

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré-
tratamento de cavacos de madeira de eucalipto**

Magnos Alan Vivian

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção
em: Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2015**

**Magnos Alan Vivian
Engenheiro Florestal**

**Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré-tratamento de
cavacos de madeira de eucalipto**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção
em: Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2015**

DEDICO

À DEUS, por me guiar e abençoar em mais uma
etapa de minha vida.

Aos meus pais que, com muita dedicação e amor, me deram
muito mais do que a vida.

Em especial ao meu pai, Abilio José Vivian, que nos deixou durante o período de meu
doutorado, e que agora está olhando por mim do céu.

A minha esposa Karina, pelo carinho e apoio em todas as horas.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela saúde e dom da vida.

Ao meu pai Abílio (in memoriam) e minha mãe Liane, pelo apoio em todas as horas, e por sempre acreditarem em mim.

À Karina, pelo apoio e companheirismo durante todos esses anos.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, à Universidade de São Paulo e ao Departamento de Ciências Florestais pela estrutura e apoio logístico necessário no desenvolvimento do estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Recursos Florestais, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, pela oportunidade de realização do meu doutorado.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela concessão da bolsa de estudos e financiamento durante toda a realização da pesquisa.

Ao Professor Francides Gomes da Silva Júnior pela amizade, orientação e confiança depositada durante todo o doutorado.

Ao amigo de pós-graduação Tiago Segura pela amizade e pelo auxílio durante todas as etapas do projeto.

À Camila Sarto e Marina Zanão pela amizade e auxílio na realização das atividades do projeto.

À Aline Reis, Isabela Pitton, Denis Costa e Maria Regina Buch pela amizade e auxílio nas análises.

A todos os amigos do Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE), em especial: Eraldo Bonfatti, Flávia Schmidt, Laura Trebbi, José Martins, Carlos, Guilherme, Ana Lúcia.

Ao Laboratório de Anatomia da Madeira da ESALQ e sua equipe pela colaboração.

A Klabin pelo fornecimento da madeira de *Eucalyptus* para realização do estudo.

A Empresa Eldorado Brasil pelo auxílio na realização dos testes físico-mecânicos da polpa em seu laboratório, localizado em Três Lagoas, MS.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE APÊNDICES	17
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 <i>Eucalyptus</i> e a produção de polpa celulósica	23
2.2 Composição química da madeira.....	25
2.3 Xilenosulfonato de sódio	28
2.4 Polpação kraft.....	31
2.5 Branqueamento.....	33
2.6 Antraquinona	34
2.7 Biorefinaria.....	37
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1 Coleta e preparo do material.....	41
3.2 Densidade básica e aparente dos cavacos.....	42
3.3 Caracterização morfológica das fibras	42
3.4 Caracterização química.....	43
3.5 Pré-tratamento dos cavacos de madeira: método hidrotrópico.....	44
3.6 Análise do pH do licor, rendimento e composição química dos cavacos pré-tratados	46
3.6.1 Determinação dos pontos ótimos dos pré-tratamento.....	46
3.7 Processo de polpação kraft	47
3.7.1 Curvas de cozimento	47
3.7.2 Polpação para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$	48
3.7.2.1 Parâmetros determinados no processo de polpação	49
3.7.2.2 Parâmetros determinados no licor negro	50
3.8 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa	50
3.9 Morfologia das fibras das polpas branqueadas.....	53
3.10 Refino das polpas branqueadas e testes físicos e mecânicos.....	53
3.11 Delineamento experimental e análise estatística	54

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Densidade básica e aparente dos cavacos	55
4.2 Caracterização morfológica das fibras	56
4.3 Composição química.....	57
4.4 Análise do pH do licor, rendimento e lignina dos cavacos pré-tratados.....	58
4.4.1 Rendimento dos pré-tratamentos e análise do pH do licor	58
4.4.2 Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados.....	63
4.4.3 Determinação dos pontos ótimos através da regressão polinomial.....	67
4.4.4 Determinação dos parâmetros referentes aos melhores pré-tratamentos	68
4.5 Processo de polpação kraft.....	70
4.5.1 Curvas de cozimento	70
4.5.2 Obtenção de polpa celulósica com número kappa $15 \pm 0,5$	79
4.5.2.1 Parâmetros obtidos para polpa	79
4.5.2.2 Análise do licor negro	81
4.6 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa.....	82
4.7 Morfologia das fibras das polpas branqueadas	86
4.8 Refino e testes físico-mecânicos das polpas branqueadas	88
5 CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICES.....	109

RESUMO

Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré-tratamento de cavacos de madeira de eucalipto

O presente estudo teve por objetivo avaliar a eficiência da extração de lignina de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* a partir de pré-tratamentos com xilenosulfonato de sódio (SXS), bem como determinar as condições ótimas destes, com intuito de aumentar a eficiência dos processos de polpação e branqueamento, através da redução da necessidade de reagentes. Primeiramente procedeu-se a caracterização física, química e morfológica da madeira. Na sequência os cavacos foram submetidos à pré-tratamentos a partir da combinação dos fatores: tempo (1, 3, 6, 9 e 12 h), concentração de SXS (0, 10, 20 e 30 %) e temperatura (110, 120 e 130 °C). Após os pré-tratamentos determinaram-se os parâmetros de rendimento e teor de lignina remanescente nos cavacos, a partir dos quais obtiveram-se os pontos ótimos referentes a cada fator, para o máximo rendimento e extração de lignina. De posse dos pontos ótimos para cada parâmetro, esses foram replicados para obtenção de cavacos pré-tratados que foram utilizados nas curvas de cozimento pelo processo kraft de polpação com e sem a aplicação de antraquinona e comparados a cavacos normais. A partir das curvas de cozimento determinou-se a carga alcalina necessária para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$. Na sequência as polpas obtidas foram branqueadas, refinadas e avaliadas quanto as suas características físico-mecânicas. Os resultados da caracterização física, química e morfológica demonstraram que a madeira em questão apresenta valores consoantes com os citados na literatura. Os pré-tratamentos com SXS foram eficientes na extração da lignina. O pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento foi 1 h, 0 %, 117,5 °C; e a maior extração de lignina foi com 12 h, 30 %, 130 °C, removendo 39,60 % desta. Com base nas curvas de cozimento observou-se que os valores de rendimento da polpa obtida a partir dos cavacos pré-tratados com SXS são muito inferiores aos cavacos normais, porém em contrapartida apresentaram alto grau de deslignificação, sendo possível obter polpa de mesmo número kappa com cargas de álcali ativo consideravelmente menores que para cavacos normais, desta forma aumentando a eficiência do processo de polpação. Para polpa com mesmo número kappa ($15 \pm 0,5$) a carga alcalina necessária foi 34,8 e 37,6 % menor para os cavacos pré-tratados com SXS, sem e com antraquinona, respectivamente, quando comparado com os cavacos normais. As polpas obtidas dos cavacos pré-tratados apresentaram maior eficiência na pré-deslignificação com oxigênio e maior branqueabilidade. Em relação aos testes físicos e mecânicos, as polpas obtidas com o pré-tratamento com SXS apresentaram bom desempenho nas propriedades físicas, porém nas mecânicas foram inferiores. De maneira geral, o pré-tratamento dos cavacos da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* com SXS foi eficaz na extração de lignina, reduzindo a necessidade de reagentes químicos nas etapas de polpação e branqueamento, aumentando a eficiência de ambas. Assim recomenda-se o pré-tratamento de 12 h, 30 % SXS, 130 °C para remoção da maior quantidade de lignina dos cavacos, de maneira a otimizar o processo de polpação kraft, reduzindo a necessidade de reagentes.

Palavras-chave: Extração de lignina; Xilenosulfonato de sódio; Consumo de reagentes; Qualidade da celulose; Branqueamento

ABSTRACT

Increase of the kraft pulping process efficiency from pretreatment of eucalyptus wood chips

The present study aimed evaluate the efficiency of lignin extraction from wood chips of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* from pretreatments with sodium xylenesulphonate (SXS), and determine the optimum conditions of these, in order to increase the efficiency of the pulping and bleaching processes, by reducing the necessity of reagents. First of all proceeded the physical, chemical and morphological characterization of wood. After the chips were submitted to pretreatments from the combination of factors: time (1, 3, 6, 9 and 12 h), concentration of SXS (0, 10, 20 and 30 %) and temperature (110, 120, and 130 °C). After the pretreatments were determined the yield and the level of remaining lignin in the chips, from which was obtained the optimal points for each factor for maximum yield and lignin extraction. With the optimum points for each parameter, these were replicated to obtain pretreated wood chips that were used in the cooking curves from kraft pulping process, and compared with normal chips, both with and without anthraquinone. From the cooking curves were determined the alkaline charge required to obtain pulp with a kappa number of 15 ± 0.5 , which was reproduced for evaluation the characteristics of the pulp obtained from the wood chips with and without pretreatment. Later these pulps were bleached, refined and evaluated for their physical and mechanical characteristics. The results of physical, chemical and morphological characterization showed that the wood in question has consonant with the values reported in the literature. The pretreatments with SXS were efficient to lignin extracting. The pretreatment that provided the highest yield was 1 h, 0 %, 117.5 °C; and the highest extraction of lignin was 12 h, 30 %, 130 °C, removing 39,60 % thereof. Based on the cooking curves was observed that the values obtained for yield of pulp from pretreated wood chips with SXS were much lower than normal chips, but in other hand showed a high delignification degree, being possible obtain pulp with the same kappa number with active alkali charges considerably smaller than for normal chips, thereby increasing the efficiency of the pulping process. For pulp with the same kappa number (15 ± 0.5) the alkaline charge required was 34.8 and 37.6 % lower for pretreated wood chips with SXS, without and with anthraquinone, respectively, when compared with normal chips. The pulps obtained from the pretreated wood chips showed higher efficiency in the pre-delignification with oxygen and higher bleachability. For physical and mechanical tests, the pulps obtained by pretreatment with SXS presented good performance in physical properties, but were lower in mechanical tests. In general way, the pretreatment of the wood chips of *E. grandis* x *E. urophylla* with SXS was efficient in the lignin extraction, reducing the necessity of the chemicals in pulping and bleaching stages, increasing the efficiency of both. Thus it is recommended pretreatment of 12 h, 30 % SXS 130 °C to remove as much of the lignin from the chips, in order to optimize the kraft pulping process, reducing the need for reagents.

Keywords: Lignin extraction Sodium xylenesulphonate; Reagents consumption; Pulp quality; Bleaching

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sais de sódio hidrotrópicos	29
Figura 2 – Fórmula estrutural da antraquinona e sua fórmula reduzida, a antrahidroquinona.	35
Figura 3 – Esquema de uma refinaria tradicional e uma biorefinaria.	37
Figura 4 – Localização do Município de Telêmaco Borba/PR	41
Figura 5 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 110 °C.....	61
Figura 6 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 120 °C.....	62
Figura 7 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 130 °C.....	62
Figura 8 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 110 °C.....	65
Figura 9 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 120 °C.....	66
Figura 10 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 130 °C...	66
Figura 11 – Rendimento global em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento.	71
Figura 12 – Rendimento depurado em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento.	72
Figura 13 – Teor de rejeitos em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento...	72
Figura 14 – Número kappa em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento. ...	73
Figura 15 – Álcali ativo residual em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento.	74
Figura 16 – Rendimento depurado em função do número kappa referentes às curvas de cozimento.	75
Figura 17 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio.	83
Figura 18 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio com número kappa corrigido. ...	84
Figura 19 – Drenabilidade das polpas em função do número de revoluções.	88
Figura 20 – Densidade aparente das polpas em função do número de revoluções.	89
Figura 21 – Volume específico das polpas em função do número de revoluções.....	89
Figura 22 – Resistência à passagem de ar das polpas em função do número de revoluções. ..	90
Figura 23 – Opacidade das polpas em função do número de revoluções.....	91
Figura 24 – Capilaridade das polpas em função do número de revoluções.	91
Figura 25 – Índice de retenção de água das polpas em função do número de revoluções.	92
Figura 26 – Índice de tração das polpas em função do número de revoluções.	93
Figura 27 – Índice de estouro das polpas em função do número de revoluções.	94
Figura 28 – Índice de rasgo das polpas em função do número de revoluções.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média de espécies/híbridos de eucalipto.....	25
Tabela 2 – Condições de pré-tratamento dos cavacos de madeira.	45
Tabela 3 – Condições da curva de cozimento pelo processo de polpação kraft.....	47
Tabela 4 – Parâmetros de polpação para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$	48
Tabela 5 – Parâmetros determinados no processo de polpação kraft.	49
Tabela 6 – Parâmetros determinados no licor negro.	50
Tabela 7 – Condições de pré-deslignificação e branqueamento.....	51
Tabela 8 – Parâmetros determinados nas polpas refinadas.	54
Tabela 9 – Densidade básica e aparente dos cavacos da madeira de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	55
Tabela 10 – Dimensões médias das fibras da madeira de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	56
Tabela 11 – Composição química da madeira de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	57
Tabela 12 – Rendimento total e calculado, e pH inicial e final do licor dos pré-tratamentos..	59
Tabela 13 – Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados e rendimento da extração.....	64
Tabela 14 – Equações e ajustes obtidos através da regressão polinomial.	67
Tabela 15 – Rendimento total e calculado, e pH inicial e final do licor dos pré-tratamentos..	68
Tabela 16 – Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados.	69
Tabela 17 – Equações ajustadas a partir das curvas de cozimento.....	77
Tabela 18 – Parâmetros estimados a partir das equações para polpa com número kappa 15. .	78
Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir da polpação para número kappa $15 \pm 0,5$	79
Tabela 20 – Parâmetros referentes ao licor negro.	81
Tabela 21 – Características das polpas após pré-deslignificação com oxigênio.	82
Tabela 22 – Características das polpas branqueadas e consumo de reagentes na sequência de branqueamento.....	85
Tabela 23 – Características morfológicas das polpas branqueadas.	86
Tabela 24 – Condições do pré-tratamento aplicado nos cavacos de madeira.	114
Tabela 25 – Condições do processo de polpação kraft.....	115
Tabela 26 – Parâmetros determinados no processo de polpação.....	115
Tabela 27 – Rendimento e composição química dos cavacos de madeira após a aplicação do pré-tratamento.....	116
Tabela 28 – Parâmetros determinados após o processo de polpação aplicado sobre os cavacos pré-tratados.	117
Tabela 29 – Análise de variância para o rendimento calculado.	118

Tabela 30 – Teste de médias para o rendimento em função do tempo.	118
Tabela 31 – Teste de médias para o rendimento em função da concentração.	118
Tabela 32 – Teste de médias para o rendimento em função da temperatura.	118
Tabela 33 – Teste de médias para o rendimento em função da interação do tempo x concentração.....	119
Tabela 34 – Teste de médias para o rendimento em função da interação do tempo x temperatura.....	119
Tabela 35 – Teste de médias para o rendimento em função da interação da concentração x temperatura.....	119
Tabela 36 – Análise de variância para o teor de lignina total.	120
Tabela 37 – Teste de médias para o teor de lignina em função do tempo.	120
Tabela 38 – Teste de médias para o teor de lignina em função da concentração.	120
Tabela 39 – Teste de médias para o teor de lignina em função da temperatura.	120
Tabela 40 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação do tempo x concentração.....	121
Tabela 41 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação do tempo x temperatura.....	121
Tabela 42 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação da concentração x temperatura.....	121
Tabela 43 – Parâmetros determinados na curva alcalina para a madeira de <i>E. grandis</i> x <i>E.</i> <i>urophylla</i> por meio do processo de polpação kraft – Normal.....	122
Tabela 44 – Parâmetros determinados na curva alcalina para a madeira de <i>E. grandis</i> x <i>E.</i> <i>urophylla</i> por meio do processo de polpação kraft com adição de antraquinona – Normal AQ.	122
Tabela 45 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré- tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C) - Rendimento.....	123
Tabela 46 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré- tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C), com adição de antraquinona – Rendimento AQ.	123
Tabela 47 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré- tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C) – Lignina. .	124
Tabela 48 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré- tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C), com adição de antraquinona – Lignina AQ.....	124
Tabela 49 – Resultados médios dos testes físicos e mecânicos das polpas.	125

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Determinação do teor de extrativos totais e lignina da madeira.....	111
Apêndice B – Determinação do álcali ativo em licor branco e licor negro.....	113
Apêndice C – Influência da lavagem dos cavacos sobre a precipitação da lignina removida durante o pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio	114
Apêndice D – Análise de variância fatorial para rendimento calculado	118
Apêndice E – Análise de variância fatorial para teor de lignina total	120
Apêndice F – Resultados médios das curvas de cozimento	122
Apêndice G – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas branqueadas e refinadas..	125

1 INTRODUÇÃO

O setor celulósico brasileiro vem crescendo de forma considerável nos últimos anos, o que está diretamente relacionado ao aumento da demanda, competitividade e investimentos em pesquisas e novas tecnologias, especialmente para o eucalipto.

Atualmente o Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose, com destaque para o segmento de fibra curta, proveniente da madeira de eucalipto. No ano de 2013 o país produziu 15,1 milhões de toneladas de celulose, sendo que 84,9 % desta oriunda de espécies de fibra curta, no qual destaca-se o gênero *Eucalyptus*, com um acréscimo de 8,4 % em relação ao ano de 2012 para celulose de fibra curta (IBÁ, 2014).

O crescimento do setor vem impulsionando novas pesquisas e a busca por tecnologias que possibilitem a melhoria dos processos de produção de celulose, que contribuam no aumento da eficiência deste, aliando sempre a qualidade entre matéria-prima e produto final.

Neste contexto, torna-se de suma importância a realização de estudos que visem tal finalidade, ou seja, o aumento da eficiência do processo de polpação, além de agregar qualidade ao mesmo.

Uma das possibilidades é o emprego de pré-tratamentos da madeira, através dos quais é possível extrair compostos que dificultam o processo de transformação de cavacos em polpa celulósica, em especial a lignina, de maneira a aumentar a eficiência deste, facilitando o processo e reduzindo a carga de reagentes necessária para isto.

De acordo Mosier et al. (2005) várias alternativas de pré-tratamento de cavacos destinados a produção de celulose foram desenvolvidas, mas pesquisas adicionais são necessárias, a fim de se obter procedimentos de baixo custo, aliados a sustentabilidade econômica, técnica e ambiental. Para obter a dita sustentabilidade surge a possibilidade de uso de soluções chamadas hidrotrópicas, que são biodegradáveis, não incrustantes, nem corrosivas, e não exalam odor desagradável.

Assim tais soluções hidrotrópicas, definidas como compostos salinos que aumentam a solubilidade de substâncias pouco solúveis (como a lignina), em comparação com água pura à mesma temperatura (ANDELIN, 1989), surgem como uma boa alternativa para emprego como pré-tratamento de cavacos de madeira. O composto hidrotrópico mais utilizado para a recuperação e extração de lignina é o xilenosulfonato de sódio. Akia e Feyzi (2006) citam que a aplicação deste composto hidrotrópico em unidades industriais é atraente, devido a sua alta seletividade, baixa inflamabilidade e fácil recuperação por diluição com um solvente polar. A

lignina extraída com este composto é pura o suficiente para ser transformada em novos produtos químicos por meio de conceitos de biorefinaria.

Em vista disto, é necessário desenvolver estudos empregando tal composto como pré-tratamento dos cavacos de madeira, em especial para o eucalipto, que é a principal matéria-prima empregada no setor celulósico brasileiro, visando caracterizar de forma minuciosa o mesmo, aplicando diferentes tempos, temperaturas e concentrações da solução hidrotópica, com o intuito de chegar à melhor combinação destes, que proporcione o maior rendimento e extração de lignina. Sendo esta última um dos pontos mais problemáticos do processo de polpação, pois além de remover a lignina é necessário preservar os carboidratos, para garantir a qualidade da polpa celulósica.

Outro ponto importante é em relação à maximização do uso dos compostos da madeira, como a lignina, considerada um subproduto gerado na fábrica de celulose, que se extraída a partir de pré-tratamentos, pode ser recuperada e empregada na fabricação de novos produtos, tais como tintas, adesivos, e outros por meio da biorefinaria. Atualmente o principal destino da lignina extraída durante o processo de produção de celulose é a geração de energia para a fábrica, por meio da queima do licor negro, devido seu elevado poder calorífico. De acordo com a BRACELPA (2013) 66,2 % da matriz energética da indústria de celulose e papel é gerada pela queima do licor negro.

Segundo Silva Júnior (2008), o termo biorefinaria vem se difundindo nos últimos anos, o qual está associado a um conjunto de instalações industriais que integram processos de conversão de biomassa e equipamentos para produção de combustíveis, energia e produtos químicos oriundos da biomassa. Entre as finalidades da biorefinaria está a utilização completa dos componentes da biomassa disponível para obtenção de produtos tais como alimentos, combustíveis, produtos químicos, energia e calor, de forma a maximizar o retorno econômico do investimento realizado. No setor florestal o termo biorefinaria está associado às indústrias de celulose e papel, representando um conjunto de ações que tem por objetivo buscar novas aplicações para os subprodutos gerados na produção de celulose, entre estes estão as frações de lignina, hemicelulose e extrativos (SILVA JÚNIOR, 2008).

Desta forma, entre as finalidades dos pré-tratamentos dos cavacos de madeira está a extração da lignina, visando otimizar o processo de polpação, aumentando a eficiência do mesmo com uso de cargas alcalinas menores, a qual impacta diretamente na questão econômica e principalmente ambiental, pois com a redução da necessidade de reagentes melhora-se os procedimentos subsequentes de tratamento de efluentes gerados no mesmo.

Além do aumento da eficiência do processo com a redução da necessidade de reagentes busca-se o incremento na qualidade da polpa celulósica a ser produzida, pois com a aplicação de menos reagentes, ou seja, condições mais brandas de cozimento, torna-se possível reduzir o impacto deste sobre as fibras, possibilitando obter-se celulose de melhor qualidade.

Alguns trabalhos mostram que processos de pré-tratamento podem contribuir para a melhoria da qualidade da polpa e eficiência de processos de polpação e branqueamento, no entanto, observam-se também impactos negativos nas propriedades da mesma.

Desta forma o presente estudo tem por objetivo avaliar a eficiência de extração de lignina de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* a partir de pré-tratamentos com xilenosulfonato de sódio, bem como determinar as condições ótimas destes, com intuito de aumentar a eficiência dos processos de polpação e branqueamento, através da redução da necessidade de reagentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Eucalyptus* e a produção de polpa celulósica

O *Eucalyptus* é uma planta originária da Austrália e de outras ilhas da Oceania, onde existem de 600 a 700 espécies catalogadas, com diferentes exigências quanto à fertilidade de solo, tolerância a geadas e a seca, possibilitando seu plantio em mais de 100 países, todos com importância econômica (CI FLORESTAS, 2012).

De acordo com a BRACELPA (2012) os primeiros eucaliptos foram introduzidos no Brasil como planta ornamental em 1825, no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, já em 1868, a espécie começou a ser plantada para a produção de lenha e formação de barreiras contra o vento, inicialmente no Estado do Rio Grande do Sul. A cultura ganhou impulso nos primeiros anos do século XX com os trabalhos do silvicultor Edmundo Navarro de Andrade.

Edmundo Navarro de Andrade promoveu os primeiros plantios visando suprir a demanda das locomotivas, bem como produzir postes, moirões e dormentes para serem utilizados nos trilhos dos trens, da antiga Companhia Paulista de Estradas de Ferro. Na época, foram introduzidas no Horto Florestal de Rio Claro (SP) as espécies de eucalipto cultivadas atualmente no País (BRACELPA, 2012).

A partir desta época o eucalipto passou a fazer parte da paisagem brasileira, ao lado de outros estrangeiros conhecidos, como o café e o trigo (do Oriente Médio), o arroz e a soja (da Ásia), o feijão, o coco, a cana-de-açúcar e gramíneas forrageiras (da África), o milho (do México) e a banana (do Caribe) (MORAES, 2011).

Segundo Moraes (2011), o eucalipto passou a partir da década de 50, a ser usado como matéria-prima no abastecimento das fábricas de papel e celulose, devido ser uma espécie vegetal de rápido crescimento e adaptada para as situações edafo-bioclimáticas brasileiras. Hoje encontra-se disseminado, desde o nível do mar até 2.000 metros de altitude, em solos extremamente pobres, em solos ricos, secos e alagados.

Atualmente, do eucalipto, tudo se aproveita: das folhas, extraem-se óleos essenciais empregados em produtos de limpeza e alimentícios, em perfumes e até em remédios. A casca oferece tanino, usado no curtimento do couro; o tronco fornece madeira para sarrafos, lambris, ripas, vigas, postes, varas, esteios para minas, mastros para barco, tábuas para embalagens e móveis; sua fibra é utilizada como matéria-prima para a fabricação de papel e celulose (AMBIENTE BRASIL, 2012).

Segundo as estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2014), no ano de 2013 o setor celulósico brasileiro produziu um total de 15,1 milhões de toneladas, sendo que deste montante 84,9 % é de fibra curta, ou seja, 12,8 milhões de toneladas. Houve um acréscimo de 8,4 % em relação ao ano de 2012 para celulose de fibra curta, sendo que deste total produzido, aproximadamente 95 % é celulose branqueada, e 5 % de celulose não branqueada.

O Brasil ocupa a quarta posição na produção mundial de celulose, com destaque para o segmento de celulose de fibra curta proveniente da madeira de *Eucalyptus*, sendo que o país exporta 62,3 % do total de celulose produzida (fibra curta + fibra longa), o restante é destinado ao consumo próprio (26,3 %) e vendas no mercado doméstico (11,4 %), de acordo com os dados apresentados pela IBÁ (2014).

Entre os principais produtores mundiais de celulose e papel, o Brasil é referência internacional nesse setor, por suas práticas sustentáveis, pois tem como principal diferencial competitivo o uso de 100 % de florestas plantadas para produção de celulose e papel. Colocando o Brasil em níveis superiores de competitividade em relação aos maiores “players” globais (BRACELPA, 2009).

Em relação à produção de papel, o Brasil ocupa a décima posição no ranking, sendo que no ano de 2013 produziu 10,4 milhões de toneladas, um aumento de 1,8 % em relação a 2012, sendo que deste montante, 51,4 % foi destinado a embalagens, 25,1 % a papel de imprimir e escrever, 10,5 % para fins sanitários (tissue), já o restante distribuído em outras finalidades (IBÁ, 2014).

As florestas plantadas pelo setor celulósico brasileiro são as mais produtivas do mundo, as quais apresentam um incremento médio anual (IMA) de madeira de 41 m³/ha para o eucalipto, e 35 m³/ha para o pinus (BRACELPA, 2009). Os altos níveis alcançados são resultados de 30 anos de pesquisas em melhoramento genético, por meio do cruzamento de diferentes variedades, as quais geraram plantas mais resistentes a pragas, com maior crescimento, melhor qualidade e maior quantidade de fibras, tudo isso, somado ao clima favorável e aos avanços nos tratamentos culturais levam à maior produtividade (BRACELPA, 2009).

Entre as principais espécies de eucalipto cultivadas no Brasil estão, segundo a CI FLORESTAS (2012): *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus viminalis*, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus camaldulensis*.

Dentre as espécies citadas, os híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* destacam-se no cenário florestal brasileiro pelo crescimento rápido, segundo Bassa et al. (2007), com ciclos de corte entre 6 e 7 anos de idade e por um bom desempenho na produção de celulose e papel.

Desta forma, a soma de todos os fatores citados, dentre os quais estão: a boa adaptação das espécies de eucalipto as condições edafo-climáticas brasileiras, o rápido crescimento, a qualidade da madeira, aliados aos programas de melhoramento genético, proporcionaram o cenário atual, em que 84,9 % da celulose produzida no Brasil é oriunda de alguma espécie do gênero *Eucalyptus*.

2.2 Composição química da madeira

De acordo com Klock et al. (2005), entre os principais constituintes macromoleculares presentes na parede celular estão: a celulose, as polioses (hemiceluloses), e lignina, os quais estão presentes em todas as madeiras, já entre os componentes minoritários de baixa massa molar, estão os extrativos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeira de certas espécies, no tipo e quantidade. Na Tabela 1 observa-se a composição química média de algumas espécies/híbridos de eucalipto que são utilizados na produção de celulose e papel.

Tabela 1 – Composição química média de espécies/híbridos de eucalipto

Espécie / Híbrido	Holocelulose* (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
<i>E. grandis</i> ¹	68,69	27,22	4,08
<i>E. urophylla</i> ²	78,71	23,45	2,67
<i>E. globulus</i> ³	74,56	21,80	3,64
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> ³	71,91	25,79	2,30
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> ⁴	68,85	28,09	3,06
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> ⁵	68,90	28,54	2,50

Fonte: ¹Silva et al. (2005); ²Souza (2012); ³Duarte (2007); ⁴Segura (2012);. ⁵Bassa (2006).

*Holocelulose = celulose + hemicelulose.

A celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas. A celulose é um polímero linear de alta massa molar, formado exclusivamente de β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1

e 4. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (GOLDSTEIN, 1991). Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, a celulose preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais (KLOCK et al., 2005).

As hemiceluloses tem estreita associação com a celulose na parede celular, de maneira geral, apresentam-se em maior quantidade nas folhosas, quando comparadas as coníferas. As hemiceluloses são formadas por uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molar, as mesmas consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo o de cinco carbonos (como xilose e arabinose) e carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucoses, manose), sendo a unidade mais abundante a xilose (em folhosas), que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4; são hidrofílicas, com considerável grau de ramificação entre suas cadeias e grau de polimerização variando de 100 a 200 (SJÖSTRÖM, 1992; MORAES, 2010).

A terceira substância macromolecular componente da madeira é a lignina, a qual tem moléculas completamente diferentes dos polissacarídeos, devido serem constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano (KLOCK et al., 2005). De acordo com Moraes (2010) a lignina confere rigidez à parede celular, atuando como um agente permanente de ligação entre as células, de maneira a tornar a estrutura resistente a impacto, compressão e dobra. Ainda conforme o mesmo autor, a lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, sendo hidrofóbica com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que se unem a grupos hidroxilas e metoxilas como substituintes no grupo fenil. Assim a lignina atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras.

As coníferas apresentam maior teor de lignina em comparação às folhosas, além disso, a lignina presente às mesmas apresentam algumas diferenças estruturais. Analisando-se em relação ao ponto de vista morfológico, a lignina é uma substância amorfa situada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante a formação das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e desta forma fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares.

As madeiras de coníferas e folhosas são formadas por tipos diferentes de lignina, com estruturas distintas, as quais são divididas em dois tipos: guaiacil (G) e siringil (S). A lignina guaiacil é o principal tipo encontrado nas madeiras de coníferas (CHEN, 1991; SEDEROFF e CHANG, 1991; LIN e DENCE, 1992), derivando do álcool coniferílico, mais de 95 % do total das unidades estruturais (LIN e DENCE, 1992). Já a lignina tipo siringil é formada através da copolimerização do álcool coniferílico e do álcool sinapílico, o qual encontra-se principalmente na madeira de folhosas. Existe ainda um terceiro tipo de lignina que é encontrado em pequenas quantidades nas gramíneas e nas madeiras de compressão das coníferas, o para-hidroxifenil que é derivado do álcool p-coumarílico (CHEN, 1991; SEDEROFF e CHANG, 1991).

A lignina siringil apresenta estrutura menos condensada do que a lignina guaiacil, não possuindo o carbono cinco reativo (C5) disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, conseqüentemente, são mais favoráveis à deslignificação pelo licor de cozimento kraft (GOMIDE et al., 2005). O C5 na lignina siringil apresenta um grupo metoxílico (OCH₃) ligado, impedindo sua ligação com outras substâncias durante a polimerização (CASTRO, 2011). Já a lignina guaiacil, segundo a mesma autora, por possuir o C5 disponível para reação com outros anéis de fenilpropano torna-se um componente de maior massa molar. Devido a estas características, Castro (2011) cita que a lignina do tipo siringil pode ser degradada em processos químicos com temperaturas mais baixas, quando comparada a lignina guaiacil, que possui uma estrutura mais condensada e mais difícil de desfazer.

A relação entre os tipos de lignina siringil/guaiacil (S/G) varia em folhosas e coníferas. As madeiras de folhosas apresentam maior relação S/G, enquanto que as coníferas apresentam apenas o tipo guaiacil. De acordo com Foelkel (2009), a relação S/G para a madeira de clones de *Eucalyptus* variam de 3 a 3,5. Segundo o mesmo autor, a madeira de *E. urophylla* apresenta valores baixos para essa relação, por volta de 2, já o *E. globulus* apresenta uma relação de 4 a 6, o que a torna fácil de deslignificar e branquear.

Gomide et al. (2005), estudando dez clones de *Eucalyptus* sp., observaram que a relação S/G varia de 2,0 a 2,8; já Nunes et al. (2011) verificaram para o mesmo gênero que a relação S/G varia de 2,7 a 2,9. Seguindo a mesma linha, Longue Júnior e Colodette (2011) citam que para a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* a relação S/G é de 2,07. Em relação à madeira de coníferas, mais especificamente para o Pinus, Sun et al. (2012) citam que este só apresenta lignina do tipo guaiacil.

Entre os componentes não pertencentes à parede celular das fibras, ou seja, não estruturais, estão os extrativos, os quais são compostos extracelulares de baixo peso molecular (SJÖSTRÖM, 1992). De acordo com Klock et al. (2005) e Castro (2011) os extrativos tem efeito sobre as propriedades físicas da madeira, tais como cheiro, cor, resistência a microrganismos, gosto e propriedades abrasivas.

Os extrativos são compreendidos como substâncias solúveis em solventes orgânicos neutros e em água (GOLDSTEIN, 1991; ZAVARIN e COOL, 1991; SJÖSTRÖM, 1992). Os principais tipos de extrativos são os: terpenoides e esteróides, gorduras, ceras e substâncias fenólicas, estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides (SJÖSTRÖM e WESTERMARK, 1998).

De acordo com Klock et al. (2005) a composição e quantidade de extrativos dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência, os quais têm por função agir como intermediários no metabolismo das árvores, reserva de energia e mecanismo de defesa.

No processo de polpação os extrativos são indesejáveis, pois consomem álcali e podem gerar incrustações nos equipamentos industriais e na polpa celulósica, conhecidos como depósitos de “pitch” (BARBOSA et al., 2005).

Além dos compostos orgânicos (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos), a madeira apresenta ainda as chamadas “cinzas”, que são minerais que compõem sua parte inorgânica. Estes compostos compreendem minerais como cálcio, potássio e magnésio, representando em média de 0,2 a 0,5 % da composição química da madeira.

2.3 Xilenosulfonato de sódio

O xilenosulfonato de sódio (SXS) faz parte das soluções conhecidas como hidrotrópicas, as quais são soluções aquosas salinas que melhoram a solubilidade de substâncias pouco solúveis, como, por exemplo, a lignina (ANDELIN, 1989).

De acordo com Varade e Bahadur (2004) os compostos hidrotrópicos apresentam estruturas semelhantes àquela dos surfactantes, desta forma, são substâncias anfifílicas compostas dos grupos funcionais: hidrófilo e hidrófobo. Segundo os mesmos autores os compostos hidrotrópicos de cadeia curta têm, contudo, um caráter hidrotrópico mais fraco do que aquele dos surfactantes. Segundo Arantes (2009) os hidrótropos, apesar de não formarem estruturas bem organizadas em água, como micelas, aumentam a solubilidade de moléculas orgânicas em água. Ainda conforme a mesma autora, entre as estruturas orgânicas que tiveram suas solubilidades aumentadas, tem-se os ésteres, ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e gorduras.

Entre os sais chamados de hidrotrópicos, solúveis em água, incluem-se os sais orgânicos de metais alcalino-terrosos de cadeia curta, os quais podem ter suas moléculas observadas na Figura 1 (KORPINEN e FARDIM, 2009).

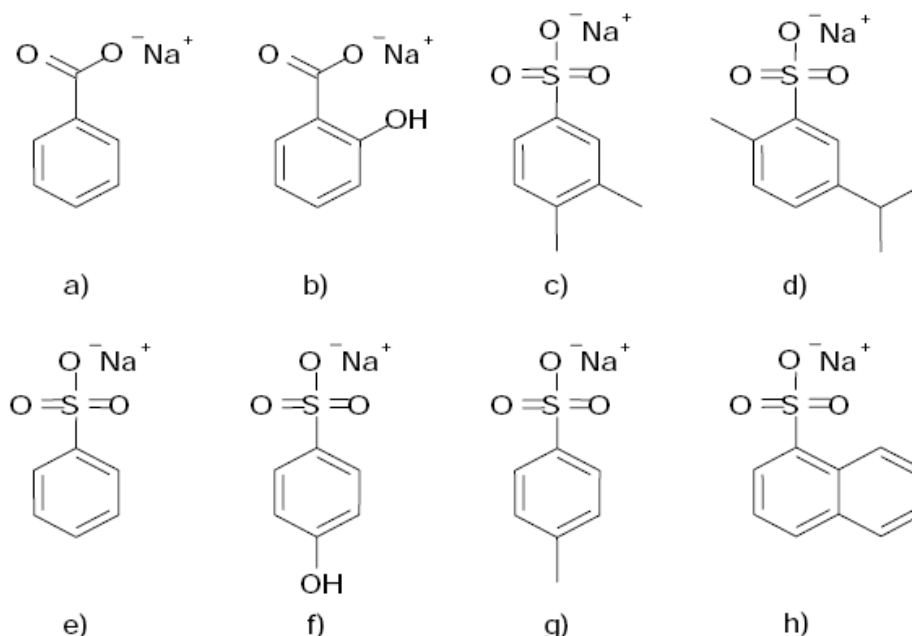


Figura 1 – Sais de sódio hidrotrópicos: a) benzoato de sódio, b) salicilato de sódio, c) xilenosulfonato de sódio, d) cimenosulfonato de sódio, e) benzenosulfonato de sódio, f) fenolsulfonato de sódio, g) toluenosulfonato de sódio e h) naftalenosulfonato de sódio (Fonte: KORPINEN e FARDIM, 2009)

De acordo com Hodgdon e Kaler (2007), mesmo que não produzam micelas, a formação de estruturas auto-organizadas são alcançadas com elevadas concentrações do hidrotropo, de forma a proporcionar um aumento da solubilidade. Desta forma, a capacidade dos compostos hidrotrópicos de aumentar a solubilidade de moléculas orgânicas é obtido quando tem-se uma concentração superior a um determinado valor mínimo, chamado de concentração hidrotrópica mínima (MHC) (NEUMANN et al., 2007; HODGDON e KALER, 2007), a qual é suficiente para induzir a formação de estruturas auto-organizadas. E esta MHC, segundo Wagle e Gaikar (2009), é indicada frequentemente através de mudanças nas propriedades da solução como viscosidade, condutividade ou tensão superficial.

Segundo Arantes (2009) geralmente estas concentrações são relativamente altas, o que pode restringir a aplicação comercial dos hidrotropos. Os compostos hidrotrópicos podem ser empregados em diferentes setores e para diferentes aplicações, entre os quais estão:

- solubilizar medicamentos (SUZUKI e SUNADA, 1998);

- associados a detergentes e cosméticos para aumentar a solubilização de compostos orgânicos (FRIBERG et al., 1994);
- em reações heterogêneas e sínteses orgânicas (CHEN e MICHAEL, 2002);
- como sondas moleculares (NEUMANN et al., 2007);
- liberação controlada de fármacos (ARANTES, 2009);
- separação extrativa de componentes de ponto de ebulição muito próximos, inclusive mistura isomérica de compostos orgânicos (AKIA e FEYZI, 2006; HODGDON e KALER, 2007; RAMESH et al., 2009);
- processo de polpação hidrotrópica (MCKEE, 1943; MCKEE, 1946).

O composto hidrotrópico mais utilizado para a recuperação de lignina em materiais lignocelulósicos, segundo Korpinen e Fardim (2009), é o xilenosulfonato de sódio, devido o mesmo ser um solvente eficaz. O material lignocelulósico pode ser extraído em solução com concentração de 30 a 40 % (peso/peso) de xilenosulfonato de sódio neutro, a qual pode usada mais cinco ou seis vezes antes de ser recuperada para reuso. No decorrer do processo de extração a solução hidrotrópica se enriquece com lignina, tornando-se mais eficaz como solvente de lignina, apresentando um limite para a reutilização da solução próxima da saturação com lignina, cerca de 350 gramas por litro de solução (MCKEE, 1943; MCKEE, 1946).

Dhamodaran et al. (2003) citam que a solução de SXS não é incrustante nem corrosiva, e não exala odor desagradável. Para síntese do SXS, o sulfonato é inserido no anel aromático através da reação de sulfonação, sendo o xileno um hidrocarboneto obtido do petróleo. O xilenosulfonato de sódio tem baixa volatilidade a pressão de vapor $<2,0 \cdot 10^{-5}$ Pa a 25 °C em comparação a água ($3,2 \cdot 10^3$ Pa a 25 °C) ou etanol ($7,9 \cdot 10^3$ Pa a 25 °C). Sua fórmula molecular é $C_8H_9NaO_3S$, com massa molar de $208,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e densidade de $1,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Segundo a UNEP (2005), estudos mostram rápida e completa biodegradação em condições aeróbicas, desta forma sendo considerado rapidamente biodegradável. Nesta linha Akia e Feyzi (2006) citam que a aplicação deste composto hidrotrópico em unidades industriais é atraente, devido a sua alta seletividade, baixa inflamabilidade e fácil recuperação por diluição com um solvente polar.

Segundo Arantes (2009) a aplicação dos compostos hidrotrópicos em reações de deslignificação ainda são pouco explorados na literatura. Estes compostos hidrotrópicos podem ser aplicados tanto como processos de polpação, para obtenção de pasta celulósica, através do chamado processo hidrotrópico, ou aplicado também como pré-tratamento, visando

a remoção da lignina, facilitando o processo de polpação, entretanto este último muito pouco explorado até o momento.

Em 1943, McKee patenteou o chamado processo de polpação hidrotrópica, por meio do uso do xilenosulfonato de sódio em solução aquosa, com concentrações variando entre 30 e 40 %, temperaturas entre 150 e 180 °C, e pressões entre 58 psi e 203 psi. Korpinen e Fardim (2009) citam que geralmente o material lignocelulósico é tratado a 150 °C por um período que varia de 11 a 12 horas, após concluída a extração, a polpa precisa ser lavada com solução hidrotrópica nova, pois a lignina tende a precipitar sobre as fibras quando a polpa é lavada com água. Após isso, a polpa pode ser lavada com água (MCKEE, 1943; TRAYNARD, 1955b; GORDON et al., 1997).

Andelin (1989) afirma que o processo de extração hidrotrópica não é apropriado para coníferas, devido às mesmas conterem maior proporção de lignina do tipo guaiacil, que é quimicamente mais resistente do que o tipo siringil.

O processo de polpação hidrotrópica, segundo Arantes (2009), atua da mesma forma que os métodos tradicionais, fragmentando primeiramente a lignina, e na sequência solubilizando os fragmentos da mesma. De acordo com a mesma autora, normalmente os agentes hidrotrópicos são compostos por grupos polares e apolares, permitindo dissolver a lignina através da formação de fortes interações inter-moleculares, do tipo íon-dipolo, com a água e também interagindo fortemente com a lignina.

Entre os métodos de polpação e extração de lignina tradicionais tem-se: o processo kraft, o sulfito, o soda, e os processos organosolve. O processo kraft é o mais utilizado industrialmente em função de sua flexibilidade quanto a matéria-prima, bem como por produzir polpa de alta resistência, entretanto entre as desvantagens estão os problemas de odor.

Em vista disto, surge como alternativa promissora o uso dos processos de extração hidrotrópica, tanto como para obtenção de polpa celulósica, como pré-tratamento para remoção de lignina.

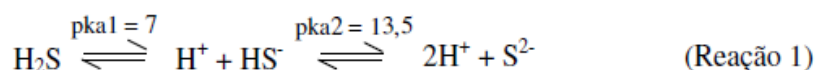
2.4 Polpação kraft

O processo kraft de polpação foi desenvolvido em 1879, na Alemanha, pelo pesquisador Dahl, sendo atualmente o mais empregado para produção de celulose. Com o intuito de encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na_2CO_3) no ciclo de recuperação química do processo soda, segundo Vasconcelos (2005), Dahl introduziu o

sulfato de sódio (Na_2SO_4), o qual reduziu-se a sulfeto de sódio (Na_2S) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e posteriormente foi introduzido no processo de polpação. A partir disto, Dahl observou que a adição de sulfeto de sódio no licor de cozimento acelerava as reações de deslignificação da madeira, bem como gerava polpa mais resistente (SMOOK, 1994).

O licor de cozimento no processo kraft é composto pelo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio. O NaOH e Na_2S são eletrólitos e, em solução aquosa, dissociam-se, formando os íons Na^+ , OH^- , HS^- e S^{2-} , em que os três últimos íons são os únicos ativos nas reações de polpação (GOMIDE, 1979).

De acordo com Rydholm (1965), durante o processo de polpação acontecem as seguintes reações de dissociação do sulfeto de sódio:



A partir disto, os íons de sulfeto reagem com a água conforme as reações de hidrólise (RYDHOLM, 1965):



Durante o processo de polpação, segundo Pinho e Cahen (1981), a reação 2 é completa, já a reação 3 é insignificante. A partir disto, a quantidade de álcali disponível para as reações deve ser expressa como álcali efetivo ($\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$).

O pH no início do cozimento kraft é aproximadamente 14, isto em função da elevada carga de álcali, sendo que mais da metade do enxofre está no estado ionizado como S^{2-} , porém no decorrer do cozimento o OH^- é gradativamente consumido pelos componentes da madeira, e o S^{2-} é hidrolisado em HS^- e OH^- , os quais também vão reagir com a madeira. Desta forma, no final do cozimento quase todo S^{2-} é hidrolisado em hidrossulfeto (HS^-) e hidroxila (OH^-) (VASCONCELOS, 2005). De acordo com o mesmo autor, o pH do licor negro ao final do processo de polpação kraft situa-se normalmente entre 10 e 12.

Em relação às principais características do processo kraft está a elevada qualidade da polpa celulósica produzida, a qual é observada basicamente pelo teor de lignina residual na polpa (número kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades

físico-mecânicas da mesma. Entretanto, as características da polpa celulósica podem se alterar em função de algumas variáveis do processo, tais como: carga alcalina aplicada, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros (SILVA, 1994).

Entre as vantagens do processo kraft sobre os demais, citam-se: a adaptação a praticamente todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistência e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE et al., 1980).

Já entre as desvantagens do processo kraft, a principal relaciona-se com o odor. Gomide et al. (1987) também cita que a formação de compostos de enxofre, característicos do processo, causa poluição odorífica, impossibilitando sua utilização em algumas indústrias. Outra desvantagem é em relação ao baixo rendimento do processo (GULLICHSEN, 1999; VASCONCELOS, 2005).

2.5 Branqueamento

O processo de branqueamento pode ser entendido como tratamento químico da polpa celulósica, o qual visa aumentar a alvura da mesma por descoloração ou dissolução de componentes coloridos presente, entre os quais enquadram-se principalmente a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não celulósicos e impurezas de vários tipos (NAVARRO, 2004). De acordo com a mesma autora, o branqueamento também auxilia na redução do conteúdo de extrativos resinosos ou "pitch" presentes na polpa, os quais podem gerar pintas e depósitos de resina durante o processo de fabricação do papel, este mesmo "pitch" também influencia as propriedades de envelhecimento do papel.

Com o aumento da alvura proporciona-se um acréscimo na qualidade ótica da polpa, e com isto no valor dos papéis que requerem maior alvura, tais como papéis para impressão e escrita.

Quando o intuito é obter uma polpa com elevada alvura, a lignina deve ser removida em sua quase totalidade, entretanto isto não é possível apenas durante o cozimento, pois se o mesmo for muito prolongado ou severo poderá ocasionar a degradação e dissolução dos carboidratos. Desta forma, segundo Santos (1984), a deslignificação final é efetuada por meio do branqueamento com o uso de agentes oxidantes e com condições ajustadas para proteger os carboidratos.

Entre os parâmetros empregados para avaliar a eficiência do branqueamento estão as propriedades ópticas da polpa, como alvura, opacidade e estabilidade ou reversão de alvura, relacionadas com a absorção ou reflexão da luz.

O branqueamento compreende uma sequência de estágios, aos quais depende de uma série de etapas em que os reagentes são aplicados. O sucesso do processo depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizadas para cada estágio, entre as etapas estão (MACDONALD e FRANKLIN, 1969; NAVARRO, 2004):

- Quantidade de reagentes: é expressa em percentual do reagente ativo, relativo à massa seca. Varia em função da espécie e da alvura final desejada, existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicada;
- Consistência: definida como o percentual de polpa seca, relativo à massa total da suspensão (solução e polpa), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5 %), média (de 5 a 15 %) e alta (acima de 15 %);
- Temperatura: deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia;
- Tempo de retenção: como regra geral, ao final do estágio deve-se ter consumido cerca de 90 % do reagente aplicado, variando o tempo entre 5 minutos até 4 horas;
- pH: indica o nível de acidez ou alcalinidade em que a concentração do reagente ativo é máxima, favorecendo o branqueamento.

De acordo com Navarro (2004), geralmente o cozimento dissolve mais de 90 % da lignina e transfere cerca de 50 % da substância madeira para o licor residual. Ainda conforme a mesma autora, a lignina remanescente na polpa é removida no processo de branqueamento por meios mais seletivos.

2.6 Antraquinona

A antraquinona (AQ) é uma substância orgânica que apresenta coloração amarelada, densidade de $1,438 \text{ g.cm}^{-3}$, massa molar de $208,2 \text{ g.mol}^{-1}$, estrutura cristalina em agulhas rombiformes, temperatura de fusão e ebulição de $286 \text{ }^\circ\text{C}$ e $379,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (760 mm Hg), respectivamente, e fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (GOMIDE, 1980). Por meio da Figura 2 pode ser observada a fórmula estrutural da antraquinona, bem como sua forma reduzida, a antrahidroquinona (AHQ-2).

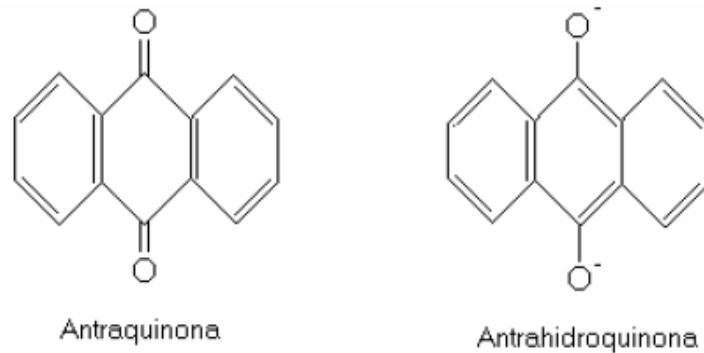


Figura 2 – Fórmula estrutural da antraquinona e sua fórmula reduzida, a antrahidroquinona (Fonte: VASCONCELOS, 2005).

Entre as principais razões para a aplicação da antraquinona nos processos industriais estão, segundo Biasca (1998), o aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número kappa, por meio da aceleração na taxa de deslignificação.

Durante o processo de cozimento kraft com antraquinona as principais reações provocadas por este aditivo de processo consistem basicamente na oxidação dos polissacarídeos da madeira e na hidrólise de ligações éteres da lignina (GOMIDE e OLIVEIRA, 1979). De acordo com Jerônimo et al. (2000a), a oxidação provocada pela antraquinona no grupo redutor dos carboidratos, estabiliza-o em relação às reações de despolimerização terminal. Ainda segundo os mesmos autores, essa estabilização resulta em proteção destes carboidratos contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente, proporcionando o aumento do rendimento.

A intensificação observada na taxa de deslignificação após a adição da antraquinona se dá através das reações de hidrólise das ligações β -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor massa molar, os quais são mais facilmente removidos (JERÔNIMO et al., 2000a). Segundo esse processo, inicialmente a antraquinona é reduzida no licor de cozimento pelos açúcares existentes no mesmo, conseqüentemente ocorre à formação de antrahidroquinona, a qual é facilmente solubilizada em condições alcalinas. A antrahidroquinona em conjunto com os compostos inorgânicos do licor, penetra na estrutura da madeira, acelerando a quebra das ligações éter, melhorando a solubilidade dos fragmentos formados e impedindo a sua condensação. Em seguida a antrahidroquinona é reoxidada para antraquinona, a qual oxida os grupos terminais redutores da molécula de celulose, estabilizando-os (JERÔNIMO et al., 2000b). Desta maneira, segundo Busnardo et al. (1982), inicia-se novamente o ciclo de reações de oxi-redução.

Em estudo realizado com a madeira de folhosas, Gomide et al. (1980), submetendo as mesmas à polpação alcalina com sulfidez variando de 0 a 25 %, observou que em qualquer nível de sulfidez, a adição de antraquinona proporcionou benefícios significativos, entre os quais estão o aumento do rendimento e viscosidade, bem como menores exigências de álcali.

Entre outros aspectos técnicos relacionados à aplicação da antraquinona, estão o ganho de viscosidade, a redução nas emissões de compostos de enxofre, redução da carga dos efluentes, melhoria na refinabilidade da polpa, redução do número kappa e conseqüentemente redução no consumo específico de reagentes.

Robles et al. (1997), em estudo desenvolvido com a madeira de *E. grandis*, com adição de 0,05 % de AQ (base seca), observou aumento do rendimento depurado em todos os níveis de deslignificação estudados quando comparados com os cozimentos kraft de referência. Com base no mesmo estudo, o autor observou que a polpa kraft-AQ consumiu menos energia para ser refinada, e apresentou propriedades de resistências iguais ou superiores.

Já Carneiro et al. (2003), em estudo desenvolvido com a madeira de eucalipto, observou um incremento de rendimento e de viscosidade com aumento da dosagem de AQ, sendo que o maior efeito foi na dosagem entre 0,04 e 0,06 % de AQ (base seca).

De acordo com Jerônimo et al. (2000b), inúmeros estudos foram realizados com antraquinona, na faixa de 0,05 % a 0,2 %, base seca, os quais confirmaram os significativos benefícios no aumento da velocidade de deslignificação e do rendimento, tanto para madeiras de folhosas, quanto de coníferas.

Lima et al. (1993) observaram a partir de um teste industrial que a adição da antraquinona em processo kraft contínuo com sulfidez reduzida, não altera a branqueabilidade da polpa, bem como foram mantidas as propriedades físico-mecânicas e óticas da polpa branqueada, sendo notada uma pequena redução da energia para atingir determinado grau de refino.

Já dias (1979), cita que o uso da antraquinona em cozimento kraft acarreta uma economia de 40 % na energia no refino, quando comparado ao cozimento kraft convencional, sendo que as propriedades das polpas não são afetadas.

2.7 Biorefinaria

O termo “biorefinaria” tem ganhado força no início do século 21, onde a utilização de matérias-primas de fontes renováveis para geração de inúmeros produtos tem despertado grande interesse.

Uma definição para o termo biorefinaria, de acordo com Van Heiningen (2006) e Colodette (2008), é uma indústria que transforma materiais brutos provenientes de fontes renováveis, tais como bagaço de cana, madeira, resíduos florestais e licor negro, em produtos de maior valor agregado, como combustíveis e outros produtos químicos.

Na Figura 3 podem ser diferenciados os princípios básicos de uma biorefinaria e de uma refinaria de petróleo tradicional.

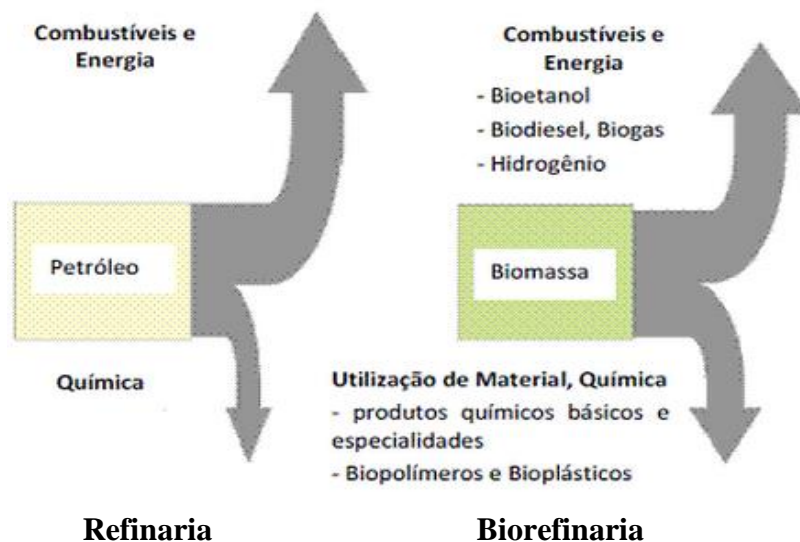


Figura 3 – Esquema de uma refinaria tradicional e uma biorefinaria

(Fonte: KAMM; KAMM, 2007)

Segundo Pervaiz e Correa (2009), a conversão industrial sustentável de biomassa em produtos de alto valor agregado ainda necessita de uma melhor reestruturação de toda economia baseando-se em novas pesquisas e desenvolvimento. De acordo com os mesmos autores, a nova abordagem consiste no desenvolvimento de tecnologias e sistemas semelhantes às refinarias de petróleo, os quais envolvem processos de conversão integrada de biomassa e equipamentos para produção de combustíveis, energia e produtos químicos basebio.

Na literatura, é possível encontrar diversas divisões de biorefinaria, as quais segundo Van Ree e Annevelink (2007), podem ser classificadas em sete categorias:

- *Biorefinarias convencionais*: utilizam tecnologias tradicionais para processamento da biomassa obtendo diferentes subprodutos. Como exemplos estão as atuais usinas de açúcar e etanol, indústrias de papel e celulose, complexo da soja, usinas de milho;
- *Biorefinarias verdes*: utilizam biomassa fresca e, através de processos de pressurização da biomassa úmida, aproveitam o caldo e a torta, entre as quais está o uso de gramíneas;
- *Biorefinarias de cereais*: utilizam cereais como milho, trigo e centeio para a produção de um portfólio de produtos;
- *Biorefinaria lignocelulósica*: se baseia no fracionamento de biomassa rica em compostos lignocelulósicos para a produção de correntes intermediárias de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser posteriormente processadas para obtenção de um portfólio de produtos finais;
- *Biorefinarias de duas plataformas*: promovem o fracionamento da biomassa em frações de açúcares (celulose e hemicelulose) e lignina. A fração de carboidratos é bioquimicamente convertida através da chamada “Plataforma de Açúcar”, produzindo um portfólio de bioprodutos, enquanto a fração de lignina e resíduos do processo bioquímico serão termoquimicamente convertidos a gás de síntese através da chamada “Plataforma de Gás de Síntese”, produzindo uma gama de produtos, incluindo calor e energia para satisfazer as demandas internas do processo;
- *Biorefinarias termoquímicas*: utilizam processos térmicos como a pirólise e a gaseificação para gerar um grande portfólio de produtos. A partir da geração do gás de síntese é possível gerar produtos como uréia, metanol, amônia, diesel, etc. Essa rota pode ter sinergias com os combustíveis fósseis;
- *Biorefinarias aquáticas*: realizam o processamento de biomassa aquática, como as micro e macroalgas.

Dentre as categorias de biorefinaria, a que trata o uso da madeira e seus derivados, é a categoria a partir de materiais lignocelulósicos, a qual usa variadas fontes de biomassa para a produção de uma gama de produtos por meio de uma combinação de tecnologias (SANTOS et al., 2011). Conforme Fernando et al. (2006), tal biorefinaria consiste basicamente de três frações químicas: hemicelulose, celulose e lignina.

De acordo com Colodette (2008), o conceito de biorefinaria vem sendo debatido nos últimos anos, tendo em vista seus possíveis impactos na agroindústria e, particularmente, na indústria de celulose e papel. Segundo o mesmo autor, existem duas estratégias em relação à indústria de celulose e papel:

- processamento completo da biomassa, com geração de produtos de alto valor agregado, espelhado nas refinarias petroquímicas, e;
- conversão eficiente de algumas frações da biomassa em combustíveis, energia, materiais e/ou produtos químicos, sendo as demais utilizadas para fabricação de polpa celulósica.

Palmeiras (2010) cita que a elevação do preço da energia e dos combustíveis fósseis tem colocado em foco o conceito de biorefinaria, o qual tem chamado à atenção das indústrias de celulose e papel. O aproveitamento da madeira e seus resíduos como fonte geradora de novos produtos químicos e combustíveis tem despertado grande interesse destas indústrias.

Os conceitos de biorefinaria já vêm sendo aplicados nas indústrias de celulose e papel que utilizam os processos sulfito e sulfato, onde o licor residual é utilizado para geração de produtos de valor mais agregado, tais como lignossulfonatos, ácido acético, etanol e furfural (PALMEIRAS, 2010). Em processos sulfato ou kraft, conforme Colodette (2008), recupera-se o licor negro para geração de vapor/energia, já a terebintina utiliza-se como solvente em indústrias de tintas e vernizes, e *tall oil* como componente de colas, borrachas e tintas. Outro subproduto presente no licor de cozimento é a lignina, que além de ser utilizada para geração de energia, pode ser transformada em novos produtos, como adesivos, colas, etc.

Desta forma o uso de fontes renováveis, como materiais lignocelulósicos, visando a geração de novos produtos e subprodutos por meio da biorefinaria é uma alternativa a ser considerada em substituição às fontes de energias fósseis como petróleo e carvão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta e preparo do material

Para realização do presente estudo utilizou-se a madeira de um clone do híbrido *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*, com cinco anos de idade, proveniente de um povoamento localizado no município de Telêmaco Borba/PR, Figura 4 (Latitude Sul: 24° 08' 46" e Longitude Oeste: 50° 31' 57").

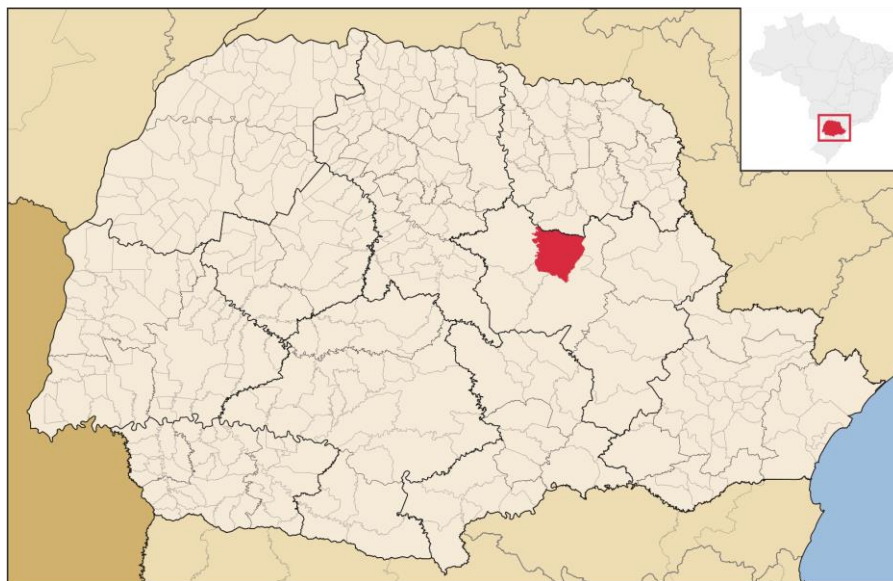


Figura 4 – Localização do Município de Telêmaco Borba/PR (Fonte: WIKIPÉDIA, 2012)

Foram abatidas cinco árvores do híbrido em questão, das quais retiraram-se toretes de 1 m de comprimento entre as posições da base e 100 % da altura comercial, que foram encaminhados para o Laboratório de Química, Celulose e Energia – LQCE/USP, para serem transformados em uma amostra composta de cavacos em picador laboratorial. Estes cavacos foram classificados em peneiras de barra (espessura), sendo utilizados os que passaram pela peneira de 6 mm, e ficaram retidos na espessura de 4 mm. Na sequência os cavacos classificados foram submetidos a secagem ao ar, e armazenamento em sacos de polietileno para condução das demais etapas do estudo.

3.2 Densidade básica e aparente dos cavacos

A determinação da densidade básica dos cavacos de madeira seguiu o método do máximo teor de umidade, conforme descrito pela norma NBR 11941 (2003), Equação 1, a partir da média aritmética de 10 amostras de 100 g de cavacos cada.

$$D_b = \frac{1}{\frac{M_u}{M_s} - 0,346} \quad (1)$$

Em que: D_b – densidade básica, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; M_u – massa úmida, g; M_s – massa seca, g.

Para determinação da densidade aparente dos cavacos seguiu-se o método volumétrico, através da massa seca de cavacos necessária para completar um determinado volume. Para determinação do volume utilizou-se um béquer de dois litros, completando-o com cavacos até a marcação (2 L), após determinou-se o teor seco dos mesmos para obter-se a massa seca utilizada, a partir da qual calculou-se a densidade aparente, de acordo com a Equação 2, a partir da média de 10 repetições.

$$D_a = \frac{M_s}{V_a} \quad (2)$$

Em que: D_a – densidade aparente, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; M_s – massa seca, g; V_a – volume aparente, cm^3 .

3.3 Caracterização morfológica das fibras

Para determinação das dimensões das fibras, retirou-se fragmentos dos cavacos de madeira para maceração. Os mesmos foram colocados em tubo de ensaio com solução de peróxido de hidrogênio e ácido acético em uma proporção de 1:1, e mantidos em estufa a 60 °C por 48 horas para que as fibras se individualizassem. Depois de retirados do tubo de ensaio e lavados em água destilada para remover as substâncias utilizadas na maceração, realizou-se a montagem das lâminas, com adição de 1 gota de safranina, 1 gota de glicerina e 1 gota de água.

Foram preparadas 10 lâminas, das quais adquiriu-se imagens em microscópio óptico com câmera digital acoplada e software específico para aquisição das mesmas. Após, por meio do software Image Pro Plus foram realizadas as medições de 10 fibras por lâmina (totalizando 100 fibras), referentes aos seguintes parâmetros: comprimento, largura e diâmetro do lúmen.

A partir das medições das dimensões das fibras calculou-se as seguintes relações para cada fibra, conforme as Equações a seguir:

$$E = \left(\frac{L - DL}{2} \right) \quad (3)$$

$$FP = \left(\frac{2 \cdot E}{L} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

$$CF = \left(\frac{DL}{L} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

$$IE = \left(\frac{C}{\frac{L}{1000}} \right) \quad (6)$$

$$IR = \left(\frac{2 \cdot E}{DL} \right) \quad (7)$$

Em que: E – espessura da parede celular, μm ; L – largura da fibra, μm ; DL – diâmetro do lúmen, μm ; C – comprimento da fibra, mm; FP – fração parede, %; CF – coeficiente de flexibilidade, %; IE – índice de enfiamento; IR – índice de Runkel.

3.4 Caracterização química

Para caracterização química da madeira utilizou-se amostras de cavacos, as quais foram reduzidas a serragem em moinho, classificadas em um conjunto de peneiras com malha de 40 a 60 mesh visando a determinação dos seguintes parâmetros, de acordo com os procedimentos descritos no Apêndice A:

- teor de extrativos totais;
- teor de lignina: solúvel e insolúvel;
- teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) – obtido pela diferença dada pela Equação 8.

$$Hc = 100 - (Ex + Lt) \quad (8)$$

Em que: Hc – holocelulose, %; Ex – extrativos, %; Lt – lignina total, %.

O teor de cinzas foi determinado em mufla, de acordo com as recomendações da norma TAPPI T 211 om-02. Os resultados obtidos para análise química são expressos como a média aritmética de 5 repetições.

3.5 Pré-tratamento dos cavacos de madeira: método hidrotrópico

Os cavacos foram pré-tratados com o composto hidrotrópico xilenosulfonato de sódio (SXS), grau de pureza de 90 %, Marca Fluka Analytical, produzido e importado da França.

Primeiramente preparou-se uma solução com concentração de 40 % (peso/peso), ou seja, 40 gramas de SXS e 60 gramas de água destilada, conforme metodologia descrita por McKee (1946); Traynard e Eymery (1955a); Traynard (1955b); Gordon et al. (1997); Korpinen e Fardim (2009).

Na sequência a solução concentrada foi sendo diluída e aplicada de acordo com as condições expostas na Tabela 2, com a combinação de diferentes tempos, temperaturas e concentrações de SXS, com intuito de agir na dissolução da lignina. No pré-tratamento de 0 % de concentração utilizou-se apenas água destilada.

Os pré-tratamentos foram conduzidos em autoclave rotativa, com capacidade para 20 litros, contendo 8 cápsulas de aço inoxidável individualizadas, as quais foram carregadas com 70 g de cavacos (massa seca) e solução de extração, com uma relação licor/madeira de 4:1, e aumento progressivo de temperatura de 3 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura fixada.

Depois de finalizado cada um dos pré-tratamentos, drenou-se a solução das cápsulas, a qual foi armazenada para determinação do pH; os cavacos foram lavados primeiramente com NaOH a 0,5 % para evitar a precipitação da lignina extraída durante o pré-tratamento, de acordo com o teste descrito no Apêndice C, em seguida os mesmos foram lavados com água até que a solução fosse visualmente removida.

Tabela 2 – Condições de pré-tratamento dos cavacos de madeira

Tratamento	Tempo (h)	Concentração SXS (%)	Temperatura (°C)
1	1	0	110
2			120
3			130
4		10	110
5			120
6			130
7		20	110
8			120
9			130
10		30	110
11			120
12			130
13	3	0	110
14			120
15			130
16		10	110
17			120
18			130
19		20	110
20			120
21			130
22		30	110
23			120
24			130
25	6	0	110
26			120
27			130
28		10	110
29			120
30			130
31		20	110
32			120
33			130
34		30	110
35			120
36			130
37	9	0	110
38			120
39			130
40		10	110
41			120
42			130
43		20	110
44			120
45			130
46		30	110
47			120
48			130
49	12	0	110
50			120
51			130
52		10	110
53			120
54			130
55		20	110
56			120
57			130
58		30	110
59			120
60			130

3.6 Análise do pH do licor, rendimento e composição química dos cavacos pré-tratados

Nos licores extraídos dos pré-tratamentos determinou-se o pH, e dos cavacos o teor de lignina, extrativos e cinzas de acordo com os mesmos métodos citados anteriormente.

Determinou-se ainda o rendimento total, de acordo com a Equação 9, levando em conta a massa de cavacos antes e depois do pré-tratamento, bem como o rendimento calculado (Equação 10), no qual levou-se em consideração o teor de cinzas e extrativos presentes nos cavacos após os pré-tratamentos.

$$RT = \frac{Mf}{Mi} \cdot 100 \quad (9)$$

$$RC = \frac{Mf - (Mf \cdot (Ex + Cz))}{Mi} \cdot 100 \quad (10)$$

Em que: RT – rendimento total, %; RC – rendimento calculado, %; Mf – massa seca final, g; Mi – massa seca inicial, g; Ex – extrativos, %; Cz – cinzas, %.

3.6.1 Determinação dos pontos ótimos dos pré-tratamento

Com base nos dados obtidos determinou-se o melhor pré-tratamento para os parâmetros: rendimento e remoção de lignina, ou seja, a combinação de fatores (tempo, concentração e temperatura) que proporcionou os valores máximos para cada parâmetro. Para determinação dos pontos ótimos utilizou-se regressão polinomial, através da qual foram ajustadas equações para se obter tais pontos. A partir das equações estimaram-se os pontos ótimos de cada fator através do método iterativo em software específico, de modo a definir a melhor combinação de fatores para cada parâmetro. O melhor pré-tratamento obtido para cada parâmetro foi reproduzido novamente para realização das curvas de cozimento (carga alcalina) pelo processo kraft de polpação.

3.7 Processo de polpação kraft

3.7.1 Curvas de cozimento

Os cavacos, com e sem pré-tratamento, foram submetidos à curva de cozimento pelo processo de polpação kraft com diferentes níveis de carga alcalina, com e sem adição de antraquinona, em uma proporção de 0,05 % sob massa de madeira, como pode ser observado na Tabela 3. O principal objetivo da elaboração desta curva foi à aferição da carga alcalina necessária para obtenção de determinados níveis de deslignificação (expresso em número kappa).

Para realização das curvas de cozimento utilizou-se autoclave rotativa, com capacidade para 20 litros, contendo 8 cápsulas de aço inoxidável individualizadas, com capacidade para 450 ml cada.

Tabela 3 – Condições da curva de cozimento pelo processo de polpação kraft

Parâmetros	Condições
Álcali ativo, (% como NaOH)	10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24
Sulfidez, %	25
Massa seca de cavacos, g	70
Relação licor/madeira	4:1
Temperatura máxima, °C	166
Tempo de aquecimento, minutos	90
Tempo de cozimento, minutos	60
Fator H	780
Carga de antraquinona, %	0 e 0,05

Após o processo de polpação, a polpa obtida foi lavada com água até que todo o licor existente fosse visualmente removido. Em seguida a mesma foi desagregada em “hidrapulper” laboratorial, acondicionada em sacos de microfibras e centrifugada. Na sequência depurou-se a mesma em depurador laboratorial com fenda de 0,2 mm; após esta etapa, os rejeitos foram coletados na superfície da tela e secos em estufa a 103 ± 2 °C. Com os valores do teor de rejeitos secos calcularam-se o rendimento bruto e rendimento depurado, conforme Tabela 5. Posteriormente a depuração a polpa celulósica foi centrifugada e armazenada para

determinação do número kappa. O licor negro foi recolhido para determinação do álcali ativo residual e álcali ativo consumido, seguindo as metodologias descritas na Tabela 6.

Foram utilizadas três repetições por material, ou seja, cavacos com e sem pré-tratamento, ambos com e sem adição de antraquinona. A partir dos resultados obtidos nas curvas de cozimento estimou-se por meio do ajuste de equações a carga alcalina necessária para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$.

3.7.2 Polpação para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$

As cargas alcalinas estimadas na etapa anterior foram replicadas para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$, para ambos os materiais, para condução das etapas subsequentes do estudo.

A polpação para obtenção de número kappa $15 \pm 0,5$ também foi conduzida em autoclave rotativa, com capacidade para 20 litros, contendo 8 cápsulas de aço inoxidável individualizadas, com capacidade para 450 ml cada, seguindo os parâmetros descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de polpação para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$

Parâmetros	Condições
Álcali ativo, (% como NaOH)	*
Sulfidez, %	25
Massa seca de cavacos, g	70
Relação licor/madeira	4:1
Temperatura máxima, °C	166
Tempo de aquecimento, minutos	90
Tempo de cozimento, minutos	60
Fator H	780
Carga de antraquinona, %	0 e 0,05

Em que: *álcali ativo obtido na curva de cozimento, número kappa $15 \pm 0,5$, para os cavacos com e sem pré-tratamento, bem como com e sem adição de antraquinona.

3.7.2.1 Parâmetros determinados no processo de polpação

Para avaliação do desempenho do material frente ao processo de polpação foram considerados os seguintes parâmetros, de acordo com a Tabela 5.

Entre os parâmetros determinados no processo de polpação kraft estão o rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa (nível de deslignificação), viscosidade e ácidos hexenurônicos da polpa, e seletividade do processo.

Tabela 5 – Parâmetros determinados no processo de polpação kraft

Parâmetros	Normas/cálculos
Rendimento bruto, %	Relação entre peso seco de polpa e peso seco de madeira
Rendimento depurado, %	Relação entre peso seco de polpa depurada e peso seco de madeira
Teor de rejeitos, %	Relação entre peso seco de rejeitos (material retido na peneira com fenda de 0,2 mm do depurador laboratorial) e peso seco de madeira
Número kappa	TAPPI Methods T 236 om-99
Viscosidade, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	TAPPI Methods T 230 om-04
Seletividade	Relação entre viscosidade e número kappa
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$	TAPPI Methods T 282 pm-07

Em que: TAPPI Methods – Technical Association of Pulp and Paper Industry.

Para os cavacos submetidos aos pré-tratamentos calculou-se o rendimento global do processo, de acordo com a Equação 11, o qual leva em consideração o rendimento do pré-tratamento e o rendimento bruto da polpação kraft. Este foi utilizado para comparar o rendimento da polpação dos cavacos normais (testemunha) e pré-tratados.

$$RG = \frac{RC.RB}{100} \quad (11)$$

Em que: RG – rendimento global, %; RC – rendimento calculado obtido no pré-tratamento, %; RB – rendimento bruto do processo de polpação, %.

3.7.2.2 Parâmetros determinados no licor negro

O licor negro foi analisado tanto nos cozimentos com os cavacos normais quanto nos cozimentos realizados com cavacos pré-tratados, ambos com e sem antraquinona. Para isso coletou-se licor no final de cada cozimento, sendo analisado de acordo com os parâmetros e normas descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros determinados no licor negro

Parâmetros	Normas/cálculos
Álcali ativo residual, base NaOH e pH	Método descrito por Segura (2012), Apêndice B
Teor de sólidos totais	TAPPI Methods T 650 om-89
Teor de sólidos orgânicos	TAPPI Methods T 625 cm-85
Teor de sólidos inorgânicos	TAPPI Methods T 625 cm-85

Em que: TAPPI Methods – Technical Association of Pulp and Paper Industry.

Com base nos parâmetros determinados anteriormente, calculou-se o álcali ativo consumido, de acordo com a Equação 12.

$$AAC = AAA - AAR \quad (12)$$

Em que: AAC – álcali ativo consumido, $g.L^{-1}$; AAA – álcali ativo aplicado, $g.L^{-1}$; AAR – álcali ativo residual, $g.L^{-1}$.

3.8 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa

As polpas obtidas dos cavacos com e sem pré-tratamento, bem como com e sem adição de antraquinona, foram pré-deslignificadas com oxigênio e branqueadas por meio da sequência ECF (Elemental Chlorine Free): A/D – EOP – D – P, objetivando alvura ISO ≥ 90 % na polpa final. A pré-deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator Quantum-Mark, com amostras de 200 g a.s. O estágio EOP foi realizado no mesmo equipamento, já as etapas A/D, D e P foram realizadas em banho termostatizado. As condições dos estágios de branqueamento podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de pré-deslignificação e branqueamento

Condições de branqueamento	Sequência				
	Pré-O	A/D	EOP	D	P
Consistência, %	12	12	10	10	10
Temperatura, °C	90	90+90	85	75	80
Tempo, min	60	120+13	60	120	120
Pressão, bar	5	-	5	-	-
pH final	10,5 – 11,0	2,5 - 3,0	10,5 - 11,0	3,0 - 3,5	10,5 - 11,0
Reagentes de Branqueamento					
H ₂ O ₂ (kg.t ⁻¹)	-	-	5	-	3
ClO ₂ (kg.t ⁻¹)	-	fk = 0,2*	-	5**	-
NaOH (kg.t ⁻¹)	15	-	10	-	5
O ₂ (kg.t ⁻¹)	18	-	4	-	-
H ₂ SO ₄ (kg.t ⁻¹)	-	6	-	-	-

Em que: Pré-O – pré-deslignificação com oxigênio; A/D – ácido sulfúrico/dióxido de cloro; EOP – extração alcalina com oxigênio e peróxido de hidrogênio; D – dióxido de cloro; P – peróxido de hidrogênio; *fator kappa: Carga ClO₂ (kg.tsa⁻¹) = (número kappa após Pré-O x fk x 10) / 2,63; **definido após curva de 5 a 10 kg.t⁻¹ de ClO₂ para atingir a alvura desejada.

As polpas celulósicas e os reagentes foram misturados manualmente em sacos de polietileno; na sequência o material foi transferido para o equipamento ou banho-maria, de acordo com o estágio de branqueamento, sendo mantido durante o tempo e temperatura pré-estabelecidos. Após terminar o tempo de reação, extraíram-se amostras de licor para análises de pH e residual. Finalizado os estágios de branqueamento, as polpas foram lavadas com água destilada em temperatura ambiente.

Após o estágio de pré-deslignificação com oxigênio determinou-se a eficiência do mesmo, com e sem a participação dos ácidos hexenurônicos (número kappa corrigido), por meio das Equações 13 e 14. Já as Equações 15 e 16 foram utilizadas para obter os parâmetros necessários para determinação da eficiência sem a participação dos ácidos hexenurônicos.

$$Ef \text{ Pré-O} = \frac{K_i - K_d}{K_i} \cdot 100 \quad (13)$$

$$Ef \text{ Pré-O(kappacorrigido)} = \frac{K_{Ci} - K_{Cd}}{K_{Ci}} \cdot 100 \quad (14)$$

$$KCi = Ki - \frac{Hi}{11,6} \quad (15)$$

$$KCd = Kd - \frac{Hf}{11,6} \quad (16)$$

Em que: Ef Pré-O – eficiência da Pré-O, %; Ki – número kappa inicial; Kd – número kappa deslignificado; Ef Pré-O (número kappa corrigido) – eficiência da Pré-O sem a participação dos ácidos hexenurônicos, %; KCi – número kappa corrigido da polpa marrom, sem a participação dos ácidos hexenurônicos; KCd – número kappa corrigido da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio, sem a participação dos ácidos hexenurônicos; Hi – teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom, $\mu\text{mol.g}^{-1}$; Hf – teor de ácidos hexenurônicos da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio, $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Após finalizada a sequência de branqueamento da polpa determinou-se o consumo de cloro ativo equivalente e a branqueabilidade da mesma, através das Equações 17 e 18, respectivamente.

$$CCA = CD.2,63 + CP.2,09 \quad (17)$$

$$\text{Branqueabilidade} = \frac{Ki}{CCA} \quad (18)$$

Em que: CCA – consumo de cloro ativo equivalente, kg.tsa^{-1} ; CD – consumo total de dióxido de cloro ao longo da sequência de branqueamento, kg.tsa^{-1} ; 2,63 – fator de conversão de dióxido de cloro para o equivalente em cloro ativo; CP – consumo total de peróxido de hidrogênio ao longo da sequência de branqueamento, kg.tsa^{-1} ; 2,09 – fator de conversão de peróxido de hidrogênio para o equivalente em cloro ativo; Ki – número kappa inicial da polpa marrom.

3.9 Morfologia das fibras das polpas branqueadas

A análise da morfologia das fibras foi realizada para as polpas branqueadas utilizando-se o equipamento Kajani, que permite a contagem do número destas, e determina as seguintes características, de acordo com as Equações 19 a 22.

$$\text{Comprimento médio das fibras} = \frac{\sum C_i}{N} \quad (19)$$

$$\text{Largura média das fibras} = \frac{\sum L_i}{N} \quad (20)$$

$$\text{Coarseness} = \frac{m}{\sum C_i} \quad (21)$$

$$\text{Teor de finos em comprimento} = \frac{\sum F_i}{\sum C_i} \quad (22)$$

Em que: C_i – comprimento das fibras, mm; L_i – largura das fibras, μm ; N – número de fibras; m – massa de fibras; F_i – comprimento dos elementos finos, μm , entre 5 e 200 μm .

3.10 Refino das polpas branqueadas e testes físicos e mecânicos

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI, segundo a norma NBR 14345 (2004), utilizando o equivalente a 30 g a.s., a 10 % de consistência, nos níveis zero, 750, 1500 e 3000 revoluções. O grau de refino foi avaliado através de determinação do grau Schopper-Riegler.

Após o refino foram formadas folhas de 60 g.m^{-2} para determinação das propriedades físicas e mecânicas da polpa. Estas folhas foram climatizadas por um período de 12 horas, a 23 ± 1 °C e 50 ± 1 % de UR. Ao término deste tempo foram realizados os ensaios físico-mecânicos, de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros determinados nas polpas refinadas

Propriedades	Parâmetros	Normas
Propriedades físicas / ópticas	Drenabilidade	ISO 5267-1
	Densidade aparente	ISO 534
	Volume específico	ISO 534
	Resistência ao ar	ISO 5636-5
	Opacidade	ISO 2470
	Capilaridade Klemm	ISO 8787
	Índice de retenção de água	ISO 23714
Propriedades mecânicas	Índice de tração	ISO 1924-3
	Índice de estouro	ISO 2758
	Índice de rasgo	ISO 1974

3.11 Delineamento experimental e análise estatística

Os dados referentes ao presente estudo foram processados e analisados de forma eletrônica, a partir da construção de um banco de dados utilizando-se o programa Excel® 2007, e os softwares Statistical Package for Social Science 15.0 (SPSS), Statgraphics e Statistical Analysis System (SAS).

Os pré-tratamentos foram conduzidos com delineamento inteiramente casualizado com arranjo tri-fatorial, sendo os fatores: tempo (5 níveis), concentração de SXS (4 níveis) e temperatura (3 níveis), totalizando 60 pré-tratamentos, com três repetições cada. Efetuou-se a análise de variância (ANOVA), com posterior comparação de médias pelo teste de Tukey, em nível de 1 e 5 % de probabilidade de erro. Para estimar os pontos ótimos referentes aos pré-tratamentos aplicados sobre os cavacos ajustaram-se equações polinomiais quadráticas, com objetivo de obtenção dos valores máximos de rendimento e extração de lignina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Densidade básica e aparente dos cavacos

Na Tabela 9 podem ser observados os valores de densidade básica e aparente dos cavacos da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, bem como o coeficiente de variação.

Tabela 9 – Densidade básica e aparente dos cavacos da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Parâmetro	Média (g.cm ⁻³)	CV (%)
Densidade básica	0,447	2,40
Densidade aparente	0,167	2,22

Em que: CV – coeficiente de variação, %.

O valor de densidade básica encontrado para os cavacos situa-se abaixo dos valores citados por autores como Almeida (2003) e Bassa (2006), os quais encontraram valores de 0,499 e 0,502 g.cm⁻³ para cavacos da madeira do híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* aos 7 anos de idade. Já quando comparada aos valores obtidos por Duarte (2007) e Queiroz e Gomide (2003), que utilizaram árvores com 5 e 6 anos de idade, respectivamente, os mesmos situam-se próximos, 0,458 e 0,447 g.cm⁻³.

Santos (2005) em estudo realizado com a madeira do híbrido com 6,5 anos de idade observou uma densidade básica média dos cavacos de 0,440 g.cm⁻³, em conformidade com o presente estudo.

Alencar (2002) em estudo realizado com a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* de 1 a 7 anos de idade, observou que a densidade básica da madeira se estabiliza com 5 anos. Desta forma, segundo Duarte (2007), isso justifica os estudos realizados com madeiras com idade de 5 e 6 anos. A mesma autora cita ainda que os avanços silviculturais dos plantios de eucalipto no Brasil possibilitam a redução da idade de corte, sendo que algumas empresas brasileiras já estão cortando madeira de eucalipto com 5 anos de idade visando a produção de polpa celulósica. Segundo Burger e Richter (1991), a faixa ideal de densidade para produção de celulose situa-se entre 0,4 a 0,6 g.cm⁻³, intervalo no qual devem estar às árvores em idade adequada de corte.

Em relação à densidade aparente, Longue Júnior e Colodette (2011) trabalhando com cavacos da madeira do híbrido *E. gradis* x *E. urophylla* com 7 anos de idade, observaram o valor médio de 0,193 g.cm⁻³ para tal parâmetro. Já Segura (2012) encontrou o valor médio de

0,201 g.cm⁻³ para a madeira do mesmo híbrido com 6 anos de idade. O mesmo autor cita que a densidade aparente é um parâmetro simples e direto, que se relaciona com a capacidade de produção de uma fábrica de celulose. Além disso, a densidade aparente também relaciona-se com as dimensões dos cavacos, pois a mesma é determinada por meio do método volumétrico. Desta forma, com a classificação se obtém maior homogeneidade nas dimensões, evitando os cavacos finos e fora dos padrões ideais.

4.2 Caracterização morfológica das fibras

O estudo das propriedades morfológicas das fibras é de suma importância para a correta caracterização de materiais que venham a ser utilizados na produção de polpa celulósica.

Na Tabela 10 podem ser observados os parâmetros referentes às dimensões médias das fibras da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Tabela 10 – Dimensões médias das fibras da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*

C	L	DL	E	FP	CF	IE	IR
(mm)	(µm)	(µm)	(µm)	(%)	(%)		
1,01	16,57	8,87	3,85	46	54	62,39	0,90

Em que: C – comprimento das fibras; L – largura das fibras; DL – diâmetro do lúmen; E – espessura da parede celular; FP – fração parede; CF – coeficiente de flexibilidade; IE – índice de enfiamento; IR – índice de Runkel.

De acordo com os valores observados na Tabela, as dimensões das fibras da madeira utilizada no presente estudo estão consoantes com os valores citados por Segura (2012) para o híbrido em questão.

Duarte (2007) em estudo desenvolvido com a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, com idade variando entre 5 e 6 anos, observou que o comprimento das fibras situou-se entre 1,12 a 1,19 mm, já a largura da fibra e diâmetro do lúmen mantiveram-se entre 17,72 a 18,78 µm e 10,38 a 10,44 µm, respectivamente. A espessura da parede celular observada no presente estudo situa-se entre os valores citados pela autora, a qual observou valores variando de 3,65 a 4,21 µm.

Em relação à fração parede, o valor observado (46 %) enquadra a parede celular das fibras do híbrido em questão como do tipo médio, a qual encontra-se próxima aos citados por

Duarte (2007), que encontrou valores que variaram de 41 a 45 % para a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

O índice de Runkel, que indica o possível comportamento do material para produção de papel, avalia o grau de colapso das fibras durante o processo. Com base na classificação proposta por Runkel (VASCONCELOS, 2005) a madeira analisada neste estudo apresenta boa qualidade para produção de papel.

A média observada para o índice de enfiamento no presente estudo (62,39) encontra-se próxima à citada por Carvalho e Nahuz (2001), em estudo desenvolvido com a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* com 7 anos de idade, os quais aferiram o valor de 62,87. Em relação aos outros parâmetros referentes às dimensões das fibras, os autores encontraram comprimento médio de 1,08 mm, largura de 17,14 μm , diâmetro do lúmen de 8,76 μm e 4,19 μm para espessura da parede. Para fração parede os mesmos encontraram o valor médio de 48,87 %, coeficiente de flexibilidade 51,13 %, e índice de Runkel de 0,96.

4.3 Composição química

Na Tabela 11 observa-se a composição química da madeira *E. grandis* x *E. urophylla*, através do teor de extrativos totais, lignina residual (insolúvel) e solúvel, cinzas, bem como a teor de holocelulose (celulose + hemicelulose).

Tabela 11 – Composição química da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*

Extrativos (%)	Lignina (%)			Cinzas (%)	Holocelulose (%)
	Residual	Solúvel	Total		
2,63	23,94	3,18	27,12	0,21	70,25

Os valores observados no presente estudo estão em consonância com os citados na literatura, entre os quais estão os descritos por Duarte (2007), que em estudo realizado com a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* com idade variando de 5 a 6 anos, observou extrativos variando de 2,30 a 3,98 %, lignina total de 24,53 a 30,06 %, e teor de holocelulose 65,93 a 72,82 %. Segura (2012) trabalhando com a madeira do mesmo híbrido aferiu que a mesma era composta por 3,06 % de extrativos, 28,09 % de lignina total e 68,85 % de holocelulose.

Os teores de lignina (residual, solúvel e total) observados no presente estudo estão próximos aos valores apresentados por Queiroz e Gomide (2003), que utilizaram o mesmo

híbrido, e encontraram valores de lignina total de 27,20 %, sendo 23,70 % lignina residual e 3,50 % de lignina solúvel.

4.4 Análise do pH do licor, rendimento e lignina dos cavacos pré-tratados

4.4.1 Rendimento dos pré-tratamentos e análise do pH do licor

Na Tabela 12 podem ser observados os parâmetros referentes aos pré-tratamentos, entre os quais estão o pH do licor, o rendimento total, bem como o rendimento calculado.

O pH inicial do licor (solução de extração) apresentou valores variando de 8,7 a 9,4, com média de 9,2, nas concentrações de 10, 20 e 30 % de SXS, já a concentração de 0 % apresentou pH variando de 5,1 a 6,6, com média de 5,6, pois o mesmo é composto apenas por água destilada. O pH final do licor variou de 3,0 a 4,9, com média de 4,1, nas concentrações de 10, 20 e 30 %, já para a concentração de 0 % o pH variou de 2,9 a 4,0, com média de 3,6.

A solução inicial tem caráter alcalino (com exceção da concentração de 0 % que é composta apenas por água destilada) e ácido ao final, o qual se deve a quebra das ligações dos compostos da madeira, levando a formação de compostos ácidos, entre os quais estão os ácidos fórmico e acético (CARVALHO et al., 2008), ácidos graxos, ácidos insaturados, ácidos benzóicos (BARBOSA et al., 2005).

Outra tendência que é possível verificar é que o pH após o pré-tratamento tende a ser menor quanto maior a temperatura, isto comparando-se em uma mesma condição de tempo e concentração, ou seja, a temperatura de 130 °C reduz mais o pH que a de 120 °C e por fim a de 110 °C, o que pode ser explicado pela maior severidade de temperaturas mais elevadas, removendo maior quantidade de compostos ácidos presentes na madeira.

Em relação a concentração da solução de extração, quanto maior, resulta em pH final mais elevado, já que apresenta uma quantidade superior de solução de SXS que é de caráter alcalino. Já o tempo apresenta a mesma tendência da temperatura, ou seja, quanto maior o tempo do pré-tratamento menor o pH final da solução de extração, o que pode ser explicado pelo maior tempo de reação, o qual resulta em maior remoção de compostos da madeira.

Tabela 12 – Rendimento total e calculado, e pH inicial e final do licor dos pré-tratamentos

Trat.	Tempo (h)	Conc. SXS (%)	Temp. (°C)	Fator H	pH do licor		Rend. total (%)	Rend. calculado (%)	
					Inicial	Final			
1	1	0	110	3	5,7	4,0	99,03	95,83	
2			120	10	5,6	4,0	98,11	93,67	
3			130	27	5,2	3,7	98,42	94,10	
4		10	10	110	3	8,9	4,3	104,59	92,81
5				120	10	9,2	4,3	103,82	91,47
6				130	27	8,7	4,0	102,43	90,45
7			20	110	3	9,2	4,7	108,29	93,61
8				120	10	9,3	4,6	108,84	90,60
9				130	27	9,2	4,3	109,28	90,34
10		30	110	3	9,2	4,9	114,41	91,99	
11			120	10	9,3	4,8	112,58	89,95	
12			130	27	9,3	4,6	113,48	87,69	
13	3		0	110	10	5,5	3,9	99,00	96,33
14		120		29	5,5	3,7	98,42	93,41	
15		130		78	5,4	3,6	96,51	91,35	
16		10	10	110	10	9,0	4,1	104,97	93,70
17				120	29	9,0	3,9	104,08	93,01
18				130	78	9,0	3,7	102,17	89,70
19			20	110	10	9,2	4,5	110,90	92,80
20				120	29	9,2	4,2	110,22	90,74
21				130	78	9,2	4,0	105,52	86,72
22		30	110	10	9,3	4,7	116,09	87,31	
23			120	29	9,3	4,5	112,64	85,55	
24			130	78	9,2	4,3	111,56	85,17	
25	6		0	110	19	5,3	3,8	98,81	94,93
26		120		56	5,3	3,6	98,19	93,72	
27		130		154	5,1	3,2	93,62	88,53	
28		10	10	110	19	9,1	4,0	105,77	92,35
29				120	56	9,2	3,8	103,12	90,23
30				130	154	9,0	3,5	99,46	84,30
31			20	110	19	9,3	4,3	109,80	89,56
32				120	56	9,3	4,1	108,82	87,26
33				130	154	9,4	3,8	102,70	82,08
34		30	110	19	9,3	4,5	114,25	88,69	
35			120	56	9,4	4,3	114,03	81,86	
36			130	154	9,3	4,1	109,55	79,29	
37	9		0	110	29	5,5	3,8	98,65	95,54
38		120		84	5,4	3,3	97,21	94,54	
39		130		231	5,9	3,3	89,31	81,23	
40		10	10	110	29	8,7	3,9	105,05	91,63
41				120	84	9,0	3,5	104,32	91,30
42				130	231	9,0	3,2	94,33	76,75
43			20	110	29	9,2	4,2	112,90	89,10
44				120	84	9,3	3,8	110,83	88,59
45				130	231	9,3	3,5	98,65	72,20
46		30	110	29	9,2	4,5	119,65	86,70	
47			120	84	9,3	4,0	117,28	81,13	
48			130	231	9,4	3,8	107,28	73,66	
49	12		0	110	38	5,8	3,7	98,33	95,02
50		120		112	6,0	3,3	93,09	86,91	
51		130		308	6,6	2,9	87,68	80,05	
52		10	10	110	38	8,9	3,8	104,00	90,91
53				120	112	8,8	3,5	103,61	86,81
54				130	308	9,3	3,0	91,73	75,36
55			20	110	38	9,2	4,1	111,24	88,73
56				120	112	9,0	3,8	108,18	83,85
57				130	308	9,3	3,3	92,41	70,32
58		30	110	38	9,2	4,4	118,61	87,43	
59			120	112	9,1	4,1	112,81	81,94	
60			130	308	9,3	3,6	101,21	70,48	

O rendimento dos pré-tratamentos foi determinado de duas maneiras distintas, o rendimento total, o qual levou em consideração a massa de cavacos antes e após os pré-tratamentos, e o rendimento calculado, que levou em consideração o teor de extrativos e de cinzas, os quais foram subtraídos da massa de cavacos após os pré-tratamentos para determinação do rendimento do processo. Procedeu-se desta forma em virtude dos rendimentos totais dos pré-tratamentos apresentarem valores acima de 100 % (exceto para pré-tratamentos realizados apenas com água), como pode ser observado na Tabela 12. Tal fato pode ser explicado pela incorporação de SXS nos cavacos, o que é comprovado pelos altos teores de cinzas e extrativos presentes nos cavacos pré-tratados, apresentados na Tabela 13.

Como pode ser observado na Tabela 12, o rendimento calculado reduziu com o aumento da temperatura, o que era esperado, pois temperaturas mais elevadas tendem a degradar mais os constituintes da madeira, entre os quais estão as hemiceluloses. O tempo de duração do pré-tratamento também seguiu a mesma tendência, ou seja, como o aumento do tempo ocorreu a redução do rendimento, pois com maior duração ocorre maior degradação da madeira. Em relação a concentração de SXS dos pré-tratamentos, quanto maior a mesma, maior a degradação da madeira, e conseqüentemente menor o rendimento do processo.

O rendimento total apresentou comportamento diferente, sendo que quanto maior a concentração de SXS, maior o rendimento, o que é explicado pelo fato de que maior quantidade deste ficou retida no interior dos cavacos após os pré-tratamentos. Para o tempo e a temperatura o rendimento total tendeu a reduzir com o aumento dos mesmos, o que é explicado pela maior duração e severidade das condições.

A análise estatística fatorial para o rendimento calculado, bem como as interações entre os fatores são apresentados nas Tabelas do Apêndice D. Os três fatores isoladamente apresentaram-se altamente significativos a 1 % de probabilidade, bem como a interação dos fatores dois a dois (tempo x concentração, tempo x temperatura, concentração x temperatura), já a interação dos três fatores não foi significativa.

Nas Figuras 5, 6 e 7 podem ser observadas de forma mais clara as variações do rendimento calculado, para as temperaturas de 110, 120 e 130 °C, respectivamente.

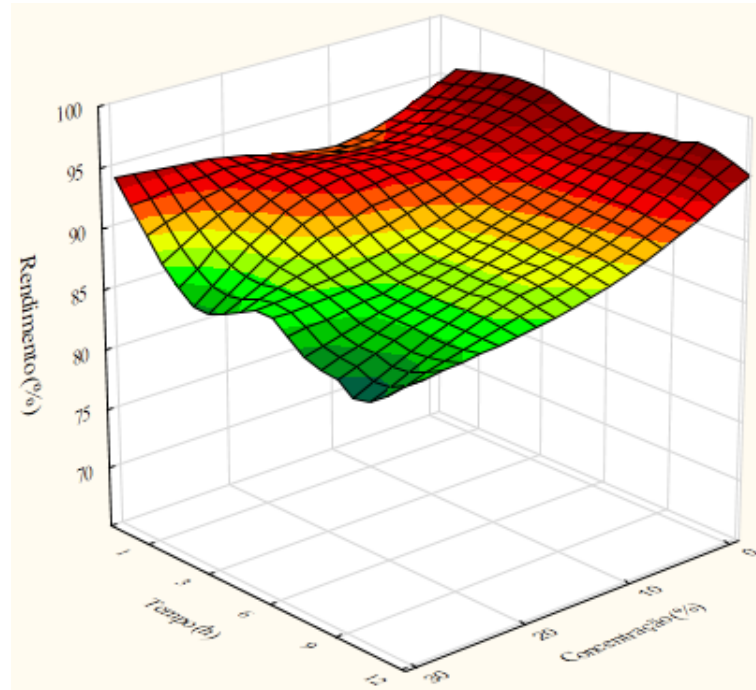


Figura 5 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 110 °C

Como podem ser inferidos na Figura 5 para a temperatura de 110 °C, os valores mais elevados de rendimento foram para a menor concentração, tendendo a reduzir com o aumento da mesma. Outro fato que é possível verificar é que com o aumento do tempo ocorre a redução do rendimento.

Para a temperatura de 120 °C (Figura 6), o rendimento seguiu a mesma tendência observada a 110 °C, sendo que os maiores rendimentos se observam com menores concentrações e tempos.

Já para a temperatura de 130 °C (Figura 7), os menores rendimentos são com as concentrações de 20 e 30 %, bem como com os tempos de 9 e 12 h, os quais proporcionaram uma drástica queda de rendimento. De maneira geral, a partir de 120 e 130 °C ocorre maior reatividade, ocasionando mais sensibilidade e redução do rendimento dos cavacos.

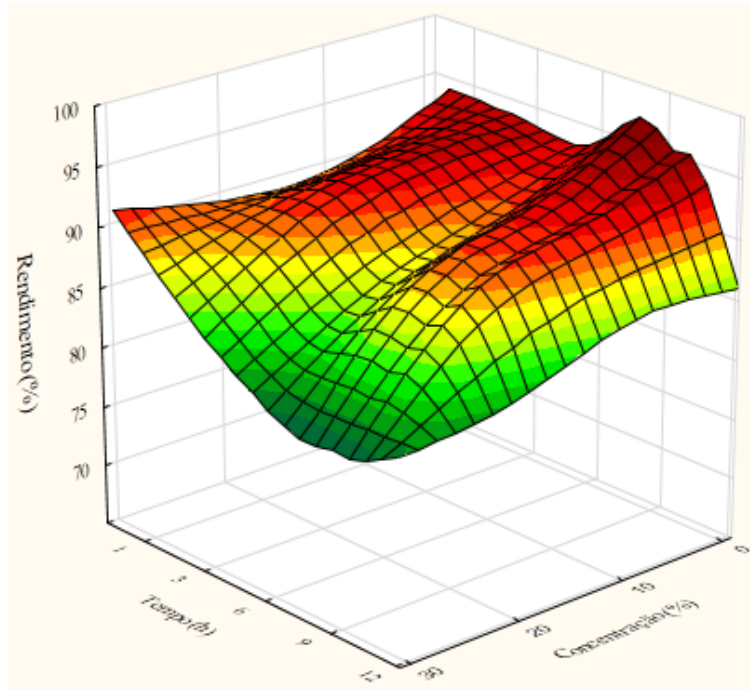


Figura 6 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 120 °C

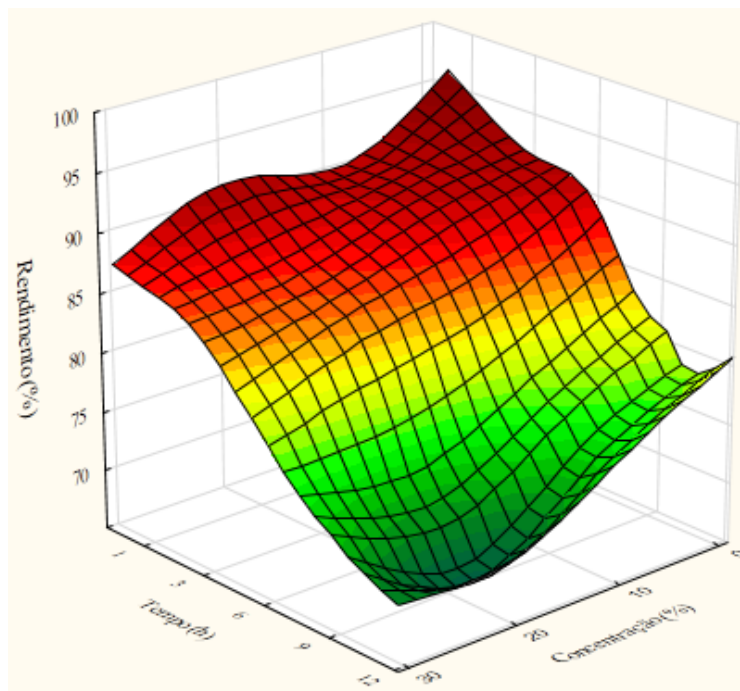


Figura 7 – Rendimento em função do tempo e concentração para temperatura de 130 °C

4.4.2 Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados

Na Tabela 13 podem ser observados os valores médios referentes ao teor de cinzas, teor de extrativos e teor de lignina, bem como o rendimento da extração de lignina de cada pré-tratamento.

O teor de cinzas apresentou a tendência de aumento quanto maior a concentração de SXS, o que comprova a hipótese de que parte deste reagente ficou retido no interior dos cavacos, sendo que quanto mais SXS aplica-se maior a retenção do mesmo na madeira. Já em relação a tempo e temperatura, os mesmos não apresentaram tendência definida em função das condições de pré-tratamento.

O teor de extrativos segue a mesma tendência observada para as cinzas, o qual aumenta com a elevação da concentração de SXS, temperatura e tempo de pré-tratamento.

Para o teor de lignina, o aumento da concentração de SXS, do tempo e da temperatura levaram a redução significativa do mesmo. A temperatura de 130 °C foi a que proporcionou o maior grau de remoção de lignina, quando comparada em uma mesma condição de tempo e concentração.

O rendimento da extração, que leva em consideração a quantidade de lignina que foi removida após os pré-tratamentos em relação ao teor presente inicialmente na madeira, foram mais elevados para as concentrações de 30 % de SXS, bem como para os maiores tempos e temperaturas. O maior rendimento de extração de lignina obtido foi de 39,60 %, no qual os cavacos foram pré-tratados por 12 h, com 30 % de SXS, a 130 °C.

Por meio das Tabelas do Apêndice E, pode ser observada a análise estatística fatorial para o teor de lignina total, bem como as interações entre os fatores. Os três fatores isoladamente apresentaram-se altamente significativos a 1 % de probabilidade, bem como a interação dos fatores dois a dois (tempo x concentração, tempo x temperatura, concentração x temperatura), já a interação dos três fatores não foi significativa.

Tabela 13 – Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados e rendimento da extração

Trat.	Tempo (h)	Conc. SXS (%)	Temp. (°C)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Lignina (%)			Rend. extração (%)*
						Residual	Solúvel	Total	
1			110	0,36	3,08	21,85	3,53	25,38	6,42
2		0	120	0,32	4,40	22,73	2,79	25,51	5,94
3			130	0,38	4,21	22,69	2,96	25,65	5,43
4			110	2,20	6,62	21,52	2,71	24,22	10,69
5		10	120	2,50	9,60	20,81	2,64	23,45	13,56
6			130	2,51	9,39	20,27	2,70	22,97	15,32
7	1		110	4,04	9,70	21,39	2,70	24,09	11,20
8		20	120	3,64	13,34	22,39	2,39	24,78	8,64
9			130	4,10	13,43	21,01	2,38	23,39	13,76
10			110	4,98	14,82	19,51	2,25	21,76	19,77
11		30	120	4,69	15,63	19,74	2,57	22,30	17,77
12			130	5,81	17,12	19,67	2,22	21,89	19,28
13			110	0,39	2,51	22,49	2,82	25,31	6,70
14		0	120	2,28	3,01	22,50	2,88	25,38	6,43
15			130	0,94	4,60	23,44	2,64	26,08	3,86
16			110	2,54	8,41	21,25	3,09	24,34	10,28
17		10	120	2,59	8,26	20,76	2,47	23,23	14,37
18			130	2,33	10,07	21,40	2,37	23,76	12,39
19	3		110	4,25	12,27	20,33	2,54	22,86	15,70
20		20	120	4,44	13,44	20,39	2,49	22,88	15,65
21			130	4,10	13,91	19,00	2,64	21,63	20,24
22			110	8,14	16,87	19,71	2,34	22,05	18,72
23		30	120	6,20	18,06	19,45	2,07	21,51	20,69
24			130	5,65	18,22	17,68	2,53	20,21	25,51
25			110	0,32	3,82	23,06	2,79	25,84	4,72
26		0	120	0,41	4,36	22,10	2,77	24,87	8,32
27			130	0,43	5,21	22,64	2,20	24,84	8,42
28			110	2,47	10,41	21,26	2,59	23,85	12,06
29		10	120	2,63	10,07	20,42	2,54	22,96	15,35
30			130	2,77	12,69	20,24	2,07	22,31	17,74
31	6		110	4,17	14,48	19,71	2,63	22,34	17,65
32		20	120	4,77	15,25	19,12	2,31	21,43	21,00
33			130	4,34	15,94	18,26	2,01	20,27	25,25
34			110	5,66	16,92	20,27	2,28	22,55	16,86
35		30	120	9,91	18,49	19,07	2,14	21,21	21,82
36			130	8,04	19,78	17,07	1,96	19,03	29,84
37			110	0,34	3,02	22,54	2,69	25,22	7,01
38		0	120	0,39	2,57	22,97	2,52	25,49	6,04
39			130	0,43	8,83	22,47	2,00	24,46	9,81
40			110	2,92	10,05	20,00	2,57	22,57	16,79
41		10	120	2,93	9,75	21,56	2,19	23,75	12,46
42			130	3,04	15,80	20,83	1,59	22,41	17,38
43	9		110	5,04	16,24	18,94	2,23	21,17	21,95
44		20	120	5,11	15,17	19,23	2,28	21,51	20,70
45			130	5,35	21,65	17,19	1,46	18,65	31,25
46			110	7,03	20,71	18,19	2,26	20,46	24,59
47		30	120	10,30	20,73	18,25	2,09	20,34	25,02
48			130	7,08	24,46	15,46	1,63	17,09	36,99
49			110	0,37	3,20	22,96	2,83	25,79	4,92
50		0	120	0,59	5,96	22,64	2,30	24,94	8,04
51			130	0,25	8,67	23,11	1,67	24,78	8,65
52			110	2,93	9,85	20,82	2,72	23,55	13,20
53		10	120	4,58	11,84	21,11	2,04	23,16	14,63
54			130	2,88	15,17	20,63	1,63	22,26	17,92
55	12		110	4,95	15,50	18,86	2,73	21,59	20,41
56		20	120	6,10	16,58	18,88	2,06	20,94	22,79
57			130	4,83	19,28	17,56	1,30	18,86	30,47
58			110	6,73	19,76	17,85	2,41	20,26	25,31
59		30	120	6,69	20,80	17,40	2,10	19,50	28,11
60			130	6,87	23,65	14,91	1,47	16,38	39,60

Em que: *calculado com base no teor de lignina original da madeira (27,12 %).

Através das Figuras 8, 9 e 10 podem ser verificadas de forma mais clara as oscilações no teor de lignina total presente nos cavacos após os pré-tratamentos, para as temperaturas de 110, 120 e 130 °C, respectivamente.

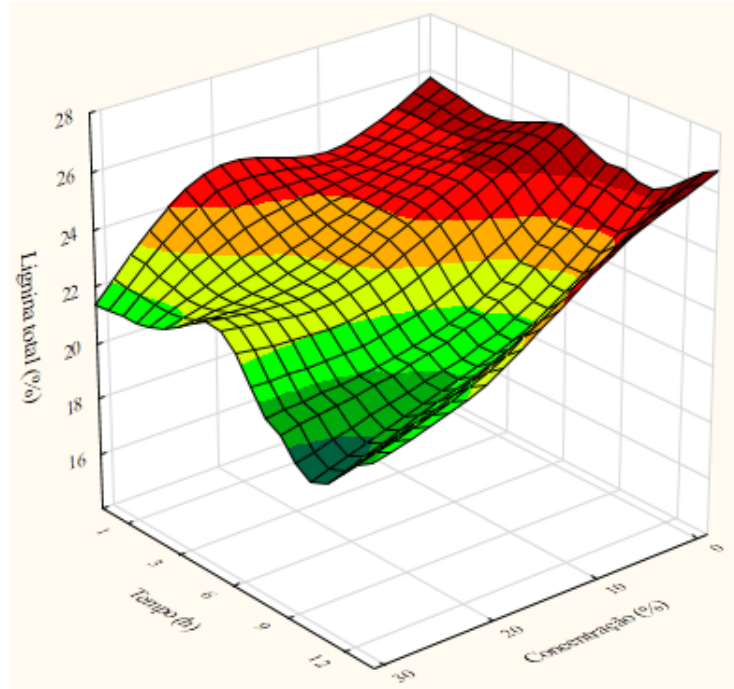


Figura 8 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 110 °C

Como podem ser observados na Figura 8 para a temperatura de 110 °C, os menores valores de lignina foram para a concentração de 30 %, tendendo a aumentar com a redução da mesma. Quanto menor o teor de lignina melhor, pois isto significa que se obteve maior remoção da mesma durante o pré-tratamento.

Para a temperatura de 120 °C (Figura 9), a quantidade de lignina seguiu a mesma tendência observada a 110 °C, sendo que os menores teores se dão com concentração e tempo maiores.

Já para a temperatura de 130 °C (Figura 10), os menores teores de lignina são com a concentração de 30 %, bem como com os tempos de 9 e 12 h, os quais proporcionaram a maior extração de lignina. Ou seja, condições mais severas de tempo, concentração de SXS e temperatura são as que proporcionam o maior grau de remoção de lignina, com uma queda mais acentuada (a 130 °C), quando comparada as outras temperaturas (110 e 120 °C).

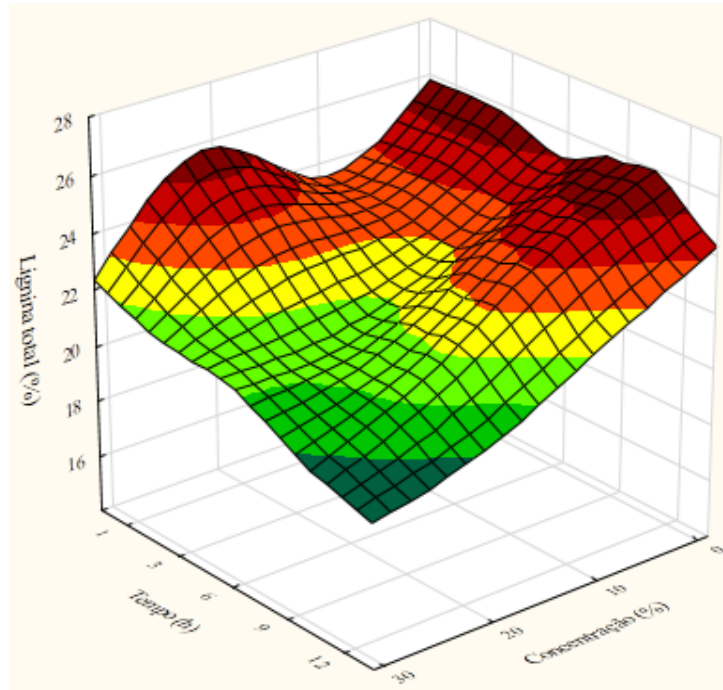


Figura 9 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 120 °C

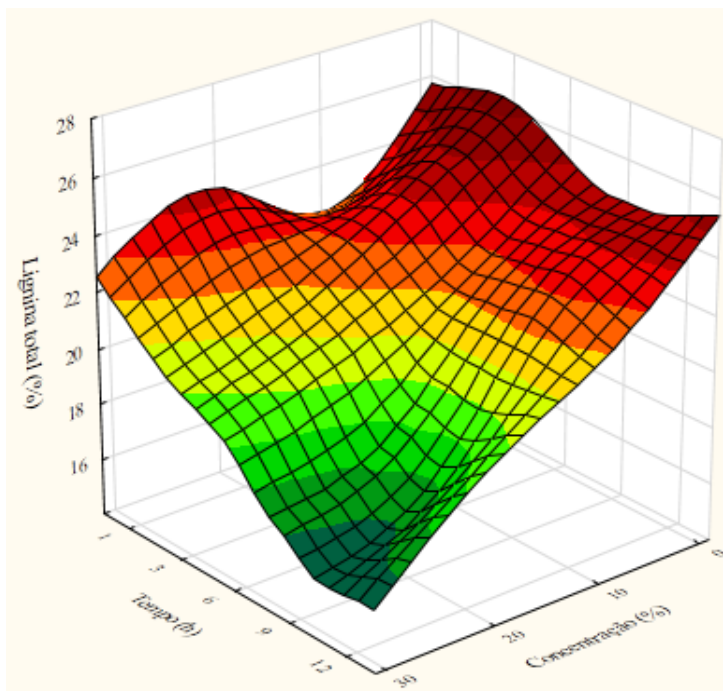


Figura 10 – Lignina total em função do tempo e concentração para temperatura de 130 °C

4.4.3 Determinação dos pontos ótimos através da regressão polinomial

A definição da melhor combinação de fatores foi realizada a partir de uma regressão polinomial quadrática. Foram ajustadas equações que possibilitassem a obtenção dos valores máximos para os parâmetros: rendimento e extração de lignina, as quais são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Equações e ajustes obtidos através da regressão polinomial

Parâmetro	Equação quadrática ajustada	R ² aj	Valores estimados		
			Tempo (h)	Conc SXS (%)	Temp (°C)
Rendimento	$Y = -146,90469 + 7,35846 \cdot \text{TEMPO} - 0,01408 \cdot \text{CONC} + 4,08345 \cdot \text{TEMP} + 0,00681 \cdot \text{TEMPO}^2 + 0,00112 \cdot \text{CONC}^2 - 0,01709 \cdot \text{TEMP}^2 - 0,01032 \cdot \text{TEMPO} \cdot \text{CONC} - 0,06754 \cdot \text{TEMPO} \cdot \text{TEMP} - 0,00176 \cdot \text{CONC} \cdot \text{TEMP}$	0,89	1	0	117,5
Lignina	$Y = -36,21172 + 0,80291 \cdot \text{TEMPO} + 0,28858 \cdot \text{CONC} + 1,00237 \cdot \text{TEMP} + 0,01181 \cdot \text{TEMPO}^2 + 0,00182 \cdot \text{CONC}^2 - 0,00403 \cdot \text{TEMP}^2 - 0,01032 \cdot \text{TEMPO} \cdot \text{CONC} - 0,0822 \cdot \text{TEMPO} \cdot \text{TEMP} - 0,00367 \cdot \text{CONC} \cdot \text{TEMP}$	0,85	12	30	130

Em que: Tempo, h; Conc – Concentração, %; Temp – Temperatura, °C.

Como pode ser observado, foram estimados valores para cada fator, em função do rendimento e lignina, nos quais os parâmetros são otimizados, ou seja, os pontos ótimos de cada fator para obtenção do valor máximo de rendimento e valor mínimo de lignina (maior extração).

A partir desta definição observou-se a combinação de fatores (tempo, concentração e temperatura) para cada parâmetro (rendimento e lignina), os quais foram reproduzidos para obtenção de cavacos pré-tratados para realização das curvas de cozimento, com e sem antraquinona. A partir dos resultados obtidos nas curvas, definiu-se as condições do pré-tratamento que apresentaram os melhores parâmetros, as quais foram repetidas para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$, para posteriormente serem submetidas ao branqueamento e testes físico-mecânicos.

4.4.4 Determinação dos parâmetros referentes aos melhores pré-tratamentos

Na Tabela 15 podem ser observados os parâmetros referentes ao pH do licor, rendimento total, bem como o rendimento calculado dos cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C), e com os cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C).

Tabela 15 – Rendimento total e calculado, e pH inicial e final do licor dos pré-tratamentos

Parâmetro	Tempo (h)	Conc. SXS (%)	Temp. (°C)	Fator H	pH do licor		Rend. total (%)	Rend. calc. (%)
					Inicial	Final		
Rendimento	1	0	117,5	8	5,5	4,1	98,29	91,15
Lignina	12	30	130	308	9,6	3,6	100,20	67,69

O pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento foi reproduzido com 0 % de concentração de SXS, ou seja, apenas com água. Tal pré-tratamento apresentou licor de extração com pH inicial de 5,5, já o pH inicial da solução com 30 % de SXS foi de 9,6; ao final da extração o pH do licor com 30 % de SXS apresentou-se mais ácido (3,6) que o reproduzido apenas com água (4,1), o que é um indicio da maior quebra de ligações dos componentes da madeira, levando a formação de compostos ácidos, entre os quais estão os ácidos fórmico e acético (CARVALHO et al., 2008), ácidos graxos, ácidos insaturados, ácidos benzóicos (BARBOSA et al., 2005).

O rendimento apresentou a tendência esperada, de acordo com todos os pré-tratamentos aplicados nos cavacos da madeira (Tabela 12), com valor de 91,15 % para o pré-tratamento com água, e 67,69 % para a concentração de 30 % de SXS.

Na Tabela 16 podem ser observados os valores médios referentes ao teor de cinzas, teor de extrativos e teor de lignina, bem como o rendimento da extração de lignina dos cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou o maior rendimento e com os cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou a maior extração de lignina.

Tabela 16 – Determinação da lignina presente nos cavacos pré-tratados

Parâmetro	Tempo (h)	Conc. SXS (%)	Temp. (°C)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Lignina (%)			Rend. extração (%)*
						R	S	T	
Rendimento	1	0	117,5	0,36	7,11	23,15	2,48	25,63	5,51
Lignina	12	30	130	7,54	26,21	15,18	1,33	16,51	39,12

Em que: R – residual; S – solúvel; T – total. *calculado com base no teor de lignina original da madeira (27,12 %).

Como pode ser observado na Tabela 16, os cavacos pré-tratados com SXS apresentaram elevado teor de cinzas quando comparados com os tratados apenas com água, o que é indicativo que parte do mesmo ficou retido no interior dos cavacos, o que eleva o teor de compostos inorgânicos. O teor de extrativos seguiu a mesma tendência, sendo elevado nos cavacos pré-tratados com SXS.

O pré-tratamento com SXS foi eficiente na remoção da lignina, extraindo 39,12 % da mesma quando comparada com o teor inicial da madeira; já para os cavacos pré-tratados apenas com água (maior rendimento) a extração foi de apenas 5,51 % da lignina total. Tal eficiência na remoção de lignina se explica em virtude do SXS aumentar a solubilidade de moléculas orgânicas em água (ARANTES, 2009; HODGDON e KALER, 2007). De acordo com Arantes (2009), normalmente os agentes hidrotropicos, entre os quais está o SXS, são compostos por grupos polares e apolares, os quais permitem dissolver a lignina através da formação de fortes interações inter-moleculares, do tipo íon-dipolo, com a água e interagindo fortemente com a lignina.

4.5 Processo de polpação kraft

4.5.1 Curvas de cozimento

Nas Tabelas 43 a 48, do Apêndice F, podem ser observados os valores médios dos parâmetros obtidos nas curvas de cozimento da madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* para todos os materiais, identificados de acordo com as definições a seguir:

- NORMAL: cavacos sem pré-tratamento (testemunha);
- NORMAL AQ: cavacos sem pré-tratamento e cozimento com antraquinona (testemunha AQ);
- RENDIMENTO: cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C);
- RENDIMENTO AQ: cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C) e cozimento com antraquinona;
- LIGNINA: cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C);
- LIGNINA AQ: cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C) e cozimento com antraquinona;

A partir da Figura 11 podem ser comparados os valores de rendimento bruto das curvas de cozimento realizadas com os cavacos normais, com o rendimento global obtido para os cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou o maior rendimento, e cavacos pré-tratados com a combinação de fatores que proporcionou a maior extração de lignina, ambas com e sem antraquinona.

Como pode ser observado, os valores de rendimento diferiram de forma considerável entre os cavacos normais e pré-tratados. Os cavacos normais apresentaram rendimento bruto variando de 74,0 a 51,8 %, os pré-tratados com a combinação de fatores que apresentou o maior rendimento (apenas com água) variando de 66,0 a 47,9 %, e os pré-tratados com SXS, através da combinação de fatores que proporcionou a maior extração de lignina variando de 31,9 e 28,1 %, para os níveis de AA de 10 a 24 %.

O rendimento global dos cavacos pré-tratados foi inferior ao rendimento bruto dos cavacos normais, pois o mesmo leva em consideração os rendimentos dos pré-tratamentos, que foram de 91,15 e 67,69 % para os pré-tratamento de RENDIMENTO e LIGNINA,

respectivamente. O baixo rendimento obtido a partir dos cavacos pré-tratados com SXS (LIGNINA) pode ser explicado em parte pelo rendimento (67,69 %) e remoção da lignina (39,12 %) do pré-tratamento, e por consequência a ação mais pronunciada do licor de cozimento durante a polpação.

A adição da antraquinona não alterou de forma considerável o rendimento dos cavacos normais (73,6 a 52,8 %) e pré-tratados com água (67,0 a 47,8 %) e SXS (32,0 a 29,2 %).

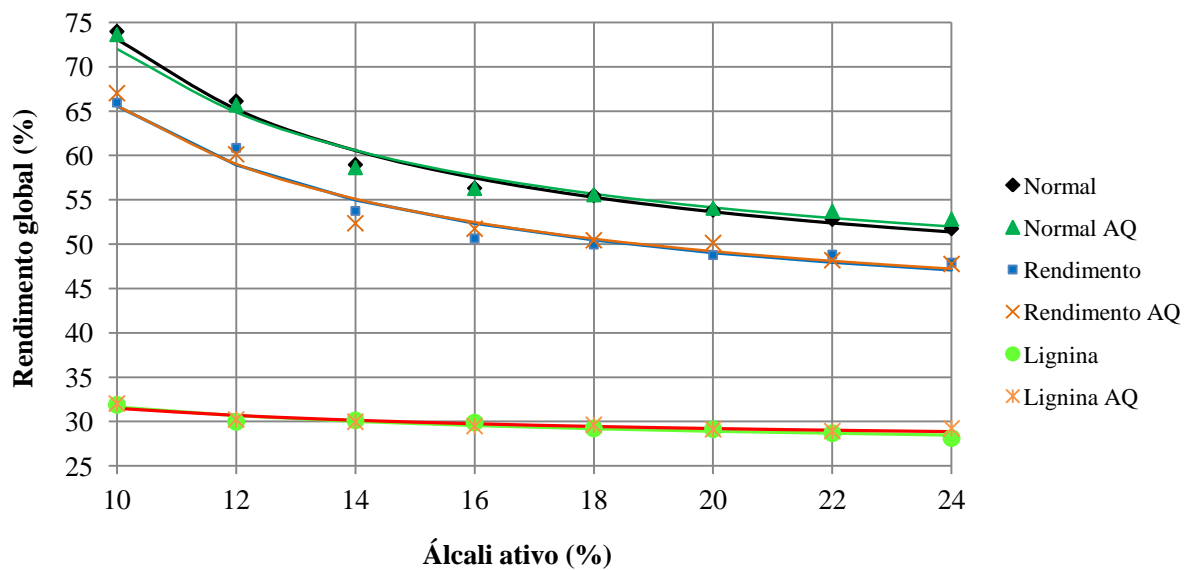


Figura 11 – Rendimento bruto/global em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento

Além do rendimento global (bruto), a análise do rendimento depurado (Figura 12) também é importante, pois leva em consideração a polpa sem rejeitos, representando o que realmente seria utilizado nos processos subsequentes à polpação. O rendimento depurado do pré-tratamento RENDIMENTO AQ foi maior para as cargas de álcali de 10 e 12 % (57,4 e 59,1 %), quando comparado aos cavacos normais (50,6 e 58,6 %), em função do menor teor de rejeitos. A utilização de antraquinona também melhorou o rendimento depurado para os cavacos normais (56,7 e 60,5 %), comprovando que sua adição no cozimento atua na preservação dos carboidratos e intensifica a deslignificação da madeira, resultando em menor teor de rejeitos, e por consequência maior rendimento depurado. Já para os cavacos pré-tratados com SXS (LIGNINA), a adição da antraquinona não alterou o rendimento depurado, já que o teor de rejeitos foi zero para todas as cargas de álcali.

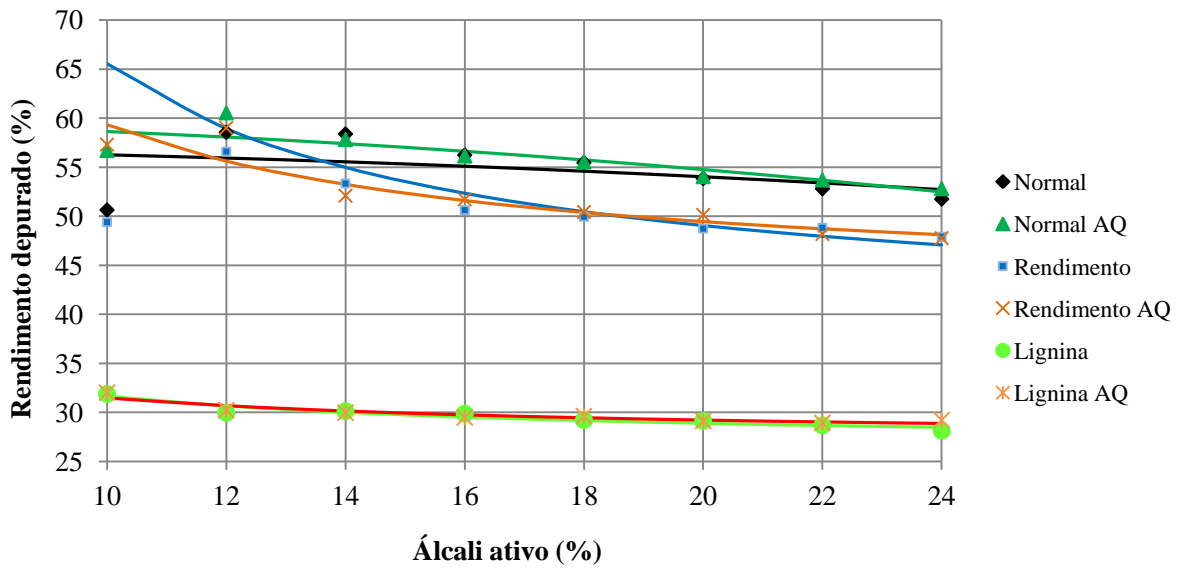


Figura 12 – Rendimento depurado em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento

Para análise do rendimento depurado leva-se em consideração o teor de rejeitos, que são cavacos ou fibras que não se individualizaram durante a polpação e são removidos na depuração. O teor de rejeitos (Figura 13) foi elevado para os níveis de 10 e 12 % de álcali ativo para os cavacos normais (23,4 e 7,6 %) e pré-tratados com água (RENDIMENTO, 16,6 e 4,3 %). A adição da antraquinona reduziu os rejeitos para os cavacos normais (16,9 e 5,1 %) e RENDIMENTO AQ (9,7 e 1,1 %).

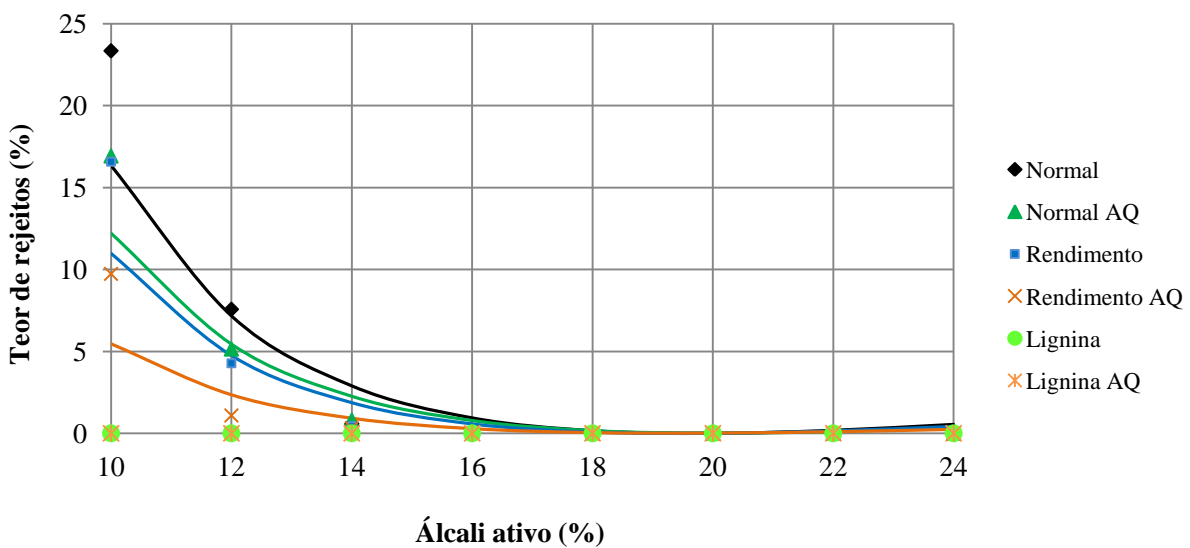


Figura 13 – Teor de rejeitos em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento

A polpa celulósica obtida dos cavacos pré-tratados com SXS não apresentaram rejeitos, mesmo nas menores cargas de álcali, o que demonstra que o mesmo foi vantajoso neste quesito, pois melhorou a deslignificação dos cavacos. A polpa obtida a partir dos cavacos pré-tratados com água também apresentaram menor teor de rejeitos quando comparados com os cavacos normais, especialmente com a adição da antraquinona.

Assim como os valores de rendimento do processo, a análise do número kappa é extremamente importante, pois indica o nível de deslignificação da polpa celulósica, sendo um dos pontos decisivos para tomada de decisão em um processo de polpação. O número kappa tende a reduzir com o aumento da carga alcalina aplicada e com a adição da antraquinona, o que pode ser observado na Figura 14, principalmente nos níveis de álcali de 10 a 14 %.

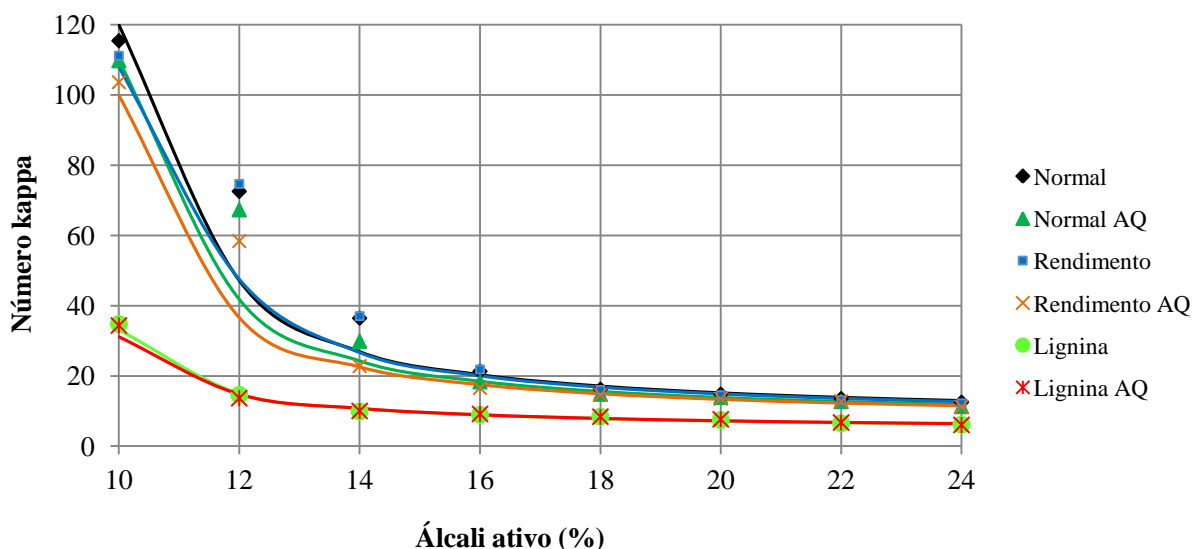


Figura 14 – Número kappa em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento

Os cavacos pré-tratados com SXS (LIGNINA) apresentaram alto grau de deslignificação, demonstrando que o pré-tratamento foi realmente eficiente neste aspecto. Enquanto o número kappa dos cavacos normais variou de 115,4 a 12,5, o número kappa dos cavacos pré-tratados com SXS variou de 34,8 a 6,1, para cargas alcalinas de 10 a 24 %. Já os cavacos pré-tratados com água (RENDIMENTO) apresentaram número kappa variando de 111,2 a 12,2. A adição da antraquinona também contribuiu com a redução do número kappa, em especial para as baixas cargas de álcali de ambos os materiais. Gomide e Oliveira (1980), estudando o processo kraft encontraram que a antraquinona tem ação mais pronunciada em cozimentos com cargas de álcali ativo mais baixas, que de acordo com os autores pode ser

explicado pela alta concentração de íons OH^- nas cargas mais altas de álcali ativo, o que pode mascarar a ação da antraquinona.

O pré-tratamento dos cavacos com SXS reduziu em 3,32 vezes o número kappa da polpa (115,4 para 34,8) quando comparada aos cavacos normais, para 10 % de álcali. Desta forma o pré-tratamento com SXS foi benéfico na redução do número kappa da polpa, bem como no teor de rejeitos, em contrapartida reduziu o rendimento do processo.

O pré-tratamento com SXS possibilitou a intensificação da deslignificação da polpa, pois extraiu-se 39,12 % da lignina presente na madeira antes desta ser submetida a polpação, sendo possível obter polpa de mesmo número kappa com menores cargas de álcali ativo que para cavacos normais, assim aumentando a eficiência do processo de polpação a partir do uso de menores cargas de reagentes.

A análise do álcali ativo residual (Figura 15) também fornece informações importantes sobre o processo, pois indica a quantidade de reagentes que não foi consumida na deslignificação da polpa.

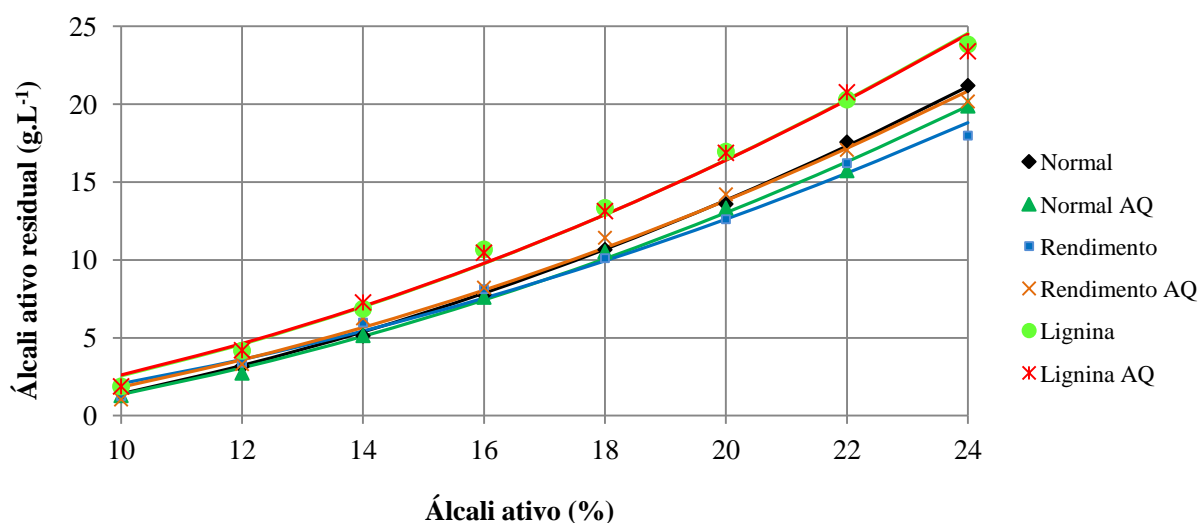


Figura 15 – Álcali ativo residual em função da carga alcalina referente às curvas de cozimento

A curva de álcali ativo residual para os cavacos pré-tratados com SXS foi superior aos demais materiais, ou seja, consumiu menos álcali durante o processo de polpação, e mesmo assim possibilitou o maior grau de deslignificação, refletindo na otimização do uso dos reagentes, pois aliou-se o menor consumo de álcali com uma alta taxa de deslignificação (menor número kappa).

A adição da antraquinona reduziu a quantidade de álcali ativo residual, o que comprova o melhor aproveitamento dos reagentes durante a polpação, resultando em um maior rendimento e aumento na taxa de deslignificação (menor número kappa) reflexo do melhor aproveitamento da carga aplicada.

Silva Júnior (1997), em estudo desenvolvido com a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, aplicando diferentes cargas de antraquinona, observou que a adição da mesma aumenta o rendimento depurado, bem como reduz o teor de rejeitos e o número kappa da polpa, indicando que existe um melhor aproveitamento da carga alcalina.

A relação entre o rendimento depurado e número kappa, Figura 16, possibilita uma análise interessante quando trabalha-se com diferentes materiais, pois indica qual será o rendimento depurado para um mesmo nível de deslignificação.

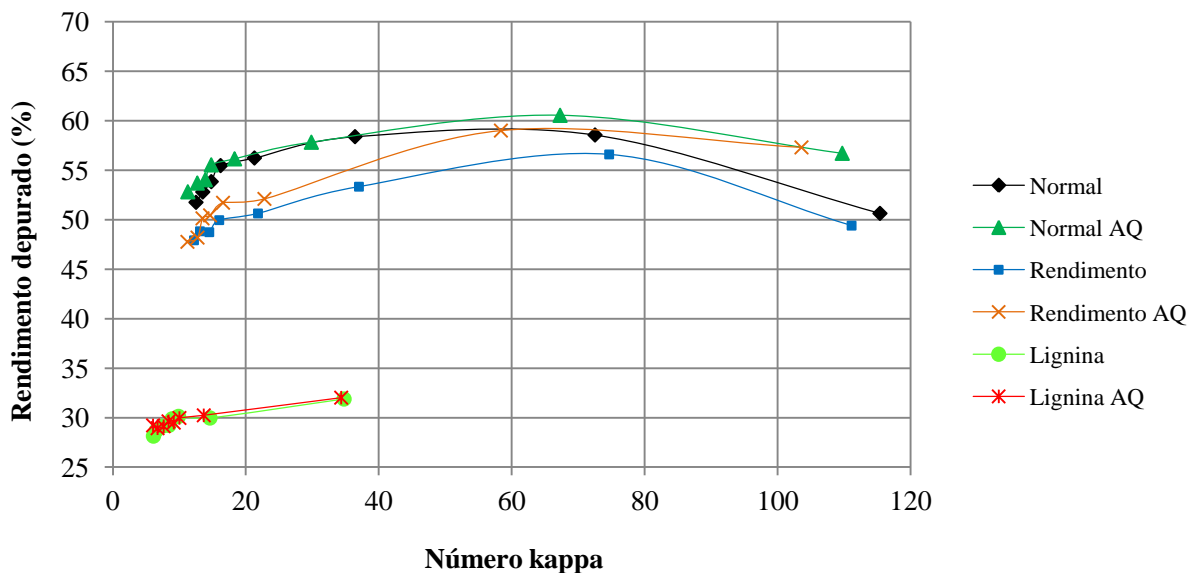


Figura 16 – Rendimento depurado em função do número kappa referentes às curvas de cozimento

As polpas obtidas a partir dos cavacos pré-tratados com SXS, com e sem antraquinona, apresentam rendimento depurado menor, mas em contrapartida também apresentam menor número kappa. Para um mesmo número kappa (20, por exemplo), os cavacos normais e pré-tratados com água apresentam maior rendimento depurado quando comparados aos cavacos pré-tratados com SXS.

Como pode ser observado na Figura 16, para um mesmo número kappa o rendimento depurado da polpa com adição de antraquinona é maior para todos os materiais, o que se justifica pela maior taxa de deslignificação e maior preservação dos carboidratos.

De acordo com Carvalho (1999), o aumento da taxa de deslignificação é, geralmente, acompanhado de um decréscimo no rendimento, bem como das propriedades de resistência da polpa, em função da degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses. Devido a estes fatores, Cardoso et al. (2011) citam que por razões econômicas e de qualidade da polpa, deve-se empregar uma carga mínima de álcali para a obtenção de um determinado número kappa.

Na Tabela 17 podem ser observadas as equações ajustadas a partir dos resultados laboratoriais das curvas de cozimento para os cavacos de referência (NORMAL), pré-tratados com água (RENDIMENTO) e SXS (LIGNINA), com e sem adição de antraquinona.

Tabela 17 – Equações ajustadas a partir das curvas de cozimento

Material	Parâmetro	Equação	R ²
Normal	K	$K = 1/(0,133288 - 1,34528/AA)$	0,95
	RB	$RB = 1/(0,0235981 - 0,0991366/AA)$	0,97
	RD	$RD = 56,9994 - 0,007431*AA^2$	0,11
	TR	$TR = (-4,15184 + 81,9511/AA)^2$	0,85
	AAR	$AAR = -2,75089 + 0,0414679*AA^2$	0,99
Normal AQ	K	$K = 1/(0,145286 - 1,45635/AA)$	0,96
	RB	$RB = 1/(0,0230518 - 0,0916692/AA)$	0,96
	RD	$RD = 59,9236 - 0,0129391*AA^2$	0,73
	TR	$TR = (-3,48231 + 69,7737/AA)^2$	0,88
	AAR	$AAR = -2,52915 + 0,0389112*AA^2$	0,98
Rendimento	K	$K = 1/(0,136325 - 1,38371/AA)$	0,94
	RG	$RG = 1/(0,0255211 - 0,102658/AA)$	0,96
	RD	$RD = 54,2357 - 0,0114995*AA^2$	0,42
	TR	$TR = (-3,4888 + 68,0247/AA)^2$	0,84
	AAR	$AAR = -1,46553 + 0,0351979*AA^2$	0,99
Rendimento AQ	K	$K = 1/(0,146368 - 1,4288/AA)$	0,97
	RG	$RG = 1/(0,0254116 - 0,101707/AA)$	0,95
	RD	$RD = 1/(0,0235797 - 0,0672093/AA)$	0,87
	TR	$TR = (-2,49482 + 48,3188/AA)^2$	0,80
	AAR	$AAR = -2,14594 + 0,0398928*AA^2$	0,99
Lignina	K	$K = 1/(0,251847 - 2,21676/AA)$	0,97
	RG	$RG = 1/(0,037614 - 0,0600708/AA)$	0,88
	RD	$RD = 1/(0,037614 - 0,0600708/AA)$	0,88
	TR	-*	-
	AAR	$AAR = -2,07449 + 0,0462349*AA^2$	0,99
Lignina AQ	K	$K = 1/(0,246356 - 2,14244/AA)$	0,97
	RG	$RG = 1/(0,0367124 - 0,0495199/AA)$	0,85
	RD	$RD = 1/(0,0367124 - 0,0495199/AA)$	0,85
	TR	-*	-
	AAR	$AAR = -1,98351 + 0,0459549*AA^2$	0,99

Em que: K – número kappa; RB – rendimento bruto, %; RG – rendimento global, %; RD – rendimento depurado, %; TR – teor de rejeitos, %; AA – álcali ativo aplicado, %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹. *TR foi zero para todos os níveis de álcali.

Com base nas equações ajustadas a partir das curvas de cozimento estimou-se os parâmetros do processo para polpa com número kappa 15 (Tabela 18), que foi utilizada nas etapas subsequentes do estudo, como branqueamento, refino e testes físicos e mecânicos.

Tabela 18 – Parâmetros estimados a partir das equações para polpa com número kappa 15

Parâmetro / Material	AA (%)	RB / RG (%)	RD (%)	TR (%)	AAR (g.L⁻¹)
Normal	20,2	53,5	54,0	0,0	14,2
Normal AQ	18,5	55,2	55,5	0,1	10,8
Rendimento	19,9	49,1	49,7	0,0	12,4
Rendimento AQ	17,9	50,7	50,4	0,0	10,7
Lignina	12,0	30,7	30,7	0,0	4,6
Lignina AQ	11,9	30,7	30,7	0,0	4,5

Em que: AA – álcali ativo aplicado, %; RB – rendimento bruto, %; RG – rendimento global, %; RD – rendimento depurado, %; TR – teor de rejeitos, %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹.

A partir dos resultados estimados na Tabela 18 observou-se que o pré-tratamento RENDIMENTO apresentou rendimento inferior ao material de referência (NORMAL), bem como carga de álcali ativo similar; em função disto o material deste pré-tratamento não foi utilizado para as demais etapas do estudo.

4.5.2 Obtenção de polpa celulósica com número kappa $15 \pm 0,5$

4.5.2.1 Parâmetros obtidos para polpa

Na Tabela 19 são apresentados os resultados referentes aos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona, para polpa com número kappa $15 \pm 0,5$.

Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir da polpação para número kappa $15 \pm 0,5$

Parâmetro	Material			
	Normal	Normal AQ	Lignina	Lignina AQ
Número kappa	15,2	15,5	14,9	14,8
Álcali ativo (base NaOH), %	18,1	17,0	11,8	11,3
Rendimento bruto / global, %	54,6	55,2	30,2*	30,5*
Rendimento depurado, %	54,6	55,2	30,2	30,5
Teor de rejeitos, %	0,0	0,0	0,0	0,0
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	55,7	51,2	8,9	7,2
Viscosidade, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	1049	1131	1239	1259
Seletividade	69,2	72,8	83,4	85,3

Em que: *rendimento global, leva em consideração o rendimento do pré-tratamento (67,69 %) e da polpação.

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que a carga alcalina necessária para obter o mesmo nível de deslignificação (número kappa) foi 34,8 e 37,6 % menor para os cavacos pré-tratados com SXS, sem e com antraquinona, respectivamente, quando comparado com os cavacos de referência (NORMAL). Deve-se destacar que a maior eficiência de remoção de lignina na polpa dos pré-tratamentos LIGNINA foi acompanhada de uma intensa redução de rendimento (30,2 e 30,5 %), quando comparado com a madeira NORMAL (54,6 e 55,2 %); não sendo observado rejeitos em nenhum dos tratamentos considerados nesta etapa do trabalho. O menor rendimento para os cavacos pré-tratados se explica em parte pelo rendimento (67,69 %) e remoção da lignina (39,12 %) do pré-tratamento.

Além do rendimento e deslignificação, outros fatores são importantes para caracterização da polpa celulósica, entre eles estão os ácidos hexenurônicos, que são formados durante a polpação alcalina pela modificação de ácidos 4-O metilglucurônicos,

presentes nas xilanas, os quais são influenciados pelas condições de cozimento, em especial o álcali ativo, sulfidez e temperatura (SILVA et al., 2001; SEGURA, 2012). Segundo Costa et al. (2001) tais compostos protegem as xilanas contra a despolimerização terminal, desta forma preservando o rendimento do processo de polpação; Vantorim et al. (2006) cita que os ácidos hexenurônicos são indesejáveis nos processos de branqueamento, pois consomem reagentes químicos e causam maior reversão de alvura.

Em relação aos ácidos hexenurônicos, observou-se que os cavacos normais apresentaram polpa com maior teor desses compostos, quando comparada com a polpa obtida a partir dos cavacos pré-tratados com SXS; os menores teores de ácidos hexenurônicos observados nas polpas dos tratamentos LIGNINA são indicativos de menor necessidade de reagentes para o branqueamento destas polpas quando comparada com as polpas dos tratamentos NORMAL. O menor teor de tais compostos na polpa obtida dos cavacos pré-tratados é indicativo de que grande parte das hemiceluloses foram removidas durante o pré-tratamento, em especial as xilanas, como citado anteriormente.

A viscosidade é um parâmetro importante para avaliação da qualidade da polpa celulósica, pois está associada ao grau médio de polimerização das cadeias de celulose, sendo utilizada para estimar indiretamente o nível de degradação dos carboidratos durante as etapas de obtenção da polpa celulósica (DUARTE, 2007). De acordo com a mesma autora, quanto maior o valor de viscosidade, maior a preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, melhores serão as propriedades de resistência do papel, principalmente aquelas que dependem da ligação entre fibras. Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que as polpas obtidas a partir dos cavacos pré-tratados com SXS apresentaram maior viscosidade ($1239 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), quando comparadas as polpas obtidas com os cavacos normais ($1049 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). A adição da antraquinona proporcionou o aumento da viscosidade em ambos os casos (LIGNINA AQ = $1259 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; NORMAL AQ = $1131 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), pois a mesma atua protegendo as cadeias de celulose durante a polpação. Segundo Gomide et al. (1987) a antraquinona tem ação protetora sobre os grupos terminais redutores dos carboidratos, minimizando as reações de despolimerização terminal.

A menor carga de álcali ativo utilizada para os cavacos pré-tratados possibilitou a obtenção de maior viscosidade, preservando as cadeias de celulose. Santos (2000) e Alencar (2002) citam que madeiras com maior teor de lignina podem exigir maior quantidade de álcali para atingir níveis desejáveis de deslignificação no processo de polpação kraft. Tal fato, segundo Duarte (2007), implica em maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, que irão refletir na redução do rendimento, na

diminuição da viscosidade e resistência da polpa celulósica, assim como gerar maior quantidade de sólidos para queima em caldeira de recuperação.

De acordo com Silva Júnior (2005) o aumento da carga alcalina do cozimento proporciona uma redução significativa no rendimento do processo de polpação, o que acontece devido a degradação das xilanas, que são sensíveis ao aumento da carga alcalina, causando impactos negativos na seletividade do cozimento, que é expressa a relação entre a viscosidade e o número kappa; os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que a seletividade do processo de polpação dos cavacos pré-tratados foi superior ao dos cavacos dos tratamentos NORMAL e NORMAL AQ.

4.5.2.2 Análise do licor negro

Na Tabela 20 podem ser observados os parâmetros referentes ao licor negro dos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona, para polpa com número kappa $15 \pm 0,5$. Como pode ser observado, o álcali ativo residual dos cavacos pré-tratados foi menor do que para os cavacos normais, o que se explica em função da menor carga alcalina aplicada para obtenção de polpa com mesmo número kappa. De acordo com alguns autores os valores de álcali ativo residual não devem cair a níveis muito baixos, para evitar problemas como reprecipitação da lignina sobre a polpa; segundo Lombardo e Padilha (1998), os níveis de álcali residual devem se manter entre 5 e 13 g/L. Os níveis observados para as polpas obtidas a partir dos cavacos pré-tratados foram um pouco abaixo dos níveis citados; já para os cavacos normais os valores se mantiveram no intervalo citado pelos autores.

Tabela 20 – Parâmetros referentes ao licor negro

Parâmetro	Material			
	Normal	Normal AQ	Lignina	Lignina AQ
Álcali ativo residual, g.L ⁻¹	11,1	9,7	4,6	4,2
Álcali ativo consumido, g.L ⁻¹	34,2	32,8	24,9	24,1
pH	12,1	12,0	11,5	11,4
Teor de sólidos totais, %	13,5	13,2	13,9	13,6
Teor de sólidos orgânicos, %	9,3	9,2	9,0	8,9
Teor de sólidos inorgânicos, %	4,2	4,0	4,9	4,7

Em relação ao pH final do licor negro, segundo Santos (2005), o mesmo deve manter-se acima de 11, pois uma quantidade de álcali deve permanecer como resíduo, para evitar a reprecipitação de lignina sobre as fibras, tornando-as mais hidrofóbicas. O pH dos licores provenientes dos cavacos pré-tratados foram menores, o que se deve as menores cargas alcalinas iniciais aplicadas e aos menores níveis de álcali ativo residual, porém ambos os materiais apresentaram pH acima do mínimo citado pelo autor.

Outro fator importante na análise do licor negro é o teor de sólidos, que pode ser expresso como sólidos totais, orgânicos e inorgânicos. O teor de sólidos totais foi semelhante para o licor negro de ambos os tratamentos. O teor de sólidos inorgânicos foi superior para os materiais pré-tratados, o que se deve principalmente a parte inorgânica do SXS que estava retida no interior dos cavacos (comprovada pelo teor de cinzas dos cavacos pré-tratados). O SXS apresenta 63,1 % de seu total como fração orgânica, e 36,9 % como inorgânica.

De acordo com Duarte (2007), a carga de álcali é a principal fonte de componentes inorgânicos no licor negro e apresenta efeito direto sobre a quantidade de sólidos gerados na polpação, já os componentes da madeira dissolvidos durante o processo de polpação, por sua vez, representam a principal fonte de componentes orgânicos do licor negro. Em relação ao o teor de sólidos orgânicos, estes foram semelhantes para ambos os materiais, tanto cavacos normais quanto pré-tratados.

4.6 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa

As características das polpas após pré-deslignificação com oxigênio, obtidas a partir dos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona, podem ser observadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Características das polpas após pré-deslignificação com oxigênio

Parâmetro	Material			
	Normal	Normal AQ	Lignina	Lignina AQ
Número kappa	9,6	9,9	6,4	7,4
Alvura, % ISO	48,5	48,4	55,5	51,2
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	44,8	40,0	5,5	6,3
Viscosidade, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	932	960	970	991

Como pode ser observado, o número kappa das polpas pré-tratadas foi menor após a pré-deslignificação com oxigênio, refletindo assim em uma maior eficiência na deslignificação quando comparado com a polpa normal. Aliado a isto, a alvura das polpas pré-tratadas foi maior, estando diretamente correlacionada à remoção da lignina durante a pré-O.

O teor de ácidos hexenurônicos presente nas polpas obtidas dos cavacos normais após a pré-O são semelhantes ao encontrado por Segura (2012) para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, para polpa com número kappa 15, o qual observou $49,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Já as polpas pré-tratadas apresentaram teor de ácidos hexenurônicos extremamente baixo, o que relaciona-se com baixo teor presente na polpa marrom.

A viscosidade das polpas foi elevada, mantendo a diferença observada para este parâmetro nas polpas após o processo de polpação, indicando que a eficiência do processo de deslignificação com oxigênio está relacionada às características iniciais das polpas.

A eficiência da pré-deslignificação com oxigênio para as polpas referentes aos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona, pode ser observada na Figura 17.

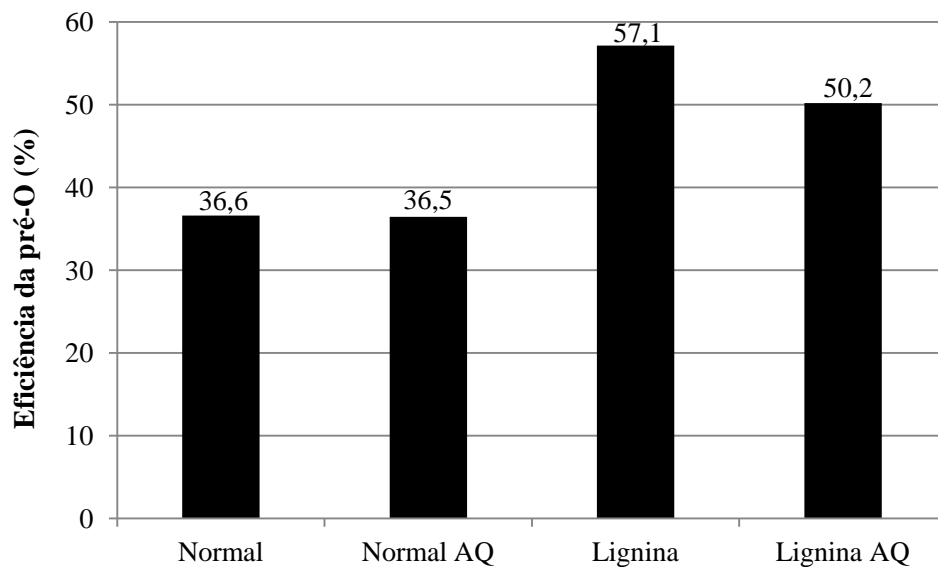


Figura 17 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio

A eficiência da pré-O para as polpas pré-tratadas foi superior a 50 %, indicando que a lignina residual nestas polpas, mesmo em menor quantidade, apresenta características que facilitam sua remoção nesta etapa do branqueamento. Outro ponto a ser considerado na

avaliação da eficiência de deslignificação das polpas obtidas nesta etapa do trabalho é o teor de ácidos hexenurônicos.

Os ácidos hexenurônicos, de acordo com Li e Gellerstedt (1997), influenciam no número kappa em uma proporção de $11,6 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para cada ponto de kappa. Em função disto calculou-se o número kappa corrigido, ou seja, aquele efetivamente relacionado à quantidade de lignina, sem a participação dos ácidos hexenurônicos, tanto das polpas marrom, quanto das pré-deslignificadas, possibilitando assim a determinação da eficiência do processo, que pode ser observada na Figura 18.

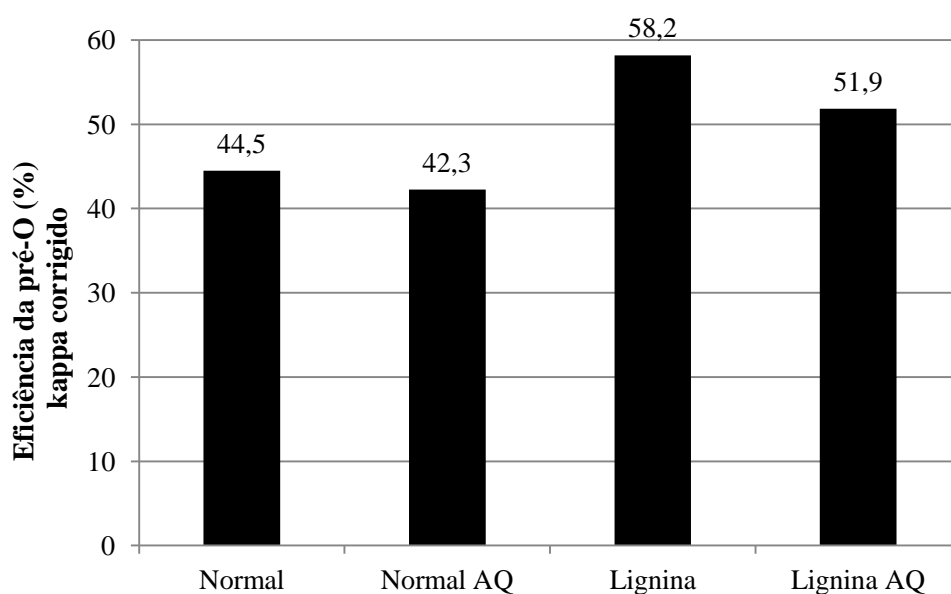


Figura 18 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio com número kappa corrigido

Como pode ser observado na Figura 18, a eficiência da deslignificação para a polpa do material NORMAL aumentou em virtude deste apresentar elevado teor de ácidos hexenurônicos na polpa marrom e pré-deslignificada.

Após a pré-deslignificação com oxigênio conduziu-se as demais etapas (estágios) da sequência de branqueamento, as quais podem ser observadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Características das polpas branqueadas e consumo de reagentes na sequência de branqueamento

Parâmetro	Material			
	Normal	Normal AQ	Lignina	Lignina AQ
Alvura final, % ISO	92,3	92,3	92,6	92,2
Reversão de alvura, % ISO	1,0	0,7	1,3	1,1
Viscosidade final, cm ³ .g ⁻¹	755	772	652	671
H ₂ O ₂ , kg.tsa ⁻¹	8,0	8,0	8,0	8,0
ClO ₂ , kg.tsa ⁻¹	12,4	12,5	9,9	10,6
NaOH, kg.tsa ⁻¹	30,0	30,0	30,0	30,0
O ₂ , kg.tsa ⁻¹	22,0	22,0	22,0	22,0
H ₂ SO ₄ , kg.tsa ⁻¹	6,0	6,0	6,0	6,0
Cloro ativo total equivalente, kg.tsa ⁻¹	49,3	49,6	42,8	44,6
Branqueabilidade, kappa/cloro ativo	0,308	0,313	0,348	0,332

Os resultados apresentados na Tabela 22 indicam que as condições adotadas no branqueamento permitiram a obtenção de polpas com alvura superior a 90 %ISO; os níveis de alvura obtidos são indicativos que há possibilidade de redução da carga de reagentes de branqueamento.

A viscosidade final da polpa normal foi superior a pré-tratada, invertendo os resultados observados para o mesmo parâmetro na polpa marrom e pré-deslignificada, onde a polpa pré-tratada foi maior. Tal fato pode ter sido ocasionado pela sequência de branqueamento, na qual poderiam ser utilizadas cargas menores de reagentes, em especial no estágio D. Os valores estão próximos ao encontrado por Segura (2012), que cita 685 cm³.g⁻¹ para polpa na mesma faixa de kappa inicial (15), para madeira do híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*.

Em relação ao consumo de reagentes, as polpas pré-tratadas com SXS consumiram menor quantidade equivalente de cloro ativo que as polpas convencionais. Isto se deve ao estágio A/D, cuja carga de reagentes é definida com base no número kappa após a pré-O, e como demonstrado anteriormente (Tabela 21), foi menor para as polpas pré-tratadas.

No que se refere à branqueabilidade, observa-se que as polpas pré-tratadas foram mais fáceis de branquear; a adição da antraquinona não apresentou efeito considerável na branqueabilidade e demais parâmetros do processo de branqueamento.

4.7 Morfologia das fibras das polpas branqueadas

A morfologia das fibras foi avaliada para as polpas branqueadas, resultando nos valores apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Características morfológicas das polpas branqueadas

Parâmetro	Material			
	Normal	Normal AQ	Lignina	Lignina AQ
<i>Coarseness</i> , mg.100 m ⁻¹	5,83	6,01	5,80	6,10
População fibrosa, mi fibras.g ⁻¹	21,85	21,60	23,56	23,29
Comprimento médio, mm	0,69	0,68	0,61	0,62
Largura média, µm	17,20	17,25	16,40	16,45
Fração parede, %	34,74	35,85	39,03	41,50
Teor de finos em comprimento, %	15,80	16,50	17,00	18,05

Os valores obtidos de morfologia das fibras estão de acordo com os relatados por Foelkel (2007), que cita comprimentos de fibras variando de 0,6 a 0,85, “*coarseness*” de 4,5 a 11 mg.100 m⁻¹ e população fibrosa entre 12 a 30 milhões de fibras.g⁻¹.

O “*coarseness*” pode ser entendido como o peso por unidade de comprimento da fibra, expresso em miligramas por 100 m de fibra (SANTOS, 2005). De acordo com o mesmo autor tal parâmetro afeta as respostas das fibras na fabricação do papel e altera várias propriedades de estrutura, resistência e óptica do mesmo.

Observou-se que no presente estudo as polpas obtidas com adição de antraquinona apresentaram maior “*coarseness*”, já o pré-tratamento não teve efeito considerável sobre o mesmo. O alto valor de “*coarseness*”, de acordo com Foelkel (2009), implica em alta resistência ao rasgo, elevado volume específico, alta porosidade, alta opacidade, rapidez na absorção de água, rápida drenagem, superfície rugosa, baixa população fibrosa e ligação interfibras prejudicada.

Menegazzo (2012) cita que fibras com paredes mais espessas (maior fração parede) são rígidas e mais difíceis de colapsarem, assim a ligação entre fibras e a consolidação da folha de papel não são favorecidas, dando origem a papéis mais porosos, volumosos, rugosos e absorventes.

A população fibrosa expressa o número de fibras (em milhões) por grama de celulose, a qual está inversamente relacionada ao comprimento das fibras, mesma tendência observada em outros estudos (BASSA, 2006; MENEGAZZO, 2012; SEGURA, 2012), onde quanto menor o comprimento destas, maior a população fibrosa. Neste quesito observou-se que as polpas pré-tratadas apresentaram maior população fibrosa do que as polpas normais, bem como menor comprimento de fibras, o que corrobora com a tendência observada por outros autores.

Os menores comprimentos de fibras observados para as polpas pré-tratadas podem afetar diretamente as propriedades de resistência do papel, reduzindo estas em virtude do menor entrelaçamento das fibras na formação da folha.

O teor de finos também tem influência nas propriedades do papel, melhorando as características de resistência a esforços mecânicos. Os finos são formados durante as etapas de cozimento e branqueamento da polpa e compreendem fibras curtas e pedaços de fibras e de vasos, células de parênquima e outras células do xilema (SEGURA, 2012).

4.8 Refino e testes físico-mecânicos das polpas branqueadas

Após o branqueamento as polpas foram refinadas em moinho PFI em quatro níveis (zero, 750, 1500 e 3000 revoluções), para na sequência avaliar suas propriedades físicas e mecânicas.

Na Figura 19 pode ser observado a drenabilidade das polpas referentes aos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona. O grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) indica a drenabilidade da polpa celulósica, ou seja, a capacidade desta em drenar água. Quanto maior a drenabilidade, menor o escoamento da água, assim sendo um importante parâmetro indicativo do grau de entrelaçamento das fibras com várias implicações no processo de produção de papel.

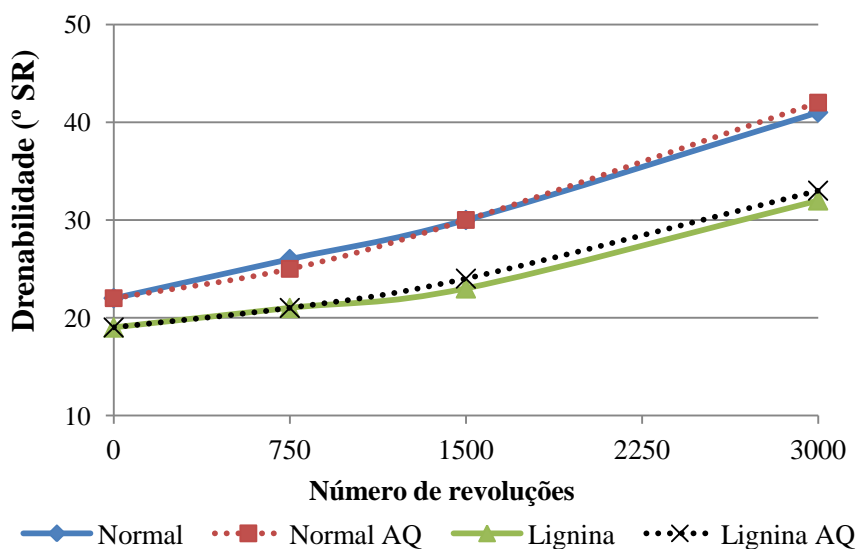


Figura 19 – Drenabilidade das polpas em função do número de revoluções

As polpas provenientes dos processos de polpação com os cavacos normais apresentaram maior drenabilidade que as polpas oriundas dos cavacos pré-tratados com SXS; a adição da antraquinona não alterou de forma considerável a drenabilidade das polpas. O grau de drenabilidade tem relação direta com as outras propriedades físico-mecânicas uma vez que está relacionado diretamente com a capacidade de ligação entre as fibras.

De acordo com Bassa (2006) a drenabilidade é elevada com o refino, sendo aceitável até níveis que não prejudiquem o andamento da máquina de papel, pois a maior facilidade de drenagem da polpa influencia positivamente na velocidade da máquina de papel devido ao maior teor seco no final da área de formação de folha.

Por meio das Figuras 20 e 21 é possível analisar a densidade aparente e o volume específico das polpas, respectivamente.

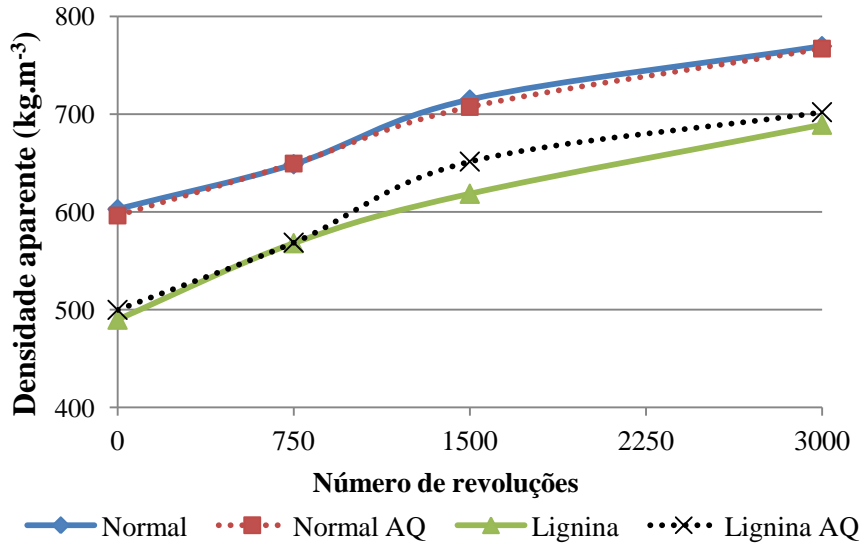


Figura 20 – Densidade aparente das polpas em função do número de revoluções

As polpas normais apresentaram maior densidade aparente, aumentando com o grau de refino. O maior entrelaçamento das fibras eleva a densidade, e conseqüentemente sua possível resistência a esforços mecânicos. A densidade aparente e o volume específico se comportam de maneira oposta.

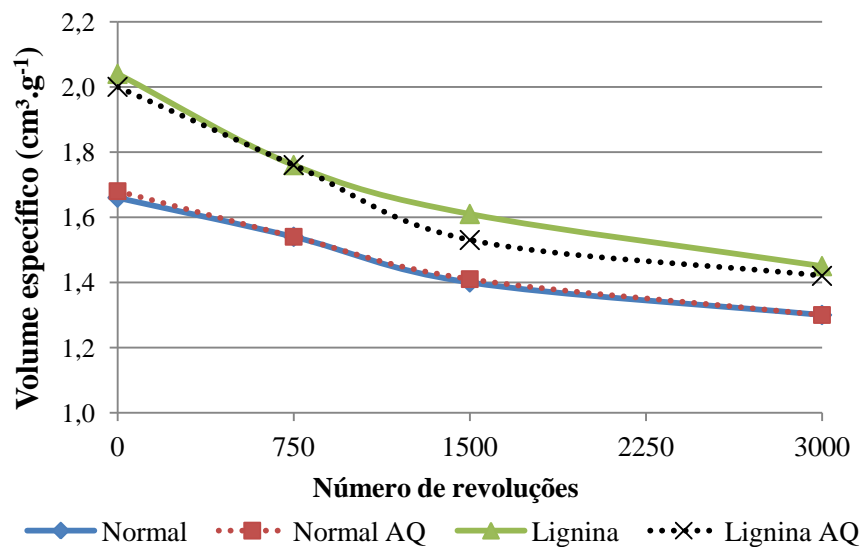


Figura 21 – Volume específico das polpas em função do número de revoluções

De acordo com Menegazzo (2012) maiores valores de volume específico são considerados importantes principalmente na fabricação de papéis sanitários (*tissue*), pois aumentam a absorção e maciez dos mesmos. Neste quesito observa-se que a polpa proveniente dos cavacos pré-tratados com SXS seriam mais aptos a tal finalidade.

Através da Figura 22 observa-se a resistência à passagem de ar das polpas referentes aos processos de polpação com os cavacos normais e pré-tratados com SXS, ambos com e sem adição de antraquinona.

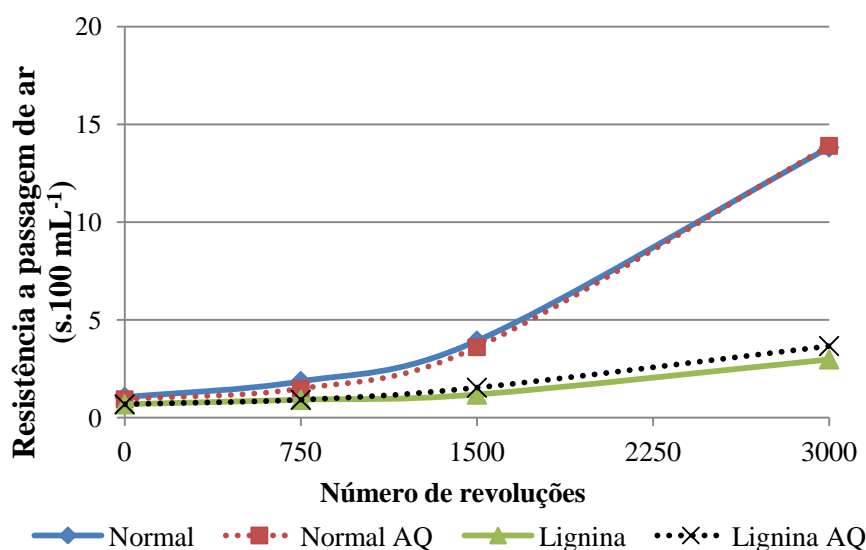


Figura 22 – Resistência à passagem de ar das polpas em função do número de revoluções

O parâmetro de resistência à passagem do ar indica, de acordo com D’Almeida et al. (2004), a dificuldade deste em atravessar uma folha de papel, variando um função do número, tamanho, forma e distribuição dos poros. Tal propriedade exerce influencia sobre a secagem, impressão, impregnação e revestimento do papel (SILVA, 2011; SEGURA, 2012).

Os resultados da Figura 22 mostram que a partir de 1500 revoluções ocorre um aumento considerável da resistência a passagem do ar das polpas normais, enquanto que o material pré-tratado com SXS apresenta valores menores. Quanto maior o nível de refino, maior a interligação e entrelaçamento das fibras, elevando à resistência a passagem do ar da polpa.

Outra característica importante em polpas celulósicas de fibra curta é a opacidade (Figura 23), pois esta relaciona-se com a qualidade de papéis de imprimir e escrever. Silva (2011) cita que quanto mais opaco for o papel menor sua transparência, refletindo em uma melhor qualidade de impressão frente e verso. De acordo com Segura (2012), esta propriedade

está diretamente relacionada com a alta população fibrosa das polpas, quanto maior o teor de fibras no papel, mais difícil para os feixes de luz atravessarem o mesmo. Como observado na morfologia das fibras branqueadas (Tabela 23), as polpas pré-tratadas apresentaram maior população fibrosa e maior opacidade, o que confirma tal afirmação.

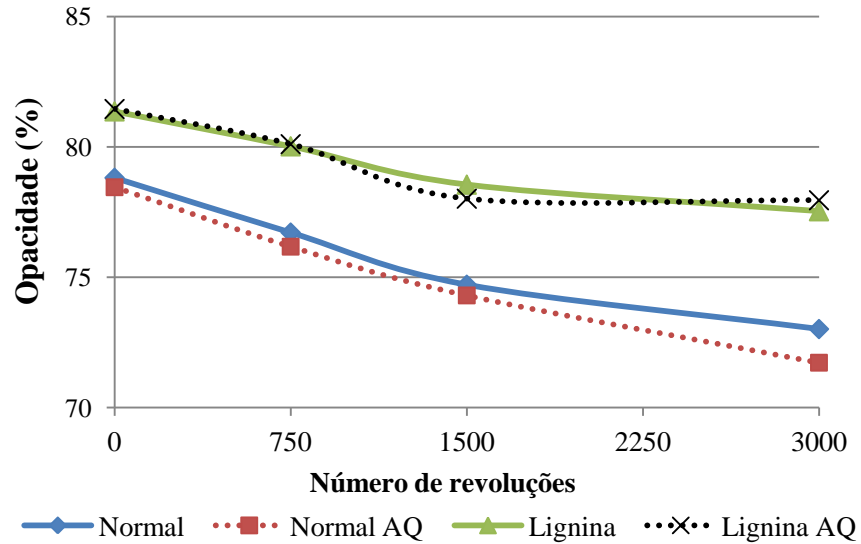


Figura 23 – Opacidade das polpas em função do número de revoluções

A capilaridade Klemm pode ser analisada na Figura 24; Segura (2012) relata que esta propriedade é importante nos processos de secagem e utilização de polpa para a produção de papéis *tissue* (absorventes). A capilaridade Klemm da polpa pré-tratada foi superior à polpa normal, ou seja, apresenta maior absorção de água.

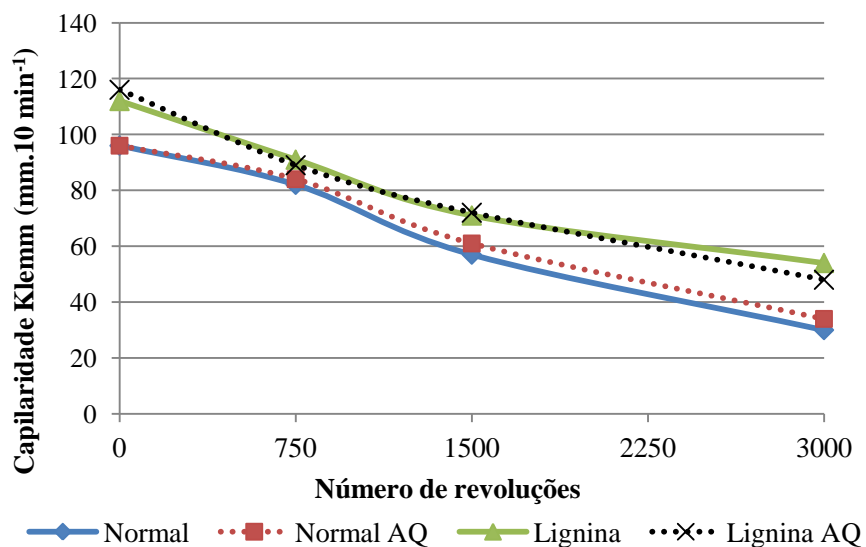


Figura 24 – Capilaridade das polpas em função do número de revoluções

Na Figura 25 observa-se o índice de retenção de água, que indica a capacidade da polpa celulósica em reter água em sua estrutura. Esta capacidade é importante em processos de secagem. A polpa proveniente dos cavacos normais apresentou maior índice de retenção de água em comparação aos cavacos pré-tratados, com tendência de aumento com o nível de refino. Deve-se destacar que as propriedades relacionadas às características úmidas da polpa estão ligadas ao teor de hemicelulose presentes nas polpas, uma vez que este polímero apresenta caráter hidrofílico. O menor índice de retenção de água das polpas obtidas dos cavacos pré-tratados é outro indicio da remoção de parte das hemiceluloses durante os pré-tratamentos com SXS.

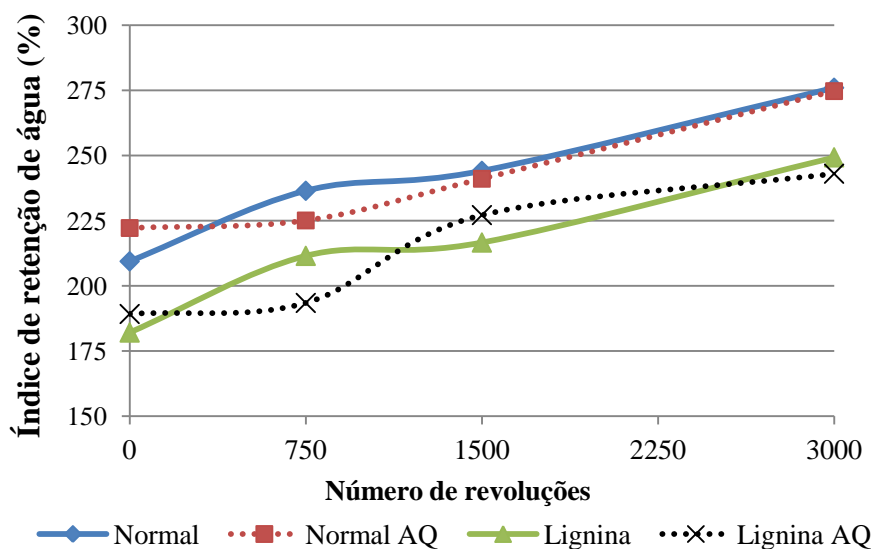


Figura 25 – Índice de retenção de água das polpas em função do número de revoluções

Em se tratando das propriedades de resistência mecânica, observa-se na Figura 26 o índice de tração das polpas obtidas dos cavacos normais e pré-tratados. O índice em questão tem grande importância na fabricação de papel, pois indica a probabilidade de quebra da folha durante seu processo de produção assim como no seu posterior processamento em escala industrial/comercial.

Como esperado, o índice de tração aumenta com o grau de refino, já que há maior entrelaçamento das fibras. As polpas provenientes dos cavacos normais apresentaram maior resistência à tração, praticamente o dobro das polpas oriundas dos cavacos pré-tratados com SXS. Tal fato pode ser explicado em função da morfologia das fibras branqueadas, onde as fibras das polpas pré-tratadas apresentaram comprimento menor, bem como maior fração

parede, o que reduz a qualidade das interligações entre as fibras, e conseqüentemente as propriedades de resistência. A adição da antraquinona não mostrou uma tendência definida, causando apenas um sensível aumento para a polpa pré-tratada e redução para a normal.

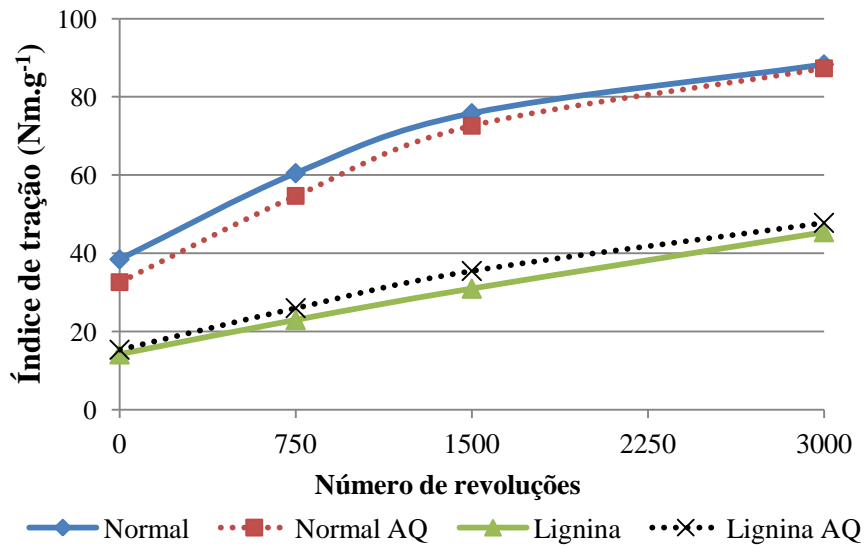


Figura 26 – Índice de tração das polpas em função do número de revoluções

De acordo com Bassa (2006), as resistências do papel a tração, arrebentamento e rasgo são altamente influenciadas pelo comprimento das fibras. O índice de tração observado para a polpa normal está próximo ao encontrado por Segura (2012) para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, nos mesmos níveis de refino. Já a polpa pré-tratada apresenta valores inferiores ao citado pelo autor.

Na Figura 27 é possível observar os valores referentes ao índice de estouro das polpas. O índice de estouro segue a mesma tendência das outras propriedades mecânicas, que é de aumento com o grau de refino, sendo superior para as polpas obtidas dos processos de polpação com os cavacos normais. A adição da antraquinona não apresentou tendência definida no índice de estouro.

Outra propriedade importante é o índice de rasgo, Figura 28, que representa a força necessária para continuar o rasgo a partir de um corte inicial em uma folha de papel (D'ALMEIDA et al., 2004). Os parâmetros referentes ao comprimento, orientação e resistência das fibras apresentam grande influência na resistência ao rasgo.

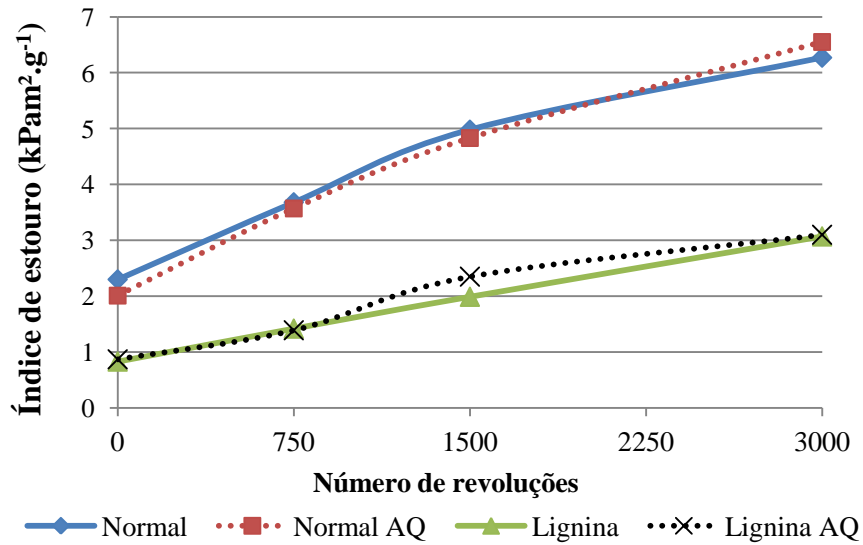


Figura 27 – Índice de estouro das polpas em função do número de revoluções

As polpas normais apresentaram maior resistência ao rasgo, praticamente o dobro das polpas pré-tratadas, o que está relacionado, entre outros fatores, ao comprimento das fibras e teor de finos.

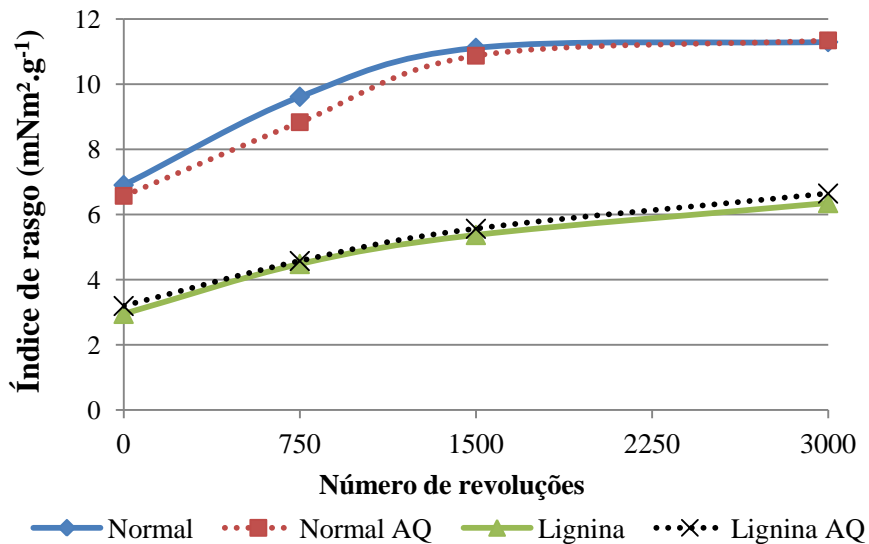


Figura 28 – Índice de rasgo das polpas em função do número de revoluções

De maneira geral, as polpas obtidas dos cavacos normais, com e sem antraquinona, apresentaram resultados superiores para todas as propriedades mecânicas, enquanto que as polpas pré-tratadas, com e sem antraquinona, foram melhores nas propriedades físicas/ópticas.

A partir disto é possível indicar que o papel produzido a partir dos cavacos normais são mais aptos para finalidades onde seja requerida uma boa resistência mecânica, como papéis de imprimir e escrever. Já as polpas obtidas dos cavacos pré-tratados seriam mais apropriadas para produção de papéis *tissue* (absorventes/sanitários), em função da boa capacidade de absorção de líquidos.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que:

- os fatores tempo, concentração de xilenosulfonato de sódio e temperatura aplicados nos pré-tratamentos afetam significativamente o rendimento e remoção de lignina da madeira. Quanto mais severo o pré-tratamento (maior tempo, concentração e temperatura), menor o rendimento e maior a extração de lignina;
- as combinações das condições de pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio permitem extrair de 3,86 a 39,60 % da lignina presente na madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. O maior nível de extração de lignina é obtido com o pré-tratamento de 12 horas, 30 % de xilenosulfonato de sódio e 130 °C;
- as combinações das condições de pré-tratamento apresentam rendimento variando de 70,48 a 96,33 %. O maior rendimento estimado foi obtido com o pré-tratamento de 1 hora, 0 % de xilenosulfonato de sódio e 117,5 °C;
- os parâmetros de rendimento e extração de lignina apresentam comportamentos antagônicos para as variáveis do processo considerados neste trabalho, o que indica ser necessária uma avaliação criteriosa quando da utilização deste pré-tratamento em escala industrial, buscando um ponto de equilíbrio entre os dois parâmetros, em função dos objetivos a serem atingidos;
- para obtenção de polpa com número kappa $15 \pm 0,5$ a carga alcalina necessária é 34,8 e 37,6 % menor para os cavacos pré-tratados com xilenosulfonato de sódio, sem e com antraquinona, respectivamente, quando comparado com os cavacos normais;
- a adição da antraquinona aumenta o rendimento depurado e intensifica a taxa de deslignificação da polpa para os cavacos normais, em especial para baixos níveis de álcali ativo; não apresentando efeito notório para os cavacos pré-tratados;
- o pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio reduz consideravelmente o teor de ácidos hexenurônicos da polpa celulósica;

- o pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio aumenta a viscosidade da polpa celulósica;
- a pré-deslignificação com oxigênio é mais eficiente para a polpa obtida dos cavacos pré-tratados com xilenosulfonato de sódio;
- o pré-tratamento dos cavacos com xilenosulfonato de sódio aumenta a branqueabilidade da respectiva polpa celulósica, levando a menor utilização de reagentes no branqueamento, considerando-se um mesmo nível de alvura;
- o pré-tratamento dos cavacos com xilenosulfonato de sódio não altera significativamente a morfologia das fibras branqueadas;
- a polpa obtida a partir do material pré-tratado com xilenosulfonato de sódio apresenta melhores propriedades físicas/ópticas, como drenabilidade, capilaridade, índice de retenção de água, resistência à passagem do ar, volume específico e opacidade; estas características indicam que a polpa pré-tratada apresenta potencial para ser utilizada na produção de papel absorvente (*tissue*);
- a polpa obtida a partir do material pré-tratado com xilenosulfonato de sódio apresenta baixa resistência mecânica quando comparada com o material normal;
- a adição da antraquinona não ocasiona diferenças consideráveis nas propriedades físicas e mecânicas das polpas obtidas a partir dos cavacos normais e pré-tratados com xilenosulfonato de sódio;

Analisando os resultados obtidos a partir dos materiais pré-tratados com xilenosulfonato de sódio infere-se que o composto em questão é uma alternativa para o setor celulósico, pois alia características benéficas deste (biodegradável, inodoro, não incrustante, não corrosivo, baixa volatilidade, baixa inflamabilidade, fácil recuperação e alta seletividade), à redução do consumo de reagentes nos processos de polpação e branqueamento.

REFERÊNCIAS

AKIA, M.; FEYZI, F. Thermodynamic modeling of hydrotrope solutions. *Aiche Journal*, New York, v. 52, n. 1, p. 333-341, 2006.

ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica relacionada à precocidade na seleção de um Híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2002. 73p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. 115p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

AMBIENTE BRASIL. **Silvicultura do Eucalipto (*Eucalyptus* spp.): Produção de mudas, Plantio, Tratos culturais, Tratos silviculturais, Exploração, Manejo da brotação**. Acesso em: 16 fev. 2012. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/florestal/silvicultura/silvicultura_do_eucalipto_%28eucalyptus_spp.%29.html?query=eucalyptus+celulose>.

ANDELIN, J. **Technologies for reducing dioxin in the manufacture of bleached wood pulp**. Background Paper [OTABP-O-54], U.S. Congress, Office of Technology Assessment: Washington DC, 1989.

ARANTES, T.M. **Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 145p. Dissertação (Mestrado em Físico-Químico) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – NM – ISO: métodos de provas**. Rio de Janeiro, 2009. 109p.

_____. **NBR 14345: pasta celulósica – refinação em laboratório – método PFI**. Rio de Janeiro, 2004. 10p.

_____. **NBR 11941: Madeira: Determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário estatístico 2012, ano base 2011**. Brasília. 2012. 150p. Acesso em: 14 set. 2012. Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>>.

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; CRUZ, M.P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)**, Viçosa, v. 15, n. 2, p. 13-20, 2005.

BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 169p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BASSA, A.G.M.C.; SILVA JR., F.G.; SACON, V.M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n.75, p.19-29, 2007.

BIASCA, K.L. A survey of pulp mill use of anthraquinone. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 81, n. 1, p. 78-79, 1998.

BONFATTI JÚNIOR, E.A. **Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa**. 2014, 115p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Setor de celulose e papel do Brasil é referência mundial**. 2009. 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/releases_bracelpa/Florestas_Plantadas_sao_referencia_mundial_02%2009%20_2_.pdf>. Acesso em 16 fev.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/136>>. Acesso em: 16 fev. 2012.

BRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do setor** – set. 2013. 29p.

BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Editora Nobel, 1991. 154p.

BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V.; PEREIRA, J.C. **Antraquinona**: características e testes para a obtenção de uma dispersão estável. Guaíba: Riocell, 1982. 21p. (Relatório Técnico).

CARDOSO, G.V.; FOELKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B.; ROSA, C.A.B.; ASSIS, T.F.; OLIVEIRA, P. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.21, n.1, 2011, p. 133-147.

CARNEIRO, G.J. C.; SALVADOR, E.; SILVA, A.F.; CALDAS, J.P. Aumento de rendimento através do uso de antraquinona os resultados da Bahia Sul Celulose. In: SEMINÁRIO SOBRE PRODUÇÃO DE CELULOSE - NOVAS PRÁTICAS E TECNOLOGIA, São Paulo: ABTCP, 2003. **Anais...** São Paulo, 2003.

CARVALHO, A.M.; NAHUZ, M.A.R. Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 59, p. 61-76, 2001.

CARVALHO, M.G.V.S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. 1999. 269p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

CARVALHO, M.G.V.S.; MENDES, C.V.T.; BAPTISTA, C M.S.G.; ROCHA, J.M.S. Valorização energética das hemiceluloses de *Eucalyptus globulus* extraídas antes do cozimento. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL, CIADICYP, 5., 2008. Guadalajara. **Anais...** Guadalajara, 2008. 10p.

CASTRO, A.F.N.M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal**. 2011. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CHEN, C. Lignins: occurrence in woody tissues, isolations, reactions and structure. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. Marcel Dekker 1991. p. 183-255.

CHEN, X.; MICHAEL, J. C. Hidrotrope-induced autocatalysis in the biphasic alkaline hydrolysis of aromatic esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 249, p. 172-179, 2002.

CI FLORESTAS – Centro de Inteligência em Florestas. Acesso em: 16 fev. 2012, disponível em: <<http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=eucalipto>>.

COLODETTE, J.L. Biorrefinaria ou Biomania? **Revista Opiniões**, 20082012. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=247>. Acesso em: 09 out.

COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. Ácidos hexenurônicos. Parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 62, n. 5, p. 75-85, 2001.

DANILAS, R.M.; BUGAJER, S.; CRUZ, J.A. Avaliação comparativa do peróxido de hidrogênio e oxigênio na extração alcalina. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. ABCP. São Paulo, 1985. v. 1, p. 225-236.

D'ALMEIDA, M.L.O.; TAKAHASHI, R.C.T.; KOGA, M.E.T. **Propriedades do papel e controle de qualidade**. São Paulo: IPT, Agrupamento Celulose e Papel, 2004. 113p.

DHAMODARAN, T.K.; GNANAHARAN, R.; SANKARA PILLAI, K. **Bamboo for Pulp and Paper** - A State of the Art Review With Annotated Bibliography, International Network for Bamboo and Rattan (INBAR): Beijing, 2003.

DIAS, R.L.V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio, e hipoclorito- fatores para redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1979. São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1979. p.133-140.

DUARTE, F.A.S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: Current Status, Challenges and a Future Direction. **Energy & Fuels**, Washington, n. 20, p. 1727-1737, 2006.

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.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para fabricação de papel. In: _____. **Eucalyptus online book**. ABTCP, São Paulo, 2007. 48 p.

FOELKEL, C.E.B. Propriedades papelarias das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. 2009. 111p. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf>. Acesso em: 09 out. 2012.

FRIBERG, S.E.; BRANCEWICZ, C.; MORRISON, D.S. O/W Microemulsions and hydrotropes: the coupling action of a hydrotrope. **Langmuir**, New Mexico, v. 10, p. 2945-2949, 1994.

GOLDSTEIN, I. Overview of the chemical composition of Wood. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. (Ed). **Wood structure and composition**. New York:Marcel Dekker, 1991. 487p.

GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: UFV, 1979. 50p.

GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 3, n. 2, p. 208-220, 1979.

GOMIDE, J.L. Antraquinona - **Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras**. Viçosa, 1980. 27p. (Boletim Técnico, 6)

GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 41, n. 1, p. 67-72, 1980.

GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2, p.203-214, 1980.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da Nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; VIVONE, R. R.; MARQUES, A.R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 20, São Paulo, 1987. **Trabalhos Publicados...** São Paulo, 1987. p. 35-42.

GORDON, O.W.; PLATTNER, E.; DOPPENBERG, F. Production of pulp by the soda-anthraquinone process (SAP) with Recovery of the Cooking Chemicals. **Journal of Cleaner Production**, Tennessee, v. 5, n. 1, p. 179-179, 1997.

GULLICHSEN, J. **Fiber line operations**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.J. Chemical pulping. Jyväskylä: Gummerus Printing, 1999. p. a18-a243.

HODGDON, T.K.; KALER, E.W. Hydrotropic solutions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Madison, v.12, v. 3, p. 121-128, 2007.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Cenários IBÁ:** Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores, julho 2014. Brasília. 2014. 8p. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/shared/destaque/cenarios_julho_imprensa.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Celulose e Papel:** Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. São Paulo, 1988. 559p.

INTERNATIONAL STANDARD. Pulps – Determination of drainability – Pt 1: Schopper-Riegler method. Genève, 1999. 12p. (ISO 5267-1).

JERÔNIMO, L.H.; FOELKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000a.

JERÔNIMO, L.H.; FOELKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B. Utilização de antraquinona na produção de polpa sulfato de *Eucalyptus saligna* e seus efeitos no branqueamento. CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL - **CIADICYP**, 2000b. 24p.

KAMM, B.; KAMM, M. International biorefinery systems. **Pure and Applied Chemistry**, Durham, v. 79, n. 11, p. 1983–1997, 2007.

KLOCK, U; MUÑIZ, G.I.B; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da madeira**. 3 ed. Curitiba, 2005. 86p. (Apostila).

KORPINEN, R.; FARDIM, P. Extração de lignina de biomassa de madeira mediante uma solução hidrotópica. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 5, p. 69-82, 2009.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. On the structural significance of Kappa number measurement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEMICAL, 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: TAPPI, 1997. p. 56-71.

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578p.

LIMA, A.F.; TURQUETII, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J.W.; SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões TRS: a experiência da Riocell. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993. p. 777-783.

LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico práctico de conversión química de La madera y química ambiental**. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, 1998. 55p.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J.L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, 2011.

MCKEE, R.H. **Recovery of Cellulose and Lignin from Wood**. U.S. Patent 2,308,564, 1943.

_____. **Use of Hydrotropic Solutions in Industry**. Industrial and Engineering Chemistry, v. 38, n. 4, p. 382–384, 1946.

MACDONALD, R.G.; FRANKLIN, J.N. **The pulp of wood**. MacGraw-Hill, (Pulp and Paper Manufacture), New York, 1969. p. 439-575.

MENEGAZZO, M.L. **Características morfológicas de celulosas branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" Botucatu, 2012.

MORAES, F.A.B. **Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel**. 2010. 214p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2010.

MORAES, G.S. A produção de eucalipto no Brasil: benefícios para o meio ambiente. Painel Florestal, set. 2011. Disponível em: <<http://painelflorestal.com.br/artigos/9175/a-producao-de-eucalipto-no-brasil-beneficios-para-o-meio-ambiente>>. Acesso em: 14 set. 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Clayton, v. 96, p. 673-686, 2005.

NAVARRO, R.M. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2004.

NUNES, C.A.; LIMA, C.F.; BARBOSA, L.C.A.; COLODETTE, J.L.; FIDÊNCIO, P.H. Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por PI-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 279-283, 2011.

NEUMANN, G.; SCHMITT, C.C.; PRIETO, K.R.; GOI, B.E. The photophysical determination of the minimum hydrotope concentration of aromatic hydrotropes. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 315, p. 810-813, 2007.

OLIVEIRA, R.L. **A influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto**. 2004. 95p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

PALMEIRAS, L.P.S. **Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação**. 2010. 71p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

PERVAIZ, M.; CORREA, C.A. Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 9-11, 2009.

PINHO, M.R.R.; CAHEN, R. Polpação química. In: Serviço Nacional da Indústria. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: SENAI; IPT, 1981. v. 1 cap. 4, p. 165 – 315.

QUEIROZ, S.C.S.; GOMIDE J.L. Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **O Papel**, São Paulo, v. 64, n. 5, p. 79–84, 2003.

ROBLES, Y.A.M.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETTE, J.L. Utilização de antraquinona e polissulfeto como aditivos do processo kraft para produção de celulose de *Eucalyptus*. **O Papel**, São Paulo, maio, p. 43-52, 1997.

RAMESH, N.; JAYAKUMAR, C.; GANDHI, N.N. Effective separation of petro products through hydrotrophy. **Chemical Engineering and Technology**, Weinheim, v. 32, n. 1, p. 129-133, 2009.

VAN REE, R.; ANNEVELINK, B. Status Report Biorefinery 2007. **Agrotechnology and Food Sciences Group**, 2007. 110p.

VENTORIM, G.; OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 71, p. 87-97, 2006.

RYDHOLM, S.A. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965. 1269p.

SANTOS, C.R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa Kraft-AQ**. 2000. 117p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiros”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

SANTOS, I. **Curso de Blanqueo**, Madrid, 1984. s.n.

SANTOS, M.F.R.F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M.A.P.G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Revista Economia e Energia**, Belo Horizonte, n. 82, p. 14-32, 2011.

SANTOS, S.R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 160p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SEDEROFF, R.; CHANG, H.M. Lignin biosynthesis. In: LEWIN, M., GOLDSTEIN, I.S.; (Ed). **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, p. 263-285, 1991.

SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®.** 2012. 99p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SENFT, J.F.; BENDTSEN, B.A.; GALLIGAN, W.L. Weak wood. **Journal of Forrestry**, Washington, v. 83, n. 8, p. 476 - 485, 1986.

SILVA, F.G. **Conversão do processo Kraft em soda DDA (sal disódico de 1,4-di-hidro-9-10-di-hidroxi-antraceno) para madeira de eucalipto.** 1994. 172p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

SILVA, F.J.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. **In:** 34º Congresso Anual de Celulose e Papel. ABTCP, 2001. 8p.

SILVA, J.C.; MATOS, J.L.M; OLIVEIRA, J.T.S.; EVANGELISTA, W.V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Árvore**, Viçosa, v.29, n.3, p.455-460, 2005.

SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de polpa celulósica branqueada.** 2011. 94p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SILVA JÚNIOR, F.G. **Polpação kraft do eucalipto com adição de Antraquinona, polissulfetos e surfactante.** 1997. 116p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

_____. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides*.** 2005. 144p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

_____. **Biorefinaria** é conceito aplicável ao setor florestal. 8 ed. Piracicaba: Visão Agrícola, 2008. p. 45-49.

SILVA JÚNIOR, F.G.; MUNER, J.C.G.; VALLE, C.F. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel VCP. **In:** CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. p. 515-519.

SJÖSTRÖM, E.; WESTERMARK, U. Chemical composition of wood and pulps: Basic constituents na their distribution. **In:** SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking.** Berlin: Springer-Verlag, 1998. 316p.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry – Fundamentals and applications.** Orlando; Academic Press, 1992. 293p.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publications, 1994. 419p.

SOUZA, F.M L. **Estudo comparativo da madeira e polpação de *Eucalyptus urophylla* e do híbrido *E. urophylla* x *E. grandis* em dois modelos silviculturais**. 2012. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2012.

SUN, L.; VARANASI, P.; YANG, F.; LOQUÉ, D.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Rapid determination of syringyl:guaiacyl ratios using FT-Raman spectroscopy. **Biotechnology and Bioengineering**, Berkeley, v. 109, n. 3, p. 647-656, Mar., 2012.

SUZUKI, H.; SUNADA, H. Mechanistic studies on hydrotropic solubilization of nifedipine in nicotinamide solution. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 46, n. 1, p. 125-130, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: TAPPI Press, 2007. 2 v.

TELÊMACO BORBA. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2012. Acesso em: 9 jul. 2012. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Tel%C3%AAmaco_Borba&oldid=31173441>.

TRAYNARD, P.; EYMERY, A. Delignification des vegetaux par les solutions hydrotropiques. I - Mecanisme de la delignification. **Holzforschung**, Wien, v. 9, p. 172-177, 1955a.

TRAYNARD, A.R. Hydrotropic Pulping of a Tropical Wood. **Tappi**, Atlanta, v. 38, n. 9, p. 149-150, 1955b.

UNEP. Hydrotropes - SIDS Initial Assessment Report For SIAM 21, **United Nations Environment Programme Publications**: Washington, 2005. 349p.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp and Paper Canada**, Quebec, v. 107, n. 6, p. 38-43, 2006.

VARADE, D.; BAHADUR, P. Effect of Hydrotropes on an Aqueous Solution Behaviour of Surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**, New York, 7, n.3, p.257-261, 2004.

VASCONCELOS, F.S.B. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de *Pinus taeda***. 2005. 105p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

WAGLE, V.B.; GAIKAR, V.G. Vapor pressure osmometry and conductivity studies of aqueous solutions of sodium alkyl glycol sulfates and sodium alkyl carbitol sulfates as hydrotropes. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 54, p. 1775-1781, 2009.

ZAVARIN, E.; COOL, L. Extraneous materials from Wood. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. (Ed). **Wood structure and composition**. New York, Marcel Dekker, 1991. 487p.

ZOBEL, B.J. The changing quality of the world wood supply. **Wood Science and Technology**, New York, v. 18, n. 1, p. 1-17, Mar. 1984.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Determinação do teor de extrativos totais e lignina da madeira

Extrativos Totais

1. Pesar o equivalente a 1g absolutamente seco (a.s.) de serragem e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96 ° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a serragem do saquinho para erlenmeyer de 250 mL;
6. Adicionar 100 mL de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após uma hora filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar o cadinho com 250 mL de água quente;
10. Levar o cadinho à estufa a 103 ± 2 °C até peso constante;
11. Pesar o cadinho seco;
12. Calcular o teor de “Extrativos Totais” através da fórmula:

$$E.T.(%) = (1 - \text{massa a.s. serragem}) \times 100$$

Em que:

Massa a.s. serragem: massa de serragem seca já descontando a tara do cadinho, em g.

Lignina

13. Pesar 300 mg da serragem livre de extrativos seca e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
14. Adicionar 3 mL de H₂SO₄ 72 % resfriado a 10 – 12 °C;
15. Manter em banho-maria a 30 ± 2 °C durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84 mL de água destilada quente, transformando o H₂SO₄ 72 % em H₂SO₄ 3 %;

17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, a 118 °C (27 psi) durante 60 minutos;
18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;
19. Lavar com 700 mL de água quente;
20. Levar o cadinho à estufa a 103 ± 2 °C até peso constante;
21. Pesar o cadinho seco;
22. Calcular o teor de lignina residual (L.R.) através da fórmula:

$$L.R.(%) = \left(\frac{\text{Massa a.s. final}}{\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}}} \right) \times 100$$

Em que: Massa a.s. final: massa de lignina seca já descontando a tara do cadinho, em g.

23. Transferir o filtrado obtido nos itens 18 e 19 para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada;
24. Preparar prova em branco, diluindo 3 mL de ácido sulfúrico 72 % para 1000 mL;
25. Utilizando cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em 0 de absorbância no comprimento de onda 215 nm e 280 nm;
26. Prosseguir com a leitura dos filtrados
27. Calcular os teores de lignina solúvel (L.S.) e lignina total (L.T.) através das fórmulas:

$$L.S.(%) = \left[\frac{4.53 \times L_{215} - L_{280}}{300 \times \left(\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}} \right)} \right] \times 100 \qquad L.T.(%) = L.R.(%) + L.S.(%)$$

APÊNDICE B – Determinação do álcali ativo em licor branco e licor negro

1. Adicionar, em um erlenmeyer, 50 mL de água destilada, 5 mL do licor (licor branco ou licor negro) e 25 mL de Cloreto de Bário 10 %;
2. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até pH 9,34 (VOL.A);
3. Adicionar 5 mL de formaldeído 37 %;
4. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até pH 9,34 (VOL.B);
5. Calcular as concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) através das fórmulas:

$$\text{NaOH (g/L)} = (2 \times \text{VOL..A} - \text{VOL..B}) \times 8 \times \text{NHCL}$$

$$\text{Na}_2\text{S (g/L)} = 2 \times (\text{VOL.B} - \text{VOL.A}) \times 8 \times \text{NHCL}$$

Em que: N HCL: Normalidade do ácido clorídrico.

6. Calcular álcali ativo, álcali efetivo e sulfidez através das fórmulas:

$$\text{Álcali Ativo (g/L)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{Álcali Efetivo (g/L)} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{Sulfidez (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Álcali Ativo}}$$

APÊNDICE C – Influência da lavagem dos cavacos sobre a precipitação da lignina removida durante o pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio

Objetivos

O presente teste teve como objetivo avaliar o efeito da lavagem dos cavacos após o pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio, a qual foi executada de diferentes formas, de maneira a observar qual apresenta os melhores resultados, evitando a precipitação da lignina removida durante o pré-tratamento, bem como analisar o efeito da lavagem sobre o processo de polpação kraft.

Materiais e métodos

Para condução do teste, utilizaram-se cavacos da madeira de *E. grandis x E. urophylla*, os quais foram submetidos ao pré-tratamento com xilenosulfonato de sódio (SXS), de acordo com a Tabela 24. Para isto, utilizou o digestor rotativo, provido de 8 cápsulas de aço inoxidável, com capacidade de 70 g de cavacos secos.

Tabela 24 – Condições do pré-tratamento aplicado nos cavacos de madeira.

Parâmetros	Condições
Concentração SXS, %	20
Relação licor/madeira	4:1
Temperatura máxima, °C	130
Tempo de aquecimento, minutos	43
Tempo de cozimento, minutos	60

Em que: tempo de aquecimento a uma taxa de 3 °C.minuto⁻¹.

Após o pré-tratamento, conduziu-se a lavagem dos cavacos de diferentes formas, com o intuito de avaliar o efeito da mesma sobre a precipitação da lignina após a aplicação do pré-tratamento, sendo executada da seguinte forma:

- lavagem dos cavacos somente com água;
- lavagem com SXS a 15 %, após com água;
- lavagem com NaOH a 0,5 %, após com água;
- lavagem com SXS a 15 %, após com NaOH a 0,5 %, e posteriormente com água.

Em seguida calculou-se o rendimento, através da equação 10 (item 3.6), na sequência foi determinada a composição química dos cavacos, com o intuito de quantificar o percentual de lignina removida, bem como o efeito da lavagem. Para determinação deste parâmetro seguiu-se a metodologia descrita por Segura (2012), Apêndice A.

Após esta etapa, conduziu-se o cozimento kraft em cavacos com e sem pré-tratamento, com o intuito de analisar o efeito da lavagem dos mesmos sobre o consumo de álcali, bem como sobre o rendimento e número kappa, que expressa o nível de deslignificação da polpa. Para isto seguiu-se os parâmetros descritos na Tabela 25.

Tabela 25 – Condições do processo de polpação kraft

Parâmetros	Condições
Álcali ativo, (% como NaOH)	17
Sulfidez, %	25
Relação licor/madeira	4:1
Temperatura máxima, °C	166
Tempo de aquecimento, minutos	90
Tempo de cozimento, minutos	60

Os parâmetros das polpas obtidas através do cozimento kraft foram determinados de acordo com a Tabela 26.

Tabela 26 – Parâmetros determinados no processo de polpação

Parâmetros	Normas/cálculos
Rendimento bruto, %	Relação entre peso seco de polpa e peso seco de madeira
Rendimento depurado, %	Relação entre peso seco de polpa depurada e peso seco de madeira
Teor de rejeitos, %	Relação entre peso seco de rejeitos (fenda de 0,2 em depurador laboratorial) e peso seco de madeira
Número kappa	TAPPI Methods – T 236 om-99
Álcali ativo residual no licor negro, g.L ⁻¹	Método descrito por Segura (2012), Apêndice B
Álcali ativo consumido, g.L ⁻¹	Diferença entre o álcali ativo aplicado e o álcali ativo residual

Em que: TAPPI Methods – Technical Association of Pulp and Paper Industry.

Resultados

Através da Tabela 27 pode ser observado o rendimento e composição química dos cavacos de madeira após a aplicação do pré-tratamento com SXS, bem como o efeito da lavagem dos mesmos.

Tabela 27 – Rendimento e composição química dos cavacos de madeira após a aplicação do pré-tratamento

Amostra	Rend. calc. (%)	Extrativos (%)	Lignina (%)		
			Residual	Solúvel	Total
1	-	2,63	23,94	3,18	27,12 a
2	95,1	2,48	22,92	2,74	25,66 b
3	92,5	12,42	21,49	2,39	23,88 c
4	91,3	14,44	20,18	2,57	22,76 d
5	91,2	14,02	21,14	2,42	23,56 cd
6	91,1	14,67	21,67	2,35	24,02 c

Em que: 1 – composição química original da madeira; 2 – cavacos tratados apenas com água; 3 – cavacos tratados com SXS, e lavados apenas com água; 4 – cavacos tratados com SXS, e lavagem com SXS a 15 %, após água; 5 – cavacos tratados com SXS, e lavagem com NaOH a 0,5 %, após água; 6 – cavacos tratados com SXS, e lavagem com SXS a 15 %, após NaOH a 0,5 %, após água. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste t.

Com base no que pode ser observado, o pré-tratamento aplicado nos cavacos removeu certa quantidade de lignina, entretanto, diferindo de acordo com a maneira que foi executada a lavagem dos mesmos.

A lavagem com SXS a 15 % foi a que removeu maior quantidade de lignina (evitando precipitação da mesma sob os cavacos), porém não diferiu estatisticamente da lavagem com NaOH a 0,5 %. Já a lavagem com NaOH 0,5 % não diferiu da lavagem somente com água, bem como da lavagem executada com SXS a 15 %, após com NaOH a 0,5 %.

Os valores elevados de extrativos nos cavacos pré-tratados dizem respeito à certa quantidade de SXS que fica retida no interior dos mesmos, que não é removida com a lavagem, desta maneira, quando é feita a extração para determinação da composição química da madeira, esse composto é removido, promovendo esta grande quantidade de extrativos.

Por meio da Tabela 28, observam-se os parâmetros obtidos no processo de polpação kraft aplicado sobre os cavacos com e sem pré-tratamento.

Tabela 28 – Parâmetros determinados após o processo de polpação aplicado sobre os cavacos pré-tratados

Amostra	RB (%)	RG* (%)	RD (%)	Rj (%)	Número kappa	AAR (g.L⁻¹)	AAC (g.L⁻¹)
1	54,6	54,6	54,5	0,1	19,2	10,45	32,05
2	48,5	44,9	44,9	0,0	15,3	12,90	29,60
3	48,3	44,1	44,1	0,0	14,9	12,85	29,66
4	48,0	43,8	43,8	0,0	15,2	12,69	29,82

Em que: 1 – cavacos sem pré-tratamento; 2 – cavacos tratados com SXS, e lavados apenas com água; 3 – cavacos tratados com SXS, e lavagem com SXS a 15 %, após água; 4 – cavacos tratados com SXS, e lavagem com NaOH a 0,5 %, após água; RB – rendimento bruto; RG – rendimento global; RD – rendimento depurado; Rj – teor de rejeitos; AAR – álcali ativo residual; AAC – álcali ativo consumido. *Leva em consideração o rendimento dos pré-tratamentos.

Como pode ser observado, o número kappa foi menor nos cavacos pré-tratados com SXS, ou seja, o nível de deslignificação foi maior nos mesmos, mostrando que o pré-tratamento foi eficiente na redução da quantidade de lignina presente na polpa.

Outro fator que comprova isto é o consumo de álcali, o qual foi menor para os cavacos pré-tratados, ou seja, foi necessário menor quantidade de álcali ativo para atingir um nível de deslignificação maior, comprovando a eficiência do pré-tratamento aplicado.

Em relação ao rendimento, observa-se que o mesmo foi menor para os cavacos pré-tratados, em relação com os cavacos sem pré-tratamento. Uma das explicações para este comportamento se refere a quantidade de extrativos que ficaram retidos no interior do cavaco durante o pré-tratamento, conforme demonstrado na Tabela 27, os quais são extraídos durante o cozimento, gerando uma menor quantidade de polpa, proporcionando menor rendimento.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a lavagem tem efeito significativo sobre a remoção da lignina, em que a lavagem com SXS a 15 % foi a que removeu maior quantidade de lignina (evitando precipitação da mesma sob os cavacos), entretanto, não diferiu estatisticamente da lavagem com NaOH a 0,5 %.

Em relação ao efeito da lavagem dos cavacos sobre o processo de polpação kraft, observou-se que a mesma não ocasionou grandes diferenças sobre os parâmetros analisados, tais como rendimento, número kappa e álcali ativo residual e consumido.

APÊNDICE D – Análise de variância fatorial para rendimento calculado

Tabela 29 – Análise de variância para o rendimento calculado

FV	GL	SQ	QM	F
Tempo	4	1876,63	469,18	157,79 **
Concentração	3	1472,76	490,92	165,12 **
Temperatura	2	2689,71	1344,85	452,32 **
Tempo x concentração	12	134,02	11,17	3,76 **
Tempo x temperatura	8	1088,16	136,02	45,75 **
Concentração x temperatura	6	60,26	10,04	3,38 **
Tempo x concentração x temperatura	24	108,48	4,52	1,52 ^{ns}
Tratamentos	59	7430,03	125,93	42,36 **
Resíduo	120	356,78	2,97	
Total	179	7786,81		

Em que: ** significativo ao nível de 1 % de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ^{ns} não significativo ($p \geq ,05$).

Tabela 30 – Teste de médias para o rendimento em função do tempo

Tempo (h)	Rendimento (%)
1	91,88 a
3	90,48 b
6	87,73 c
9	85,20 d
12	83,15 e

Tabela 31 – Teste de médias para o rendimento em função da concentração

Concentração (%)	Rendimento (%)
0	91,68 a
10	88,72 b
20	86,43 c
30	83,92 d

Tabela 32 – Teste de médias para o rendimento em função da temperatura

Temperatura (°C)	Rendimento (%)
110	91,75 a
120	88,83 b
130	82,49 c

Em que: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Tabela 33 – Teste de médias para o rendimento em função da interação do tempo x concentração

Tempo (h)	Concentração (%)			
	0	10	20	30
1	94,53 aA	91,58 aB	91,51 aB	89,88 aC
3	93,70 aA	92,13 aA	90,09 aB	86,01 bC
6	92,39 bA	88,96 bB	86,30 bC	83,28 cD
9	90,44 cA	86,56 cB	83,30 cC	80,50 dD
12	87,32 dA	84,36 dB	80,97 dC	79,95 dC

Tabela 34 – Teste de médias para o rendimento em função da interação do tempo x temperatura

Tempo (h)	Temperatura (°C)		
	110	120	130
1	93,56 aA	91,42 aB	90,64 aB
3	92,53 aA	90,68 aB	88,24 bC
6	91,38 bA	88,27 bB	83,55 cC
9	90,75 bA	88,89 bB	75,96 dC
12	90,52 bA	84,88 cB	74,05 eC

Tabela 35 – Teste de médias para o rendimento em função da interação da concentração x temperatura

Concentração (%)	Temperatura (°C)		
	110	120	130
0	95,53 aA	92,45 aB	87,05 aC
10	92,28 bA	90,57 bB	83,31 bC
20	90,76 cA	88,21 cB	80,33 cC
30	88,42 dA	84,09 dB	79,26 cC

Em que: As médias seguidas por uma mesma letra minúscula nas colunas, ou nas linhas, por uma mesma letra maiúscula, não diferem estatisticamente entre si.

APÊNDICE E – Análise de variância fatorial para teor de lignina total

Tabela 36 – Análise de variância para o teor de lignina total

FV	GL	SQ	QM	F
Tempo	4	102,71	25,68	37,53 **
Concentração	3	589,05	196,35	286,99 **
Temperatura	2	66,35	33,17	48,49 **
Tempo x concentração	12	58,31	4,86	7,10 **
Tempo x temperatura	8	24,90	3,11	4,55 **
Concentração x temperatura	6	27,20	4,53	6,62 **
Tempo x concentração x temperatura	24	13,13	0,55	0,80 ^{ns}
Tratamentos	59	881,65	14,94321	21,84 **
Resíduo	120	82,10	0,68417	
Total	179	963,75		

Em que: ** significativo ao nível de 1 % de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ^{ns} não significativo ($p \geq ,05$).

Tabela 37 – Teste de médias para o teor de lignina em função do tempo

Tempo (h)	Lignina total (%)
1	23,78 a
3	23,27 b
6	22,63 c
9	21,93 d
12	21,83 d

Tabela 38 – Teste de médias para o teor de lignina em função da concentração

Concentração (%)	Lignina total (%)
0	25,30 a
10	23,25 b
20	21,76 c
30	20,44 d

Tabela 39 – Teste de médias para o teor de lignina em função da temperatura

Temperatura (°C)	Lignina total (%)
110	23,26 a
120	22,96 b
130	21,85 c

Em que: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Tabela 40 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação do tempo x concentração

Tempo (h)	Concentração (%)			
	0	10	20	30
1	25,52 aA	23,54 aB	24,09 aB	21,99 aC
3	25,59 aA	23,78 aB	22,46 bC	21,25 bD
6	25,18 aA	23,04 aB	21,35 cC	20,93 bC
9	25,06 aA	22,91 aB	20,44 dC	19,30 cD
12	25,17 aA	22,99 aB	20,46 dC	18,71 cD

Tabela 41 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação do tempo x temperatura

Tempo (h)	Temperatura (°C)		
	110	120	130
1	23,86 aA	24,01 aA	23,48 aA
3	23,64 aA	23,25 bA	22,92 aA
6	23,65 aA	22,62 cB	21,62 bC
9	22,36 bA	22,77 cA	20,65 cB
12	22,80 bA	22,13 cA	20,57 cB

Tabela 42 – Teste de médias para o teor de lignina em função da interação da concentração x temperatura

Concentração (%)	Temperatura (°C)		
	110	120	130
0	25,51 aA	25,24 aA	25,16 aA
10	23,71 bA	23,31 bA	22,74 bB
20	22,41 cA	22,31 cA	20,56 cB
30	21,42 dA	20,97 dA	18,92 dB

Em que: As médias seguidas por uma mesma letra minúscula nas colunas, ou nas linhas, por uma mesma letra maiúscula, não diferem estatisticamente entre si.

APÊNDICE F – Resultados médios das curvas de cozimento

Tabela 43 – Parâmetros determinados na curva alcalina para a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* por meio do processo de polpação kraft – Normal

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	74,0	50,6	23,4	115,4	10,0	1,8	23,2
12	66,1	58,6	7,6	72,5	10,6	3,2	26,8
14	59,0	58,4	0,6	36,4	11,1	5,1	29,9
16	56,3	56,2	0,1	21,3	11,8	7,8	32,2
18	55,5	55,5	0,0	16,2	12,0	10,7	34,3
20	53,8	53,8	0,0	14,8	12,1	13,6	36,4
22	52,8	52,8	0,0	13,5	12,2	17,6	37,4
24	51,8	51,8	0,0	12,5	12,2	21,2	38,8

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹.

Tabela 44 – Parâmetros determinados na curva alcalina para a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* por meio do processo de polpação kraft com adição de antraquinona – Normal AQ

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	73,6	56,7	16,9	109,7	10,2	1,3	23,7
12	65,7	60,5	5,1	67,3	10,7	2,7	27,3
14	58,6	57,8	0,8	29,9	11,2	5,1	29,9
16	56,3	56,1	0,1	18,3	11,8	7,6	32,4
18	55,6	55,5	0,0	14,8	12,2	10,5	34,5
20	54,1	54,0	0,0	13,9	12,3	13,3	36,7
22	53,7	53,7	0,0	12,7	12,4	15,7	39,3
24	52,8	52,8	0,0	11,3	12,5	19,9	40,1

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹.

Tabela 45 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C) - Rendimento

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. global * (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	72,4	66,0	49,4	16,6	111,2	10,5	1,3	23,7
12	66,8	60,9	56,6	4,3	74,7	11,0	3,4	26,6
14	59,0	53,7	53,3	0,4	37,0	11,4	6,0	29,0
16	55,6	50,6	50,6	0,0	21,8	12,1	8,1	31,9
18	54,0	50,0	50,0	0,0	16,0	12,5	10,1	34,9
20	53,5	48,8	48,7	0,0	14,5	12,6	12,6	37,4
22	53,6	48,8	48,8	0,0	13,1	12,7	16,2	38,8
24	52,6	47,9	47,9	0,0	12,2	12,8	18,0	42,0

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹. *Leva em consideração o rendimento do pré-tratamento (91,15 %).

Tabela 46 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou o maior rendimento (1 h, 0 %, 117,5 °C), com adição de antraquinona – Rendimento AQ

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. global * (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	73,5	67,0	57,3	9,7	103,6	10,6	1,0	24,0
12	66,0	60,1	59,0	1,1	58,4	11,0	3,3	26,7
14	57,4	52,4	52,1	0,3	22,8	11,6	6,2	28,8
16	56,8	51,7	51,7	0,0	16,6	12,6	8,2	31,8
18	55,3	50,4	50,4	0,0	14,6	12,4	11,4	33,6
20	55,0	50,1	50,1	0,0	13,5	12,6	14,2	35,8
22	52,9	48,2	48,2	0,0	12,7	12,6	17,1	37,9
24	52,4	47,8	47,8	0,0	11,2	12,7	20,2	39,8

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹. *Leva em consideração o rendimento do pré-tratamento (91,15 %).

Tabela 47 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C) – Lignina

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. global * (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	47,1	31,9	31,9	0,0	34,8	10,4	1,9	23,1
12	44,3	30,0	30,0	0,0	14,6	11,2	4,2	25,8
14	44,5	30,1	30,1	0,0	9,9	11,9	6,9	28,1
16	44,1	29,9	29,9	0,0	8,9	12,2	10,7	29,3
18	43,2	29,2	29,2	0,0	8,4	12,3	13,3	31,7
20	43,0	29,1	29,1	0,0	7,4	12,3	17,0	33,1
22	42,4	28,7	28,7	0,0	6,5	12,4	20,3	34,7
24	41,6	28,1	28,1	0,0	6,1	12,4	23,8	36,2

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹. * Leva em consideração o rendimento do pré-tratamento (67,69 %).

Tabela 48 – Parâmetros determinados na curva alcalina para os cavacos submetidos ao pré-tratamento que proporcionou a maior extração de lignina (12 h, 30 %, 130 °C), com adição de antraquinona – Lignina AQ

AA (%)	Rend. bruto (%)	Rend. global * (%)	Rend. depurado (%)	T. rejeitos (%)	Número kappa	pH	AAR (g.L ⁻¹)	AAC (g.L ⁻¹)
10	47,3	32,0	32,0	0,0	34,4	10,5	1,9	23,1
12	44,7	30,2	30,2	0,0	13,7	11,3	4,2	25,8
14	44,3	30,0	30,0	0,0	10,0	12,0	7,3	27,7
16	43,6	29,5	29,5	0,0	9,2	12,3	10,5	29,5
18	43,8	29,6	29,6	0,0	8,4	12,4	13,1	31,9
20	43,0	29,1	29,1	0,0	7,6	12,4	16,9	33,1
22	42,7	28,9	28,9	0,0	6,7	12,4	20,8	34,2
24	43,2	29,2	29,2	0,0	6,0	12,4	23,4	36,6

Em que: AA – álcali ativo (base NaOH), %; AAR – álcali ativo residual, g.L⁻¹; AAC – álcali ativo consumido, g.L⁻¹. *Leva em consideração o rendimento do pré-tratamento (67,69 %).

APÊNDICE G – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas branqueadas e refinadas

Tabela 49 – Resultados médios dos testes físicos e mecânicos das polpas

Propriedade	Material	Nível de refino (número de revoluções)			
		0	750	1500	3000
Drenabilidade (°SR)	Normal	22,0	26,0	30,0	41,0
	Normal AQ	22,0	25,0	30,0	42,0
	Lignina	19,0	21,0	23,0	32,0
	Lignina AQ	19,0	21,0	24,0	33,0
Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Normal	602,7	648,7	714,8	769,4
	Normal AQ	596,2	649,4	707,2	766,9
	Lignina	489,8	568,0	618,5	689,2
	Lignina AQ	499,7	568,5	651,4	701,9
Volume específico (cm ³ .g ⁻¹)	Normal	1,7	1,5	1,4	1,3
	Normal AQ	1,7	1,5	1,4	1,3
	Lignina	2,0	1,8	1,6	1,5
	Lignina AQ	2,0	1,8	1,5	1,4
Resistência a passagem do ar (s.100 mL ⁻¹)	Normal	1,1	1,9	3,9	13,8
	Normal AQ	0,9	1,5	3,6	13,9
	Lignina	0,7	0,9	1,2	3,0
	Lignina AQ	0,7	0,9	1,5	3,7
Opacidade (%)	Normal	78,8	76,7	74,7	73,0
	Normal AQ	78,5	76,2	74,3	71,7
	Lignina	81,4	80,0	78,6	77,5
	Lignina AQ	81,5	80,1	78,0	78,0
Capilaridade (mm.10 min ⁻¹)	Normal	96,0	82,0	57,0	30,0
	Normal AQ	96,0	84,0	61,0	34,0
	Lignina	112,0	91,0	71,0	54,0
	Lignina AQ	116,0	89,0	72,0	48,0
Índice de retenção de água (%)	Normal	209,4	236,4	244,1	276,0
	Normal AQ	222,2	225,1	241,0	274,7
	Lignina	182,1	211,5	216,6	249,3
	Lignina AQ	189,2	193,4	227,1	243,0
Índice de tração (Nm.g ⁻¹)	Normal	38,5	60,5	75,8	88,3
	Normal AQ	32,6	54,7	72,6	87,3
	Lignina	14,2	23,0	31,0	45,4
	Lignina AQ	15,4	26,0	35,5	47,8
Índice de estouro (kPam ² .g ⁻¹)	Normal	2,3	3,7	5,0	6,3
	Normal AQ	2,0	3,6	4,8	6,6
	Lignina	0,8	1,4	2,0	3,1
	Lignina AQ	0,9	1,4	2,4	3,1
Índice de rasgo (mNm ² .g ⁻¹)	Normal	6,9	9,6	11,1	11,3
	Normal AQ	6,6	8,8	10,9	11,3
	Lignina	3,0	4,5	5,4	6,4
	Lignina AQ	3,2	4,6	5,6	6,6