7 ^{Aa}	12,9 ^{Aa}	12,8 ^{Aa}	12,7 ^{Aa}
B	5,7 ^{Ba}	5,7 ^{Ba}	5,7 ^{Ba}	13,7 ^{Ba}	14,0 ^{Bb}	13,7 ^{Ba}
Média	5,5	5,3	5,2	13,3	13,4	13,2

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 19 - Teor de sólidos orgânicos e poder calorífico do licor negro, com interação não significativa*

Madeira	Sólidos Orgânicos, %			Poder calorífico, cal/g		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	7,7	7,9	8,0	3879,1	4102,9	4189,2
B	8,0	8,4	8,0	3783,5	3989,8	4156,5
Média	7,9 ^a	8,2 ^b	8,0 ^{ab}	3831,3 ^c	4046,4 ^b	4172,9 ^a

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

O teor de sólidos orgânicos representa a quantidade de material orgânico presente no licor negro, ou seja, os constituintes orgânicos da madeira que foram solubilizados no cozimento. O teor de sólidos orgânicos se mostrou semelhante em todos os resultados obtidos (Figura 28) mas estatisticamente diferentes entre as madeiras A e B (Tabela 19).

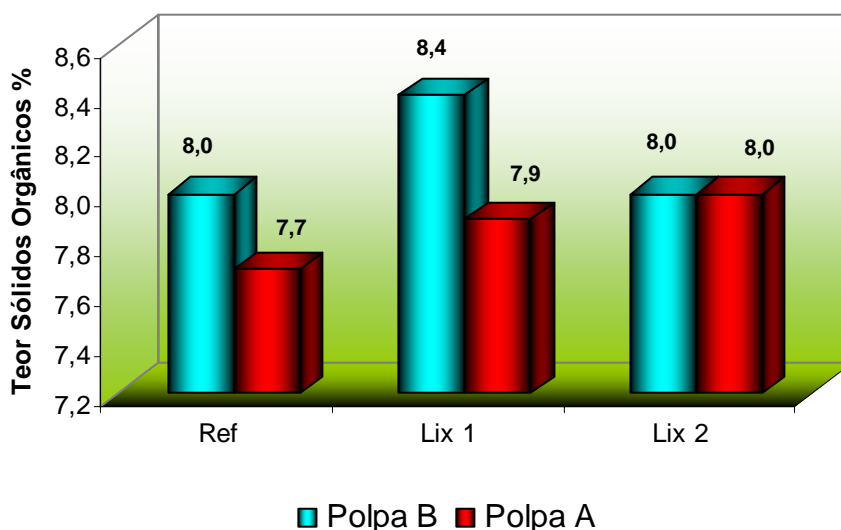


Figura 28 – Teor de sólidos orgânicos dos licores negros.

O teor de sólidos inorgânicos no licor negro indica a quantidade de material inorgânico presente no licor negro de cozimento. A maior parte desses materiais corresponde aos reagentes inorgânicos utilizados no processo de cozimento, sendo que uma pequena parte é proveniente da própria madeira (metais). Para a madeira B, não houve diferença no teor de inorgânicos com a aplicação das lixiviações ácidas, mas para a madeira A houve queda desses elementos (Tabela 18 e Figura 29).

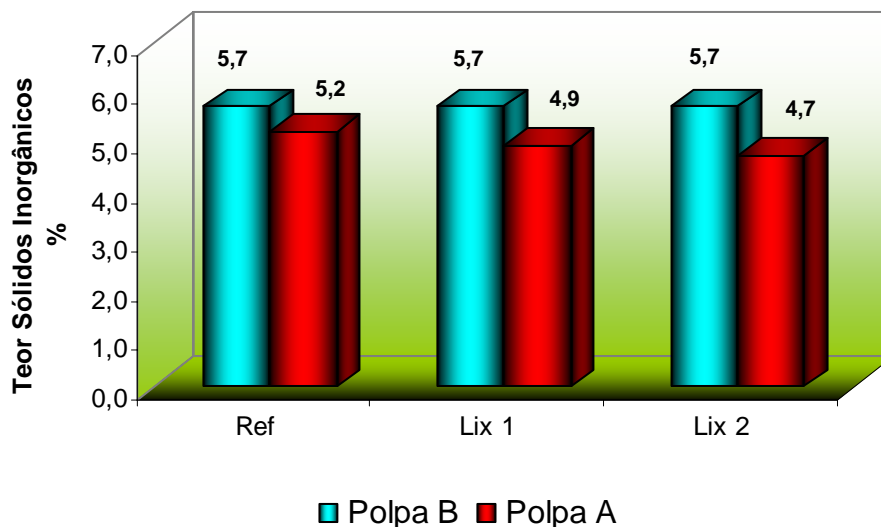


Figura 29 – Teor de sólidos inorgânicos dos licores negros.

Somente a lixiviação dos cavacos com o filtrado do estágio ácido do branqueamento (Lix.2), para a madeira A, resultou em diminuição estatisticamente significativa do teor de sólidos inorgânicos no licor negro (Tabela 18).

O teor de sólidos totais é o somatório dos sólidos inorgânicos e orgânicos no licor negro. Os resultados obtidos para as duas madeiras se mostraram muito semelhantes (Figura 30) com as lixiviações ácidas e apenas a Lix.1 dos cavacos da madeira B resultou em aumento, estatisticamente significativo, do teor de sólidos totais no licor negro. A madeira B resultou, consistentemente, em teores mais elevados de sólidos nos licores negros, resultados das cargas de álcali mais elevadas e, conseqüentemente, dos rendimentos mais baixos.

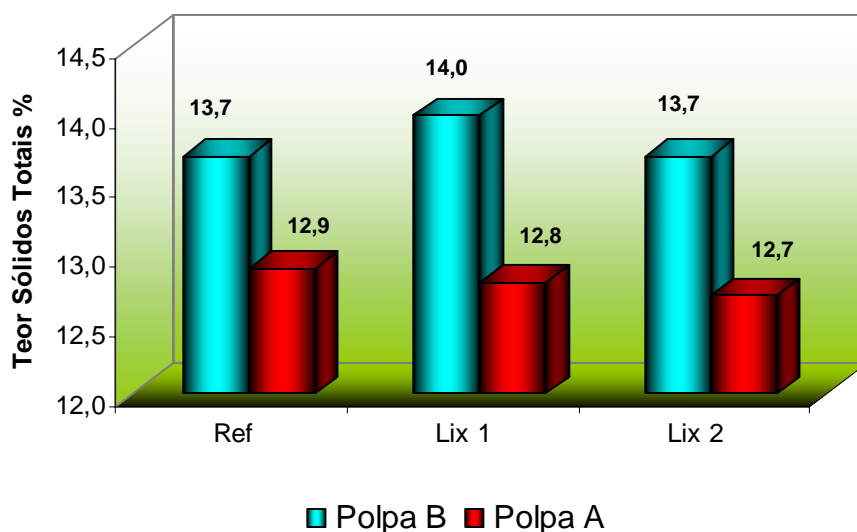


Figura 30 – Teor de sólidos totais dos licores negros obtidos.

Foram realizadas análises do poder calorífico superior dos licores negros para verificar se as lixiviações ácidas afetaram esta importante propriedade. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19 e Figura 31.

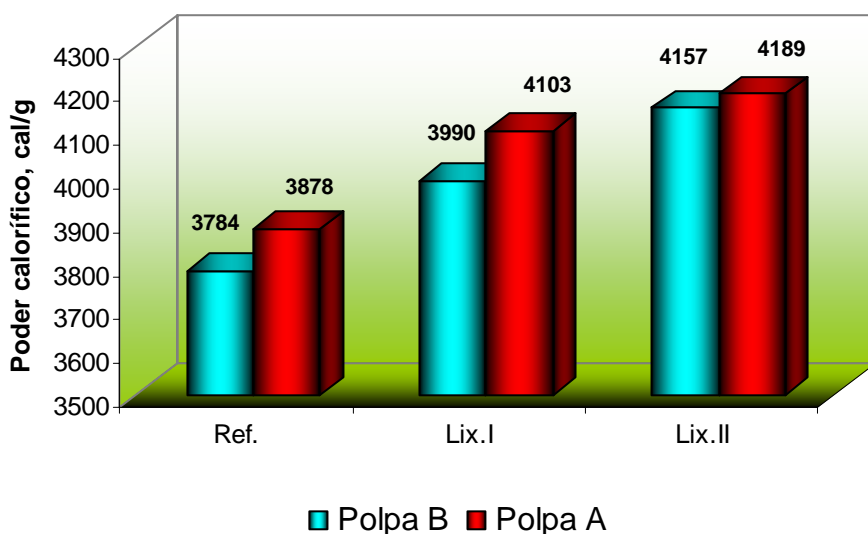


Figura 31 – Poder calorífico dos licores negros.

Os poderes caloríficos apresentaram clara tendência de aumento com as lixiviações ácidas dos cavacos, tendo sido maior para a Lix.2. Esse aumento do poder calorífico poderia ser ocasionado pela redução dos teores de metais que diminuem o poder de queima do licor negro ou pelo aumento do teor de

lignina desses licores (houve aumento do teor de lignina nas madeiras lixiviadas).

Para uma caracterização química mais detalhada, foram realizadas análises de comparação química elementar dos licores negros residuais dos cozimentos Lo-Solids[®], conforme mostrado nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Análise elementar dos licores negros das duas madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa*

Madeira	Carbono, %			Hidrogênio, %			Nitrogênio, %		
	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2	Ref	Lix 1	Lix 2
A	38,7 ^{Aa}	39,1 ^{Ab}	38,1 ^{Ac}	4,2 ^{Aa}	4,1 ^{Ab}	3,6 ^{Ac}	0,08 ^{Aa}	0,13 ^{Ab}	0,28 ^{Ac}
B	35,8 ^{Ba}	37,6 ^{Bb}	37,1 ^{Bc}	3,5 ^{Ba}	3,7 ^{Bb}	3,9 ^{Bc}	0,14 ^{Ba}	0,35 ^{Bb}	0,45 ^{Bc}
Média	37,3	38,4	37,6	3,9	3,9	3,8	0,11	0,24	0,37

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 21 - Teores de oxigênio dos licores negros das duas madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa*

Madeira	Oxigênio, %		
	Ref	Lix 1	Lix 2
A	57,0 ^{Aa}	56,7 ^{Ab}	58,0 ^{Ac}
B	60,6 ^{Ba}	58,4 ^{Bb}	58,6 ^{Bc}
Média	58,8	57,6	58,3

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os teores de carbono nos licores negro de cozimento das amostras referências e lixiviadas, das duas madeiras de *Eucalyptus*, estão mostrados na Tabela 20 e Figura 32.

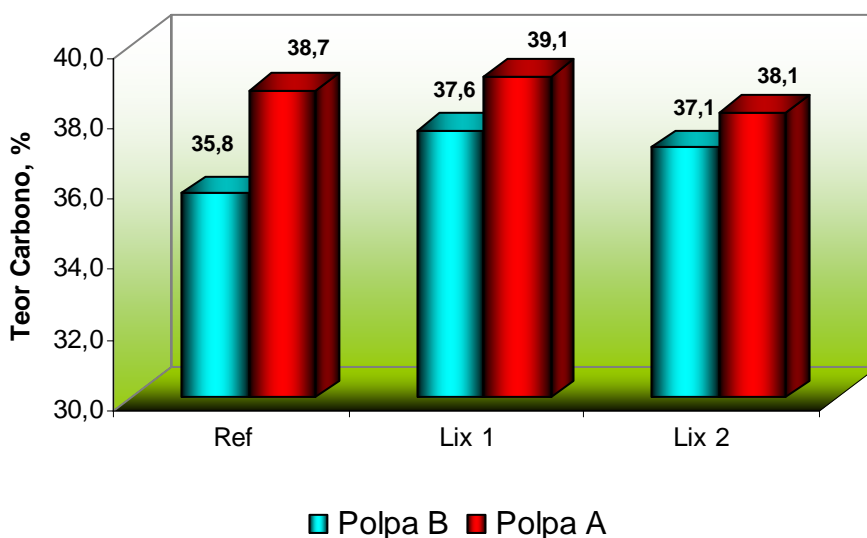


Figura 32 – Teores de carbono dos licores negros.

Todos os resultados obtidos para o teor de carbono foram estatisticamente diferentes, sendo que os dos licores da madeira A foram mais elevados. As lixiviações ácidas dos cavacos resultaram em elevação do teor de carbono nos licores negros, com exceção da Lix.2 para a madeira A que causou ligeira diminuição, de 38,7 para 38,1%, do teor de carbono.

Na Figura 33 e Tabela 21 estão apresentados os teores de oxigênio encontrados nos licores de cozimento.

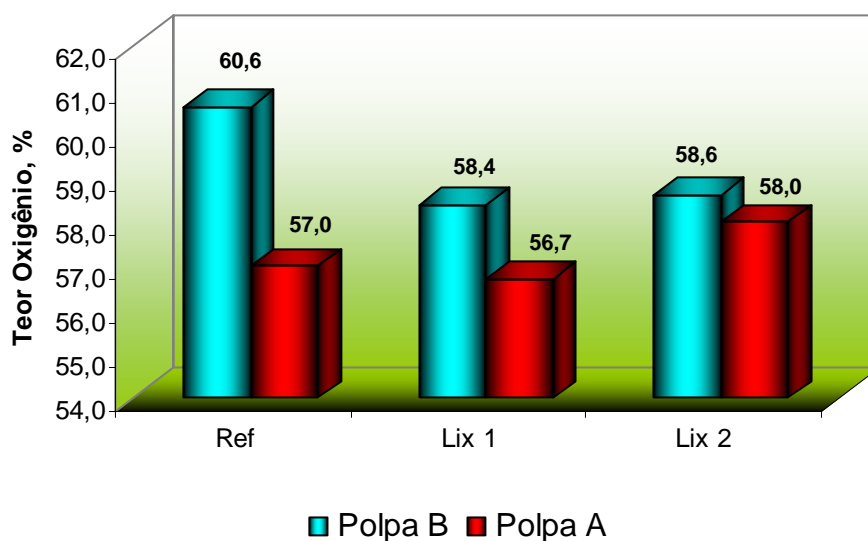


Figura 33 – Teores de oxigênio dos licores negros.

De uma maneira geral, as lixiviações ácidas resultaram em decréscimo do teor de oxigênio nos licores negros, com exceção da Lix.2 da madeira A que causou aumento. Essas modificações do teor de oxigênio foram estatisticamente diferentes, como mostrado na Tabela 21, mas de pequena intensidade. Na Figura 33 as modificações do teor de oxigênio no licor negro podem ser mais claramente visualizadas.

Os teores de nitrogênio obtidos nos licores negros para as duas madeiras e lixiviações ácidas estão apresentados na Figura 34.

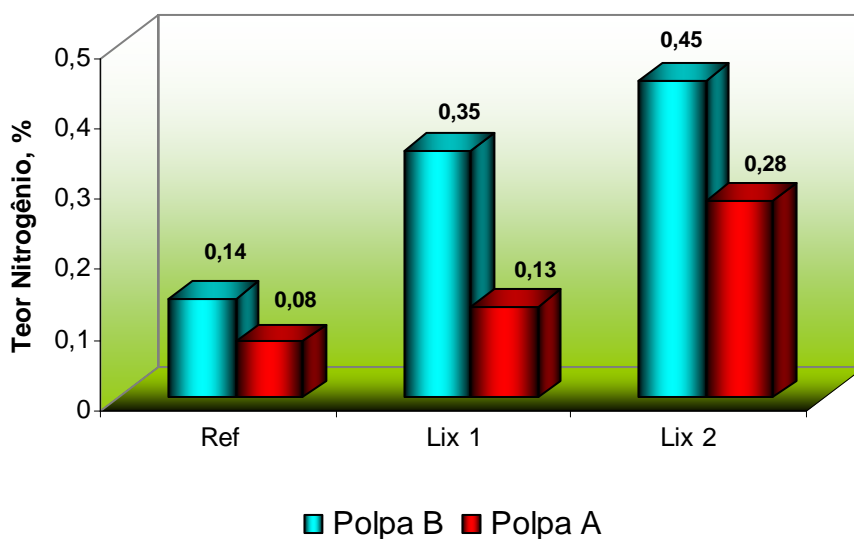


Figura 34 – Teores de nitrogênio dos licores negros.

As lixiviações ácidas resultaram em aumentos estatisticamente significantes no teor de nitrogênio dos licores negros, tanto para a madeira A quanto para a B (Tabela 20). Esses aumentos do teor de nitrogênio podem ser claramente visualizados na Figura 34.

O teor de hidrogênio no licor negro decresceu com as lixiviações ácidas para a madeira A, enquanto que para a madeira B ocorreu o contrário, com aumento do teor de hidrogênio. Essas variações dos teores de hidrogênio foram estatisticamente diferentes, como demonstrado na Tabela 20. Apesar de estatisticamente diferentes, as variações do teor de hidrogênio foram de pequena intensidade, como pode ser visualizado na Figura 35.

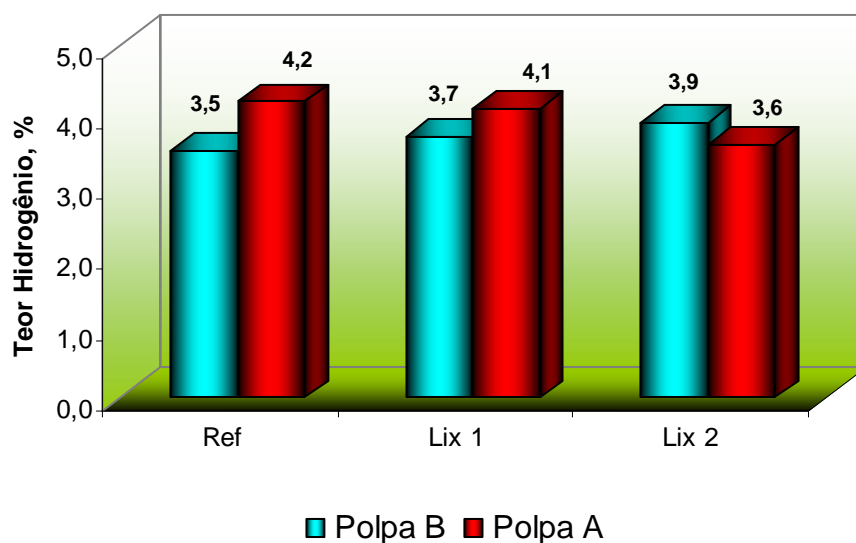


Figura 35 – Teores de hidrogênio dos licores negros.

O teor de hidrogênio caiu com os tratamentos ácidos para a madeira A e para a madeira B ocorreu o oposto com aumento do teor de hidrogênio. As variações dos teores de hidrogênio foram estatisticamente significativas.

4.7. Metais nas polpas marrons

Após o cozimento das duas madeiras de *Eucalyptus*, foram realizadas análises de metais nas polpas marrons para comprovar a remoção dos ENPs pela aplicação dos tratamentos ácidos nos cavacos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 22 e nas Figuras 36 e 37. Todos os dados experimentais, com três repetições, estão detalhados no Quadro 9A do apêndice A.

Tabela 22 – Teores de metais nas polpas marrons das duas madeiras de *Eucalyptus*, com interação significativa*

Polpa	Ca, mg/Kg			Cu, mg/Kg			Fe, mg/Kg		
	Ref.	Lix.I	Lix.II	Ref.	Lix.I	Lix.II	Ref.	Lix.I	Lix.II
A	495,2 ^{Aa}	341,5 ^{Ab}	325,1 ^{Ab}	12,0 ^{Aa}	12,0 ^{Aa}	12,0 ^{Aa}	25,2 ^{Ab}	21,2 ^{Aa}	20,9 ^{Aa}
B	358,0 ^{Bb}	244,7 ^{Ba}	281,4 ^{Aab}	12,0 ^{Ab}	11,0 ^{Aa}	10,0 ^{Ba}	29,4 ^{Bc}	22,9 ^{Ab}	19,4 ^{Aa}
Média	426,6	293,1	303,3	12,0	12,0	11,0	27,3	22,1	20,2
Polpa	K, mg/Kg			Mg, mg/Kg			Mn, mg/Kg		
	Ref.	Lix.I	Lix.II	Ref.	Lix.I	Lix.II	Ref.	Lix.I	Lix.II
A	2,7 ^{Aa}	2,6 ^{Aa}	2,5 ^{Aa}	60,6 ^{Aa}	57,0 ^{Aa}	58,7 ^{Aa}	4,6 ^{Ab}	3,3 ^{Aa}	3,4 ^{Aa}
B	3,1 ^{Ab}	1,9 ^{Ba}	2,5 ^{Ab}	79,5 ^{Bb}	43,1 ^{Ba}	38,5 ^{Ba}	10,1 ^{Bc}	4,2 ^{Bb}	3,3 ^{Aa}
Média	2,9	2,3	2,5	70,1	50,1	48,6	7,4	3,8	3,4

*Valores, sobrescritos pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Valores, sobrescritos pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As Figuras 36 e 37 mostram os resultados de remoção de metais, nas polpas lixiviadas, para as duas madeiras estudadas.

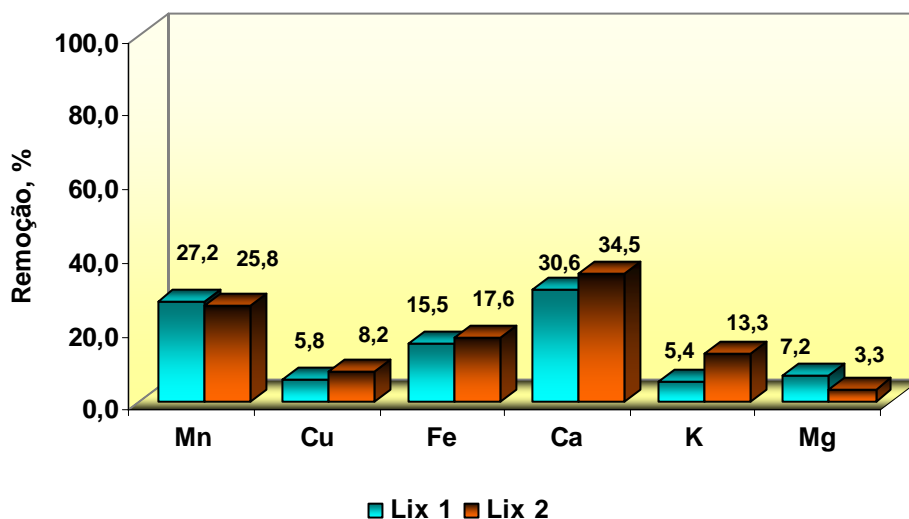


Figura 36 – Remoção de metais das polpas lixiviadas da madeira A.

A remoção de metais na polpa A não apresentou valores superiores a 35%, sendo o cálcio e o manganês os metais com maiores remoções, de 34,5% e 27,2%, respectivamente. De um modo geral, os valores de remoção para o Lix.1 e Lix.2 foram muito próximos e não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

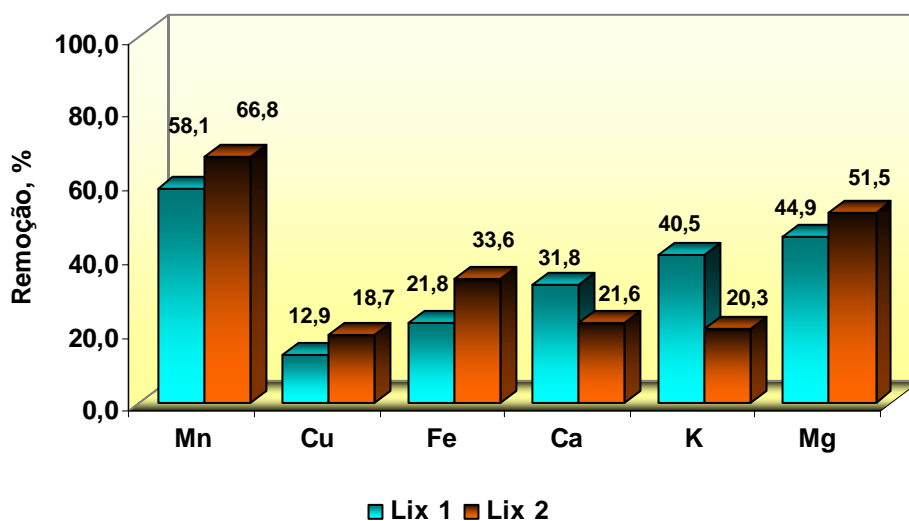


Figura 37 – Remoção de metais das polpas lixiviadas da madeira B.

Os valores de remoção de metais para a madeira B foram superiores aos da madeira A, chegando a quase 70% para o manganês. Em termos estatísticos, só foram observadas diferenças entre o Lix.1 e Lix.2 para Fe, K e Mn. A Lix.1 foi mais eficiente na remoção de K e a Lix.2 para remoção de Mn e Fe.

Esses resultados confirmam o efeito benéfico das lixiviações ácidas na remoção de metais, resultando em teores inferiores nas polpas marrons. A remoção desses metais resulta em suas menores concentrações nos licores do processo favorecendo, também, a qualidade da polpa.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliados os efeitos de dois tipos de lixiviação ácida de duas madeiras de diferentes qualidades de eucalipto no cozimento kraft Lo-Solids[®]. Foram avaliados os rendimentos do processo, as demandas de carga de álcali, as viscosidades das polpas, as características dos licores negros e as composições químicas das madeiras e das polpas marrons. Foi feito um estudo das condições ótimas de lixiviação, considerando remoção de metais, carga de DQO gerada e aplicabilidade industrial. Foi estabelecida a carga de álcali para os cozimentos referência e, em seguida, a carga foi ajustada para os cavacos lixiviados, com o objetivo de alcançar o mesmo grau de deslignificação, número kappa $17 \pm 0,5$. As demais variáveis do cozimento como tempo, temperatura, sulfidez e relação licor madeira foram mantidas constantes para todos os cozimentos.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- ✓ As lixiviações ácidas dos cavacos antes do cozimento reduziu consideravelmente o conteúdo de metais.
- ✓ A relação licor/madeira e o tempo de reação tiveram grande influência na taxa de remoção de metais dos cavacos, sendo mais intensa a remoção com o aumento destas variáveis.
- ✓ A DQO dos efluentes da lixiviação ácida dos cavacos foi maior com o aumento da relação licor/madeira e do tempo de reação.
- ✓ A remoção de metais para a madeira A apresentou a seguinte ordem $Cl > K > Mg > Ca > Mn > Fe > Cu$ e para a madeira B a ordem de remoção foi $Cl > K > Mn > Mg > Ca > Fe > Cu$.

- ✓ A lixiviação ácida dos cavacos não causou prejuízos de rendimento no cozimento Lo-Solids[®], tendo, inclusive, sido benéfica para a madeira B, com aumento de 0,9%.
- ✓ Para o mesmo número kappa da polpa, a demanda de carga de álcali efetivo do cozimento para os cavacos lixiviados foi menor, proporcionando viscosidade mais elevada da polpa, em comparação com a madeira original.
- ✓ A lixiviação dos cavacos com o efluente ácido do branqueamento apresentou os melhores resultados de demanda de carga de álcali e viscosidade das polpas.
- ✓ Não foram detectadas alterações negativas nas características dos licores negros dos cozimentos dos cavacos lixiviados, tendo ocorrido aumento do poder caloríficos destes licores.
- ✓ Não foram observadas diferenças importantes nos teores de carboidratos das polpas e madeiras lixiviadas, em comparação com a madeira original e com as polpas destas madeiras.
- ✓ Foi observado aumento do teor de lignina total nas madeiras submetidas aos tratamentos de lixiviação ácida, sendo que esses aumentos não resultaram em efeitos negativos na deslignificação tendo, inclusive, aumentado o poder calorífico do licor negro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, N. e GUSTAFVSSON, R. *Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength*. Tappi Journal, Atlanta, v. 78, n. 1, p. 97-100, 1995.

ALEN, R. *Basic chemistry of wood delignification*. In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

ARPALAHTI, O.; ENGDahl, H.; JÄNTTI, J.; KIISKILÄ, E.; LIIRI, O.; PEKKINEN, J.; PUUMALAINEN, R.; SANKALA, H.; VEHMAAN-KREULA, J. *White liquor preparation*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS DE CELULOSE E PAPEL-ABTCP. *Normas*. Rio de Janeiro, ABNT, 2003.

AXEGARD, P. *Possibilities for improving the pulping process*. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, 2003, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BASSA, A.; SACON, V. M.; SILVA JÚNIOR, F. G.; BARRICHELO, L. E. G. *Polpação kraft convencional e modificada para madeiras de Eucalyptus grandis e híbrido (E. grandis x E. urophylla)*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. 35, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2002. 1 CD-ROM.

BEAUDRY, A. R. *Manage your metals with a multipurpose chelant*. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. Proceedings.... Atlanta: Tappi, p. 1245-1271, 1994.

BRELID, H. *Chip Leaching before Cooking*. In: International Conference on New Available Technologies, 7^o, 2002, Stockholm.

BRYANT, P. S.; ROBARGE, K.; EDWARDS, L. L. *Transition-metal profiles in open and closed kraft fiber lines*. Tappi Journal, Atlanta, v.76, n. 10, p.148-159, out. 1994.

BUGAJER, S.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. O Papel, São Paulo, ano XLI, p. 41-47, fev. 1980.

BUSNARDO, C.A. Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose. 1981. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARNEIRO, A.M.O. Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto. Viçosa, MG: UFV, 1992. 77 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1992.

COLODETTE, J. L. *A estabilidade do peróxido de hidrogênio durante o branqueamento de polpa. Parte I: Na ausência de silicato de sódio*. O Papel, São Paulo, n. 11, p. 80-112, nov. 1990a.

COLODETTE, J. L.; DENCE, C. W. J. Pulp Paper Sci.15 (3):J79-83 (1989).

FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de *E. grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada. 1997. 54 p. Dissertação (Mestrado em ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: Química dos processos de produção de celulose. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

FORSSKÅHL, I. *Brightness reversion*. In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. Ed. *Lignins*. New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J.L. e DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel* 47(8):36-38, 1986.

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

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H.G. 2004. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus* sp. para produção de celulose. *Revista Árvore* 28 (3): 443-450.

GULLICHSEN, J. *Fiber line operations*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GUPTA, V. N. *Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood*. Pulp and Paper Canada, Ontario, v. 71, n. 18, p. 69-77, sep. 1970.

HARTLER, N. Extend delignification in kraft cooking – a new concept. *Svensk Papperstiding*. v. 81, n. 15, p. 483-484, 1978.

HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. *Evaporation of black liquor*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

HUHTINEN, M.; HOTTA, A. *Combustion of Bark*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

IRVINE, G. M., CLARK, N. B., RECUPERO, C. Extend delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 1: The principles of extend delignification, *Appita*, v.41, n.4, p. 251-258, 1994.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. *Non-process elements in the Kraft cycle, part II: Control and removal options*. Pulp and Paper Canada. n° 2. p.41-46, 2000.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M. *Non-process in the kraft cycle, Part I: sources, levels and process effects*. Pulp and Paper Canada, v.100, n.9, 1999. p.47-51.

KANGAS, H.; ROBERTSÉN, L.; VUORINEN T. *The effect of transition metal ions on the kraft pulping process*. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84 (7), 2002.

KARHU, J.; SNICKARS, P.; HARJU, L.; IVASKA, A. *Two-phase equilibria of metal ions in pulping process from impregnation to oxigen delignification. Part 1. Metal ion concentrations*. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84 (8), 2002.

KEITAANNIEMI, O./ VIRKOLA, NE. (1982) Undesirable elements in causticizing systems, *Tappi J* 65 (7)? 89-92.

KUJALA, M.; SILLANPA, M.; RÄMÖ, J. *A method to leach manganese and some other metal cations from pulp matrix to aqueous phase for the subsequent ICP-AES analysis: a potential tool for controlling the metal profile in a pulp bleaching process*. *Journal of Cleaner Production*, 12, p.707-712, 2004.

LACHENAL, D. Section IV: *The technology of chemical pulp bleaching*. Chapter 6: Hydrogen peroxide as a delignifying agent. Dence C W and Reeve D W. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 347-290, 1996.

LINDGREN, K.; BERGLIN, N.; BRELID, H. *Effects of the use of an NPE chip kidney in a closed bleach plant*. In: TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002.

LINDHOLM, Carl-Anders. *Bleaching*. In: Papermaking Science and Technology, Book 5. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

LUNDQVIST, F.; BRELID, H; ELIASSON, A.; TOMANI, P.; WADSBORN, R. *Improved process efficiency by pre-treatment of chips?* In: International Conference on New Available Technologies, 8^o, 2005a, Stockholm.

LUNDQVIST, F; BRELID, H; SALTERBERG, A.; GELLERSTEDT, G; TOMANI, P. *Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking*. In: Appita Annual Conference and Exhibition, 59^o, 2005b, Auckland, New Zealand.

MARCOCCIA, B.S. The theoretical background to Lo-Solids[®] pulping. Proc. 82 nd Ann. Mtg CPPA Tech. Sect. B265, 1996a.

MARCOCCIA, B.S., LAAKSO, R., MCCLAIN, G. Lo-Solids[®] pulping: principles and applications. Tappi Journal. v.79, n.6, 1996b. p.179-188.

MARCOCCIA, B.S., STROMBËRG, B., PROUGH, J.R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids[®] cooking: a study in progress. In: Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium. Proceedings... Atlanta, 1998. p. 79-89.

McDONOUGH, T. Section IV: *The technology of chemical pulp bleaching*. Chapter 1: Oxygen Delignification. Dence C W and Reeve D W. Pulp Bleaching – Principles and Practice. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 215-237, 1996.

MOREIRA, E. Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft. 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado em ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

OLM, L., TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of pulping. Svensk Papperstidning, Stockholm, v. 87, n. 5, p. 458 – 464, 1979.

OLM. L., SANDSTRÖM, P., TEDER, A. Cinética da polpação Kraft e um modelo matemático para deslignificação como base para polpação Kraft modificada. O Papel. n.2, p. 25-32, 1988.

PIKKA, O.; VESALA, R.; VILPPONEN, A.; DAHLLÖF, H.; GERMGÅRD, U.; NORDEN, S.; BOKSTRÖM, M.; STEFFES, F.; GULLICHSEN J. *Bleaching applications*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.

SHIN, N.H. & STRÖMBERG, B. Impact of conditions on physical strength of Eucalyptus pulp. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Concepcion. Anais...Concepcion, 2005.

SILVA, M. R.; PEIXOTO, M. A. L.; COLODETTE, J. L. *Experiência Industrial Utilizando um Estágio Ácido a Quente no Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto - abordando o fechamento do circuito*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35º, 2002, São Paulo.

SILVA, M.R.; SILVA, F. J. *O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação durante o branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto*. 35º Congresso Anual de Celulose e Papel. Brasil, São Paulo, 14 – 17 Out. 2002.

SJÖBLOM, K., LINDBLAD, M., HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2 The effects of dissolved lignin on the alkalinity. *Paperi ja Puu - Papper och Trä*. n.72, p. 51-54, 1990.

SJÖBLOM, K., MJÖBERG, J., HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 1 The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. *Paperi ja Puu - Papper och Trä*. n.4, p. 227-240, 1983.

SJÖBLOM, K., MJÖBERG, J., LINDBLAD, M. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2: The effects of dissolved lignin. *Paperi ja Puu - Papper och Trä*. n.5, p. 452-460, 1988.

SJÖDAHL, R. Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping. 2006. 64 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Celulose) – Royal Institute of Technology , Stockholm.

STRÖMBERG, B. Aumento de rendimento com o processo de cozimento Lo-Solids®. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, 35, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2002, p. 15-38.

ULMGREN, P. *Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, Stockholm, nº1, p. 32-41, Jan. 1997.

VAKKILAINEN, E. *Chemical recovery*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.

VERRILL, C. L.; FREDERICK JUNIOR, W.J. *Evaporator fouling 101 – Sodium salt crystallization and soluble-scale fouling*. In: TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference, 15º, 2005, Philadelphia.

Apêndice A

Quadro 1A – Resultados experimentais das concentrações de metais e DQO nos filtrados da lixiviação ácida com ácido sulfúrico para a madeira A.

Madeira	T, °C	pH	Licor/Madeira	Tempo,h	Repetição	Cu	Mg	Fe	Ca	Mn	K	Cl	DQO
A	70	2,0	4	1	1	0,52	41,93	9,64	212,37	10,96	193,41	31,17	1,44
A	70	2,0	4	1	2	0,47	39,60	9,72	204,40	10,14	191,86	43,27	1,46
A	70	2,0	4	1	3	0,51	42,07	9,61	211,56	10,67	192,64	47,57	1,41
A	70	2,0	4	2	1	0,55	41,91	10,53	289,29	11,43	200,62	30,56	1,79
A	70	2,0	4	2	2	0,51	41,25	10,73	268,90	11,22	202,86	40,56	1,81
A	70	2,0	4	2	3	0,56	43,04	10,41	287,39	11,10	202,61	41,52	1,69
A	70	2,0	4	3	1	0,43	43,99	10,79	358,36	13,85	213,63	36,28	2,49
A	70	2,0	4	3	2	0,44	43,15	11,83	315,63	12,97	212,06	47,87	2,43
A	70	2,0	4	3	3	0,62	43,95	10,97	361,98	12,89	217,12	36,49	2,43
A	70	2,0	6	1	1	0,55	43,48	11,11	250,26	13,44	195,70	35,10	1,44
A	70	2,0	6	1	2	0,52	43,05	10,60	229,12	13,46	203,19	36,43	1,43
A	70	2,0	6	1	3	0,61	44,41	11,61	286,33	13,10	205,08	36,56	1,50
A	70	2,0	6	2	1	0,68	43,27	11,73	327,50	16,56	210,08	38,33	1,82
A	70	2,0	6	2	2	0,65	44,32	12,07	300,86	15,16	213,19	31,57	1,76
A	70	2,0	6	2	3	0,64	44,90	11,08	356,84	15,68	214,30	33,16	1,83
A	70	2,0	6	3	1	0,55	44,95	11,93	397,72	17,78	216,49	37,19	2,53
A	70	2,0	6	3	2	0,63	45,90	12,34	370,32	16,37	221,44	30,68	2,57
A	70	2,0	6	3	3	0,56	44,94	12,05	401,19	16,73	220,15	29,56	2,57
A	70	2,0	8	1	1	0,62	44,50	12,00	296,85	15,27	201,99	30,74	1,45
A	70	2,0	8	1	2	0,55	44,59	11,77	290,75	15,19	204,14	29,58	1,46
A	70	2,0	8	1	3	0,59	43,93	11,92	269,33	15,20	211,32	29,25	1,49
A	70	2,0	8	2	1	0,74	47,69	12,51	352,07	19,06	213,31	30,93	2,52
A	70	2,0	8	2	2	0,75	48,45	12,43	343,43	18,23	212,66	40,53	2,60
A	70	2,0	8	2	3	0,77	47,18	12,53	374,81	17,20	217,32	34,02	2,54
A	70	2,0	8	3	1	0,62	49,51	12,58	428,23	19,81	221,36	38,35	2,63
A	70	2,0	8	3	2	0,73	50,10	12,78	427,32	19,50	222,97	35,85	2,64
A	70	2,0	8	3	3	0,68	49,85	12,83	428,27	18,75	221,65	36,74	2,66

Quadro 2A – Resultados experimentais das concentrações de metais e DQO nos filtrados da lixiviação ácida com ácido sulfúrico para a madeira B.

Madeira	T, °C	pH	Licor/Madeira	Tempo	Repetição	Cu	Mg	Fe	Ca	Mn	K	Cl	DQO
B	70	2,0	4	1	1	0,09	31,80	9,50	152,44	26,39	98,55	21,03	2,34
B	70	2,0	4	1	2	0,11	32,91	9,65	151,18	26,35	98,80	28,99	2,33
B	70	2,0	4	1	3	0,12	31,19	9,50	150,86	25,18	95,01	30,09	2,23
B	70	2,0	4	2	1	0,09	42,67	10,50	187,87	30,10	104,98	20,58	3,41
B	70	2,0	4	2	2	0,12	41,02	9,85	184,70	30,72	104,32	27,11	3,36
B	70	2,0	4	2	3	0,12	43,04	10,70	174,05	29,62	102,88	28,20	3,22
B	70	2,0	4	3	1	0,07	45,54	6,80	198,15	30,84	123,67	23,35	3,99
B	70	2,0	4	3	2	0,12	45,24	10,85	194,65	31,31	124,31	33,09	4,07
B	70	2,0	4	3	3	0,10	47,34	9,15	180,78	30,92	117,01	34,06	3,92
B	70	2,0	6	1	1	0,09	34,29	11,50	163,36	29,58	120,53	27,42	2,10
B	70	2,0	6	1	2	0,10	33,95	13,00	165,95	28,16	125,69	27,23	2,35
B	70	2,0	6	1	3	0,10	33,00	11,00	163,90	28,66	119,72	24,90	2,02
B	70	2,0	6	2	1	0,11	48,20	14,30	229,97	37,63	147,43	23,68	3,44
B	70	2,0	6	2	2	0,11	47,51	14,40	229,03	35,74	146,45	23,02	3,28
B	70	2,0	6	2	3	0,11	46,91	14,00	209,50	35,90	137,54	24,11	3,30
B	70	2,0	6	3	1	0,09	51,23	10,40	249,50	40,62	155,62	21,68	4,27
B	70	2,0	6	3	2	0,11	51,82	11,05	252,67	40,54	150,22	22,68	4,11
B	70	2,0	6	3	3	0,10	53,02	11,85	251,68	42,61	156,83	22,13	4,20
B	70	2,0	8	1	1	0,10	44,66	13,20	208,24	33,16	170,00	20,69	2,20
B	70	2,0	8	1	2	0,12	45,60	13,00	209,80	33,26	169,77	20,72	2,08
B	70	2,0	8	1	3	0,13	43,46	12,80	214,44	32,37	165,10	21,25	2,43
B	70	2,0	8	2	1	0,12	48,93	16,30	253,05	34,18	187,34	25,23	4,28
B	70	2,0	8	2	2	0,13	49,37	16,00	250,11	34,63	185,46	23,94	4,43
B	70	2,0	8	2	3	0,09	49,61	14,65	259,74	35,02	177,73	20,25	4,47
B	70	2,0	8	3	1	0,10	54,95	11,50	252,40	40,05	190,40	23,28	4,55
B	70	2,0	8	3	2	0,10	52,74	12,45	252,82	40,87	189,00	24,05	4,71
B	70	2,0	8	3	3	0,10	54,30	11,70	258,92	39,76	184,58	23,55	4,53

Quadro 3A – Resultados de cozimentos, viscosidade, poder calorífico e sólidos orgânicos obtidos nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Madeira	Condição	Repetição	AE,%	Kappa	Viscosidade,cP	Rend. Dep. %	Poder calorífico, cal/g	Sólidos Orgânicos,%
A	Ref.	1	16,7	16,8	76,0	55,9	3881,76	7,56
A	Ref.	2	16,7	16,5	77,2	55,8	3876,35	7,85
A	Ref.	3	16,7	16,5	78,4	55,6	3879,05	7,70
A	Lix.I	1	16,0	16,5	84,5	55,4	4106,23	8,05
A	Lix.I	2	16,0	16,7	83,7	55,4	4099,67	7,70
A	Lix.I	3	16,0	17,1	86,2	55,3	4102,85	7,90
A	Lix.II	1	15,3	17,2	106,8	56,1	4192,53	7,97
A	Lix.II	2	15,3	17,5	108,0	55,9	4185,87	7,84
A	Lix.II	3	15,3	17,5	108,6	55,8	4189,20	8,10
B	Ref.	1	19,2	16,8	61,8	51,2	3786,22	7,94
B	Ref.	2	19,2	17,3	63,5	51,2	3780,93	8,09
B	Ref.	3	19,2	16,9	62,3	51,4	3783,48	8,00
B	Lix.I	1	18,7	17,1	66,3	51,9	3992,63	8,30
B	Lix.I	2	18,7	16,9	66,9	52,2	3987,06	8,26
B	Lix.I	3	18,7	16,8	67,8	52,5	3989,84	8,50
B	Lix.II	1	17,9	16,9	101,1	51,8	4195,87	8,09
B	Lix.II	2	17,9	16,6	102,6	51,7	4191,69	7,94
B	Lix.II	3	17,9	17,0	101,9	51,8	4081,85	8,10

Quadro 4A – Resultados de sólidos inorgânicos, sólidos totais e análise elementar do licor negro nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Madeira	Condição	Repetição	Sólidos Inorgânicos,%	Sólidos Total,%	Carbono,%	Hidrogênio,%	Nitrogênio,%	Oxigênio,%
A	Ref.	1	5,40	12,76	38,67	4,24	0,08	57,01
A	Ref.	2	5,00	12,85	38,60	4,10	0,07	57,23
A	Ref.	3	5,30	13,00	38,80	4,30	0,09	56,81
A	Lix.I	1	4,90	12,95	39,10	4,05	0,13	56,72
A	Lix.I	2	5,10	12,80	39,11	4,04	0,14	56,71
A	Lix.I	3	4,80	12,70	39,09	4,06	0,12	56,73
A	Lix.II	1	4,70	12,67	38,09	3,60	0,28	58,03
A	Lix.II	2	4,80	12,64	38,10	3,61	0,27	58,02
A	Lix.II	3	4,70	12,80	38,08	3,59	0,29	58,04
B	Ref.	1	5,70	13,64	35,77	3,54	0,14	60,55
B	Ref.	2	5,60	13,69	35,76	3,53	0,15	60,56
B	Ref.	3	5,80	13,80	35,78	3,55	0,13	60,54
B	Lix.I	1	5,70	14,00	37,57	3,67	0,35	58,41
B	Lix.I	2	5,70	13,96	37,56	3,66	0,36	58,42
B	Lix.I	3	5,60	14,10	37,58	3,68	0,34	58,40
B	Lix.II	1	5,70	13,79	37,08	3,91	0,44	58,57
B	Lix.II	2	5,80	13,74	37,09	3,92	0,45	58,54
B	Lix.II	3	5,60	13,70	37,07	3,93	0,46	58,54

Quadro 5A – Resultados de carboidratos, ácidos urônicos, acetil, S/G e extrativos nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Madeira	Condição	Repetição	Glicanas	Xilanas	Galactanas	Mananas	Arabinanas	Ác.Urônicos	Acetil	S/G	Extrativos
A	Ref.	1	48,99	11,51	0,87	0,79	0,23	4,69	2,65	2,80	0,63
A	Ref.	2	48,32	11,57	0,94	0,91	0,20	4,70	2,63	2,83	0,60
A	Ref.	3	48,61	11,51	0,89	0,86	0,21	4,67	2,66	2,79	0,59
A	Lix.I	1	49,59	11,92	0,79	1,15	0,30	3,51	2,71	2,74	0,54
A	Lix.I	2	49,67	12,16	0,82	1,32	0,25	4,56	2,74	2,65	0,51
A	Lix.I	3	49,65	12,09	0,83	1,19	0,26	4,08	2,71	2,78	0,50
A	Lix.II	1	48,75	11,61	0,92	0,85	0,27	4,17	2,65	2,82	0,64
A	Lix.II	2	47,98	11,46	0,81	0,88	0,25	4,89	2,68	2,81	0,62
A	Lix.II	3	48,28	11,51	0,84	0,84	0,24	4,43	2,64	2,81	0,60
B	Ref.	1	45,53	12,53	1,08	0,97	0,15	5,49	2,67	2,17	1,73
B	Ref.	2	46,27	13,00	0,93	1,27	0,20	4,78	2,62	2,17	1,70
B	Ref.	3	45,94	12,73	0,99	1,14	0,17	4,70	2,66	2,13	1,74
B	Lix.I	1	46,53	12,55	1,02	0,77	0,29	5,22	2,67	2,20	1,45
B	Lix.I	2	46,13	12,33	1,10	0,90	0,25	5,31	2,63	2,23	1,40
B	Lix.I	3	46,49	12,47	1,04	0,82	0,26	5,13	2,68	2,18	1,41
B	Lix.II	1	45,73	12,46	0,95	0,86	0,19	4,68	2,64	2,19	1,39
B	Lix.II	2	45,72	12,52	1,02	0,92	0,22	4,99	2,69	2,21	1,43
B	Lix.II	3	45,54	12,45	1,00	0,83	0,26	4,79	2,66	2,18	1,42

Quadro 6A – Resultados de lignina e cinzas nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Madeira	Condição	Repetição	Lig. Insolúvel,%	Lig. Solúvel,%	Lig. Total,%	Cinzas,%
A	Ref.	1	25,07	3,81	28,88	0,26
A	Ref.	2	25,32	3,85	29,06	0,24
A	Ref.	3	25,15	3,76	28,91	0,28
A	Lix.I	1	25,46	3,66	29,22	0,17
A	Lix.I	2	25,44	3,68	29,12	0,19
A	Lix.I	3	25,49	3,61	29,20	0,19
A	Lix.II	1	26,00	3,97	29,98	0,26
A	Lix.II	2	25,57	3,93	29,50	0,29
A	Lix.II	3	25,81	4,03	29,84	0,31
B	Ref.	1	26,31	3,25	29,56	0,17
B	Ref.	2	26,41	3,19	29,31	0,16
B	Ref.	3	26,23	3,29	29,52	0,21
B	Lix.I	1	25,95	3,12	29,07	0,11
B	Lix.I	2	27,21	3,11	30,22	0,15
B	Lix.I	3	26,72	3,15	29,86	0,10
B	Lix.II	1	26,92	3,09	30,01	0,18
B	Lix.II	2	27,11	3,06	30,16	0,14
B	Lix.II	3	26,91	3,09	30,00	0,14

Quadro 7A – Análises químicas das polpas obtidas após os cozimentos, nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Polpas	Condição	Repetição	Glicanas,%	Xilanas,%	Ác. Hexenurônico, mmol/kg	Ác. Urônico,%
A	Ref.	1	81,52	14,34	39,52	1,86
A	Ref.	2	81,02	14,27	39,83	1,77
A	Ref.	3	81,31	14,30	39,59	1,80
A	Lix.I	1	80,45	14,21	39,65	1,69
A	Lix.I	2	80,01	14,11	41,11	1,69
A	Lix.I	3	80,21	14,18	41,01	1,79
A	Lix.II	1	78,46	14,81	44,93	2,20
A	Lix.II	2	78,83	15,29	45,85	2,08
A	Lix.II	3	78,60	15,10	45,50	2,12
B	Ref.	1	81,23	15,51	47,04	1,75
B	Ref.	2	81,07	15,08	45,31	1,80
B	Ref.	3	81,14	15,32	46,40	1,74
B	Lix.I	1	77,69	15,28	47,03	2,06
B	Lix.I	2	78,05	15,57	47,37	1,69
B	Lix.I	3	77,83	15,39	47,12	1,80
B	Lix.II	1	78,22	15,27	50,14	1,87
B	Lix.II	2	78,83	15,50	52,09	1,78
B	Lix.II	3	78,50	15,42	51,24	1,80

Quadro 8A – Teor de metais nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Madeira	Condição	Repetição	Mn	Cu	Fe	Ca	K	Mg	Cl
A	Ref.	1	33,9	2,8	39,0	947,5	416,5	100,5	314,1
A	Ref.	2	32,1	3,7	36,2	818,3	446,0	92,5	322,4
A	Ref.	3	33,1	3,3	37,5	883,2	430,2	97,4	319,2
A	Lix.I	1	23,4	2,6	26,3	562,5	61,0	59,5	60,7
A	Lix.I	2	22,1	2,8	28,8	584,8	93,0	54,5	55,6
A	Lix.I	3	21,6	2,6	27,8	574,6	75,6	56,4	59,2
A	Lix.II	1	23,3	3,2	28,4	571,3	129,5	57,8	49
A	Lix.II	2	21,9	2,9	27,8	615,8	145,0	63,3	50,5
A	Lix.II	3	21,9	3,4	27,7	585,6	136,8	61,3	50,1
B	Ref.	1	51,5	3,8	37,5	524,3	200,0	88,0	217,7
B	Ref.	2	52,6	2,9	39,5	501,0	314,0	82,0	224,9
B	Ref.	3	53,5	3,6	39,1	513,6	248,0	83,5	220,5
B	Lix.I	1	25,7	3,0	28,7	338,8	69,0	49,0	42,2
B	Lix.I	2	28,0	3,0	27,9	353,5	95,0	49,5	48,5
B	Lix.I	3	27,9	2,9	28,0	356,1	83,5	49,0	44,3
B	Lix.II	1	26,2	3,0	30,3	343,5	88,5	45,8	32,4
B	Lix.II	2	25,7	3,4	30,9	350,0	60,5	46,5	27,4
B	Lix.II	3	25,3	3,1	31,0	347,6	71,5	46,1	30,1

Quadro 9A – Teor de metais nas polpas obtidas, nas três condições estudadas para as duas madeiras.

Polpa	Condição	Repetição	Mn	Cu	Fe	Ca	K	Mg
A	Ref.	1	4,41	12,07	25,35	486,00	2,66	62,25
A	Ref.	2	4,88	12,05	25,21	507,25	2,81	59,25
A	Ref.	3	4,52	12,00	24,95	492,25	2,71	60,21
A	Lix.I	1	3,30	12,20	21,80	352,00	2,57	51,75
A	Lix.I	2	3,46	11,80	20,90	337,25	2,61	61,00
A	Lix.I	3	3,25	11,90	21,02	335,10	2,62	58,12
A	Lix.II	1	3,31	11,84	22,13	310,75	2,10	56,25
A	Lix.II	2	3,58	11,72	19,54	339,50	2,65	60,75
A	Lix.II	3	3,32	12,30	21,02	325,12	2,64	59,12
B	Ref.	1	10,09	12,33	29,55	376,05	3,54	84,00
B	Ref.	2	10,07	11,77	29,31	339,05	2,81	74,25
B	Ref.	3	10,01	12,00	29,25	359,00	2,94	80,14
B	Lix.I	1	4,19	11,46	22,34	241,50	1,90	41,25
B	Lix.I	2	4,26	10,65	23,69	246,75	1,89	46,00
B	Lix.I	3	4,23	10,80	22,54	245,78	1,91	42,15
B	Lix.II	1	3,29	9,72	20,03	282,00	2,79	37,75
B	Lix.II	2	3,41	10,44	19,03	279,00	2,28	39,00
B	Lix.II	3	3,32	9,90	19,02	283,12	2,36	38,75