

CLÁUDIO ROBERTO DA SILVA FERREIRA

**OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE TEMPERATURA  
NA POLPAÇÃO RDH DE *Eucalyptus* sp.**

Tese 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  
2000

A Deus.

Aos meus pais.

À minha esposa.

Aos meus irmãos e irmãs.

## AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal.

Ao CNPq e à Beloit, pelo apoio financeiro, que permitiu a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram para esta minha conquista, com inspiração, conselho e assistência durante o curso. Em especial, ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, e aos professores Jorge Luiz Colodette, Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado Silva, pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao professor Hélio Garcia Leite, pelo apoio nas análises estatísticas realizadas neste trabalho.

Ao professor Ricardo Marius Della Lucia, pela participação como integrante da banca examinadora.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, especialmente ao Eng. Humberto Fantuzzi Neto, pela cooperação e amizade.

À Eliana, pelo incentivo e pelo apoio em todos os momentos.

À minha família, em especial à minha mãe, que sempre me encorajou e apoiou.

Aos colegas de curso, pelo incentivo e pela amizade nos momentos mais difíceis.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

CLÁUDIO ROBERTO DA SILVA FERREIRA, filho de Delizeth Maria da Silva Ferreira e José Peres Ferreira, nasceu em 20 de agosto de 1974, em Ubá, Minas Gerais.

Concluiu o 2º grau na Escola Estadual Raul Soares, em Ubá, MG.

Em 1993, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em dezembro de 1997.

Em março de 1998, ingressou no Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Produção de Celulose e Papel.

## CONTEÚDO

	Página
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
2.1. Polpação kraft.....	4
2.1.1. Fases de deslignificação da polpação kraft .....	9
2.1.2. Efeito da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft .....	14
2.2. Processo de polpação kraft RDH .....	18
2.3. Branqueamento .....	25
2.3.1. Deslignificação com oxigênio .....	25
2.3.2. Estágio de dióxido de cloro .....	27
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	30
3.1. Material .....	30
3.2. Métodos .....	30
3.2.1. Classificação dos cavacos .....	30
3.2.2. Determinação da densidade básica da madeira .....	31
3.2.3. Análise química da madeira .....	31
3.2.4. Lavagem e depuração das polpas .....	32

3.2.5. Determinação dos rendimentos em celulose e dos teores de rejeitos .....	32
3.2.6. Determinação do número kappa das polpas .....	33
3.2.7. Determinação da viscosidade das polpas .....	33
3.2.8. Determinação de alvura .....	33
3.2.9. Cozimento RDH .....	34
3.2.10. Análise de carboidratos na madeira e polpa .....	41
3.2.11. Testes físico-mecânicos .....	42
3.2.11.1. Refino das polpas marrons .....	42
3.2.11.2. Formação das folhas para os testes físico-mecânicos .....	42
3.2.11.3. Testes físico-mecânicos .....	43
3.2.12. Branqueamento das polpas .....	43
3.2.12.1. Deslignificação com oxigênio em duplo estágio (OO) .....	44
3.2.12.2. Extração oxidativa com oxigênio .....	45
3.2.12.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D <sub>0</sub> , D <sub>1</sub> e D <sub>2</sub> ) ..	45
3.2.13. Análise do efluente do branqueamento .....	47
3.2.14. Análise dos resultados .....	47
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1. Densidade básica .....	49
4.2. Composição química da madeira .....	50
4.3. Cozimento RDH .....	51
4.4. Branqueamento das polpas .....	58
4.4.1. Deslignificação com oxigênio .....	58
4.4.2. Branqueamento pela seqüência DEoDD .....	60
4.5. Propriedades físico-mecânicas .....	61
4.5.1. Índice de rasgo .....	62
4.5.2. Índice de arrebetamento .....	63
4.5.3. Volume específico aparente (VEA) .....	64
4.5.4. TEA (Energia Absorvida em Tração) .....	64
4.5.5. Drenabilidade (CSF) .....	64
4.5.6. Consumo de energia .....	65
<b>5. RESUMO E CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>75</b>

## RESUMO

FERREIRA, C.R.S., M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2000. **Otimização do perfil de temperatura na polpação RDH de *Eucalyptus* sp.** Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo deste trabalho foi avaliar, para um mesmo grau de deslignificação, o rendimento, a viscosidade, as propriedades físico-mecânicas e a branqueabilidade de polpas produzidas pelo processo RDH. Para se ter o mesmo grau de deslignificação foi feita a otimização do perfil de temperatura (150, 160 e 170°C) em relação ao tempo de cozimento, mantendo-se as demais condições do processo constantes. Com a elevação da temperatura de cozimento, houve redução no rendimento depurado e na viscosidade e acréscimo no teor de rejeitos. A variação da temperatura de cozimento não afetou a branqueabilidade das polpas, para um teto de alvura de 90% ISO. A carga poluente do filtrado do branqueamento também não variou. A grande diferença entre as viscosidades das polpas marrons quase desapareceu após o branqueamento, sendo a deslignificação com oxigênio a principal responsável por esse fato. As análises de carboidratos e de pentosanas revelaram que a polpa produzida em baixa temperatura (150°C)

apresentou maior teor de xilanas que as polpas produzidas em temperaturas mais elevadas (160 e 170°C). A polpa produzida a 150°C apresentou relação índice de rasgo/índice de tração menor que as polpas produzidas a 160 e 170°C, e as duas últimas apresentaram-se estatisticamente iguais. O consumo de energia para refino foi maior para a polpa produzida a 170°C, tendo as demais polpas apresentado o mesmo consumo. As propriedades de arrebentamento, volume específico aparente, drenabilidade e energia absorvida durante tração (TEA) não variaram entre as polpas.

## ABSTRACT

FERREIRA, C.R.S., M.S., Universidade Federal de Viçosa, August 2000.  
**Temperature profile optimization in RDH pulping of *Eucalyptus* sp.**  
Adviser: José Lívio Gomide. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

The objective of this study was to evaluate, at a same delignification level, the yield, viscosity, physical-mechanical properties and bleachability of RDH pulps produced at different cooking temperatures (150, 160 and 170°C). Higher temperature resulted in lower screened yield, lower viscosity and higher rejects. Modification of cooking temperature did not affect pulp bleachability or pollution load in the bleaching filtrate. The large differences of viscosity among unbleached pulps produced at different cooking temperatures almost disappeared after bleaching. Oxygen delignification was considered to be the main cause for this viscosity equalization. Carbohydrates analysis indicated that pulp produced at lower cooking temperature (150°C) presented higher xylan content than pulps produced at higher temperatures (160 and 170°C). The pulp produced at 150°C showed smaller tear to tensile index ratio than pulps produced at 160 and 170°C. Pulps produced at 160 and 170°C presented statistically identical physical-mechanical

properties. Refining energy consumption was higher for pulp produced at 170°C while pulps produced at 150 and 160°C presented the same energy consumption. Pulp properties such as bursts, apparent specific volume, drainability and tensile energy absorption (TEA) were not affected by cooking temperature.

## 1. INTRODUÇÃO

O fortalecimento dos processos kraft descontínuos tem se tornado uma realidade nos últimos anos. Esse fato tem ocorrido devido às modernas modificações realizadas nestes processos, combinando a versatilidade de operação dos digestores descontínuos com a economia de energia dos digestores contínuos. Os digestores descontínuos oferecem algumas vantagens em relação aos contínuos, como a alta tolerância à variação de cavacos, a facilidade de controle operacional e a menor variação no número kappa.

Atualmente, polpas de alta qualidade podem ser produzidas por processos descontínuos modificados, com as seguintes vantagens sobre os processos descontínuos convencionais(TIKKA et al., 1988):

- redução no consumo de energia de cerca de 60%;
- primeiro estágio de lavagem dentro do digestor;
- deslignificação intensiva; e
- resistência melhorada, com cerca de 15% a mais no índice de rasgo.

O RDH (Rapid Displacement Heating), patenteado pela Beloit Corporation, é um dos principais processos de cozimento kraft descontínuo modificado existentes no mercado. O RDH foi desenvolvido para se tornar competitivo com os processos contínuos existentes no mercado. Apesar de

ser um processo relativamente novo, já é o processo de cozimento de várias fábricas no mundo, conforme mostra a Figura 1.

Desenvolvido como uma solução para os problemas dos sistemas de cozimento descontínuos convencionais, o RDH permite uma deslignificação intensiva, e a reutilização do licor negro quente proveniente de cozimentos anteriores possibilita economia de energia (cerca de 60%), a utilização do álcali residual e a impregnação dos cavacos com um licor de elevada sulfidez.

Processos de cozimento descontínuos modificados, como o RDH, permitem deslignificação mais rápida e têm capacidade de produzir polpas de número kappa mais baixo que os processos descontínuos convencionais. Essa elevada taxa de deslignificação se deve à elevada alcalinidade durante a fase de deslignificação principal e à sulfidez mais alta durante todo o cozimento, o que resulta em aumento de produção, em diminuição na demanda de reagentes químicos no branqueamento e em redução da carga de poluentes da planta de branqueamento.

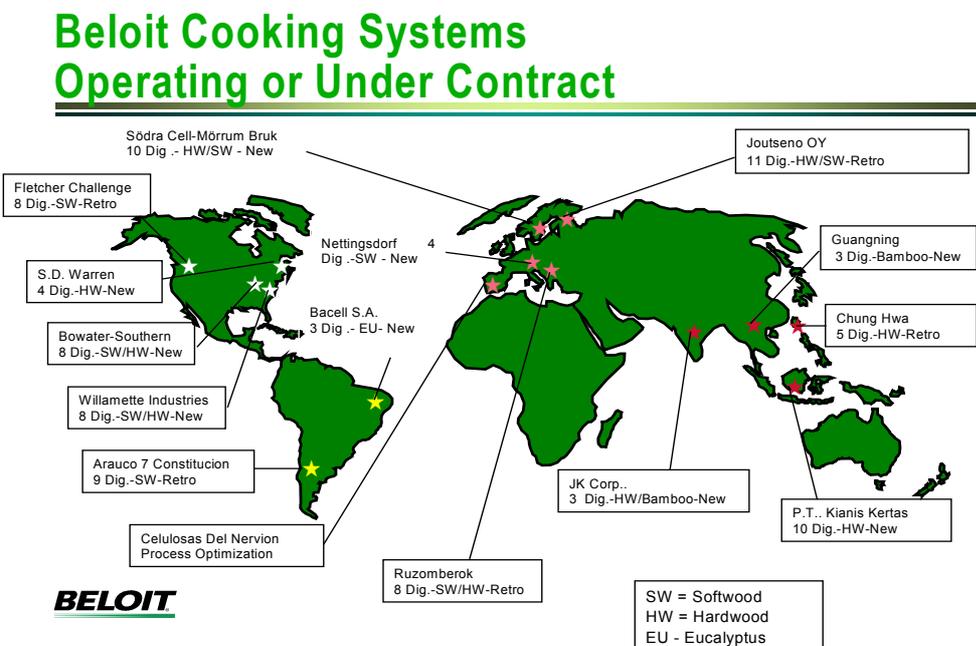


Figura 1 - Relação das fábricas que utilizam o sistema Beloit de cozimento modificado (1999).

O deslocamento do licor de cozimento em alta temperatura, ao final do ciclo de cozimento, por um licor de lavagem em temperatura mais baixa aumenta a eficiência de recuperação de calor e, além disso, diminui a perda de resistência da polpa, que ocorre na descarga em digestores descontínuos convencionais.

Muitos são os estudos sobre o efeito da temperatura de cozimento nas características da polpa de celulose. Destes estudos resultaram um dos princípios básicos do processo de deslignificação seletiva, que é a adoção de temperaturas mais baixas de cozimento.

A comprovação de que temperaturas mais baixas de cozimento causam menos danos à qualidade da polpa de celulose resultou no desenvolvimento de processos de cozimento que operam, atualmente, em baixa temperatura, como o ITC. Entretanto, trabalhando-se em baixa temperatura, o tempo de cozimento tem que ser prolongado para se obter o mesmo grau de deslignificação, mantendo-se as outras condições constantes. Com isso, a produtividade da fábrica diminui, ou seja, a quantidade de celulose produzida em determinado tempo é reduzida.

Foi divulgado recentemente que o processo de cozimento RDH resulta em polpas de celulose com qualidades semelhantes, operando tanto em alta como em baixa temperatura, ou seja, temperatura mais alta de cozimento não prejudica a qualidade da polpa celulósica, em relação à polpa produzida em temperatura mais baixa. Esta característica seria muito vantajosa, pois resultaria em maior produção sem prejuízo da qualidade da polpa.

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura de cozimento do processo RDH nas características da polpa, como rendimento, viscosidade, composição de carboidratos, branqueabilidade da polpa, propriedades físico-mecânicas e carga poluente da planta de branqueamento.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Polpação kraft

O principal objetivo da polpação kraft, assim como o de outros processos químicos de produção de celulose, é possibilitar a separação de fibras da madeira pela dissolução da lignina.

O processo de polpação envolve o tratamento dos cavacos de madeira com solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, a uma temperatura de cerca de 170°C, por uma a duas horas (GIERER, 1970). Neste processo, aproximadamente 50% da substância madeira é degradada e dissolvida (GIERER, 1970; AGARWAL et al., 1991; ALÉN et al., 1991). Para madeira de folhosas, tempos menores e temperaturas mais baixas são adotados.

O desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1884, quando o processo foi efetivamente patenteado. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, Dahl introduziu o sulfato de sódio. O sulfato foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e, então, introduzido no sistema de polpação. Posteriormente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpa mais resistente (SMOOK, 1994).

O processo kraft apresenta várias vantagens sobre outros processos de polpação, como alta qualidade da polpa, eficiente recuperação de reagentes químicos e de energia e alta tolerância às variações de madeira. Entretanto, o baixo rendimento, o elevado custo de investimento e os problemas ambientais deste processo têm constituído grandes desafios para o desenvolvimento de processos mais vantajosos ou para a modificação do atual. O simples aumento de 1–3% no rendimento constituiria substancial melhoria econômica do atual processo kraft (GOMIDE, 1980).

Outra desvantagem do processo kraft consiste na ineficiente utilização do álcali. Apenas 30% do álcali empregado no processo é utilizado na degradação e solubilização da lignina, sendo o restante consumido na solubilização de polissacarídeos e neutralização de ácidos orgânicos formados. O uso ineficiente do álcali resulta na necessidade de utilização de elevada carga alcalina no digestor, o que, por sua vez, requer grande capacidade dos equipamentos de recuperação, aumentando significativamente o custo total do capital investido (GOMIDE, 1980).

O comportamento do processo de polpação kraft é determinado pelas relações entre a velocidade e a eficiência dos sistemas físicos e químicos envolvidos, pela composição química da madeira e pela temperatura do licor de cozimento. Estes aspectos influenciam a seletividade e a habilidade de remover lignina sem ataque excessivo à fração de carboidratos da madeira (RYDHOLM, 1965). Essas relações representam a cinética da polpação kraft. A compreensão da cinética de polpação é fundamental para a realização de desenvolvimentos que objetivam modificar e otimizar os processos existentes ou até mesmo desenvolver novos processos.

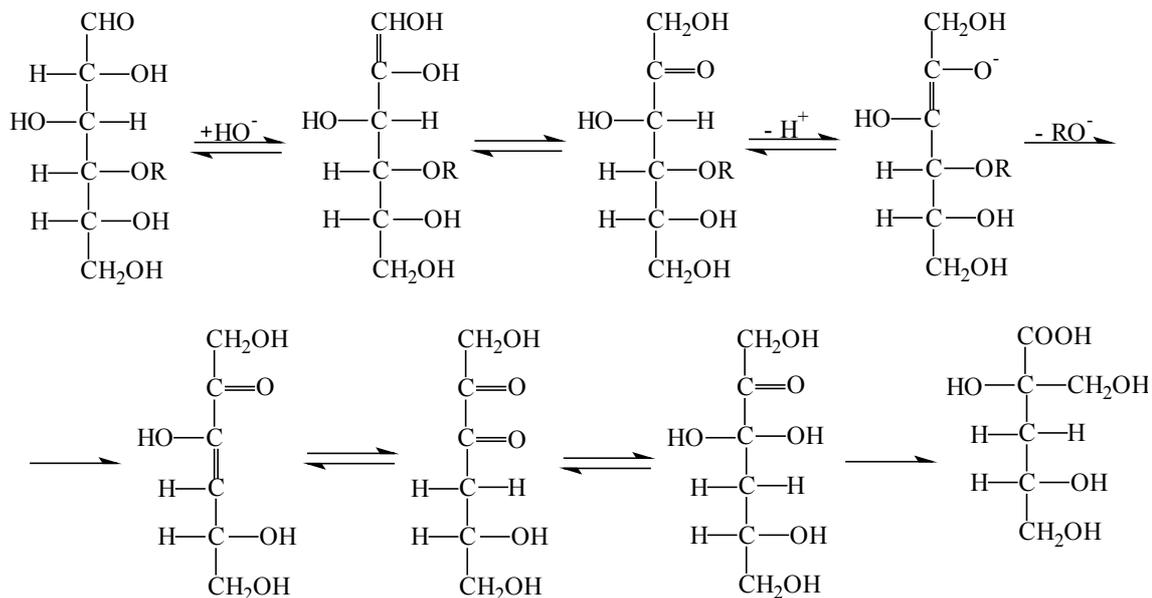
De acordo com MIMMS et al. (1993), a cinética da polpação kraft, devido à sua complexidade, pode ser subdividida em etapas para melhor compreensão dos fenômenos e das variáveis envolvidas, bem como das velocidades relativas de reação. De forma simplificada, a cinética da polpação kraft pode ser assim esquematizada:

- transporte de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos;
- difusão dos íons para o interior dos cavacos;
- reações químicas entre os íons e os componentes da madeira;
- difusão dos produtos das reações para o exterior dos cavacos; e
- transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento.

No processo industrial, cada uma destas etapas corresponde a uma série de operações. No processo de polpação, a eficiência de cada uma dessas operações contribui de forma significativa para a eficiência do processo. Por essa razão, desde a sua invenção, o processo kraft vem sofrendo várias modificações.

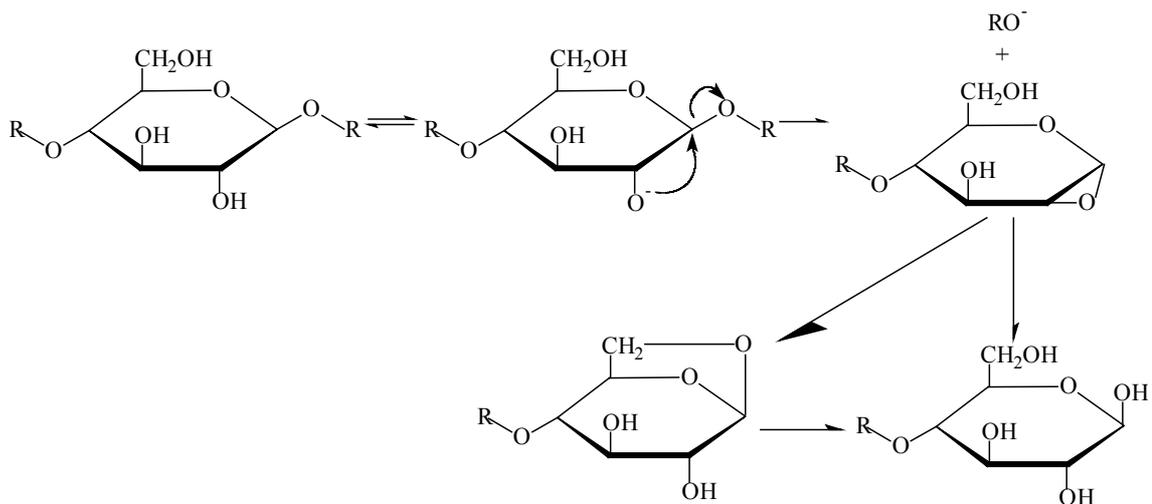
No processo kraft de polpação, as reações químicas do licor de cozimento com a madeira necessitam de um contato direto entre essas fases sólida e líquida. Para garantir reação uniforme, é vital que todas as fibras na madeira recebam a mesma quantidade de reagentes e energia. Deficiências neste aspecto levam a uma elevação da quantidade de rejeitos ao final do cozimento e a um maior teor de lignina para um mesmo rendimento. A distribuição uniforme de reagentes químicos na estrutura da madeira em um curto período de tempo é de fundamental importância para a qualidade das polpas químicas (RYDHOLM, 1965).

No processo kraft, cerca de 20% dos polissacarídeos da madeira são degradados. As glucomananas são as hemiceluloses mais instáveis em meio alcalino. A degradação dos polissacarídeos da madeira inicia-se pela retirada dos grupos terminais das cadeias (despolimerização terminal primária, Figura 2). Novos grupos redutores são gerados após hidrólise alcalina (Figura 3) das cadeias de polissacarídeos e inicia-se a despolimerização terminal secundária. Estas reações de degradação acontecem desde o período de aquecimento do digestor. A degradação dos polissacarídeos leva à formação de uma mistura complexa de ácidos não-voláteis, bem como de ácido acético e ácido fórmico (GOMIDE, 1979).



Fonte: RYDHOLM (1965).

Figura 2 - Reação de despolimerização terminal.



Fonte: SJOSTROM (1993).

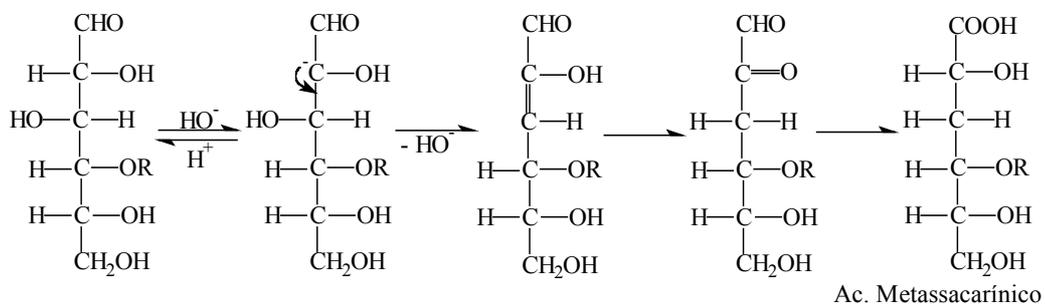
Figura 3 - Hidrólise alcalina da ligações glucosídicas  $\beta$ -O-4.

A reação de despolimerização terminal repete-se até que um mecanismo competitivo (reação de bloqueio, Figura 4) resulte na formação de um ácido metassacarínico estável em álcali.

A degradação da celulose pela despolimerização terminal causa, em média, a remoção de 65 a 70 monômeros, antes que ocorra a reação de bloqueio (GRACE et al., 1989).

As perdas de celulose devidas às reações de despolimerização terminal (cerca de 65 monômeros) podem ser consideradas pequenas, tendo em vista o alto grau de polimerização da celulose nativa (8.000–10.000). No entanto, a hidrólise das ligações glucosídicas resulta no fracionamento das cadeias de polissacarídeos, exercendo, dessa forma, forte influência sobre o grau de polimerização dos carboidratos. Deve-se ressaltar que as reações de hidrólise das ligações glucosídicas ocorrem principalmente nas temperaturas máximas de cozimento, ou seja, entre 160 e 180°C (GOMIDE, 1979).

KUBES e FLEMING (1984) observaram que a viscosidade da polpa celulósica é determinada por três parâmetros: álcali efetivo, tempo e temperatura de cozimento, sendo o primeiro o mais importante. Nesse trabalho, os autores concluíram que a viscosidade é altamente dependente da carga alcalina e não da espécie de madeira.



Fonte: RYDHOLM (1965)

Figura 4 - Reação de bloqueio da despolimerização terminal.

No processo kraft, a separação das fibras é conseguida pela dissolução da lignina, mas, inevitavelmente, também por boa parte das hemiceluloses, resultando em uma perda total de aproximadamente 50% de rendimento.

Atualmente, o principal objetivo do setor celulósico mundial é a produção de polpa com alta qualidade, com preços competitivos e com mínimo impacto ambiental. A forma de se atingir este objetivo é melhorar a seletividade da etapa de deslignificação, maximizando o rendimento. Para isso, várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft. Estas modificações se enquadram basicamente em duas categorias:

1. Melhoria das propriedades das polpas produzidas.
2. Aumento de rendimento, uma vez que para o processo kraft este pode ser considerado relativamente baixo.

Novos processos só poderão realmente desafiar a atual superioridade do processo kraft se proporcionarem redução do custo de capital, eliminação de compostos de enxofre, melhor rendimento, polpa de alta qualidade e compatibilidade com os atuais equipamentos e operações, de modo que a conversão possa ser realizada com um mínimo de modificações industriais (GOMIDE, 1980).

### **2.1.1. Fases de deslignificação da polpação kraft**

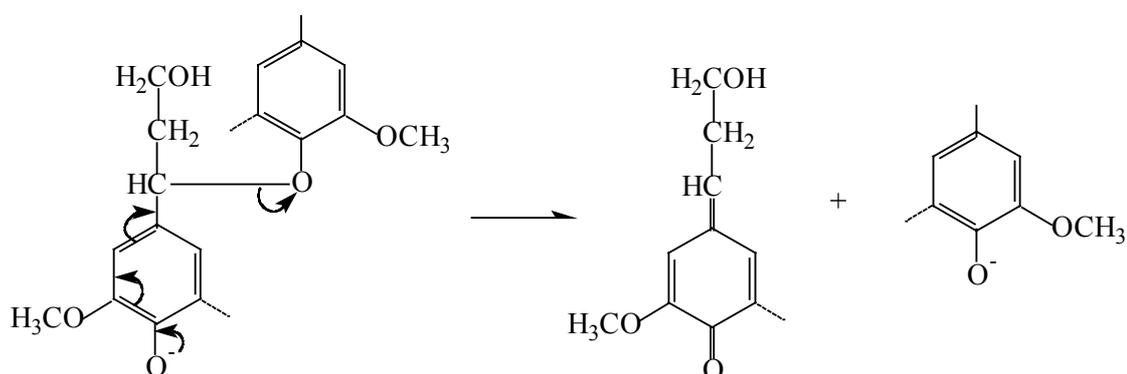
A deslignificação durante a polpação kraft pode ser dividida em três fases, dependendo da taxa de dissolução da lignina (AXEGARD et al., 1978): deslignificação inicial, deslignificação principal e deslignificação residual.

A *fase inicial* compreende a fase de polpação até uma temperatura de cerca de 150°C e resulta em dissolução de 20-25% da quantidade total da lignina presente na madeira de coníferas (WILDER e DALESKI, 1965). Segundo FANTUZZI NETO (1997), nesta fase de deslignificação ocorre remoção de cerca de 7% de lignina da madeira de *Eucalyptus*

*grandis*. Para esta madeira, a fase de deslignificação inicial compreende a fase de polpação até uma temperatura de cerca de 110°C. Durante esta fase, são removidas cerca de 80% das glucomananas existentes nesta madeira, indicando que estes carboidratos são muito instáveis em meio alcalino.

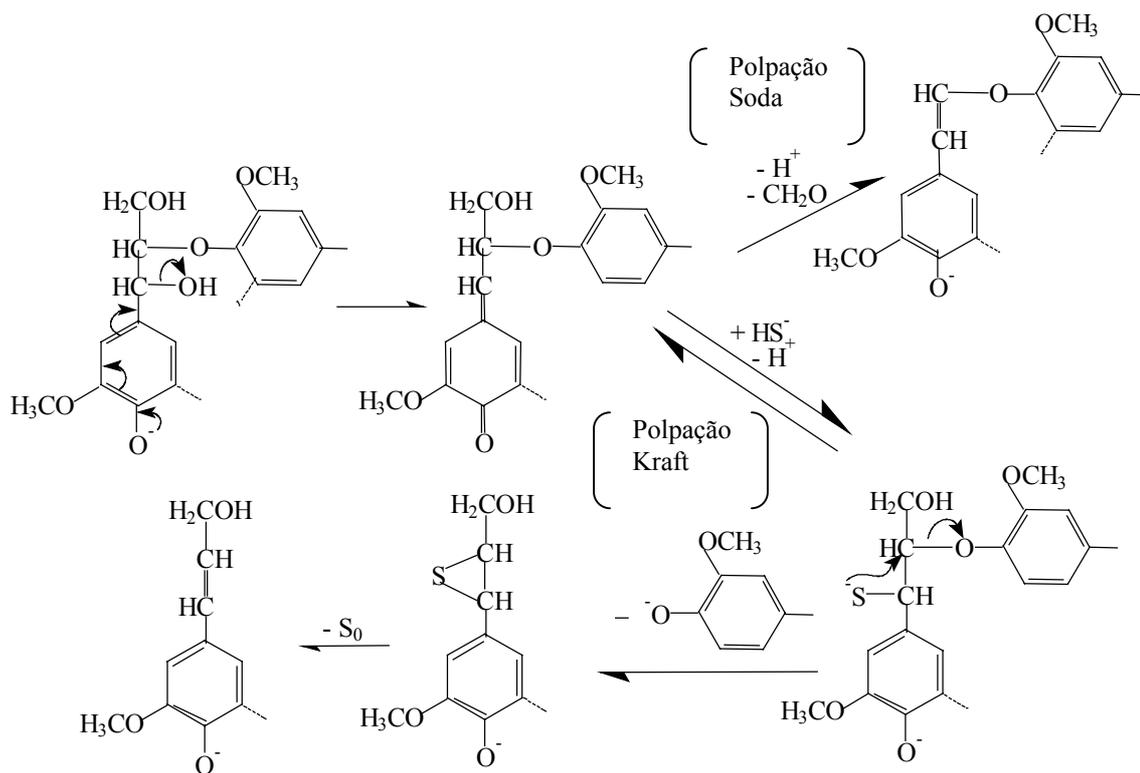
A taxa de deslignificação durante esta fase é de primeira ordem com respeito à concentração de lignina e independente das concentrações dos íons hidróxido e hidrossulfeto, mostrando que quantidades mínimas desses íons são utilizadas (GIERER, 1980). A baixa energia de ativação da deslignificação inicial (61 kJ/mol) indica que a taxa do processo é controlada mais por difusão do que quimicamente (OLM e TISTAD, 1979).

As reações que ocorrem nesta fase são as quebras de ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aryl éter em unidades de lignina fenólicas (Figuras 5 e 6). A quebra de ligações  $\beta$ -aryl éter em unidades não-fenólicas (Figura 7) parece não ocorrer durante esta fase. Visto que os dados cinéticos da fase inicial são compatíveis com aqueles das quebras das ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aryl éter em unidades de lignina fenólicas, a quebra destes dois tipos de ligações pode ser considerada responsável pela degradação durante a fase de deslignificação inicial (GIERER, 1980).



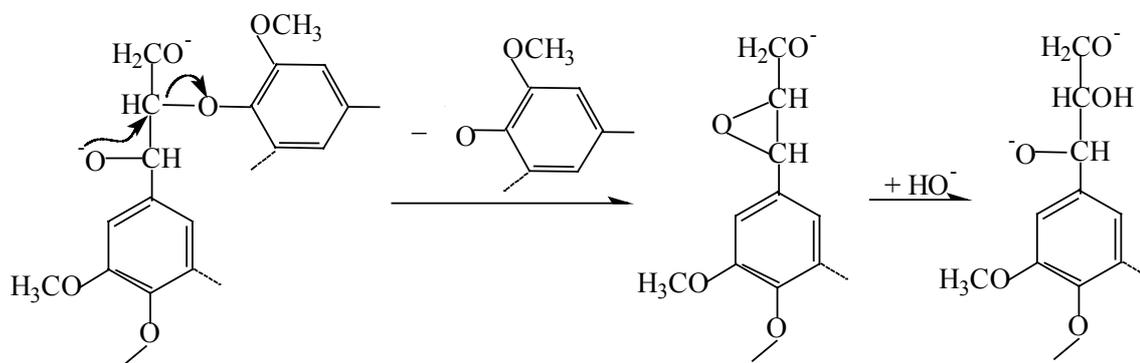
Fonte: GIERER (1980).

Figura 5 - Clivagem alcalina de ligações  $\alpha$ -aryl éter em estruturas fenólicas de lignina.



Fonte: segundo GIERER (1980).

Figura 6 - Clivagem sulfidolítica de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades de lignina fenólicas (polpação kraft) e conversão em unidades de  $\beta$ -aroxi estireno (polpação soda).



Fonte: GIERER (1980).

Figura 7 - Clivagem alcalina de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades não-fenólicas de lignina.

A clivagem alcalina de ligações  $\alpha$ -aril éter e a clivagem sulfidolítica de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades fenólicas geram novas estruturas fenólicas, as quais podem sofrer o mesmo tipo de quebra, desencadeando a degradação da lignina. Portanto, a hidrólise alcalina da lignina durante a fase inicial, envolvendo somente estruturas fenólicas, pode prosseguir até atingir ligações que não sejam do tipo  $\alpha$ - e  $\beta$ -aril éter (GIERER, 1980).

A *fase principal* inclui o período de aquecimento de 150 a 170°C e parte do período de manutenção à temperatura máxima, resultando na dissolução de cerca de 60% da lignina presente na madeira de coníferas (WILDER e DALESKI, 1965). FANTUZZI NETO (1997) determinou que, para madeira de *Eucalyptus grandis*, esta fase compreende a faixa de elevação de temperatura de 110°C a 168°C e os primeiros 30 minutos à temperatura máxima de cozimento, removendo cerca de 85% da lignina.

A deslignificação principal é de primeira ordem com respeito à concentração de lignina, quase que linearmente dependente da concentração de íons hidróxido, mas apenas ligeiramente dependente da concentração de íons hidrossulfeto (GIERER, 1980). A energia de ativação dessa fase de degradação da lignina foi determinada como de 150 kJ/mol, valor normal para reações químicas heterolíticas. Assim, a taxa de deslignificação principal parece ser controlada quimicamente (WILDER e DALESKI, 1965). Levando-se em conta as similaridades entre os dados cinéticos (taxa de reação, energia de ativação, dependência das concentrações de  $\text{HO}^-$  e  $\text{HS}^-$ ), a quebra de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades não-fenólicas pode ser considerada a taxa de reação determinante na maioria dessa fase (GIERER e LJUNGGREN, 1978).

Quebra de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades não-fenólicas também libera novas estruturas fenólicas, as quais podem constituir o ponto inicial para os dois tipos de reações de quebra operante durante a fase inicial, isto é, quebra de ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aril éter em unidades fenólicas (Figuras 5 e 6). Assim, a degradação da lignina durante a fase principal, iniciada pela

reação de quebra de ligações  $\beta$ -aryl éter em unidades não-fenólicas, é estendida até que ocorra a dissolução da lignina. Desse modo, as rápidas reações subseqüentes (quebra de ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aryl éter em unidades fenólicas) têm grande influência sobre a extensão de degradação da lignina e contribuem significativamente para a taxa de dissolução de lignina durante a fase principal (GIERER, 1980).

A *fase residual* de deslignificação inclui o tratamento final a 170°C e leva à dissolução de aproximadamente 10-15% da lignina originalmente presente na madeira de coníferas (WILDER e DALESKI, 1965). FANTUZZI NETO (1997), trabalhando com *Eucalyptus grandis*, verificou que esta etapa compreende os últimos 60 minutos do cozimento e que ela remove apenas cerca de 4% da lignina da madeira. A deslignificação nesta fase é muito lenta, em contraste com a fase anterior.

A taxa de deslignificação nesta fase é dependente da temperatura e da concentração de íons hidróxido, mas quase independente da concentração de íons hidrossulfeto (GIERER, 1980). A energia de ativação foi determinada como de cerca de 120 kJ/mol (AXEGARD et al., 1978; NORDÉN e TEDER, 1979; OLM e TEDER, 1980). Essa fase da deslignificação pode ser devida, pelo menos em parte, às fragmentações alcalinas de ligações carbono-carbono originalmente presentes ou geradas por reações de condensação (GIERER, 1980). A Figura 8 mostra dois exemplos de reação de fragmentação de ligações carbono-carbono.

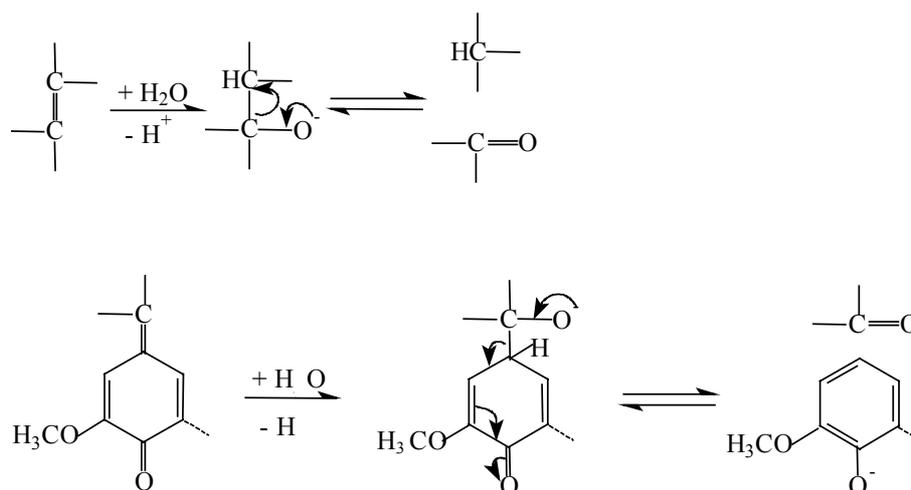
A baixa taxa de dissolução de lignina nessa fase pode, então, ser atribuída ao fato de que, enquanto reações deste tipo requerem alta alcalinidade, a concentração de álcali neste estágio de polpação é consideravelmente mais baixa do que durante as fases precedentes, em virtude das reações de neutralização com vários produtos de degradação, particularmente aqueles resultantes de carboidratos. Dessa maneira, as reações de condensação tornam-se mais intensas e retardam ainda mais a dissolução de lignina (GIERER, 1980).

Apesar de a formação de estrutura condensada ter sido demonstrada com compostos-modelos, ainda não foi comprovada a ocorrência de reações de condensação da lignina durante o cozimento (GELLERSTEDT, 1994). A Figura 9 apresenta um exemplo de reação de condensação que pode ocorrer durante a fase de deslignificação residual.

Não são conhecidos dados cinéticos sobre as reações suspeitas de serem responsáveis pela deslignificação residual. Além do mais, não existe nenhum método conhecido que iniba especificamente estas reações para obter evidências para uma possível correlação com essa fase de deslignificação (GIERER, 1980).

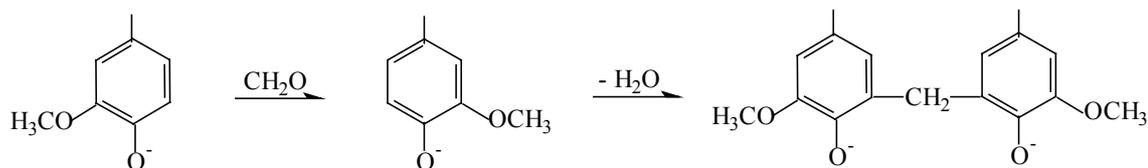
### 2.1.2. Efeito da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft

Durante o cozimento, removem-se extrativos, parte dos carboidratos e lignina. No final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos aumenta e a de degradação da lignina diminui (FOELKEL, 1977).



Fonte: GIERER (1980).

Figura 8 - Reações aldol retrógrada (clivagem de ligações C $\alpha$ -C $\beta$  e C $\alpha$ -aril, respectivamente).



Fonte: GIERER (1980).

Figura 9 - Reação de condensação de formaldeído com unidades de lignina fenólica.

Com base nas reações de dissolução, que ocorrem durante a deslignificação, deve-se procurar encerrar o cozimento num momento em que a perda de rendimento não tenha sido acentuada pela degradação química dos carboidratos e que, neste ponto, o teor de lignina residual seja suficientemente baixo para permitir o branqueamento da polpa a um menor custo possível.

Em todos os processos químicos de produção de celulose, as variáveis tempo e temperatura de deslignificação são da máxima importância, pois afetam diretamente a remoção de lignina e a qualidade do produto final (MARQUES et al., 1979). Estas variáveis se relacionam de forma inversa, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento, e vice-versa. Na tentativa de se relacionar o tempo e a temperatura de cozimento em uma única variável, foi desenvolvido o fator H.

Segundo BUGAJER et al. (1979), o fator H é uma variável que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento, tendo sido desenvolvido por Vroom em 1957 e, desde então, utilizado pelas indústrias de produção de celulose. O seu valor representa a área sob a curva obtida pela velocidade relativa da reação de deslignificação em função do tempo. Para o cálculo do fator H, utilizam-se valores de velocidades relativas obtidas para *Picea* sp., pois o valor da energia de ativação para a reação de deslignificação, que é utilizada no cálculo da velocidade relativa, foi obtido em experimentos com esta espécie.

Leon (1977) e Pacini (1978), citados por BUGAJER et al. (1979), indicaram em seus trabalhos que o limite de deslignificação para *Eucalyptus saligna* com 6 anos de idade é atingido com fator H de aproximadamente 700.

O uso do fator H como índice de controle de cozimento é, porém, questionado por alguns autores. BUGAJER et al. (1979) concluíram que o fator H deve ser usado com certas restrições para madeira de eucalipto, pois, para um mesmo fator H, usando-se composições de tempo e temperatura diferentes, foram obtidas celuloses com rendimento depurado e número kappa variados. Isto ocorreu mais acentuadamente no caso de fator H baixo, em que os tempos de cozimentos eram curtos. BUGAJER et al. (1980) também verificaram a mesma tendência.

MARQUES et al. (1979), em seus experimentos, concluíram que polpas de celulose kraft branqueáveis de eucalipto podem ser obtidas com maiores rendimentos depurados e maiores resistências à tração quando a deslignificação for conduzida em temperaturas mais baixas (160°C) e por tempo mais longo.

Dos quatro princípios da deslignificação intensiva (controle do perfil de álcali, alta concentração inicial de íons hidrossulfeto, baixa concentração de lignina dissolvida e baixa temperatura de cozimento), os três primeiros foram os que apresentaram melhor relação entre a resistência e o número kappa da polpa de eucalipto, enquanto o efeito benéfico do quarto princípio, baixa temperatura de cozimento, ficou limitado a um pequeno aumento de rendimento depurado da polpa (IRVINE et al., 1996).

MATHEISON e GUSTAFSON (1996), verificando o efeito das condições de cozimento sobre a qualidade da polpa não-branqueada, concluíram que, variando a temperatura de cozimento no processo RDH de 160 a 170°C, o número kappa e o rendimento não foram afetados significativamente, utilizando um mesmo fator H.

A aceleração do cozimento pela elevação da temperatura foi também observada por HAGGLUND e HEDLUND (1932), os quais relataram que um aumento de 10°C na temperatura máxima reduzia à metade, o tempo nesta temperatura.

RYDHOLM (1965) afirmou que a temperatura e o tempo de cozimento influenciavam fortemente o grau de deslignificação da polpa de celulose. Entretanto, no intervalo de 150 a 170°C, a qualidade da celulose não era consideravelmente afetada, desde que os cozimentos fossem conduzidos em um mesmo grau de deslignificação. A dissolução e a degradação dos carboidratos eram acentuadas em altas temperaturas e intensificadas pelo aumento do tempo de exposição a estas altas temperaturas.

LIBBY (1962) referiu-se às diferenças entre as qualidades químicas, físicas e anatômicas das madeiras de coníferas e de folhosas. Esse autor acreditava que a densidade da madeira poderia dar importante indicação na operação de obtenção da celulose. Dentro de uma mesma espécie, uma madeira mais densa e dura deveria requerer tempo de cozimento maior, sendo as demais condições mantidas constantes. O autor referiu-se, ainda, à dependência do tempo de cozimento em relação a outras variáveis, como temperatura, concentração e carga de álcali ativo e sulfidez. Um aumento de qualquer uma dessas variáveis conduziria a uma diminuição no tempo de cozimento. A temperatura normal do cozimento kraft foi definida como de cerca de 170°C. Uma pequena variação na temperatura afetaria bastante o tempo de cozimento.

BROWNING (1963) relatou que, para o processo kraft, o ciclo de cozimento requeria de três a quatro horas, com 14 a 18% de álcali ativo, 20 a 30% de sulfidez e 170 a 173°C de temperatura durante 90 a 120 minutos. Acima de 180°C, a deslignificação alcalina tornava-se pouco seletiva, não sendo, pois, recomendada. Nestas altas temperaturas, a degradação dos carboidratos era acelerada, resultando em perda de resistência e de rendimento.

CARDWELL e CUNDALL (1976) realizaram estudos para verificar o efeito de sete variáveis do processo de cozimento nas propriedades da celulose, refinada ou não. O número kappa e o teor de rejeitos foram muito mais sensíveis às mudanças das condições de cozimento do que as propriedades físico-mecânicas da polpa refinada. Segundo esses autores, as variáveis do processo que mais afetavam o rendimento e o número kappa

das celuloses foram o álcali ativo, a temperatura e o tamanho dos cavacos. Para as propriedades físico-mecânicas das folhas de papel produzidas, as variáveis álcali ativo, tamanho dos cavacos e tempo à temperatura máxima foram as mais importantes. Diferenças tão pequenas quanto 0,5% no álcali ativo, 1°C na temperatura máxima e 3 mm no tamanho médio dos cavacos poderiam ter influência na qualidade da celulose.

## 2.2. Processo de polpação kraft RDH

A primeira patente para o processo RDH (Rapid Displacement Heating) foi conseguida por Fagerlund (1986), conforme citado por GINEVER et al. (1998). Desde então, três gerações do processo RDH foram desenvolvidas. A mais recente versão desse sistema é denominada RDH 2000.

O processo de polpação kraft RDH envolve dois estágios de pré-tratamento: carregamento de licor morno (*warm fill*) e carregamento de licor quente (*hot fill*). Após o estágio de cozimento, o licor negro quente é deslocado por um filtrado de lavagem frio e enviado para acumuladores de licor negro. O licor negro quente, além de aquecer o licor branco, é reutilizado nos cozimentos posteriores. Após o deslocamento, os cavacos cozidos no digestor são bombeados para o tanque de descarga. Um ciclo completo do cozimento RDH consiste das seguintes etapas:

Etapa 1: carregamento dos cavacos (*Chip Fill*)

Etapa 2: carregamento de licor morno (*Warm Fill*)

Etapa 3: carregamento de licor quente (*Hot Fill*)

Etapa 4: tempo até temperatura (TTT) e Tempo à Temperatura (TAT)

Etapa 5: deslocamento (*Displacement*)

Etapa 6: descarga por bombeamento (*Pumpout*)

O esquema de operação do processo RDH consiste de vários digestores operando em paralelo, de acumuladores de licor negro (tanques 'A', 'B', 'C1' e 'C2'), de acumulador de licor branco, de tanque de filtrado de lavagem (*displacement tank*) e de tanque de descarga. Na Figura 10 é mostrado um esquema básico do processo RDH com somente um digestor.

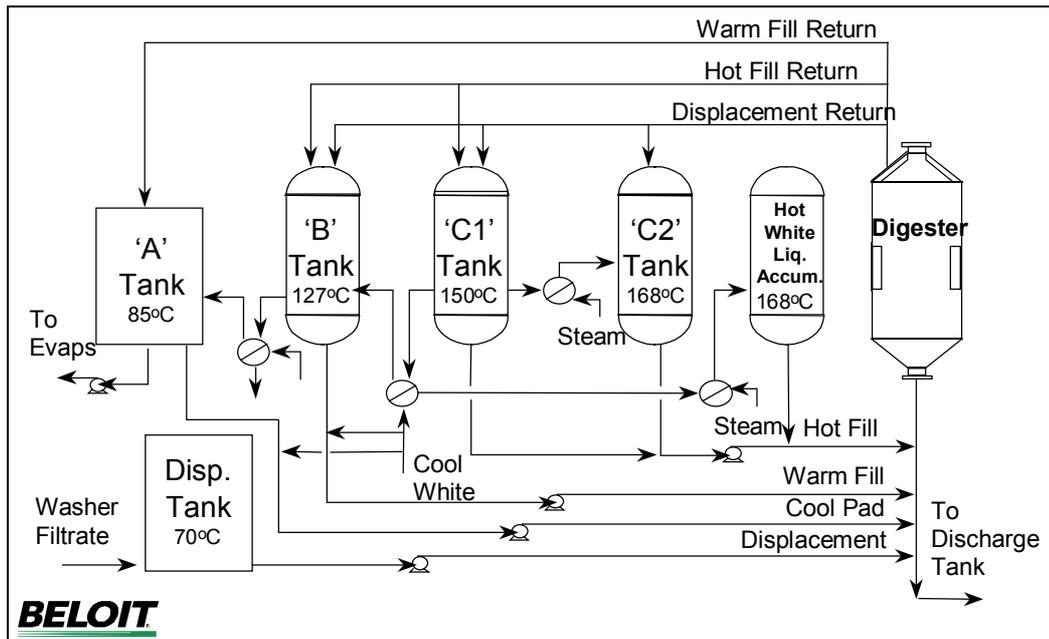


Figura 10 - Esquema de operação do processo RDH.

As etapas individuais do ciclo de cozimento RDH são descritas a seguir:

**Carregamento dos cavacos** - Esta operação envolve o carregamento dos cavacos de madeira dentro do digestor. Durante o carregamento, vapor e, ou, licor podem ser usados para aumentar a compactação dos cavacos de madeira dentro do digestor.

**Carregamento de licor morno** - Esta operação é usada para encher o digestor hidráulicamente com licor negro morno do tanque 'B'. Adicionalmente, dependendo da espécie de madeira que está sendo polpeada, uma certa porcentagem de licor branco (do tanque de estocagem de licor branco frio) é adicionada nesta operação. O fluxo excedente do digestor é enviado para o tanque 'A'. Durante a operação de carregamento de licor morno, o digestor é pressurizado pela bomba que injeta este licor, com o objetivo de melhorar a impregnação dos cavacos. Este estágio oferece os seguintes benefícios:

- remoção de ar do digestor;
- impregnação sob pressão dos cavacos de madeira;
- neutralização dos ácidos da madeira;
- adsorção de sulfeto pelos cavacos de madeira, o que aumenta a seletividade do cozimento;
- o digestor, sendo hidraulicamente cheio, permite melhorar a uniformidade do cozimento; e
- aumento da temperatura do digestor e dos cavacos.

**Carregamento de licor quente** - Nesta operação, licores negros quentes dos tanques ‘C1’ e ‘C2’ são injetados dentro do digestor, juntamente com o licor branco do acumulador de licor branco quente. O fluxo excedente do digestor é enviado para o tanque ‘B’ até que seu volume objetivo seja alcançado, sendo o restante enviado para o tanque ‘C1’. Ao final desta etapa, a temperatura média do digestor está cerca de 10°C abaixo da temperatura de cozimento. Os benefícios desta etapa são:

- adsorção de sulfeto pelos cavacos de madeira;
- elevação da temperatura do digestor até próximo à temperatura de cozimento; e
- remoção dos produtos de reação da etapa anterior.

**Tempo até temperatura e tempo à temperatura** - Nesta etapa, o conteúdo do digestor é aquecido até a temperatura de cozimento. Vapor direto ou indireto pode ser usado para aquecer o licor circulado. O licor é retirado do interior do digestor por meio de peneiras, localizadas na região central, e, após aquecimento no trocador de calor pelo uso de vapor, é retornado ao digestor pelo fundo e pelo topo deste. Uma vez alcançada a temperatura de cozimento, a adição de vapor é interrompida e o digestor e seu conteúdo são mantidos nesse estágio até que o fator H desejado seja alcançado. Os benefícios desse estágio são:

- curto espaço de tempo para atingir a temperatura de cozimento;
- baixo uso de vapor;

- aumento da taxa de reação na fase de deslignificação principal, devido à maior concentração de álcali; e
- alta concentração de álcali residual, o que diminui a condensação de lignina.

**Deslocamento** - A operação de deslocamento é usada para deslocar o licor de cozimento quente do digestor para os acumuladores de licor negro. O filtrado de lavagem do tanque de deslocamento é bombeado para o fundo do digestor. O licor que sai do digestor é enviado primeiramente para o tanque 'C2', até completar o volume desejado. O deslocamento continua, sendo o licor negro do digestor enviado para o tanque 'C1' e finalmente para o tanque 'B'. O estágio de deslocamento resulta nos seguintes benefícios:

- o digestor e seu conteúdo são mantidos em baixa temperatura;
- os licores de cozimento quente são efetivamente recuperados, para reutilização;
- o deslocamento resulta em uma lavagem equivalente à de um lavador a vácuo; e
- os digestores podem ser usados para estocagem de polpa após deslocamento.

**Descarga por bombeamento** - Neste ponto a polpa de dentro do digestor está em baixa temperatura e pode ser bombeada para o tanque de descarga. Durante a descarga, é feita uma diluição da polpa no fundo do digestor. A ação de descarga a frio resulta nos seguintes benefícios:

- baixa queda de pressão; e
- eliminação de danos mecânicos à fibra.

Os cozimentos convencionais de madeira, para que alcancem um grau branqueável, devem terminar quando o número kappa estiver na faixa de 28-35 para coníferas e de cerca de 20 para folhosas, pois para valores abaixo destes a degradação dos carboidratos torna-se muito significativa. Nesses níveis de números kappa, a quantidade de lignina que vai para a planta de branqueamento é muito elevada, principalmente para madeiras

de coníferas. A maioria dessa lignina residual é removida durante as duas primeiras etapas de uma seqüência de branqueamento convencional, ou seja, na cloração e extração. Entretanto, o cloro molecular é um reagente formador de compostos organoclorados, os quais são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (SEZGI et al., 1991).

Na última década, houve grande esforço no sentido de eliminar o cloro e seus derivados da planta de branqueamento. Para isso, o número kappa da polpa marrom teve que ser reduzido ao máximo possível, realizando-se uma deslignificação estendida e, ou, uma deslignificação com oxigênio antes do branqueamento propriamente dito. De acordo com SEZGI et al. (1991), o sistema RDH é capaz de deslignificar coníferas até número kappa 15-18, em comparação com números kappa 30-35 de cozimentos convencionais, sem que haja perda de resistência mecânica da polpa. Segundo este mesmo autor, a viscosidade das polpas de coníferas produzidas pelo processo RDH é superior à das polpas convencionais.

As polpas RDH alcançam números kappa mais baixos que os alcançados com cozimento convencional, em um mesmo fator H. Essa melhoria na remoção de lignina pode ser atribuída à concentração mais alta de íons hidrossulfeto na fase de impregnação do processo RDH. A concentração de álcali é mantida relativamente alta durante toda a fase de cozimento, o que não acontece com os cozimentos convencionais.

O cozimento RDH de *Pinus radiata*, a uma carga de álcali efetivo de 16%, possibilitou redução de 200 unidades no fator H para atingir o mesmo grau de deslignificação das polpas convencionais. Para *Eucalyptus urograndis*, esta redução no fator H foi de 300 unidades, utilizando uma carga de álcali efetivo de 13%. Não houve diferença em rendimento depurado entre os dois processos para *Pinus radiata*, enquanto para *Eucalyptus urograndis* o processo RDH resultou em acréscimo de 3,5% no rendimento depurado (GINEVER et al., 1998). Andbacka e Svanberg (1997), citados por GINEVER et al. (1998), verificaram a mesma tendência em relação ao rendimento depurado para polpas de folhosas e

coníferas. A viscosidade das polpas RDH, tanto de *Pinus radiata* como de *Eucalyptus urograndis*, foi superior à das polpas convencionais (GINEVER et al., 1998).

Com processos de cozimento modificado tem-se conseguido produzir polpas de coníferas de número kappa 18-20 com o mesmo rendimento de polpas convencionais de número kappa 30. Embora se consiga produzir polpas de números kappa mais baixo, as fábricas que utilizam madeiras de coníferas têm optado em trabalhar com números kappa na faixa de 25, seguindo-se uma deslignificação com oxigênio (HEADLEY, 1996).

MATHEISON e GUSTAFSON (1996), trabalhando com madeira de *white oak* (folhosa), reportaram que o rendimento total de polpas RDH foi menor que o de polpas convencionais. A taxa de rejeitos foi a mesma para os dois processos. Os autores relatam que esta queda no rendimento pode ser devida à elevada concentração de álcali residual nos cozimentos RDH, o que pode dificultar a precipitação das xilanas sobre as fibras.

SAINIEMI e HILJANEN (1986), trabalhando com madeira de conífera, não encontraram diferença significativa entre as viscosidades das polpas marrons RDH e as da convencional, para um mesmo número kappa.

Segundo ABUHASAN et al. (1992), utilizando uma carga de álcali ativo de 14-15%, o sistema RDH produz polpas de coníferas com rendimento igual ou superior ao das polpas produzidas por cozimento convencional usando carga de álcali ativo de 18%. Para um álcali ativo de 18%, para ambos os cozimentos, o sistema RDH produz polpas com rendimento de 0,5-1% inferior ao das polpas convencionais. Os mesmos autores relatam que polpas marrons convencionais de madeira de coníferas apresentam viscosidades inferiores às das polpas RDH. À medida que o número kappa de polpas convencionais cai abaixo de 30, a perda de viscosidade é muito elevada, o que não acontece com o processo RDH, tornando este sistema de cozimento mais flexível.

O índice de rasgo diminui, em geral, com a queda do número kappa, pois esta propriedade é muito dependente da resistência intrínseca da fibra. A redução do número kappa provoca maior degradação das fibras, devido à retirada de lignina e carboidratos destas. GINEVER et al. (1998) verificaram, para *Pinus radiata* e *Eucalyptus urograndis*, que a queda do índice de rasgo com a redução no número kappa de polpas RDH foi muito menor que em polpas convencionais.

WATSON et al. (1992) compararam duas polpas, uma de número kappa 20 e outra de número kappa 13,5, sendo a última produzida pelo processo RDH. A polpa de número kappa 13,5 apresentou relação índice de rasgo/índice de tração semelhante à da polpa convencional de número kappa 20.

SHIN et al. (1990) verificaram que polpas RDH de coníferas, com número kappa 16, após terem sido branqueadas, apresentaram relação índice de rasgo/índice de tração superior à de polpas convencionais de número kappa 33, também branqueadas. Segundo esses autores, o processo RDH possibilita a produção de polpas de número kappa mais baixo, com resistência mecânica mais alta, com menor consumo de reagentes químicos no branqueamento e, conseqüentemente, com menor carga poluente da planta de branqueamento.

O processo RDH, pela facilidade em remover lignina, possibilita redução no consumo de reagentes químicos de branqueamento, uso de seqüências mais curtas e redução no teor de DQO, DBO e AOX no efluente do branqueamento (EVANS, 1989).

Em estudo de SHIN e MERA (1994), polpas RDH de *Pinus* com números kappa 12,8 , 15,7 e 21,5 foram deslignificadas com oxigênio até números kappa 6,7, 8,1 e 12,1, respectivamente, e foram, a seguir, branqueadas pela seqüência DEoD. Para uma carga de dióxido de cloro de 1% no último estágio, a alvura final das três polpas não variou, mas, quando se utilizou 0,5% de dióxido de cloro, a polpa de menor número kappa apresentou alvura superior em 2,3 unidades em relação à polpa de

maior número kappa. A polpa de menor número kappa, após a deslignificação com oxigênio, apresentou menor teor de DQO no efluente da seqüência de branqueamento.

Conforme SHIN e ANDREWS (1991), as polpas RDH de coníferas de número kappa baixo não apresentaram diferenças significativas em branqueabilidade em relação às mesmas polpas de número kappa alto, quando se utilizou a seqüência convencional de branqueamento (DC)EoDED. Entretanto, os níveis de cor, DBO e AOX diminuíram proporcionalmente com a redução no número kappa. Portanto, a deslignificação com oxigênio possibilitaria redução significativa na carga poluente da planta de branqueamento.

Em estudo realizado por SEZGI et al. (1997), polpas RDH de *Eucalyptus urograndis* de número kappa 15-16 apresentaram 1% a mais em rendimento total em relação a polpas convencionais de mesmo número kappa. Quando as polpas RDH foram branqueadas pela seqüência ODEoDD, o requerimento de dióxido de cloro total para se alcançar 90% ISO de alvura podia ser reduzido significativamente, à medida que o número kappa da polpa era decrescido de 20 para 12.

## **2.3. Branqueamento**

### **2.3.1. Deslignificação com oxigênio**

Também chamado de “Pré-O<sub>2</sub>”, o uso de oxigênio na deslignificação da polpa após o cozimento é um processo industrial já estabelecido. Desde o início dos anos 70, o oxigênio tem sido utilizado no processo de pré-branqueamento de polpa celulósica antes do primeiro estágio de branqueamento. Em 1992, somava mais de 155 o número total de instalações no mundo que utilizava oxigênio (JOHNSON et al., 1993).

A deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina sem afetar excessivamente os carboidratos. Um estágio de

cloração, por outro lado, realizado com cloro e, ou, dióxido de cloro, pode remover mais de 90% da lignina. No entanto, mesmo possuindo baixa capacidade de remoção de lignina, o uso da deslignificação com oxigênio tem crescido muito nos últimos anos, motivado principalmente por restrições ambientais. A redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO) e da cor do efluente tornou-se uma necessidade no final dos anos 60, e o uso do oxigênio foi a principal alternativa para se atingir esse objetivo.

Há obstáculos para a utilização do branqueamento com oxigênio, que incluem a baixa seletividade do processo, a dificuldade de transferência de massa durante a reação, o alto custo de instalação e a necessidade do aumento da capacidade do sistema de recuperação. A degradação dos carboidratos, causada principalmente por radicais livres formados durante o processo, contribui para a baixa seletividade da deslignificação com oxigênio. O problema com a transferência de massa é causado pelo sistema heterogêneo de reação (gás-líquido-sólido) e pela baixa solubilidade do oxigênio em meio aquoso (LIEROP, 1995). No entanto, existem muitas vantagens para o branqueamento com oxigênio, principalmente quando utilizado em sistemas não-convencionais de branqueamento (JOHNSON et al., 1993; LIEROP, 1995). Essas vantagens incluem:

- substituição parcial dos reagentes de branqueamento à base de cloro (principalmente cloro molecular, em seqüências ECF);
- importante papel, quase indispensável, nos processos de branqueamento TCF;
- melhoria da eficiência do branqueamento, permitindo o uso de seqüências curtas;
- redução do consumo de reagentes de branqueamento utilizados nos estádios subseqüentes da seqüência;
- possibilidade de recuperação do material orgânico gerado e dos reagentes aplicados no processo;

- energia gerada a partir do material orgânico recuperado; e
- o único reagente não recuperado no branqueamento com oxigênio é o próprio oxigênio, que é de baixo custo comparado a outros reagentes, como dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio (a necessidade de energia para gerar 1 kg de oxigênio é cerca de 13% inferior à necessária para gerar 1 kg de cloro ativo).

Os filtrados da deslignificação com oxigênio podem ser enviados à caldeira de recuperação, onde a matéria orgânica nele dissolvida serve como fonte de energia. A incorporação da deslignificação com O<sub>2</sub> numa seqüência de branqueamento também permite redução na dosagem dos reagentes à base de cloro nos estádios subseqüentes. Assim, conseguem-se reduções da ordem de 20% na DBO, 30% na DQO e até 40% no TOCl nos efluentes do branqueamento de polpa de fibra longa (HEIMBURGER et al., 1988).

Nos últimos anos, tornou-se comum a utilização do oxigênio no primeiro estágio de extração alcalina, isto é, estágio (E<sub>O</sub>) (HEIMBURGER et al., 1988). Essa extração oxidativa visa principalmente reduzir o consumo de reagentes à base de cloro nos estádios subseqüentes. AXEGARD (1984) verificou que cada unidade de redução do número kappa após (E + O) representa uma economia de 4 a 6 kg de cloro ativo por tonelada de polpa no branqueamento, para uma alvura final de 90% ISO. Estimativas de redução de TOCl, que pode ser conseguida por meio da incorporação de oxigênio na extração, variam de 0,05 a 0,3 kg de TOCl por tonelada de polpa branqueada (HEIMBURGER et al., 1988).

### **2.3.2. Estágio de dióxido de cloro**

O dióxido de cloro como agente branqueante de polpa, gerado e consumido continuamente, foi introduzido por Rapson, a partir de 1946, na Canadian International Paper Company, de Quebec. Desde então, este vem se revelando o mais seletivo e efetivo agente de branqueamento de

polpa, com restrição apenas ao alto custo e às suas características tóxicas e corrosivas.

As reações envolvidas entre o dióxido de cloro e a lignina resultam, exclusivamente, na oxidação de estruturas fenólicas, sem a formação de produtos degradados cloro-substituídos. Os produtos de reação que geram, em baixa concentração, cloro-substituídos são decorrentes da ação do cloro molecular, formado a partir da decomposição parcial do dióxido de cloro.

A substituição parcial do cloro elementar por dióxido de cloro melhora significativamente a taxa de deslignificação. Para uma mesma carga de cloro ativo, foi atingida substancial queda do número kappa após o estágio de extração, para um grau de substituição entre 30 e 50% (AXEGARD, 1984). A substituição total do cloro por dióxido de cloro resulta em menor eficiência de deslignificação, em relação às substituições parciais (Reeve, 1995, citado por SILVA, 1997). Observou-se que a polpa kraft de eucalipto pode ser branqueada em alvura acima de 90% ISO com 100% de substituição do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento. Entretanto, foram necessários utilização de alto fator kappa para atingir boa deslignificação no primeiro estágio e otimização da dosagem de reagentes no final do branqueamento (Asplund e Germgard, 1991, citados por SILVA, 1997).

A intensificação do estágio de extração alcalina com oxigênio e, ou, peróxido é uma das maneiras de se compensar a pior deslignificação obtida com o dióxido de cloro em relação ao cloro. Tem sido reportado que esses tipos de extrações propiciam economias de dióxido e ganhos na qualidade do efluente (REID et al., 1991).

Quando o grau de substituição de cloro por dióxido de cloro foi aumentado de 60 para 100%, em uma linha de fibra industrial, no Canadá, observaram-se reduções nos níveis de AOX (60-70%), de EOX (17-63%), de fenóis policlorados (95%) e de cor (30-35%) (WILSON et al., 1992).

A utilização de dióxido de cloro como substituto do cloro molecular no primeiro estágio de branqueamento é uma excelente alternativa para reduzir a formação de substâncias organocloradas. No entanto, essa técnica tem sido questionada, pois não elimina completamente a geração dessas substâncias. Além disso, a geração de dióxido apresenta altos custos operacional e de capital (SILVA, 1997). Quando se substitui totalmente o cloro por dióxido de cloro, o custo do branqueamento tende a aumentar por duas razões: a deslignificação é menos eficiente e, conseqüentemente, o requerimento de cloro ativo para se alcançar a mesma alvura aumenta; e o custo do dióxido de cloro é mais alto que o do cloro molecular (WILSON et al., 1992).

## **3. MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1. Material**

Neste estudo, foram utilizados cavacos industriais provenientes de madeira de *Eucalyptus grandis*, cedidos pela empresa Celulose Nipo-Brasileira S.A. A idade exata da madeira não foi estabelecida, pois os cavacos foram coletados na linha do digestor da fábrica e não se tinha o controle exato da idade. Acredita-se que ela tenha cerca de 8 anos de idade. Os cavacos passaram por uma classificação prévia por espessura, na fábrica, antes de serem coletados.

Quando da chegada ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV, os cavacos foram submetidos a uma secagem ao ar, para que apresentassem um teor de umidade de aproximadamente 15%.

### **3.2. Métodos**

#### **3.2.1. Classificação dos cavacos**

Após secagem ao ar, os cavacos foram novamente classificados por espessura, mais rigorosamente, utilizando-se um conjunto de peneiras

vibratórias, segundo a norma SCAN-CM 40:94. Os cavacos amostrados foram os que passaram pela peneira de barras espaçadas em 8 mm e ficaram retidos na peneira com malha de 7 mm. Os nós, cunhas e cascas detectados visualmente foram eliminados manualmente no ato da classificação, mas não com tanto rigor, pois o objetivo foi trabalhar com os cavacos em condições semelhantes às da fábrica. Após a classificação, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno, para evitar o ataque de microrganismos e também variações no teor de umidade e homogeneidade destes.

### **3.2.2. Determinação da densidade básica da madeira**

A densidade da madeira foi determinada, em duplicata, como densidade básica, expressa pela relação entre o peso absolutamente seco dos cavacos e o seu volume saturado em água. O método utilizado foi o da medição indireta do volume (balança hidrostática), de acordo com o procedimento descrito pela norma TAPPI 258 om-85.

### **3.2.3. Análise química da madeira**

Uma amostra dos cavacos foi transformada em serragem, utilizando-se moinho laboratorial Wiley, conforme o método TAPPI 257 om-85. As análises químicas foram realizadas na fração da serragem que passou pela peneira de malha 40 mesh (0,42 mm de abertura) e ficou retida na peneira de 60 mesh (0,25 mm de abertura). A serragem foi acondicionada em ambiente climatizado, com temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ , e, em seguida, armazenada em frascos hermeticamente vedados. A determinação do teor absolutamente seco das amostras foi realizada em duplicata, de acordo com o método TAPPI 264 om-82. As análises químicas realizadas para a caracterização da madeira e as respectivas normas encontram-se no Quadro 1.

## Quadro 1 - Análise química da madeira e suas respectivas normas

Análise química	Metodologia
Etanol/tolueno	TAPPI 264 om-88 *
Diclorometano	TAPPI 204 os-73
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	GODSCHMID (1971)
Carboidratos	HPLC
Pentosanas	ABCP C-8/70

\* A norma foi modificada pela substituição do benzeno pelo tolueno.

As análises de extrativos em diclorometano, carboidratos e pentosanas do Quadro 1 foram realizadas também nas polpas.

### **3.2.4. Lavagem e depuração das polpas**

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados em caixas com tela de 150 mesh e lavados com água em excesso à temperatura ambiente, sendo em seguida desfibrados em “hydrapulper” laboratorial de 25 litros. A depuração da polpa foi feita em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,2 mm de largura, sendo posteriormente desaguada em centrífuga até consistência de 30-35%.

### **3.2.5. Determinação dos rendimentos em celulose e dos teores de rejeitos**

Mediante a relação entre o peso absolutamente seco (a.s.) de celulose depurada e o peso absolutamente seco (a.s.) de madeira utilizada no cozimento, calculou-se o rendimento depurado em celulose, expressando-se

o resultado em porcentagem. O teor de rejeitos foi calculado pela relação percentual entre o peso a.s. dos rejeitos separados na depuração e o peso a.s. de madeira utilizada. O rendimento bruto foi obtido pela adição dos valores correspondentes a rendimento depurado e teor de rejeitos.

### **3.2.6. Determinação do número kappa das polpas**

O número kappa é, por definição, o número de mililitros de uma solução de 0,1 N de permanganato de potássio consumidos por um grama de celulose a.s., em condições específicas de tempo, temperatura e diluição. Esta análise fornece uma indicação do grau de deslignificação da celulose.

As análises de determinação de número kappa das polpas foram feitas pelo método TAPPI UM 245, sendo o volume de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  de 50 e 400 mL, respectivamente.

### **3.2.7. Determinação da viscosidade das polpas**

A viscosidade é utilizada como importante índice de controle de qualidade da celulose. Ela está relacionada com o grau de polimerização das moléculas de polissacarídeos, indicando seu grau de degradação durante os processos de polpação e branqueamento e, conseqüentemente, está associada à resistência da celulose ou do papel. Este parâmetro, expresso em cP, foi determinado em solução de etilenodiamina cúprica, segundo o método TAPPI T 230 om-89.

### **3.2.8. Determinação de alvura**

As determinações de alvura das polpas foram realizadas em aparelho Elrepho, utilizando-se folhas lisas preparadas por prensagem da polpa, conforme a norma TAPPI 525 om-92. Foi determinada, também, a reversão de alvura, após tratamento por 60 minutos em estufa a 105°C.

Este procedimento permite acelerar o processo de envelhecimento que a polpa pode sofrer pela ação do tempo.

### **3.2.9. Cozimento RDH**

Para simular o processo RDH 2000, um digestor MeK de 6,7 litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de bomba de circulação de licor, trocador de calor, manômetro e controlador eletrônico de temperatura, foi conectado a um sistema de quatro vasos pressurizados e aquecidos eletricamente (Figura 11). Dois vasos foram utilizados para aquecimento do licor B, um para aquecimento do licor C1 e outro para aquecimento do licor C2. Como o filtrado de lavagem foi utilizado no final do cozimento, ele foi carregado próximo ao final do processo, utilizando um vaso que já tinha sido descarregado. Ao conjunto de vasos foi adaptada uma bomba de vácuo, para possibilitar o carregamento, por sucção, dos vasos com licores de cozimento, bem como um cilindro de nitrogênio, para a pressurização e injeção dos licores no digestor.

A quantidade de cavacos processada no digestor (1.327 g a.s.) foi determinada experimentalmente em função do volume útil do digestor. O processo RDH requer a realização de cozimentos utilizando-se o digestor hidráulicamente cheio. Para determinar a relação licor/madeira, os cavacos (1.327 g a.s.) foram primeiramente saturados de umidade (45-50%), dentro de uma autoclave conectada a uma bomba de vácuo. Eles foram colocados dentro do digestor até o nível máximo (tubo de circulação da bomba). Em seguida, estes cavacos foram vaporizados durante 10 minutos. Posteriormente, encheu-se o digestor com água até o nível máximo. A água no digestor foi drenada e o volume foi medido. O volume total de água no digestor foi, então, determinado como o volume de água drenado somado ao volume de água presente nos cavacos (peso total úmido dos cavacos menos o peso seco dos cavacos). A relação licor/madeira foi determinada como sendo de 4,32/1 (volume total de água dividido pelo peso seco dos cavacos).

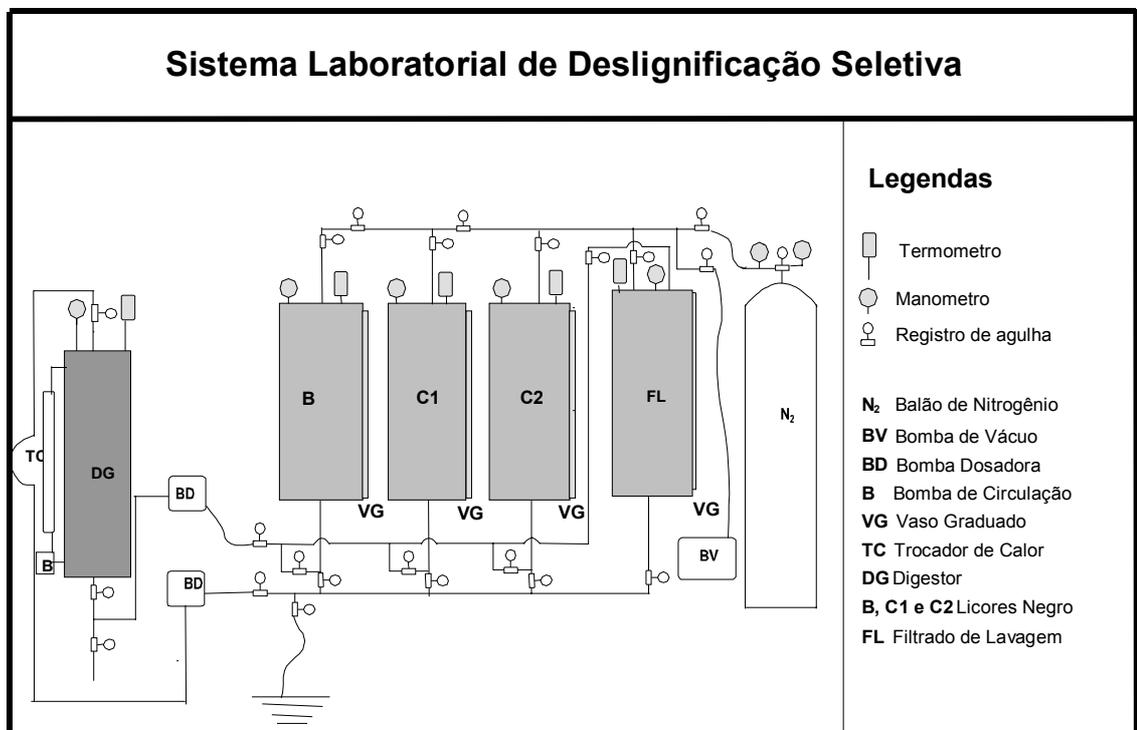


Figura 11 - Esquema do sistema laboratorial adaptado para a simulação de cozimentos modificados, contínuos e descontínuos.

Nos Quadros 2 e 3 estão apresentadas, respectivamente, as cargas alcalinas e as temperaturas dos licores de cozimento utilizados.

O cozimento RDH consiste em utilizar diferentes licores, de modo a otimizar cada fase da polpação. Ao término de cada fase de polpação, o licor utilizado é deslocado pelo licor da fase seguinte e enviado para seu respectivo tanque acumulador. A metodologia utilizada para simulação laboratorial do processo RDH 2000 foi a seguinte:

1. Após a etapa de saturação, os cavacos foram colocados no digestor e vaporizados por um período de 10 minutos. O vapor quente a 120°C foi injetado pelo topo do digestor e retirado pelo fundo, após passar pelos cavacos.
2. Após o término da vaporização, foi iniciada a etapa de impregnação com licor B (licor morno). A temperatura deste licor no vaso acumulador foi de cerca de 140°C. Quando o licor chegava ao digestor, sua temperatura diminuía para cerca de 100°C, devido à perda de calor que ocorria em seu deslocamento. Este licor apresentava sulfidez relativamente elevada, uma das características do processo RDH. Além dessa vantagem, este licor de impregnação causava a retirada de ar de dentro dos cavacos e os impregnava com alta sulfidez.
3. Após a etapa de impregnação, o licor foi deslocado por outro licor B com as mesmas concentrações de NaOH e sulfeto, mas com temperatura mais elevada (cerca de 180°C no vaso acumulador), de modo a elevar a temperatura dentro do digestor para 125°C. Numa operação industrial, a maior parte do licor negro deslocado seria enviada para o sistema de evaporação, sendo uma pequena parte enviada para o tanque acumulador de licor negro B.
4. Ao final dessa etapa, o licor B foi deslocado pelo licor C1, elevando-se nesse deslocamento a temperatura do digestor para níveis próximos aos da temperatura de cozimento. Todo o licor negro deslocado foi enviado para o tanque acumulador de licor negro B.

5. Após o término da etapa anterior, injetou-se o licor C2, que deslocou o licor negro quente C1 para o tanque acumulador de licor negro B até o nível desejado e, em seguida, para o tanque C1. Esse deslocamento elevou a temperatura do digestor até à temperatura máxima de cozimento. No digestor, o licor ficou circulando, até se atingir o fator H desejado.
6. Ao final da etapa de cozimento, injetou-se o licor de lavagem (cerca de 80°C), deslocando o licor de cozimento para os tanques acumuladores C2, C1 e B, até os níveis desejados. A lavagem foi realizada em torno de 70 a 85°C, possibilitando a descarga a frio da polpa do digestor.

Quadro 2 - Carga de álcali efetivo dos licores utilizados na simulação laboratorial do processo RDH 2000

Cozimento	AE – Licor branco (g/L)			
	LM	C1	C2	FL
150°C	14,2	23,9	23,9	8,7
160°C	14,0	24,3	24,3	8,7
170°C	14,0	26,6	19,6	8,5

LM = licor morno; c1 = licor c1; c2 = licor c2; fl = filtrado de lavagem.

Quadro 3 - Temperaturas dos licores C1 e C2 após injeção no digestor

Temperatura (°C)		
C1	C2	Coz.
140	146	150
150	156	160
160	167	170

A carga de álcali efetivo (Quadro 2) de cada licor de cozimento foi determinada experimentalmente, de forma que o número kappa da polpa produzida fosse de  $18 \pm 0,5$ . Quando a temperatura de cozimento foi alterada, o tempo à temperatura também foi alterado, para se ter o mesmo grau de deslignificação.

Na Figura 12 estão apresentados os perfis de temperatura e tempo para os diferentes cozimentos.

Na Figura 13 são mostrados o procedimento de simulação laboratorial e o balanço de volume de licor nos diversos deslocamentos durante o cozimento RDH 2000, utilizado neste trabalho.

Após a descarga, a polpa foi lavada, depurada, desaguada até cerca de 30% de consistência, armazenada em sacos de polietileno e mantida em geladeira, para que suas características não se alterassem. Os licores residuais amostrados durante o decorrer do cozimento RDH foram analisados, para determinação de álcali residual e sulfidez.

Neste trabalho foram investigados três níveis de temperatura de cozimento (150, 160 e 170°C), a fim de analisar os efeitos dessa variável na qualidade da polpa, na branqueabilidade e nas características do efluente. No Quadro 3 são apresentadas as temperaturas no interior do digestor, após o carregamento com os licores C1 e C2, para as diferentes temperaturas máximas de cozimento.

Para melhor acompanhamento do cozimento, foram retiradas oito amostras de licor negro durante o processo. Foram determinados a concentração de álcali efetivo, a sulfidez e o pH de cada licor, segundo a norma TAPPI 625 cm 85. Os pontos de amostragem de licor negro foram: licor para a evaporação (Evap), licor do final da etapa de carregamento morno (CMf), licor do início da etapa à temperatura (TATi), licor do final da etapa à temperatura (TATf), licores negros B, C1 e C2 e licor do final da lavagem (FLf). Com base nas concentrações de álcali efetivo do licor negro e do licor branco inicial, foi possível determinar a carga de álcali efetivo consumida no processo de cozimento para cada temperatura.

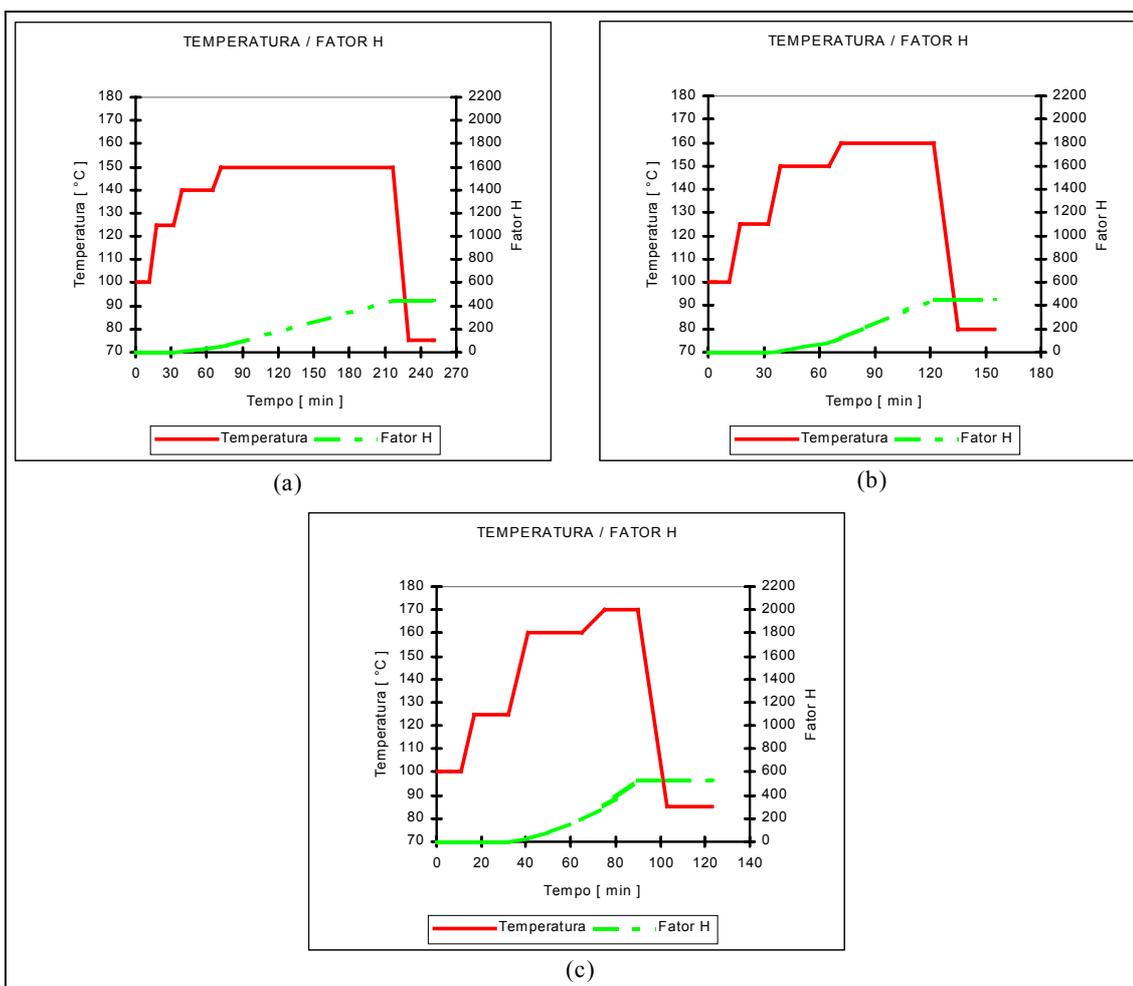


Figura 12 - Perfil de temperatura para os cozimentos realizados a 150°C (a), 160°C (b) e 170°C (c).

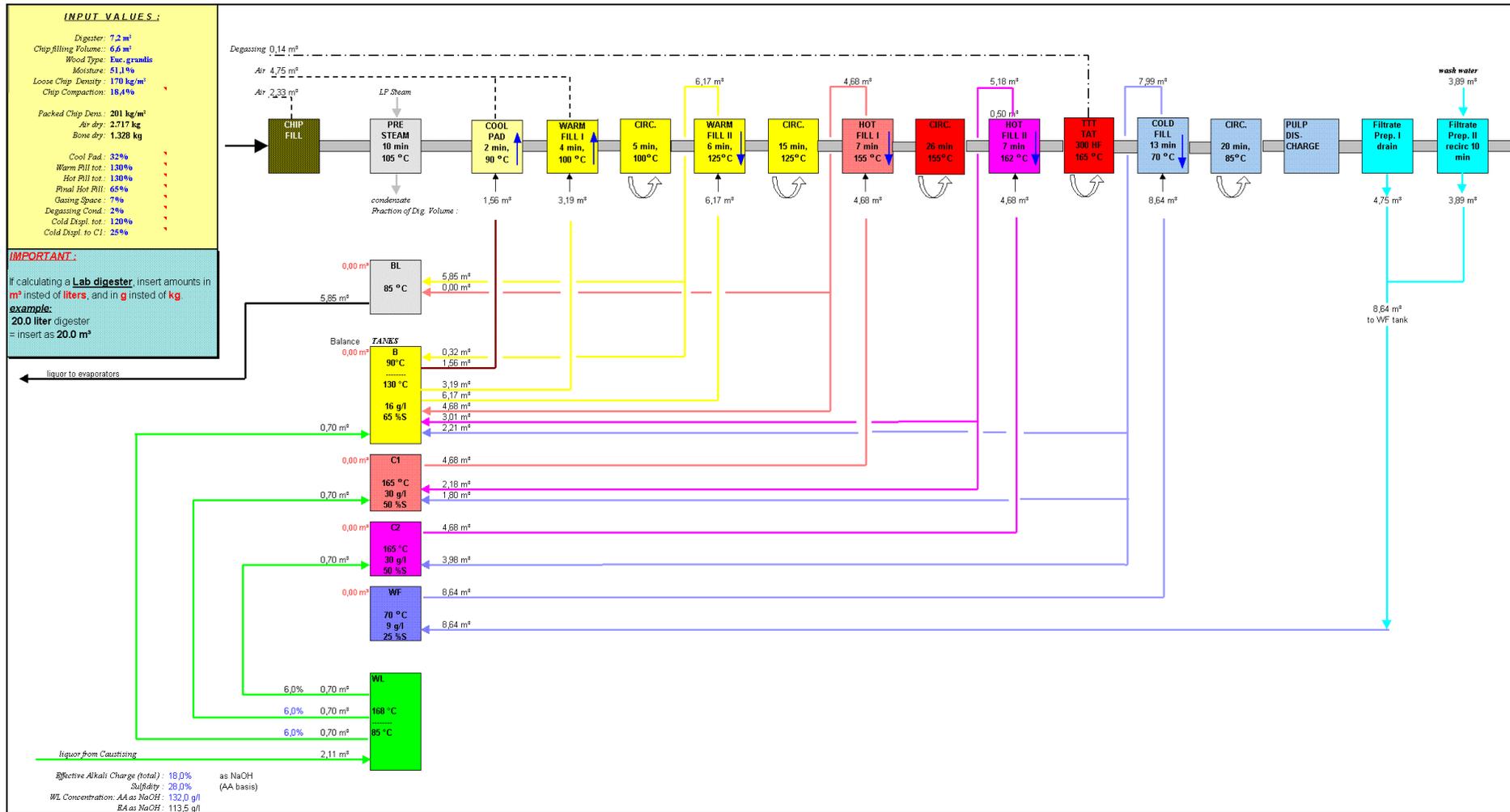


Figura 13 - Esquema detalhado do sistema de circulação de licores no processo RDH 2000.

Foram determinados na polpa marrom os rendimentos total e depurado, o teor de rejeitos, o número kappa, a viscosidade, o teor de extrativos em diclorometano e a composição química dos carboidratos.

### **3.2.10. Análise de carboidratos na madeira e polpa**

Pesou-se 0,30 g a.s. de serragem de madeira livre de extrativos ou de polpa com precisão de 0,0001 g. A hidrólise das amostras foi realizada segundo o método “Klason”. Após a hidrólise, foram adicionados 10 mL de uma solução contendo eritritol como padrão interno e padrões de galactose, raminose, arabinose e manose, com o objetivo de melhorar a precisão da análise, pois esses quatro açúcares eram encontrados em baixa concentração nas amostras analisadas. Do resultado encontrado após a análise, subtraiu-se a quantidade adicionada de padrões. O eritritol permitiu que se determinasse a perda de açúcares desde a filtração do hidrolisado até a quantificação por HPLC. Após a adição dos padrões, as amostras foram filtradas em cadinhos de porosidade média, e o volume foi completado para 100 mL. Deste volume foram retirados 50 mL, para neutralização das amostras, a qual foi feita com adição de hidróxido de bário até pH 5,3. As amostras foram então centrifugadas, para que houvesse precipitação do sulfato de bário. As amostras centrifugadas foram filtradas em filtro de 0,45 µm e concentradas até um volume de 10 mL.

Uma alíquota de 20 µl da amostra concentrada foi injetada na coluna do cromatógrafo por meio da válvula de injeção. Utilizou-se para esta análise de carboidratos uma coluna Bio-Rad “Polypore” HPX-87P, 7,8 x 300 mm, mantida isotermicamente a 70°C. Um protetor de coluna Brownlee Labs 3-cm PPP-GU foi usado antes da coluna principal. Água deionizada e degaseificada foi utilizada como fase móvel, a um fluxo de 0,4 ml/min. Um detector de índice de refração (RI) na faixa de 0,25 RIU foi utilizado, para detecção dos picos. A curva de calibração foi

estabelecida com cinco pontos para todos os açúcares presentes nas amostras e também para o eritritol. As amostras foram injetadas em duas repetições e os resultados foram expressos em porcentagem da madeira ou de polpa a.s.

### **3.2.11. Testes físico-mecânicos**

#### **3.2.11.1. Refino das polpas marrons**

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme o método TAPPI T 248 om-85. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter cinco níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação. Os cinco níveis de número de revoluções, para as três polpas, foram 0, 300, 750, 1.500 e 3.000, determinados experimentalmente, a fim de se obter uma boa distribuição dos pontos na curva. Foi utilizado o equivalente a 30 gramas de polpa absolutamente seca, para cada nível de refino. A intensidade de refino foi expressa em graus Schopper Riegler e também em CSF (Canadian Standard Freeness), segundo as normas ABCP c/10/79 e TAPPI 227 om-94, respectivamente.

#### **3.2.11.2. Formação das folhas para os testes físico-mecânicos**

As folhas foram formadas em formador tipo TAPPI, com aproximadamente  $60 \text{ g/m}^2$ , de acordo com a norma TAPPI 205 om-81, e acondicionadas em ambiente aclimatizado, com temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $50 \pm 2\%$ , para realização dos testes físico-mecânicos.

### 3.2.11.3. Testes físico-mecânicos

Para avaliação das propriedades físico-mecânicas das polpas, foram utilizados os testes descritos no Quadro 4. As propriedades das polpas foram avaliadas em função do índice de tração.

Os testes de resistência à tração e TEA (Tensile Energy Absorption) foram realizados em aparelho de testes INSTRON, modelo 4204, com sistema computadorizado de análise e aquisição de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e capacidade da célula de carga de 1.000 N.

Os testes de resistência ao rasgo e ao arrebentamento foram realizados nos aparelhos Elmendorf e Mullen, respectivamente.

### 3.2.12. Branqueamento das polpas

As polpas foram branqueadas utilizando-se a seqüência (OO) D<sub>0</sub>EoD<sub>1</sub>D<sub>2</sub>, objetivando-se alcançar uma alvura final de 90 ± 0,5 °ISO.

As condições utilizadas para branqueamento das polpas são apresentadas no Quadro 5.

Quadro 4 - Análises físico-mecânicas das polpas RDH e suas metodologias

Análises da polpa	Metodologias
Gramatura	TAPPI 410 om-88
Espessura	TAPPI 411 om-89
Índice de estouro	TAPPI 403 om-85
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-87
Índice de tração	TAPPI 494 om-81
Peso específico aparente e volume específico aparente	TAPPI 220 om-88

Quadro 5 - Condições empregadas no branqueamento das polpas RDH

Condições	Estágio de branqueamento				
	(OO)	D	Eo	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, ° C	95	60	80	70	70
Tempo, min	90	30	60	180	180
Pressão inicial, kPa.s	610	-	200	-	-
ClO <sub>2</sub> c/ cloro ativo, kg/t	-	2,42	-	15	1
O <sub>2</sub> , kg/t	18	-	± 5	-	-
NaOH, kg/t	20	-	6	0,5	-
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	2,5				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	-	-	-	-	0,2
pH inicial	-	± 4,0	11,6-11,8	-	-
pH final	± 12,0	2,5-3,0	± 11,0	3,5-4,0	4,5 ± 0,5

### 3.2.12.1. Deslignificação com oxigênio em duplo estágio (OO)

A deslignificação com oxigênio em dois estágios foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 290 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 5. A polpa foi depositada no reator, juntamente com a quantidade de água e sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) desejada. O volume da solução de hidróxido de sódio (NaOH) só foi adicionado quando a temperatura do reator alcançou cerca de 80°C. Quando o reator alcançou a temperatura máxima, foi injetado oxigênio até uma pressão de 610 kPa. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e, após completado o tempo de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e de DQO. Após este estágio, foram realizadas análises de número kappa, viscosidade e alvura das polpas.

### **3.2.12.2. Extração oxidativa com oxigênio**

Os estágios de extração oxidativa reforçados com oxigênio foram realizados em uma autoclave rotativa com quatro reatores em aço inoxidável, aquecida eletricamente, com capacidade de 2 litros por reator, dotada de termômetro, manômetro e válvulas para injeção de gases e desgaseificação. As condições utilizadas nesses estágios estão descritas no Quadro 5.

A concentração de hidróxido de sódio utilizada no estágio de extração oxidativa foi de 0,6%, em relação à massa de polpa a.s. Essa dosagem foi determinada experimentalmente para cada polpa, para se ter um pH inicial na faixa desejada. O licor de extração contendo hidróxido de sódio e água foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Em seguida, a polpa foi misturada manualmente e colocada em cilindros de vidro, e estes foram inseridos dentro dos reatores. Quando a temperatura de reação foi atingida, o gás oxigênio foi injetado até uma pressão de 200 kPa, controlada pelo manômetro do cilindro de oxigênio. O sistema permaneceu nessas condições durante 15 minutos. Em seguida, as células foram despressurizadas por meio das válvulas desgaseificadoras, prosseguindo-se a reação por mais 45 minutos. Alcançado o tempo de reação, foram coletadas amostras de licores residuais, para determinação do pH final e da DQO (Demanda Química de Oxigênio). A polpa foi então lavada, sendo determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade, conforme procedimentos citados anteriormente. Foram realizadas duas repetições para cada tratamento.

### **3.2.12.3. Branqueamento com dióxido de cloro (D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>)**

A solução de dióxido de cloro, preparada pela mistura de clorito de sódio 10% e ácido sulfúrico 20%, teve sua concentração determinada imediatamente antes do uso. Uma alíquota de 5 mL da solução-estoque foi

pipetada e transferida para um frasco erlenmyer contendo 50 mL de água destilada. Foram adicionados 10 mL de solução de ácido sulfúrico 4 N e 10 mL de solução de iodeto de potássio 1 N. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N. A concentração de dióxido de cloro, expressa como cloro ativo em g/l, foi calculada de acordo com a equação:

$$[\text{ClO}_2] = (N \cdot V \cdot 35,5) / v$$

em que

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

V = volume utilizado da solução de tiosulfato de sódio, mL; e

v = volume da alíquota, mL.

Os estágios de dióxido foram realizados nas condições apresentadas no Quadro 5. Inicialmente, foram realizados testes preliminares com miniamostras de polpa, para ajuste do pH inicial de cada estágio. Para isso, foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio de concentrações conhecidas. O ajuste da consistência foi feito com água destilada. O licor de branqueamento contendo  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  foi adicionado à polpa à temperatura ambiente.

Após adicionados os reagentes, a polpa foi misturada manualmente, em saco de polietileno, aquecida até temperatura de reação em forno de microondas e colocada em banho-de-vapor, mantendo-se em temperatura constante e por tempo preestabelecido. O tempo de reação foi computado a partir do aquecimento em forno de microondas.

Terminado o tempo de reação, foram retiradas amostras de licor residual, para determinação de pH, do residual de dióxido de cloro e de DQO. A polpa foi exaustivamente lavada com água destilada, centrifugada, e foi determinado o teor a.s. Após a etapa  $D_0$  foram realizadas as análises de DQO, residual de dióxido de cloro e pH final. Após  $D_1$ , foram realizadas análises de licor residual e análises de viscosidade e alvura das polpas. Após  $D_2$ , além das análises feitas em  $D_1$ ,

foi medida a reversão de alvura para cada polpa. A concentração da solução-estoque de  $\text{ClO}_2$  e os residuais dos estágios de dioxidação foram determinados por iodometria, de acordo com os procedimentos descritos por KRAFT (1967).

Para o primeiro estágio ( $D_0$ ), utilizou-se uma concentração de dióxido de cloro (como cloro ativo) de 2,42%, base massa de polpa a.s., para todas as polpas, visto que estas apresentavam número kappa de aproximadamente 10 após a deslignificação com oxigênio.

### **3.2.13. Análise do efluente do branqueamento**

As análises de DQO dos efluentes foram feitas após cada estágio da seqüência de branqueamento e também foi determinada a DQO na mistura dos licores de todos os estágios da seqüência de branqueamento. A quantidade de licor adicionada para formar a mistura de efluentes foi igual para todos os estágios, já que a consistência de trabalho foi igual para todos os estágios. A análise de DQO foi realizada segundo a norma CPPA Standard H.3.

O teor de AOX no efluente da seqüência de branqueamento foi determinado conforme a norma SCAN-W 9:89, sendo o resultado expresso em kg de  $\text{Cl}_2$ /t.a.s. de polpa. Esta análise foi feita apenas na mistura dos licores dos estágios de branqueamento.

### **3.2.14. Análise dos resultados**

As polpas marrons produzidas em diferentes temperaturas de cozimento foram avaliadas quanto a rendimentos total e depurado, teor de rejeitos, viscosidade, extrativos em diclorometano, teor de pentosanas e composição química dos carboidratos. O licores residuais foram analisados quanto ao pH e ao álcali efetivo.

No branqueamento a 90% ISO, foram avaliados consumo de reagentes, DQO e AOX nos efluentes, perda de viscosidade e de número kappa, ganho de alvura e reversão de alvura.

As médias dos resultados, para os parâmetros de cozimento e branqueamento, foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Nas polpas não-branqueadas foram realizados testes físico-mecânicos, sendo avaliados o consumo de energia durante o refino, a drenabilidade ( $^{\circ}$ SR e CSF), o índice de rasgo, o índice de arrebentamento e o volume específico aparente. A análise estatística das propriedades analisadas foi realizada pelo método de comparação de curvas, ou método de identidade de modelos, segundo REGAZZI (1999). Este método compara curvas inteiras e não apenas partes da curva. A escolha do melhor modelo que se ajustava aos dados observados foi feita por meio do programa SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas), considerando como parâmetros de avaliação o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a distribuição dos resíduos e a facilidade de se trabalhar com o modelo. Após escolhidos os modelos, procedeu-se à análise de identidade das curvas produzidas por cada equação estimada. Esta análise foi feita com o auxílio do programa Statistics for Windows, utilizando-se o teste F proposto por REGAZZI (1999).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Densidade básica

Na caracterização de matérias-primas destinadas ao processamento industrial, a densidade básica é de fundamental importância. Pela facilidade que apresenta a sua determinação e pelas relações que mostra com as utilizações da madeira, a densidade básica tem-se constituído em um índice universal para avaliar a qualidade desta. No entanto, o uso da densidade básica como fator de qualidade deve ser muito criterioso, para que não se cometam erros e exageros (FOELKEL et al., 1990).

Na utilização de madeiras como matérias-primas para a produção de celulose, a densidade básica influencia os resultados do processamento, como rendimento, teor de rejeitos e consumo de reagentes, devido à sua relação com a composição química da madeira (SILVA JÚNIOR, 1994).

A densidade básica média dos cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* utilizada neste estudo foi de 459 kg/m<sup>3</sup>, valor semelhante ao determinado por FANTUZZI NETO (1997) para a mesma espécie de madeira.

Segundo WEHR e BARRICHELO (1993), a densidade básica da madeira de eucalipto indicada para a produção de celulose deve estar na

faixa de 450 a 550 kg/m<sup>3</sup>. A densidade da madeira utilizada neste estudo estava no limite inferior da faixa desejada.

#### 4.2. Composição química da madeira

A composição química da madeira destinada à produção de celulose é de grande importância para a eficiência do processo de polpação. Os resultados das análises químicas da madeira de *Eucalyptus grandis* estão apresentados no Quadro 6.

Pela observação dos dados das análises químicas no Quadro 6, nota-se que os resultados encontrados para lignina, pentosanas e extrativos em álcool/tolueno estão dentro dos limites normalmente encontrados para madeiras de eucalipto (D'ALMEIDA, 1988). O teor de extrativos em diclorometano está próximo ao do encontrado por SILVA (1996).

Quadro 6 - Composição química dos cavacos de madeira de *E. grandis*

Análise	Valor (%)
Extrativos álcool/tolueno	2,5
Extrativos diclorometano	0,15
Lignina insolúvel	23,2
Lignina solúvel	4,1
Pentosanas	15,3
Glucanas	42,3
Xilanas	9,7
Galactanas	1,7
Raminanas	1,1
Arabinanas	0,4
Mananas	1,1
Carboidratos*	56,3

\* Somatório dos polímeros de glucanas, xilanas, mananas, arabinanas, galactanas e raminanas.

Nota-se, no Quadro 6, que o teor de carboidratos foi menor que o esperado para essa madeira. FANTUZZI NETO (1997) encontrou um teor de carboidratos de 64,6% para madeira de *Eucalyptus grandis*, sem quantificação de raminanas. O teor de xilanas (9,7%), determinado pela técnica de HPLC, foi bastante inferior ao determinado pelo método brometo-bromato (método de determinação do teor de pentosanas), que foi de 15,3%. Neste estudo não foram determinados os teores de grupos acetila e de ácido glucurônico presentes nas cadeias de xilanas. ALMEIDA (1999) determinou os teores dos grupos acetila e dos ácidos glucurônicos nas xilanas da madeira de *Eucalyptus urograndis* como sendo de 1,5% e 2,4%, respectivamente.

### 4.3. Cozimento RDH

O objetivo dos cozimentos foi produzir polpas de número kappa  $18 \pm 0,5$ , variando a temperatura (150, 160 e 170°C) de cozimento, mas mantendo-se o álcali e o fator H constantes. Os resultados obtidos após os cozimentos estão apresentados no Quadro 7. Os resultados de pH e de concentração de álcali efetivo dos licores negros amostrados durante as fases dos cozimentos podem ser encontrados no Quadro 8. Os teores de extrativos em diclorometano, de pentosanas e a análise de carboidratos para as três polpas estão apresentados no Quadro 9.

Como pode ser observado no Quadro 7, não foi possível manter o fator H constante para todos cozimentos para se obterem polpas com o mesmo grau de deslignificação. Portanto, o fator H proposto por VROOM (1957) não foi válido, nas condições utilizadas, para expressar as variáveis tempo e temperatura como uma única variável. BUGAJER et al. (1979) também observaram que, para madeira de *Eucalyptus saligna*, o fator H não foi perfeitamente válido e alertaram que este fator deve ser usado com certas restrições, pois para um mesmo fator H, usando-se combinação de tempo e temperatura diferentes, o rendimento depurado e o número kappa das pastas celulósicas obtidas variaram. Estes mesmos autores reportaram que isto ocorre mais acentuadamente no caso de um

fator H mais baixo, em que os tempos de cozimento são curtos. De fato, conforme mostrado no Quadro 7, quando se elevou a temperatura de cozimento de 150°C para 170°C, o tempo total de cozimento caiu drasticamente de 250 para 123 minutos. Nota-se, na Figura 12, que houve grande redução no tempo à temperatura máxima, quando a temperatura de cozimento foi elevada de 150°C até 170°C.

Como exposto no Quadro 2, o álcali efetivo aplicado no licor branco C2 para o cozimento realizado a 170°C teve que ser diminuído, pois, usando este licor na mesma concentração utilizada nos outros dois cozimentos, o licor negro residual (TATf) deste cozimento apresentou concentração de álcali efetivo muito elevada. Uma elevada concentração de álcali ao final do cozimento, além de causar problemas operacionais na fábrica, dificulta a precipitação das xilanas dissolvidas no licor de cozimento sobre as fibras e, conseqüentemente, resulta em queda do rendimento. Portanto, reduziu-se a concentração do licor branco C2 aplicado para que o álcali residual do cozimento apresentasse níveis utilizados industrialmente. Entretanto, quando se fez isso, o número kappa da polpa subiu. Como não se desejava alterar muito o fator H, não foi possível prolongar o tempo de cozimento. A alternativa foi, então, elevar o álcali efetivo do licor branco C1 para se conseguir o grau de deslignificação desejado. Mesmo reduzindo-se a carga de álcali no licor C2 do processo de cozimento conduzido a 170°C, o álcali residual desse cozimento foi mais elevado que os dos cozimentos realizados a 160 e 150°C.

Nota-se claramente, no Quadro 7, que o rendimento depurado diminuiu com a elevação da temperatura de cozimento de 150 para 160°C e 170°C. O rendimento depurado do cozimento realizado a 160°C foi estatisticamente igual ao do cozimento realizado a 170°C. No Quadro 8 pode ser observado que a concentração de álcali efetivo do licor negro residual (TATf) foi aproximadamente igual para os cozimentos realizados a 160 e 170°C e inferior para o cozimento realizado a 150°C.

A temperatura de cozimento mais baixa e a menor carga de álcali no licor residual do cozimento realizado a 150°C podem ser a explicação para uma menor degradação das hemiceluloses, resultando, conseqüentemente, em rendimento mais elevado para este cozimento. Essa explicação pode ser confirmada pelas análises apresentadas no Quadro 9.

A taxa de rejeitos aumentou com o aumento da temperatura, como pode ser observado no Quadro 7. O cozimento realizado a 150°C foi mais brando, ou seja, a temperatura foi mais baixa e o tempo de cozimento muito mais longo, tornando o cozimento mais uniforme. Nas temperaturas mais elevadas, o tempo de cozimento decresceu muito e, possivelmente, não houve tempo suficiente para a impregnação total dos cavacos, acarretando, portanto, uma ineficiente degradação da lignina e dificultando a individualização completa das fibras. Ainda, pôde-se perceber, visualmente, que o teor de “shives” (palitos) na polpa aumentou com a elevação da temperatura de cozimento, reforçando essa explicação.

Quadro 7 - Resultados dos cozimentos RDH realizados em diferentes temperaturas

Temperatura	Tempo cozimento	Fator H	Kappa	Rendimento (%)		Rejeitos	Viscosidade
				Depurado	Total		
°C	min.					%	cP
150	250	450	18,3	54,2 a	54,2 a	0,0 c	101,5 a
160	155	450	18,4	53,4 b	53,6 b	0,2 b	91,7 ab
170	123	530	18,4	53,2 b	53,8 b	0,6 a	83,6 b

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Quadro 8 - Características dos licores residuais nas diferentes etapas dos cozimentos RDH e nos tanques acumuladores

Temperatura	Evaporação		CMf		TATi		TATf		
	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	
°C	g/l		g/l		g/l		g/l		
150	6,8	13,1	5,9	13,1	21,4	13,3	8,1	13,2	
160	6,6	13,1	5,9	13,1	20,8	13,2	10,1	13,2	
170	6,8	13,0	6,0	13,0	18,4	13,2	11,0	13,2	

	B		C1		C2		FL		AE cons
	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	
	g/l		g/l		g/l		g/l		%
150	9,9	13,2	13,5	13,3	8,4	13,2	8,3	13,2	14,1
160	9,7	13,2	13,4	13,2	9,8	13,2	9,2	13,1	13,7
170	9,4	13,1	12,1	13,2	10,1	13,1	9,2	13,1	13,2

CMf = carregamento morno (final); TATi = tempo à temperatura (inicial); TATf = tempo à temperatura (final); B, C1 e C2 = tanques acumuladores de licor negro; FL = tanque de filtrado de lavagem.

Quadro 9 - Análises de pentosanas, composição química dos carboidratos e teor de extrativos em diclorometano das diferentes polpas

Temperatura	Pentosanas	Carboidratos						Extrativos DCM
		Glucana	Xilana	Galactana	Raminana	Arabinana	Manana	
°C		%						
150	14,9 a	75,6 a	12,6 a	0,7 a	0,6 a	0,5 a	0,9 a	0,06
160	13,2 b	76,7 b	11,7 b	0,5 a	0,5 a	0,6 a	0,8 a	0,08
170	13,3 b	77,2 c	11,1 b	0,6 a	0,5 a	0,6 a	0,8 a	0,07

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Nota-se, no Quadro 7, que a elevação da temperatura de cozimento resultou na queda da viscosidade da polpa, o que pode ser explicado pelo aumento na taxa das reações de despolimerização terminal e de hidrólise alcalina das ligações glucosídicas. A queda na viscosidade não foi ainda maior porque o tempo de cozimento foi reduzido à medida que se elevou a temperatura do cozimento.

A análise dos licores negros amostrados durante o cozimento permitiu melhor compreensão do processo de cozimento RDH. A redução da concentração alcalina do licor branco C2 no cozimento a 170°C (Quadro 2) resultou numa concentração de álcali efetivo mais baixa no início da fase de cozimento à temperatura máxima (TATi), como pode ser observado no Quadro 8.

Até o final da etapa de carregamento morno os cozimentos procederam de forma idêntica, ou seja, os três cozimentos apresentaram a mesma rampa de aquecimento e a mesma concentração alcalina no licor B aplicado durante esta fase. Conseqüentemente, os licores da evaporação (Evap) e do final da etapa de carregamento morno (CMf) não apresentaram diferenças em concentração alcalina para os diferentes cozimentos, conforme mostrado no Quadro 8.

Os cozimentos começaram a diferenciar entre si a partir do momento em que se injetou o licor C1 no digestor. Com a elevação da temperatura máxima de cozimento, a temperatura da etapa do licor C1 (carregamento quente I) aumentou (Quadro 3), sendo o tempo desta etapa mantido constante para todos os cozimentos. Esta elevação de temperatura provocou aumento no consumo de álcali deste licor pelos cavacos de madeira. Este maior consumo de álcali provocou redução na concentração alcalina nos tanques acumuladores B e C1, com a elevação da temperatura de cozimento (Quadro 8). Este efeito não foi ainda mais pronunciado porque estes tanques receberam um volume de licor cada vez mais concentrado do final da etapa de temperatura máxima (TATf), conforme mostrado no Quadro 8.

O tanque acumulador C2, como recebeu licor apenas do final da etapa de temperatura máxima (TATf), apresentou um licor cada vez mais concentrado com a elevação da temperatura de cozimento. A concentração mais alta de álcali nos licores negros ao final da fase de temperatura máxima (TATf) dos cozimentos realizados a 160 e 170°C resultou em elevação da carga alcalina dos licores de lavagem desses cozimentos (Tanque FL, Quadro 8).

A Figura 13, que apresenta todo o sistema de deslocamento de licor durante o processo de cozimento, inclusive o volume de licor deslocado, fornece melhor compreensão dos detalhes mencionadas anteriormente. O sistema RDH de cozimento é bastante complexo quanto ao sistema de deslocamento dos licores. Portanto, para se ter melhor acompanhamento do que acontece durante o cozimento RDH, é imprescindível que haja várias amostragens de licor durante o processo de cozimento.

A análise dos licores amostrados durante o cozimento permitiu o cálculo da carga de álcali efetivo consumida, em porcentagem base madeira seca. De acordo com os dados apresentados no Quadro 8, o consumo de álcali efetivo do cozimento RDH está na faixa encontrada em cozimentos de madeira de eucalipto. Na fábrica, o licor negro produzido durante o cozimento é reutilizado no cozimento seguinte, sendo o álcali consumido no cozimento anterior repostado por uma certa quantidade de licor branco. Neste trabalho, como se optou por trabalhar apenas com licor branco, o licor negro produzido foi analisado e descartado. Como pode ser observado no Quadro 8, houve maior consumo de álcali no cozimento realizado a 150°C, em relação aos outros. Isto, possivelmente, foi devido ao fato de que os tempos à temperatura máxima dos cozimentos realizados a 160 e 170°C foram muito mais curtos que no de 150°C. O tempo curto à temperatura máxima prejudica uma impregnação total dos cavacos pelo licor de cozimento, resultando em menor consumo de álcali e, inclusive, em aumento do teor de rejeitos.

Como pode ser observado no Quadro 9, o teor de xilanas na polpa proveniente do cozimento realizado a 150°C foi maior que nas demais. Esse fato pode ser consequência da maior concentração de álcali nos licores negros residuais (TATf) dos cozimentos de 160 e 170°C, além da degradação mais intensa dos carboidratos em temperaturas mais elevadas. A análise da composição química dos carboidratos nas polpas demonstrou que os teores de galactanas, raminanas, arabinanas e mananas não foram afetados pela temperatura de cozimento.

A análise somativa dos teores de polissacarídeos apresentou valores de 90,9% para o cozimento realizado a 150°C e de 90,8% para os demais cozimentos. Estes valores indicam que a análise de carboidratos apresentou boa reprodutibilidade. Entretanto, o somatório do teor de carboidratos (90,8-90,9%) com o teor de lignina (2,7%) foi inferior aos 100% esperado. Uma explicação para esse fato pode ser alguma perda de furfural e, ou, hidroximetilfurfural durante a hidrólise ácida das amostras, pois a primeira fase de hidrólise é realizada em aberto e ao final da segunda fase o frasco é aberto de tal forma que pode, também, ocorrer perda destes compostos, os quais são voláteis. Outra explicação possível são os grupos de ácido glucurônico e hexenurônico não-determinados nas análises realizadas. O somatório dos teores de xilanas e de arabinanas foi inferior ao teor determinado para pentosanas, reforçando a hipótese de que tenha ocorrido perda de carboidratos durante a hidrólise para análise por HPLC.

Conforme apresentado no Quadro 9, as polpas RDH apresentaram baixos teores de extrativos solúveis em diclorometano, não tendo esses teores sido afetados pela temperatura de cozimento. O baixo teor de extrativos na polpa pode ser explicado pelas características do cozimento. Antes de se iniciar o cozimento, parte dos extrativos da madeira deve ter sido retirada durante a vaporização dos cavacos. O sistema RDH de deslocamento de licores favorece a remoção dos extrativos liberados da madeira. Finalmente, durante a fase à temperatura máxima do cozimento RDH 2000, o vapor é liberado lenta e continuamente pelo topo do digestor, possibilitando a remoção adicional de extrativos.

#### 4.4. Branqueamento das polpas

As três polpas RDH foram branqueadas de modo que se alcançasse uma alvura final de  $90 \pm 0,5\%$  ISO. Foram realizadas algumas análises no decorrer das etapas de branqueamento, como número kappa, viscosidade, DQO e consumo de dióxido de cloro.

##### 4.4.1. Deslignificação com oxigênio

No Quadro 10 estão apresentados os resultados referentes à deslignificação com oxigênio em duplo estágio, para as polpas obtidas dos cozimentos RDH realizados em diferentes temperaturas. O número kappa das polpas, logo após o cozimento, era de aproximadamente 18,4 para as três polpas. Entretanto, as polpas só foram branqueadas algumas semanas mais tarde, e, apesar de terem sido armazenadas em geladeira, o número kappa era mais baixo (17,2-17,5) na ocasião da deslignificação com oxigênio. Esta redução no número kappa pode ser explicada pela presença de álcali residual no interior das fibras, mesmo após lavagem e depuração, causando lixiviação alcalina da lignina.

Quadro 10 - Deslignificação com oxigênio das polpas RDH

Temperatura	Número kappa		Alvura		Viscosidade		DQO	pH final
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
°C			— % ISSO —		—— cP ——		kg O <sub>2</sub> /ton	
150	17,2	10,5 a	39,7 a	55,9 a	101,5 a	53,2 a	25,9 a	11,8
160	17,4	10,4 a	40,0 a	55,3 a	91,7 ab	50,6 a	24,7 a	11,8
170	17,5	10,2 a	39,1 a	54,5 a	83,6 b	46,3 b	24,3 a	11,9

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme apresentado no Quadro 10, não houve diferença na eficiência de deslignificação para as três polpas na pré-O<sub>2</sub>. A viscosidade após deslignificação com oxigênio foi estatisticamente igual para as polpas de 150 e 160°C, mas inferior para a polpa de 170°C. A perda de viscosidade da polpa de 150°C (47,6%) foi mais pronunciada que nas polpas de 160 e 170°C (44,8 e 44,6%, respectivamente). É fato conhecido que polpas com maior viscosidade perdem mais na deslignificação com oxigênio que polpas de menor viscosidade, o que ocorreu para a polpa de 150°C. Como a eficiência de deslignificação na pré-O<sub>2</sub> foi igual para todas as polpas (40,2%), a seletividade desta etapa foi menor para a polpa de 150°C, uma vez que a seletividade é determinada pela relação entre a redução percentual de número kappa e a redução percentual em viscosidade. O valor encontrado para eficiência de deslignificação com oxigênio está dentro da faixa encontrada na literatura para polpa de eucalipto, entre 36 e 44% (KIVIAHO, 1995). A seletividade na deslignificação com oxigênio foi de 0,84 para a polpa produzida a 150°C e de 0,90 para as outras duas polpas.

O ganho de alvura na deslignificação com oxigênio foi similar para as três polpas analisadas. Levando-se em conta que as polpas não apresentaram diferenças em termos de alvura inicial e final, o ganho médio de alvura na deslignificação com oxigênio foi de 28,3%. Não houve diferença, também, na DQO do filtrado da deslignificação com oxigênio para as três polpas estudadas. A DQO do filtrado da pré-O<sub>2</sub> correspondeu a 59,4% da DQO do filtrado total da planta de branqueamento. Considerando que este filtrado vai para a evaporação e depois para a caldeira de recuperação, cerca de 60% da carga orgânica poluente do processo pode ser eliminada da planta de branqueamento. Os valores de pH final observados no Quadro 10 mostram que este estágio foi bem controlado para todas as polpas, uma vez que o pH final ideal para este estágio é de 12,0.

#### **4.4.2. Branqueamento pela seqüência DEoDD**

No Quadro 11 são mostrados os resultados obtidos pelo branqueamento das polpas pela seqüência DEoDD, após deslignificação com oxigênio em duplo estágio. Os resultados das análises referentes a cada estágio do branqueamento estão apresentados no Apêndice.

Nota-se, ainda no Quadro 11, que o consumo de dióxido de cloro foi igual para as três polpas analisadas. Este resultado pode ser explicado pelo fato de o consumo de dióxido de cloro depender do teor de lignina na polpa, e, neste caso, as três polpas apresentavam números kappa semelhantes após a deslignificação com oxigênio. O mesmo consumo de dióxido de cloro para as três polpas resultou em teores iguais de DQO e AOX do efluente de branqueamento. Os valores de DQO e AOX apresentados no Quadro 11 referem-se apenas ao efluente da planta de branqueamento, ou seja, não se considera o efluente do estágio de deslignificação com oxigênio.

A grande diferença de viscosidade apresentada pelas diferentes polpas marrons (83,6-101,5) desapareceu ao final do branqueamento, tendo sido o estágio de deslignificação com oxigênio o maior responsável por esse fato. Após a etapa de oxigênio, não houve grande perda em viscosidade nos estágios subseqüentes, indicando que estes foram bem controlados. As três polpas apresentaram viscosidades estatisticamente diferentes ao final do branqueamento: a polpa de 150°C apresentou o maior valor, e a de 170°C, o menor. Embora as diferenças entre as viscosidades finais das polpas tenham sido estatisticamente significativas, elas não devem afetar as propriedades das polpas, uma vez que todas as polpas apresentaram viscosidades elevadas (superiores a 34 cP).

Conforme pode ser observado no Quadro 11, não houve diferença estatística em reversão de alvura entre as polpas analisadas, indicando que o teor e a característica dos constituintes químicos eram similares para as três polpas branqueadas. Era de se esperar este resultado, pois as polpas marrons apresentavam teores de lignina semelhantes, e o consumo de reagentes na seqüência de branqueamento foi igual para as três polpas.

Quadro 11 - Resultados finais do branqueamento das polpas pela seqüência DeoDD

Temperatura	Alvura final	Rev. de alvura	AOX	DQO	ClO <sub>2</sub> c/ cloro ativo	Viscosidade final
°C	% ISO	% ISO	kg Cl <sub>2</sub> /ton	kg O <sub>2</sub> /ton	kg/ton	cP
150	90,0 a	1,8 a	0,41 a	17,0 a	40,2	40,4 a
160	89,9 a	2,0 a	0,43 a	17,5 a	40,2	36,8 b
170	89,9 a	1,7 a	0,40 a	17,0 a	40,2	34,7 c

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os resultados no Quadro 11 demonstram claramente que a temperatura do cozimento RDH não afetou a branqueabilidade das polpas.

#### 4.5. Propriedades físico-mecânicas

De posse dos dados observados de CSF e °SR das polpas nos diversos níveis de refino, foi ajustado um modelo matemático comum a todas as polpas, gerando uma curva em que o CSF foi expresso em função do °SR (Figura 14). Como pode ser observado, não houve diferença estatística entre as três polpas analisadas, ou seja, as diferentes temperaturas de cozimento não afetaram a relação CSF/°SR das polpas.

As propriedades físico-mecânicas das polpas não-branqueadas foram avaliadas pela correlação com o índice de tração. Os gráficos de correlação podem ser encontrados na Figura 15, onde os pontos mostram os dados observados para as três polpas e as curvas representam os dados estimados pelas equações determinadas pelos dados observados. Após realizadas as comparações estatísticas das curvas, as equações que se apresentaram iguais entre as polpas resultaram em uma única curva. As equações referentes aos modelos que melhor se adequaram estatisticamente aos dados observados encontram-se no Apêndice.

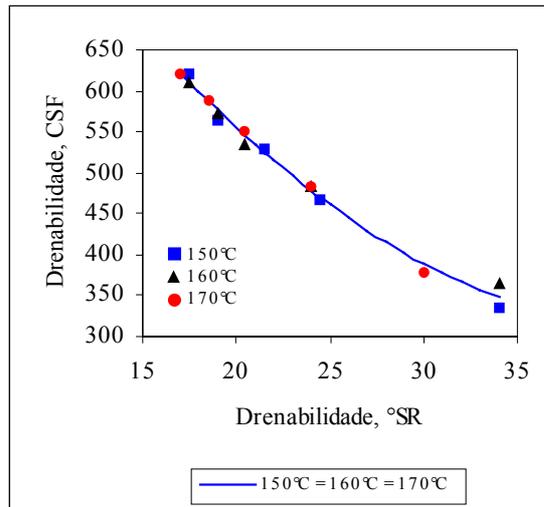


Figura 14 - Canadian Standard Freeness (CSF), em função do grau Shopper Riegler (°SR).

O índice de tração foi escolhido para se relacionar graficamente com as demais propriedades, por se tratar de uma das propriedades mais exigidas para produzir papéis para diversas finalidades. Além disso, esta propriedade é influenciada pelas variáveis dos processos que podem alterar, por exemplo, a intensidade das ligações interfibras.

Nesta análise foram selecionadas algumas propriedades físico-mecânicas que são consideradas mais comuns e essenciais no controle de qualidade na indústria papelreira.

#### 4.5.1. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho, executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial ter sido previamente realizado na amostra. O índice de rasgo é a força média necessária para rasgar uma folha de papel, dividida pela gramatura da desta.

Na Figura 15(a) é apresentado o comportamento do índice de rasgo em função do índice de tração das polpas. Como pode ser observado, a característica da curva reflete o que é normalmente encontrado para polpas de eucalipto. Inicialmente, o índice de rasgo foi favorecido pelos efeitos primários do refino (principalmente quebra de ligações internas nas fibras, desfibrilamento externo e formação de finos), os quais geram sítios potenciais para formação de ligações interfibras. No entanto, quando muito intensos, tais efeitos podem causar danos na estrutura das fibras, contribuindo para redução de suas resistências individuais e, conseqüentemente, ocasionando prejuízos na resistência ao rasgo. A partir de um índice de tração de aproximadamente 95 N.m/g, o índice de rasgo tendeu a decrescer.

Não houve diferença estatística em índice de rasgo para as polpas de 160 e 170°C, sendo estas, portanto, representadas por uma única curva. Estas polpas apresentaram maior valor de índice de rasgo, para um mesmo índice de tração, que a polpa proveniente do cozimento realizado a 150°C. Polpas com maior teor de hemiceluloses são mais fáceis de ser refinadas. A polpa produzida a 150°C apresentou maior teor desses carboidratos, em relação às demais polpas (Quadro 9), o que pode ter favorecido uma ação mais pronunciada dos efeitos primários do refino, afetando a resistência individual das fibras. Como o índice de rasgo é muito dependente da resistência individual das fibras, a polpa produzida a 150°C apresentou menor relação índice de rasgo/índice de tração que as demais polpas.

#### **4.5.2. Índice de arrebentamento**

A resistência ao arrebentamento é definida como a força necessária para promover o arrebentamento de uma folha de papel, ao se aplicar uma pressão crescente e uniforme, transmitida por diafragma elástico de área circular igual a 962 mm<sup>2</sup>. O índice de arrebentamento é a força necessária para estourar ou arrebentar uma folha de papel, dividida pela sua gramatura.

As três polpas não apresentaram diferença estatística no índice de arrebetamento e, portanto, foram representadas por uma única curva, conforme mostrado na Figura 15(b). O índice de arrebetamento é muito dependente do número e da força das ligações interfibras, cujo potencial não foi afetado pelas variações de temperatura de cozimento.

#### **4.5.3. Volume específico aparente (VEA)**

O volume específico aparente (VEA) tende a reduzir com a elevação do grau de refino, pois o potencial de colapsamento das fibras é intensificado, melhorando a conformação da estrutura do papel. Assim, como no arrebetamento, as três polpas não apresentaram diferença estatística no volume específico aparente, conforme observado na Figura 15(c). Apesar de ter ocorrido uma tendência de maior colapsamento na polpa produzida a 150°C, isto não foi suficiente para produzir diferença significativa entre as polpas.

#### **4.5.4. TEA (Energia Absorvida em Tração)**

Conforme apresentado na Figura 15(d), a variação na temperatura máxima de cozimento não influenciou a energia absorvida pelas polpas, durante o teste de tração. As folhas formadas a partir das três polpas apresentaram a mesma capacidade de absorver energia sem se romper, para um mesmo índice de tração, ou seja, a combinação deformação/carga aplicada foi semelhante para as três polpas.

#### **4.5.5. Drenabilidade (CSF)**

A intensificação do refino resulta em maior compactação das fibras e diminuição dos poros ou espaços vazios interfibrilares, dificultando a passagem de água e, conseqüentemente, reduzindo a drenabilidade da

polpa. Conforme mostrado na Figura 15(e), não houve diferença estatística entre as curvas de drenabilidade, em função do índice de tração, para as três polpas analisadas. A drenabilidade está muito relacionada com o volume específico aparente do papel e, portanto, seguiu a mesma tendência observada para tal propriedade; com a evolução do refino, a tendência de maior compactação das fibras, durante a formação das folhas, da polpa produzida a 150°C, não foi suficiente para gerar diferença estatística na drenabilidade das polpas.

#### **4.5.6. Consumo de energia**

O consumo de energia de refino da polpa produzida a 170°C foi maior que o da polpa produzida a 150°C, conforme Figura 15(f). A polpa de 170°C apresentou, visualmente, um maior teor de “shives” que as outras polpas, provavelmente devido ao tempo mais curto da etapa de cozimento à temperatura máxima, o que pode ter prejudicado uma separação completa das fibras. Esses “shives”, por serem um material mais grosseiro, apresentaram maior dificuldade para ser refinado, e, portanto, para um mesmo número de revoluções do moinho, o consumo de energia foi mais elevado. Além disso, a polpa produzida a 170°C apresentou menor teor de hemiceluloses (Quadro 9), o que pode ter dificultado a ação do refino nesta polpa. A polpa produzida a 160°C apresentou-se com exigências de consumo de energia intermediárias às outras duas polpas.

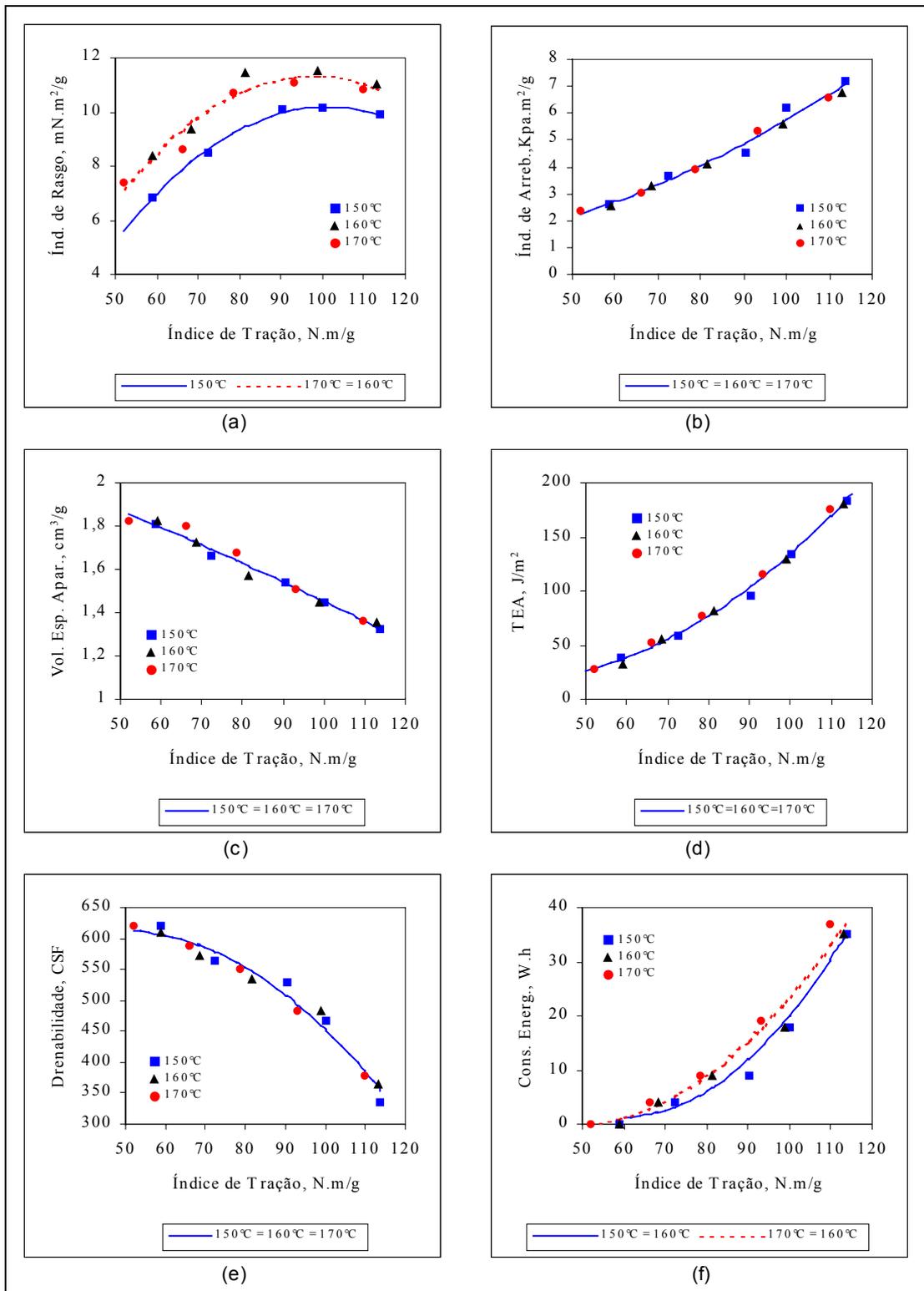


Figura 15 - Propriedades físico-mecânicas e consumo de energia durante refino, em função do índice de tração.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste trabalho, utilizando-se madeira de *Eucalyptus grandis* de cerca de 8 anos, proveniente da CENIBRA, foram produzidas polpas pelo processo kraft RDH, em diferentes temperaturas de cozimento (150, 160 e 170°C) e mesmo grau de deslignificação ( $18 \pm 0,5$ ). Destes cozimentos, foram avaliadas as cargas de álcali aplicada, residual e consumida. As polpas foram avaliadas quanto a rendimentos (total e depurado), viscosidade, propriedades físico-mecânicas, composição química dos carboidratos, extrativos em diclorometano, pentosanas, branqueabilidade e análise de efluente. As polpas foram branqueadas até alvura de 90% ISO, utilizando-se a seqüência (OO)DEoDD.

Com base nos resultados obtidos para as três polpas analisadas, pode-se concluir que:

- O fator H não apresentou grande precisão, quando se variou a temperatura de cozimento de 160 para 170°C.
- O rendimento depurado diminuiu com a elevação da temperatura.
- A variação da temperatura de cozimento não influenciou os teores de mananas, galactanas, arabinanas ou raminanas nas polpas.
- O teor de extrativos nas polpas, solúveis em diclorometano, não foi afetado pela temperatura de cozimento.

- A taxa de rejeitos aumentou com a elevação da temperatura de cozimento.
- A viscosidade das polpas diminuiu com a elevação da temperatura de cozimento.
- A deslignificação com oxigênio reduziu drasticamente a grande diferença em viscosidade que havia entre as polpas marrons.
- A elevada viscosidade inicial das polpas marrons forneceu maior flexibilidade ao branqueamento, pois, mesmo tendo havido grande perda em viscosidade na etapa de deslignificação com oxigênio, a viscosidade final das polpas RDH branqueadas ainda foi bastante elevada (superior a 34 cP).
- A variação da temperatura de cozimento não afetou a branqueabilidade das polpas.
- A variação da temperatura de cozimento não influenciou a carga poluente da planta de branqueamento, expressa em DQO e AOX.
- As diferentes polpas branqueadas a 90% ISO apresentaram uma mesma estabilidade de alvura.
- Polpas de maior viscosidade nem sempre são as que apresentam maiores valores de resistência.
- As propriedades de índice de arrebentamento, volume específico aparente, TEA e drenabilidade não foram influenciadas pela variação na temperatura de cozimento.
- A polpa de 170°C apresentou maior consumo de energia de refino, para um mesmo índice de tração.
- Tanto os cozimentos realizados em baixa temperatura (150°C) quanto os realizados em temperaturas mais elevadas (170°C) apresentaram vantagens e desvantagens. Apesar de o cozimento realizado a 170°C ter apresentado menor rendimento depurado, o seu rendimento total se comparou ao dos outros. Além de ter apresentado maior propriedade de resistência da polpa, este cozimento apresentou uma grande vantagem, que foi um período muito curto de cozimento, o que conseqüentemente duplica a produtividade deste processo em relação ao cozimento realizado a 150°C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUHASAN, M.J., SEZGI, U.S., JAMEEL, H., CHANG, H., KIRKMAN, A.G., ANDREWS, E.K. The effects of alkali charge and white liquor sulfidity on Rapid Displacement Heating (RDH) kraft pulping. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1992, Boston. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1992. Book 3. p.1023-1027.
- AGARWAL, N., MCKEAN, W., GUSTAFSON, R. R. Cellulose degradation kinetics in alkaline pulping. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 6, 1991, Sweden. **Proceedings...** Sweden: APPITA, 1991. 1: p.212-220.
- ALÉN, R., HENTUNEN, P., SJÖSTRÖM, E., PAAVILAINEN, L., SUNDSTRÖM, O. A new approach for process control of kraft pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.17, n.1, p.6-9, 1991.
- ALMEIDA, J.M. **Estudos de otimização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* em processo kraft contínuo.** Viçosa: UFV, 1999. 140p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- AXEGARD, P. Effect of ClO<sub>2</sub> - Substitution on bleaching efficiency and formation of organically bound chlorine. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1984, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi, 1984. p.353.
- AXEGARD, P., NORDEN, S., TEDER, A. Production of pulp to be bleached. Some principles. **Svensk Papperstidning**, v.81, n.4, p.97-100, 104, 1978.

- BROWNING, B.L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 689p.
- BUGAGER, S., CAHEN, R., LIMA, A.F., PINHO, M.R.R. Fator H – parâmetro válido para polpação de eucalipto? **O Papel**, São Paulo, v.40, n.3, p.35-49, 1979.
- BUGAGER, S., LIMA, A.F., PINHO, M.R.R., CTCP/IPT. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.41, n.2, p.41-47, 1980.
- CARDWELL, R.D., CUNDALL, S.B. The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. **Appita**, v.29, n.5, p.349-355, 1976.
- D'ALMEIDA, M.L.O. Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. v.1. p.107-128.
- EVANS, J.C.W. Batch digester heat displacement system reduces steam consumption. **Pulp and Paper**, v.63, n.7, p.132, 1989.
- FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação kraft convencional e modificada**. Viçosa: UFV, 1997. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: ?AUTOR? Química dos processos de produção de celulose. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73p.
- FOELKEL, C.E.B., MORA, E., MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6, 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: SBS-Sbef, 1990. p.719-728.
- GELLERSTEDT, G. The structure of residual lignin in pulps. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, Vitória, ES, 1994. **Anais...** Vitória, ES: ABTCP, 1994. p.89-101.
- GIERER, J., LJUNGGREN, S. ACS-meeting, Division of Cellulose. **Paper and textile**. Abstract of papers. Appleton, Wisc: 1978.

- GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**, v.14, p.241-266, 1980.
- GIERER, J. The reactions of lignin during pulping. **Svensk Papperstidning**, v.73, n.18, p.571-596, 1970.
- GINEVER, L.G., LLOYD, J.A., ALLISON, R.W., WALMSLEY, M.R.W., SEZGI, U.S. **Laboratory simulation of RDH kraft pulping: the response of *Pinus radiata* and *Eucalyptus urograndis***. v.51. Faenquil: USP/IQSC. 1998. ??p.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet Spectra. In: SARKANEM, K.V., LUDWIG, C. H. (Eds.) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p.241-266.
- GOMIDE, J.L., DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p.36-38, 1986.
- GOMIDE, J.L. **Antraquinona** – Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. Viçosa: UFV, 1980. 27p. (Boletim técnico, 6)
- GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante polpação alcalina. **O Papel**, v.40, n.11, p.119-128, 1979.
- GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E.W. **Pulp and paper manufacture**. 3.ed. Atlanta: Tappi, 1989. v.5. Alkaline pulping. p.29.
- HAGGLUND, E., HEDLUND, R. Investigation concerning the soda and sulphate pulp cooking process. **Papier-Fabr.**, v.30, n.4, p.49-53, 1932.
- HEADLEY, R.L. Pulp cooking developments focus on fiber yield, lower chemical use. **Pulp and Paper**, v.70, n.10, p.49-57, 1996.
- HEIMBURGER, S.A., BLEVINS, D.S., BOSTWICK, J.H., DONNINI, P. Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, part I. **Tappi Journal**, Atlanta, v.71, n.10, p.51-60, 1988.
- IRVINE, G.M., CLARK, N.B., RECUPERO, C. Extended delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part I: the principles of extended delignification. **Appita**, v.49, n.4, p.251-257, 1996.
- JOHNSON, D.C., CONKLE, J., HASHIMOTO, S. MINDAY, M. Simpson Tacoma kraft operates dioxin-free with high-percentage ClO<sub>2</sub> substitution. **Tappi Journal**, Atlanta, v.76, n.3, p.89-98, 1993.

- KIVIAHO, I. Optimizing oxygen delignification. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1995, Raleigh. **Proceedings...** Raleigh: Tappi, 1995. p.1-12.
- KRAFT, F. Bleaching of pulps. In: MacDONALD, R.G. (Ed.) **Pulps and paper manufacture**. 3.ed. New York: McGRAW-HILL, 1967. v.1. p.76. p.628-725.
- KUBES, G., FLEMING, B.I. Viscosities of unbleached alkaline pulps. III Wood species. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.4, n.4, p.459-464, 1984.
- LIBBY, C.E. **Pulp and paper science and technology**. New York: McGraw-Hill, 1962. 2v.
- LIEROP, B.V. Oxygen delignification: basics and new developments. In: EMERGING PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1995. p. 25.
- MARQUES, A.R., FOELKEL, C.E.B., OLIVEIRA, L.M. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 1979, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1979. p.5-15.
- MATHEISON, B.A., GUSTAFSON, R.R. RDH pulping of southern hardwoods. **Tappi Journal**, Atlanta, v.79, n.5, p.180-187, 1996.
- MIMMS, A., KOCUREK, M.J., PYATTE, J.A., WRITTE, E.E. **Kraft pulping** – a compilation of notes. Atlanta: Tappi Press, 1993, 181p.
- NORDÉN, S., TEDER, A. Modified kraft pulping for softwood bleached-grade pulp. **Tappi Journal**, Atlanta, v.62, n.2, p.49-51, 1979.
- OLM, L., TEDER, A. EUCEPA Symposium, Helsinki 1980, Preprints v.1, p.3: 1-3: 28, **Paperi ja puu**. 1980.
- OLM, L., TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. **Svensk Papperstidning**, v.82, n.15, p.458-464, 1979.
- REID, D.W., BILLMARK, G.G., SUTTON, C.J. Bleaching with peroxide to reduce dioxin formation in a mill with limited chlorine dioxide generator capacity. **Tappi Journal**, Atlanta, v.74, n.7, p.99-103, 1991.

- REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de parâmetros no caso de dados de delineamentos experimentais. **Revista Ceres**, v.46, n.266, p.383-409, 1999.
- RYDHOLM, A.S. **Pulping process**. New York: John Wiley e Sons, 1965. 1269p.
- SAINIEMI, J., HILJANEN, S. Experiences of low-energy batch cooking. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Toronto. 1986. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1986. p.643-649.
- SEZGI, U.S., ABUHASAN, M.J., JAMEEL, H., CHANG, H. Effect of anthraquinone in Rapid Displacement Heating (RDH) kraft pulping. In: APPITA ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 45., Melbourne, 1991. **Proceedings...** Melbourne: Appita, 1991. v.2. p.213-219.
- SEZGI, U.S., SHACKFORD, L., COLODETTE, J., SALVADOR, E. Rapid displacement heating (RDH) kraft pulping and ECF bleaching of Brazilian *Eucalyptus urograndis*. In: PULP AND PAPER ANNUAL MEETING, 30, 1997, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 1997. p.137-148.
- SHIN, N.H., ANDREWS, E.K. Response of mixed pacific northwest softwood RDH-kraft pulps from high to low kappa levels using a conventional bleaching sequence. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1991, Orlando. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1991. Book 1. p.145-152.
- SHIN, N.H., MERA, F. The impact of RDH extended delignification on ECF and TCF bleaching. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego, **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1994. Book 1. p.167-170.
- SHIN, N.H., SUNDARAM, M., JAMEEL, H., CHANG, H. Bleaching of softwood RDH pulps with low/no chlorine bleaching sequences. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1990, Toronto. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1990. Book 2. p.817-828.
- SILVA, D.J. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto**. Viçosa: UFV, 1996. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- SILVA, M.R. **Seqüências de branqueamento de celulose kraft para processos em circuitos fechados**. Viçosa: UFV, 1997. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1997.

- SILVA JÚNIOR, F.G. **Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9,10-dihidroxi antraceno) para madeira de eucalipto**. Piracicaba: USP, 1994. 172p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1994.
- SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1993. p.293.
- SMOOK, G.A. **Handbook for pulp e paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publications, 1994. 419p.
- TIKKA, P.O., VIRKOLA, N.E., HÄMÄLÄ, I.T. Process chemistry and control of rapid – displacement heating. **Tappi Journal**, v.71. n.2. p.51-58. 1988.
- VROOM, K.E. The “H” factor, a mean of expressing cooking times and temperatures as a single variable. **Pulp and Paper Magazine of Canada**, v.58, n.3, p.228-231, 1957.
- WATSON, P.A., GUSTAFSON, R.R., MCKEAN, W.T., ANDREWS, E.K. Low sulfidity and additive pulping modified batch (MB) cooking. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1992, Boston. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1992. Book 1. p.847-853.
- WEHR, T.R., BARRICHELO, L.E.G. Cozimento kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v.54, n.5, p.33-41, 1993.
- WILDER, H.D., DALESKI E. JUNIOR, J. Delignification rate studies. **Tappi Journal**, Atlanta, 48, n.5, p.293-297, 1965.
- WILSON, R., SWANEY, J., PRYKE, D.C., LUTHE, C.E., O’CONNOR, B.I. Mill experience with chlorine dioxide delignification. **Pulp and Paper Canada**, v.93, n.10, p.35-43, 1992.

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE

Quadro 1A - Resultados obtidos do cozimento RDH em diferentes temperaturas da madeira de *Eucalyptus grandis*

Cozimento	Tempo total	Temperatura	Fator H	AE – Licor branco				Kappa	Rendimento		Rejeito	Viscosidade
				LNM	C1	C2	FL		Depurado	Total		
#	min	°C		g/L					%			
01	250	150	450	14,2	23,8	23,8	8,8	18,5	54,1	54,1	0,0	99,2
02	250	150	450	14,1	24,0	24,0	8,6	18,0	54,2	54,2	0,0	103,7
Média	250	150	450	14,2	23,9	23,9	8,7	18,3	54,2	54,2	0,0	101,5
03	155	160	450	14,0	24,3	24,3	8,7	18,5	53,3	53,5	0,2	93,4
04	155	160	450	14,0	24,3	24,3	8,7	18,3	53,4	53,6	0,2	90,0
Média	155	160	450	14,0	24,3	24,3	8,7	18,4	53,4	53,6	0,2	91,7
05	123	170	530	14,0	26,6	19,6	8,5	18,5	53,3	53,8	0,5	84,3
06	122	170	530	14,0	26,6	19,6	8,5	18,3	53,0	53,6	0,6	82,9
Média	123	170	530	14,0	26,6	19,6	8,5	18,4	53,2	53,7	0,6	83,6

Quadro 2A - Análise dos licores residuais e do álcali e da sulfidez consumidos no processo de cozimento

Cozimento	Evaporação		CMf		TATi		TATf		B		C1		C2		FL	
	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH	AE	pH
#	g/l		g/l		g/l		g/l		g/l		g/l		g/l		g/l	
01	6,7	-	6,1	-	21,3	-	7,8	-	10,0	-	13,5	-	8,4	-	8,2	-
02	6,9	13,1	5,6	13,1	21,5	13,3	8,4	13,2	9,8	13,2	13,5	13,3	8,3	13,2	8,4	13,2
Média	6,8	13,1	5,9	13,1	21,4	13,3	8,1	13,2	9,9	13,2	13,5	13,3	8,4	13,2	8,3	13,2
03	6,8	13,0	5,9	13,0	21,1	13,1	10,2	13,2	9,7	13,1	12,9	13,1	10,0	13,1	9,3	13,1
04	6,3	13,1	5,9	13,1	20,4	13,3	10,0	13,2	9,6	13,2	13,8	13,2	9,6	13,2	9,0	13,1
Média	6,6	13,1	5,9	13,1	20,8	13,2	10,1	13,2	9,7	13,2	13,4	13,2	9,8	13,2	9,2	13,1
05	6,5	13,0	6,3	13,0	18,3	13,2	10,6	13,2	9,4	13,1	12,1	13,2	10,0	13,1	9,2	13,1
06	7,1	13,0	5,7	13,0	18,4	13,2	11,4	13,2	9,4	13,1	12,0	13,1	10,1	13,1	9,2	13,1
Média	6,8	13,0	6,0	13,0	18,4	13,2	11,0	13,2	9,4	13,1	12,1	13,2	10,1	13,1	9,2	13,1

Quadro 3A - Resultados obtidos da deslignificação com oxigênio

Polpa	Repetição	Número kappa		Alvura		Viscosidade		DQO	pH final
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
°C				— % ISSO —		—— cP ——		kg/ton	
150	1	17,2	10,5	39,7	56,4	101,5	52,8	26,4	11,8
	2	-	10,4	-	55,4	-	53,5	25,4	11,8
	Média	17,2	10,5	39,7	55,9	101,5	53,2	25,9	11,8
160	1	17,4	10,5	40,0	55,8	91,7	50,1	25,1	11,6
	2	-	10,2	-	54,7	-	51,1	24,2	11,9
	Média	17,4	10,4	40,0	55,3	91,7	50,6	24,7	11,8
170	1	17,5	10,3	39,1	54,7	83,6	45,7	24,5	11,9
	2	-	10,1	-	54,2	-	46,9	24,0	11,9
	Média	17,5	10,2	39,1	54,5	83,6	46,3	24,3	11,9

Quadro 4A - Resultados obtidos do primeiro estágio de dióxido de cloro (D<sub>0</sub>)

Polpa	Repetição	Número kappa inicial	pH final	Alvura		DQO	Residual	Consumo
				Inicial	Final			
				— % ISO —		kg/ton	g/l	%
150	1	10,5	3,0	55,9	78,2	7,6	0,06	97,8
	2	10,5	3,0	-	-	7,2	0,09	96,7
	Média	10,5	3,0	55,9	78,2	7,4	0,08	97,3
160	1	10,4	3,0	55,3	78,0	7,5	0,05	98,1
	2	10,4	3,0	-	-	7,1	0,14	94,8
	Média	10,4	3,0	55,3	78,0	7,3	0,10	96,5
170	1	10,2	3,0	54,5	76,7	7,2	0,11	95,9
	2	10,2	2,9	-	-	7,5	0,06	97,8
	Média	10,2	3,0	54,5	76,7	7,4	0,09	96,9

Quadro 5A - Resultados obtidos do estágio de extração oxidativa (Eo)

Polpa	Repetição	Número kappa final	pH		Alvura		DQO	Viscosidade final
			Inicial	Final	Inicial	Final		
					— % ISO —		kg/ton	cP
150	1	3,2	11,7	10,9	78,2	77,9	5,3	49,6
	2	3,1	-	10,9	-	78,1	5,8	51,0
	Média	3,2	11,7	10,9	78,2	78,0	5,6	50,3
160	1	2,9	11,6	10,9	78,0	77,6	5,6	47,2
	2	3,0	-	10,8	-	78,3	6,5	47,3
	Média	3,0	11,6	10,9	78,0	78,0	6,1	47,3
170	1	2,9	11,7	11,0	76,7	77,8	5,9	44,6
	2	3,0	-	11,0	-	77,6	6,0	44,2
	Média	3,0	11,7	11,0	76,7	77,7	6,0	44,4

Quadro 6A - Resultados obtidos do segundo estágio de dióxido de cloro (D<sub>1</sub>)

Polpa	Repetição	pH final	Alvura		DQO	Viscosidade final
			Inicial	Final		
			———— % ISO ————		kg/ton	cP
150	1	3,8	77,9	88,6	3,2	42,5
	2	3,9	78,1	88,5	3,1	41,1
	Média	3,9	78,0	88,6	3,2	41,8
160	1	3,9	77,6	88,2	3,2	39,0
	2	3,8	78,3	88,3	3,1	38,7
	Média	3,9	78,0	88,3	3,2	38,9
170	1	3,9	77,8	88,4	2,9	37,8
	2	-	77,6	-	-	-
	Média	3,9	77,7	88,4	2,9	37,8

Quadro 7A - Resultados obtidos do terceiro e último estágio de dióxido de cloro (D<sub>2</sub>)

Polpa	Repetição	pH final	Alvura		Alvura após reversão	DQO	Viscosidade final
			Inicial	Final			
			———— % ISO ————		kg/ton	cP	
150	1	4,5	88,6	89,9	88,1	0,8	40,6
	2	4,6	88,5	90,0	88,3	0,9	40,2
	Média	4,6	88,6	90,0	88,2	0,9	40,4
160	1	4,7	88,2	89,8	87,7	1,0	37,0
	2	4,7	88,3	89,9	88,0	1,0	36,5
	Média	4,7	88,3	89,9	87,9	1,0	36,8
170	1	4,1	88,4	89,9	88,2	0,8	34,7
	2	-	-	-	-	-	-
	Média	4,1	88,4	89,9	88,2	0,8	34,7

## Quadro 8A - Equações estimadas para as propriedades físico-mecânicas

Propriedade	Polpa (°C)	Equações Estimadas	R <sup>2</sup> (%)
Índice de Rasgo, mN,m <sup>2</sup> /g	150	$IR = - 9,149 + 0,3821*IT - 0,001888*IT^2$	99,09
	160 = 170	$IR = - 7,8548 + 0,3918*IT - 0,00200*IT^2$	91,81
Índice de Arrebentamento, Kpa,m <sup>2</sup> /g	150 = 160 = 170	$IA = 0,5107 + 0,0127*IT + 0,000396*IT^2$	98,39
Vol, Espec, Aparente, cm <sup>3</sup> /g	150 = 160 = 170	$VEA = 2,2214 - 0,0063*IT - 0,000014*IT^2$	97,47
	150 = 160	$Wh = 42,6976 - 1,3866*IT + 0,0116*IT^2$	97,71
Consumo de Energia, W,h	160 = 170	$Wh = 20,8620 - 0,8550*IT + 0,0088*IT^2$	96,53
	150 = 160 = 170	$CSF = 477,5602 + 5,7093*IT - 0,0596*IT^2$	97,26
TEA, J/m <sup>2</sup>	150 = 160 = 170	$TEA = 36,6414 - 1,3809*IT + 0,02356*IT^2$	99,43
Drenabilidade, CSF	150 = 160 = 170	$CSF = 1158,679 - 39,272*SR + 0,4540*SR^2$	99,02