

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO FAVARO

ESTUDOS DA POLPAÇÃO KRAFT, BRANQUEAMENTO E
REFINO DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia Mecânica na área de
Materiais Lignocelulósicos.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim
Co-Orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá
2015

F272e Favaro, Jaqueline Silveira Comelato
Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de
Eucalyptus grandis x *Eucalyptus urophylla* / Jaqueline
Silveira Comelato Favaro.- Guaratinguetá , 2015
178 f.: il.
Bibliografia: f. 173-177

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim
Co orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

1. Polpação alcalina por sulfato 2. Lignina 3. Madeira -
Química I. Título

CDU 674.04

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO FAVARO


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO
UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
UNESP/BOTUCATU


Prof. Dr. DALTON LONGUE JUNIOR
UESB/ Campus Vitória da Conquista/BA


Prof. Dr. DANEILLE GOVEIA
UNESP/ITAPEVA

Julho de 2015

DADOS CURRICULARES

JAQUELINE SILVEIRA COMELATO FAVARO

| | |
|------------|---|
| NASCIMENTO | 10.09.1985 – BELÉM/ PA |
| FILIAÇÃO | Adonis Berggren Comelato Magda Alves da Silveira Comelato |
| 2004/2009 | Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Campus Experimental de Itapeva. |
| 2009/2011 | Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. |
| 2011/2015 | Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, com período de aperfeiçoamento na <i>North Carolina State University</i> (out. 2014 – fev. 2015). |

Aos meus irmãos Adonis, Caroline, Raquel e Cíntia,
à minha mãe, Magda,
ao Lawrence,
em especial, à Ana Maria.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho e abençoar minhas escolhas, em toda minha vida.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá e ao Campus Experimental de Itapeva da Universidade Estadual Paulista, que oportunizaram a realização do curso de pós-graduação.

À *CAPES*, pela concessão da bolsa de estudos ao longo do doutorado e ao *CNPq* pela concessão de bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

Às empresas *Fibria Celulose* e *Lwarcel*, pelo fornecimento dos materiais para o estudo.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. José Claudio Caraschi*, pela orientação desta tese, pela amizade, profissionalismo e por sempre acreditarem em mim e no meu potencial. Foi muito especial trabalhar com vocês!

Aos professores, *Dr. Hasan Jameel* e *Dr. Hou-Min Chang*, da *North Carolina State University*, pela valiosa contribuição nas análises de lignina, orientação, amizade e cuidados durante meu período de aperfeiçoamento no exterior.

Ao *Prof. Dr. Augusto Batagin Neto*, *Prof. Dr. Cláudio A. Sansígolo*, *Prof. Dr. Dalton Longue Junior* e *Profa. Dra. Danielle Gouveia*, pela participação na banca de qualificação e defesa com sua valiosa contribuição a este trabalho.

Aos colegas, *Francisco Mateus*, *Ivan*, *Rafael*, *Tânia*, e *Waldemar*, pela ajuda e pelos momentos de descontração ao longo do curso.

Ao *Anderson* do Laboratório de Celulose e Papel do Campus Experimental de Itapeva, pela colaboração e amizade.

Aos meus irmãos, *Adonis*, *Caroline*, *Raquel* e *Cíntia*, por todo o carinho, amor e por estarmos sempre unidos! Tenho muito orgulho de todos vocês!

Ao *Lawrence Luiz Favaro*, meu melhor amigo que se tornou meu marido durante este doutorado, que esteve presente em todos os momentos e me apoiou com compreensão, paciência, carinho, empenho, lealdade e muito amor. Sem você, essa jornada não seria a mesma!

À minha mãe, *Magda Alves da Silveira Comelato*, pela dedicação, por prezar sempre pela nossa educação e estudos, por ser minha melhor amiga, carinhosa, amorosa e por sempre acreditar em mim e em que tudo daria certo! Você é minha inspiração e minha alegria de viver!

Em especial, à *Ana Maria dos Santos*, minha saudosa *Aninha*, minha mãe de coração, por fazer parte de toda a minha existência, por me ensinar a simplicidade da vida, a alegria nas pequenas coisas e admirar os pequenos gestos, que repousa agora nos braços de Deus e deixa muita saudade em seus filhos!

Obrigada, de coração!

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq).

Este trabalho contou com o depósito de Patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial, sob número de registro BR1020140166920 em 04/jul/2014, através da Agência Unesp de Inovação.

“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que a fez tão importante”.

Antoine de Saint-Exupéry

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO GERAL

A indústria de polpa de celulose kraft de eucalipto no Brasil possui grande importância para a economia do setor de celulose e papel. Os parâmetros de carga alcalina e de temperatura devem ser controlados durante o processo de polpação e otimizados para que se obtenha polpa de alta qualidade e alto rendimento. A etapa de refino é uma das que mais consome energia nas indústrias e deve ser bem controlada para a economia de custos, podendo-se atrelar as variáveis de cozimento com a necessidade de refino da polpa. Deste modo, o objetivo deste estudo é avaliar a influência da carga alcalina e da temperatura da polpação kraft de eucalipto na branqueabilidade e refino. O material utilizado foi uma amostra de cavacos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*. Os cavacos foram caracterizados e submetidos a cozimentos com as temperaturas de 155 °C, 160 °C e 165 °C, e para cada um deles, foi aplicada a carga alcalina para que se obtivesse polpas com número kappa de 13, 15 e 17. Posteriormente, parte das amostras foi branqueada pela sequência OA_{HT}D(Ep)D. Ambas polpas, branqueada e não-branqueada, foram refinadas em moinho PFI para diferentes níveis de refino e realizados testes físico-mecânicos. Este trabalho está dividido em quatro Capítulos, a saber: (1) avaliação do efeito da temperatura e da carga alcalina na classificação de fibras, refino e testes físico-mecânicos da polpa marrom; (2) impacto da polpação na branqueabilidade e no refino da polpa celulósica branqueada de eucalipto; (3) potencial da sequência curta de branqueamento A_{HT}DP de polpa kraft de eucalipto para a obtenção de 90% ISO de alvura; (4) composição química da lignina residual de polpas kraft de eucalipto, provenientes de cozimentos realizados em 155, 160 e 165 °C por métodos da oxidação por nitrobenzeno e ressonância magnética nuclear (RMN). As principais conclusões desses capítulos foram: Capítulo 1: menores temperaturas de cozimento são benéficas com relação ao rendimento do cozimento, seletividade, viscosidade, com melhor preservação das xilanas. O emprego de baixas cargas alcalinas na polpação elevou a resistência mecânica da polpa devido à melhor preservação dos carboidratos; a temperatura final de cozimento não afeta o refino com mesma intensidade que a carga alcalina; Capítulo 2:

a branqueabilidade foi maior para polpas de maior número kappa pela sequência $OA_{HTD}(Ep)D$, ocasionada pela grande diminuição do número kappa durante a sequência. Polpas branqueadas provenientes de maior carga alcalina aplicada na polpação apresentaram maior dificuldade de refino, devido ao menor teor de hemiceluloses após o cozimento kraft; no Capítulo 3 foi verificado que a sequência curta de branqueamento proposta é viável utilizando-se pH 5,5 e retenção de 120 minutos no estágio de branqueamento com dióxido de cloro. A sequência proposta apresentou maior alvura, menor reversão de alvura e menor teor de cloro ativo total quando comparada com as sequências $A_{HTD}(Ep)D$ (referência) e A_{HTDP} (convencional). Além disso, o custo relativo da sequência modificada foi mais baixo do que as demais sequências, mostrando assim, ser uma sequência de branqueamento de grande potencial para aplicação industrial. No Capítulo 4 inferiu-se que a relação S/G apresenta correlação positiva com o rendimento da polpação kraft, e maior relação S/G apresentou maior rendimento; a maior relação S/G foi da polpa de cozimento kraft em 155 °C e maior branqueabilidade; a ^{13}C -RMN permitiu verificar maior presença de carbonos grupos fenólicos e ligações β -O-4 na polpa proveniente de cozimento kraft em 155 °C, sendo esta amostra a qual apresentou maior branqueabilidade; a RMN bidimensional HSQC qualitativa não revelou diferentes sinais para os espectros das três ligninas analisadas.

PALAVRAS-CHAVE: Polpação kraft. Refino. Química da madeira. Lignina residual.

FAVARO, J. S. C **Studies on kraft pulping, bleaching and refining of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 145 p. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The eucalyptus kraft industry in Brazil has great importance for the sectors economy. The alkali charge and temperature parameters must be controlled during the kraft pulping and optimized in order to obtain high quality and high yield pulp. The refining is the process that consumes most energy in the mill and should be well controlled to the capital reduction. Thus, the aim of this study is to evaluate the influence of alkali load and final temperature of eucalyptus kraft pulping on refining and bleachability. *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* chips were characterized and cooked to different temperatures of 155 °C, 160° and 165 °C, and for each of them, the alkali charge that was applied to obtain pulps with a kappa number of 13, 15 and 17. Subsequently, part of the samples was bleached by the sequence OA_{HT}D(Ep)D. Both bleached and unbleached pulps were refined in PFI mill and physical and mechanical tests were performed. This work is divided into four chapters, namely: (1) evaluation of temperature, alkali charge and its influence on fiber fractionation, refining and physical-mechanical testing; (2) the impact of the pulping parameters on its bleachability and refining; (3) the potential of a short sequence bleaching, A_{HT}DP, of kraft eucalyptus pulp to 90% ISO brightness; (4) analysis of the chemical composition of the residual lignin in kraft eucalyptus pulp by nitrobenzene oxidation and nuclear magnetic resonance (NMR). The main conclusions of these chapters are: Chapter 1: lower cooking temperatures are beneficial to the cooking performance, selectivity, viscosity, and preservation of xylans. The use of low alkalinity in pulping increased the mechanical strength of the paper due to better preservation of carbohydrates; the final cooking temperature did not affect the refining with the same intensity as the alkali charge; Chapter 2: higher bleachability was obtained for pulps of greater kappa numbers in the sequence OA_{HT}D(Ep)D. The refining was affected by alkalinity. Pulps with higher alkali load showed lower refinability due to lower hemicellulose content after kraft cooking; in Chapter 3 it has been found that the short sequence bleaching proposed is practicable using pH 5.5 and retention of 120 minutes on D stage. The proposed sequence showed higher brightness, lower brightness reversion and

lower total active chlorine demand. Furthermore, the relative cost of the modified sequence was lower than the other sequences, showing the great potential for industrial application of this sequence. In Chapter 4 it was concluded that the S/G ratio is positively correlated with the kraft pulping yield and higher S/G ratio revealed a higher yield. The higher S/G ratio was obtained for pulps cooked at 155 °C and had better bleachability. The ¹³C-NMR spectra showed presence of phenolic groups and β-O-4 moieties. The 2D-HSQC qualitative spectra revealed no different signals for the three lignins analyzed.

KEYWORDS: Kraft pulping. Refining. Wood chemistry. Residual lignin.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Principais componentes dos materiais lignocelulósicos..... | 24 |
| Figura 2 – Representação esquemática de uma célula vegetal: lamela média (LM); parede primária (P); parede secundária externa (S1); parede secundária média (S2); parede secundária interna (S3); lume (L). | 25 |
| Figura 3 – Distribuição dos componentes majoritários na parede celular. | 26 |
| Figura 4 – Estrutura química da celulose. | 27 |
| Figura 5 – Representação esquemática da estrutura microscópica e submicroscópica da celulose..... | 28 |
| Figura 6 – Unidades de açúcares que formam as hemiceluloses..... | 29 |
| Figura 7 – Precursores primários da lignina..... | 31 |
| Figura 8 – Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina. | 31 |
| Figura 9 – Unidades aromáticas constituintes da lignina..... | 32 |
| Figura 10 – Estrutura proposta para lignina de folhosas, obtido por Nimz (CASEY, 1980)... | 33 |
| Figura 11 – Ilustração do método de refino. | 46 |
| Figura 12 – Modificações morfológicas na fibra durante o refino. | 46 |
| Figura 13 – Evolução do rendimento depurado (RD) para diferentes níveis de NK (13, 15, 17). | 58 |
| Figura 14 – Efeito da temperatura de cozimento kraft na quantidade de (a) glicose e (b) xilose remanescentes na polpa marrom para diferentes números kappa..... | 60 |
| Figura 15 – Lignina insolúvel em função (a) da temperatura de cozimento e (b) do número kappa. | 62 |
| Figura 16 – Teor de ácidos hexenurônicos (AHex) na polpa kraft em função da temperatura de cozimento. | 63 |
| Figura 17 – Efeito da temperatura de cozimento na viscosidade e seletividade do processo kraft de polpação..... | 65 |
| Figura 18 – Quantidade média de massa retida na malha de cada tanque na classificação de fibras em Bauer-McNett, para cada número kappa obtido. | 67 |
| Figura 19 – Efeito do álcali no refino de polpa kraft em diferentes temperaturas. | 69 |
| Figura 20 – Efeito da temperatura de cozimento no refino..... | 69 |
| Figura 21 – Efeito da energia de refino no índice de rasgo da polpa celulósica marrom..... | 70 |
| Figura 22 – Lisura Bekk em função da energia de refino da polpa celulósica marrom. | 72 |

| | |
|--|-----|
| Figura 23 – Volume específico aparente (cm^3/g) em função da energia de refino da polpa celulósica marrom..... | 73 |
| Figura 24 – Índice de tração (N.m/g) em função da energia de refino da polpa celulósica marrom. | 74 |
| Figura 25 – Mecanismo geral de reação encontrada no branqueamento. | 89 |
| Figura 26 – Seletividade da Pré- O_2 em função do número kappa (a) e da temperatura (b)... | 109 |
| Figura 27 – Efeito do (a) número kappa final de cozimento e da (b) temperatura final de cozimento na branqueabilidade de polpas kraft. | 111 |
| Figura 28 – Efeito do número kappa, desconsiderando-se a fração correspondente aos ácidos hexenurônicos, na branqueabilidade da polpa..... | 113 |
| Figura 29 – Efeito dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade das polpas..... | 114 |
| Figura 30 – Efeito do álcali ativo no refino da polpa branqueada em diferentes temperaturas de cozimento kraft. | 115 |
| Figura 31 – Efeito da temperatura de cozimento no refino das polpas branqueadas. | 116 |
| Figura 32 – Efeito no pH final na alvura do estágio D. | 136 |
| Figura 33 – Efeito da carga de peróxido de hidrogênio no estágio P na alvura, para reações em 120 e 180 minutos, usando 15 e 20 kg/t de ClO_2 (como Cl_2) no estágio D. | 138 |
| Figura 34 – Efeito do tempo de retenção no consumo de ClO_2 | 138 |
| Figura 35 – Produtos da oxidação das ligninas siringil e guaiacil pela oxidação com nitrobenzeno. | 153 |
| Figura 36 – Efeito da temperatura na relação siringil/guaiacil na polpação kraft..... | 161 |
| Figura 37 – Correlação entre relação S/G e rendimento total. | 162 |
| Figura 38 – Espectro de ^{13}C -RMN das ligninas residuais acetiladas, obtidas com diferentes temperaturas na polpação kraft, (a) 165 °C, (b) 160 °C e (c) 155 °C em $\text{DMSO-}d_6$ | 164 |
| Figura 39 – Espectro total de 2D RMN-HSQC, $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 0-170/0-10 ppm, de lignina residual acetilada, provenientes de polpas kraft com cozimentos em (a) 155 °C, (b) 160 °C e (c) 165 °C. | 168 |
| Figura 40 – Espectro HSQC ampliado da região fenólica das ligninas provenientes de cozimentos kraft em 155, 160 e 165 °C. | 169 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Proporção dos diferentes tipos de ligações que conectam as unidades fenilpropanóides da lignina. | 37 |
| Tabela 2 – Condições gerais empregadas na polpação kraft..... | 50 |
| Tabela 3 – Métodos utilizados para a análise da polpa..... | 51 |
| Tabela 4 – Métodos utilizados para análises físicas das folhas de celulose..... | 53 |
| Tabela 5 – Densidade básica e composição química do cavaco de eucalipto..... | 55 |
| Tabela 6 – Parâmetros determinados nos cozimentos kraft de <i>Eucalyptus grandis x E. urophylla</i> | 57 |
| Tabela 7 – Condições gerais de branqueamento. | 104 |
| Tabela 8 – Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa. | 106 |
| Tabela 9 – Alvura dos estágios de branqueamento da sequência OA _{HT} D(Ep)D proveniente do cozimento kraft realizado em diferentes temperaturas. | 110 |
| Tabela 10 – Condições gerais de branqueamento..... | 134 |
| Tabela 11 – Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa. | 135 |
| Tabela 12 – Sequência padrão A _{HT} D(Ep)D utilizando 10 e 15 kg/t de ClO ₂ no estágio D ₀ e 5 e 10 kg/t de ClO ₂ (como Cl ₂) no estágio D ₁ | 139 |
| Tabela 13 – Condições e resultados obtidos da sequência convencional A _{HT} DP. | 140 |
| Tabela 14 – Condições e resultado da sequência modificada A _{HT} DP. | 141 |
| Tabela 15 – Desempenho do branqueamento para alcançar 90% ISO de alvura das sequências A _{HT} D(Ep)D, A _{HT} DP convencional e A _{HT} DP modificada. | 141 |
| Tabela 16 – Condições e resultados obtidos do branqueamento de polpas laboratoriais com a sequência proposta..... | 143 |
| Tabela 17 – Atribuições dos sinais no espectro de ¹³ C-RMN da lignina kraft residual acetilada do <i>E. grandis x E. urophylla</i> | 165 |
| Tabela 18- Atribuição dos sinais do espectro de RMN 2D-HSQC da lignina kraft residual acetilada do <i>E. grandis x E. urophylla</i> | 169 |
| Tabela 19 - Média dos resultados de índice de tração (N.m/g) em função do número de revoluções PFI. | 178 |
| Tabela 20 – Média dos resultados de lisura Bekk (segundos) em função do número de revoluções PFI. | 178 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------------|--|
| °SR | Graus Schopper-Riegler |
| 2D | Bidimensional |
| a.s. | Absolutamente seca |
| AA | Álcali ativo |
| AE | Álcali efetivo |
| AHex | Ácido hexenurônico |
| Alvura A.D. | Alvura de folhas secas ao ar (<i>Air Dry</i>) |
| Alvura O.D. | Alvura de folhas secas em estufa (<i>Over Dry</i>) |
| C&P | Celulose e Papel |
| CAT | Cloro ativo total |
| D.A.P. | Diâmetro na altura do peito |
| D₀ | Branqueamento com dióxido de cloro no primeiro estágio |
| D₁ | Branqueamento com dióxido de cloro no segundo estágio |
| D₂ | Branqueamento com dióxido de cloro no estágio final |
| DP | Desvio padrão |
| ECF | Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>) |
| Ep | Estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio |
| FK | Fator kappa |
| G | Guaiacil |
| GP | Grau de polimerização |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High-performance liquid chromatography</i>) |
| HSQC | Espectroscopia de coerência quântica heteronuclear única |
| I.C. | Índice de compressão |
| I.R. | Índice de rasgo |
| I.T. | Índice de tração |
| ISO | <i>International Standard Organization</i> |
| LMM | Lignina de madeira moída |
| MM | Massa molecular |
| NK | Número kappa |
| ONB | Oxidação por nitrobenzeno |
| P | Estágio com peróxido de hidrogênio |
| PEA | Peso específico aparente |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| S | Siringil |
| S/G | Siringil/guaiacil |
| TAPPI | Associação técnica de Celulose e Papel (<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>) |
| TCF | Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>) |
| tsa | Toneladas de polpa seca ao ar |
| U.R. | Umidade relativa do ar |
| UFP | Unidade de fenil-propano |
| UV | Ultravioleta |
| VEA | Volume específico aparente |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO GERAL | 19 |
| CAPÍTULO 1 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE POLPAÇÃO NO REFINO DA POLPA CELULÓSICA | 21 |
| RESUMO | 21 |
| 1 INTRODUÇÃO | 22 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 23 |
| 2.1 <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i> | 23 |
| 2.2 Estrutura e Composição dos materiais Lignocelulósicos | 24 |
| 2.3 Estrutura da parede celular | 25 |
| 2.3.1 Componentes estruturais da parede celular | 26 |
| 2.3.2 Componentes não estruturais da parede celular | 34 |
| 2.4 Efeito da morfologia da fibra nas propriedades do papel..... | 34 |
| 2.5 Polpação kraft..... | 35 |
| 2.5.1 A lignina e a química da polpação kraft..... | 36 |
| 2.6 Refino da polpa celulósica | 44 |
| 2.6.1 Mecanismo do refino..... | 45 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 49 |
| 3.1 Material | 49 |
| 3.2 Métodos..... | 49 |
| 3.2.1 Determinação da densidade básica dos cavacos..... | 49 |
| 3.2.2 Determinação do teor de extrativos dos cavacos..... | 49 |
| 3.2.3 Polpação | 50 |
| 3.2.4 Determinação da lignina Klason e açúcares | 51 |
| 3.2.5 Determinação da holocelulose..... | 52 |
| 3.2.6 Determinação do teor de ácidos hexenurônicos | 53 |
| 3.2.7 Refino | 53 |
| 3.2.8 Testes físico-mecânicos..... | 53 |
| 3.2.9 Classificação das fibras | 54 |
| 3.2.10 Análise estatística | 54 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| 4.1 Caracterização dos cavacos..... | 55 |
| 4.2 Operações de cozimento kraft para obtenção de polpas..... | 57 |
| 4.3 Rendimento | 58 |
| 4.4 Composição química das polpas marrons | 59 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.4.1 | Carboidratos | 60 |
| 4.4.2 | Lignina | 61 |
| 4.4.3 | Formação de ácidos hexenurônicos..... | 62 |
| 4.4.4 | Viscosidade e seletividade..... | 64 |
| 4.5 | Efeito da polpação na classificação de fibras | 66 |
| 4.6 | Efeito da polpação no refino e propriedades do papel | 68 |
| 5 | CONCLUSÕES | 75 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 76 |
| | CAPÍTULO 2 EFEITO DA POLPAÇÃO NO BRANQUEAMENTO E REFINO DA POLPA CELULÓSICA BRANQUEADA..... | 86 |
| | RESUMO | 86 |
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 87 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 89 |
| 2.1 | Introdução ao branqueamento ECF..... | 89 |
| 2.1.1 | Alvura e branqueabilidade..... | 92 |
| 2.2 | Processos de branqueamento de polpas celulósicas | 94 |
| 2.2.1 | Deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio (Pré-O ₂)..... | 94 |
| 2.2.2 | Estágio de hidrólise ácida para remoção de ácidos hexenurônicos | 96 |
| 2.2.3 | Branqueamento com dióxido de cloro (D)..... | 97 |
| 2.2.4 | Branqueamento com peróxido de hidrogênio..... | 100 |
| 2.3 | Fatores do branqueamento que afetam o refino | 102 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 104 |
| 3.1 | Material | 104 |
| 3.2 | Métodos..... | 104 |
| 3.2.1 | Branqueamento..... | 104 |
| 3.2.2 | Pré-branqueamento com oxigênio (Estágio O ou Pré-O ₂)..... | 105 |
| 3.2.3 | Hidrólise ácida em alta temperatura (A _{HT})..... | 105 |
| 3.2.4 | Branqueamento com dióxido de cloro (D)..... | 105 |
| 3.2.5 | Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (Ep) | 106 |
| 3.2.6 | Métodos de análise da polpa | 106 |
| 3.2.7 | Branqueabilidade das polpas | 107 |
| 3.2.8 | Refino | 107 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 108 |
| 4.1 | Efeito da carga alcalina e temperatura de polpação na pré-deslignificação com oxigênio . | 108 |
| 4.2 | Efeito do cozimento no branqueamento | 110 |
| 4.3 | Refino das polpas branqueadas | 115 |
| 5 | CONCLUSÕES | 117 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 118 |

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO 3 BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO UTILIZANDO SEQUÊNCIAS CURTAS | 126 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 127 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 129 |
| 2.1 Sequências curtas de branqueamento | 129 |
| 2.2 Efeito do pH no branqueamento com dióxido de cloro..... | 130 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS..... | 134 |
| 3.1 Material | 134 |
| 3.2 Métodos..... | 134 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 136 |
| 4.1 Estudo do pH do estágio D da sequência modificada | 136 |
| 4.2 Estudo do tempo de retenção do estágio D na sequência modificada..... | 137 |
| 4.3 Avaliação da sequência de branqueamento em polpas laboratoriais..... | 142 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 144 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 145 |
| CAPÍTULO 4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA RESIDUAL DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO | 148 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 149 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 151 |
| 2.1 Isolamento da Lignina..... | 151 |
| 2.2 Oxidação por Nitrobenzeno | 153 |
| 2.3 Lignina de hidrólise enzimática | 155 |
| 2.4 Estudo de ligninas por ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 156 |
| 3 MATERIAL E METODOS..... | 158 |
| 3.1 Material | 158 |
| 3.2 Métodos..... | 158 |
| 3.2.1 Oxidação por nitrobenzeno | 158 |
| 3.2.2 Lignina de hidrólise enzimática | 159 |
| 3.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN) | 160 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 161 |
| 4.1 Efeito da temperatura de cozimento na relação siringil/ guaiacil determinado por nitrobenzeno..... | 161 |
| 4.2 Avaliação da lignina residual por espectroscopia de ressonância magnética..... | 163 |
| 4.3 Espectroscopia de ¹³ C-RMN | 163 |
| 4.4 Espectroscopia de RMN 2D-HSQC | 167 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 171 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 172 |
| Apêndice A – Análise de variância | 178 |

INTRODUÇÃO GERAL

A madeira é um dos recursos indispensáveis à produção de polpa celulósica na qual uma série de processos estão envolvidos, e os objetivos essenciais são o isolamento e o alveijamento das fibras, sem causar sua degradação. A crescente demanda por celulose de alta qualidade, em razão de um mercado cada vez mais exigente, tem levado a indústria de celulose e papel a aperfeiçoar sua capacidade de produção, para atender às necessidades vigentes, através da seleção de árvores com alta produtividade de madeira e através de controles rigorosos no processo produtivo. Na busca de melhorias da qualidade do produto e do processo, as indústrias têm se preocupado cada vez mais com as variáveis envolvidas na polpação.

A cultura do eucalipto no Brasil é antiga e bem estabelecida no território nacional. O *Eucalyptus grandis x E. urophylla* é o híbrido de eucalipto mais plantado, devido à sua grande produtividade e rápido crescimento em fazendas de reflorestamento, sendo utilizado principalmente para a manufatura de celulose kraft branqueada.

O principal processo utilizado para a obtenção de fibras celulósicas no mundo é a polpação kraft, através do qual uma polpa de alta resistência é obtida, com baixo teor de lignina, em que a recuperação dos químicos utilizados é uma das grandes vantagens. Desde seu desenvolvimento, muitas modificações no processo foram realizadas, de modo a melhorar as propriedades da polpa, como também melhorar seu desempenho, em termos de rendimento. Nas últimas décadas, as principais modificações dos processos foram realizadas para obter aumento do rendimento e da intensidade da deslignificação, o que viabilizaria a implantação de sequências de branqueamento que com menores custos no tratamento dos efluentes, reduzindo possíveis danos ao meio ambiente.

Nos últimos anos foram realizados diversos estudos sobre a branqueabilidade de polpas de eucalipto. O aumento nos custos de reagentes químicos de branqueamento e redução dos custos de operação das indústrias evidenciam a importância da questão da branqueabilidade para entender os motivos pelos quais uma polpa é mais fácil de branquear que outras. Isto pode ser de grande valor para o ajuste ou modificação de processos.

A etapa de refino, diferentemente do processo kraft e branqueamento, é um processo mecânico, que causa maior demanda energética para a indústria e é responsável pela modificação estrutural da fibra. Tal etapa tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas das fibras, favorecendo as características finais do papel. Porém, a ação do refino na

polpa pode causar inúmeros danos às fibras. Desta maneira, este processo deve ser controlado, para cada tipo de polpa e para cada produto desejado.

É importante conhecer o que as interações entre variáveis de cozimento causam frente a branqueabilidade e diferentes níveis de refino dentro de uma mesma espécie de eucalipto. Assim, é possível otimizar-se a capacidade de produção desta matéria-prima, já que entre as principais preocupações dos fabricantes de polpas celulósicas estão na redução de custos visando a competitividade, no aumento de qualidade e de produção, consequências das exigências naturais do mercado mundial, e na diminuição do consumo energético e da carga poluente, resultado dos problemas ambientais mundiais. Deste modo, no presente estudo procurou-se relacionar as variáveis do cozimento kraft, com a branqueabilidade e com o grau de refino da polpa celulósica, bem como avaliar o impacto destas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do papel formado.

Para melhor organização, esta tese foi dividida em quatro Capítulos. O Capítulo 1 tem como principal objetivo analisar a influência da temperatura e da carga alcalina do cozimento kraft de eucalipto nas características e no refino da polpa celulósica. O Capítulo 2 aborda as influências do cozimento kraft no refino e na branqueabilidade das polpas pela sequência $OA_{HT}D(Ep)D$, sendo discutidos quais possíveis fatores que afetam a branqueabilidade. O Capítulo 3 propõe o uso uma sequência curta de branqueamento, altamente competitiva com as sequências existentes para a indústria de Celulose e Papel (C&P), capaz de promover a redução de estágios e ganhos econômicos, levando ainda a obtenção de uma polpa de qualidade superior. O Capítulo 4 apresentou o estudo da lignina residual de três polpas kraft de eucalipto. Foram determinadas a relação siringil/guaiacil por meio da oxidação por nitrobenzeno das polpas. Por meio da hidrólise enzimática, foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear.

CAPÍTULO 1 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE POLPAÇÃO NO REFINO DA POLPA CELULÓSICA

RESUMO

A exigência de polpas de alta qualidade, amplamente utilizadas em indústrias de papel, tem acarretado na maior demanda do seu processo de refino. A refinação de polpas é uma abordagem promissora para melhorar a qualidade do papel, através da modificação das características da fibra. A diversidade de publicações científicas sobre o efeito de refino nas propriedades de fibras através de diferentes fontes de celulose, consistência da polpa e equipamentos de refino foi de interesse para este estudo, o qual envolve a polpação kraft e eucalipto. Neste Capítulo, a influência dos parâmetros de cozimento kraft de polpa celulósica de eucalipto sobre o refino, propriedades estruturais e químicas da polpa, foi estudada. Os cozimentos kraft foram realizados com cavacos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* com diferentes temperaturas (155, 160 e 165 °C) e diferentes cargas alcalinas (19, 21 e 23%). Posteriormente, as polpas obtidas foram caracterizadas quimicamente, refinadas e avaliadas através de ensaios físicos e mecânicos. Foi verificado que menores temperaturas de cozimento são benéficas no que tange o rendimento do cozimento, seletividade, viscosidade e preservação das xilanas. O emprego de baixas cargas alcalinas na polpação elevou a resistência mecânica do papel devido à melhor preservação dos carboidratos, mas diminuiu a alvura, o que pode ser atribuído ao alto número kappa e maior quantidade de lignina. O refino de polpas de maior número kappa demandou menor energia que polpas de menor número kappa, no entanto, a temperatura final do cozimento não apresentou uma forte influência sobre o refino. A resistência ao rasgo foi aprimorada com o refino, contudo observou-se que o refino em excesso promove a redução da resistência ao rasgo. A lisura do papel está correlacionada com a energia empregada no refino. Não foi verificada influência da temperatura de polpação na lisura das polpas não refinadas, apenas influência da carga alcalina e da evolução do refino. Polpas de maior número kappa apresentaram menor volume específico do papel.

1 INTRODUÇÃO

A polpação kraft de eucalipto representa uma grande parte do setor de celulose e papel brasileiro. A América do Sul é considerada o maior produtor mundial de celulose kraft de eucalipto. Além disso, os novos projetos de implementação de fábricas estão sendo ou serão instalados neste continente. Ele está se tornando o polo principal de produção de polpa celulósica de eucalipto no mundo. Desta maneira, é imprescindível que a América do Sul lidere as iniciativas de pesquisa, desenvolvimento e inovação na produção e utilização de polpa celulósica de eucalipto.

Atualmente, o principal objetivo do setor celulósico mundial é a produção de polpa com alta qualidade, com preços competitivos e com mínimo impacto ambiental. Uma das formas de se atingir este objetivo é melhorar a seletividade da etapa de deslignificação, maximizando o rendimento. Para isso, várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft.

O cozimento kraft tem como premissa a individualização das fibras da madeira pela remoção da lignina. Quando isto ocorre, uma parte dos carboidratos também é dissolvida por reações químicas das cadeias de celulose e hemiceluloses. O aumento da intensidade de deslignificação, para atingir menores números kappa, provoca um decréscimo do rendimento, devido à ação dos reagentes deslignificantes que, conseqüentemente, removem os carboidratos. As variáveis “temperatura” e “carga alcalina” são de grande importância no processo, já que afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final.

Polpas kraft de eucalipto são utilizadas para o posterior branqueamento e fabricação de papéis de imprimir e escrever, por serem mais fáceis de serem branqueadas quando comparadas com coníferas. Assim, ao aumentar-se o rendimento para a maximização da produção, podem ocorrer danos às fibras celulósicas.

Desta maneira, o presente capítulo teve por objetivo estudar a influência dos parâmetros de cozimento kraft de polpa celulósica de eucalipto (temperatura e número kappa) sobre o refino, classificação de fibras e propriedades químicas da polpa de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

O híbrido proveniente do cruzamento entre *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* recebe o nome de eucalipto urograndis. Pertence à família Myrtaceae, composta por arbustos e árvores de grande porte. Existem mais de 500 espécies de eucaliptos descritas na literatura, como também muitas subespécies e alguns híbridos naturais (BERTOLUCCI et al., 1995).

Os híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* destacam-se no cenário florestal brasileiro, pelo crescimento rápido, com ciclos de corte entre 6 e 7 anos de idade e por um bom desempenho na produção de celulose e papel. Através de avanços tecnológicos na área de silvicultura e da seleção de populações, famílias e indivíduos superiores, alcançou-se uma elevada produtividade de madeira, em torno de 40 a 50 m³/ha/ano, com boa qualidade da madeira, exibindo rendimentos em polpa celulósica entre 50% e 54% e densidade básica da madeira, em torno de 0,500 a 0,520 g/cm³ (BASSA; SILVA JUNIOR; SACON, 2007). É previsto para os próximos anos, o início de plantações em escala comercial de indivíduos de eucalipto geneticamente modificados, com produtividade superior a 20% de madeira para a colheita em apenas cinco anos e meio ao invés de sete (LEDFORD, 2014).

O eucalipto é plantado, atualmente, na maioria das regiões de clima tropical e subtropical do mundo, entre as latitudes de 40 °N e 45 °S, pois é um gênero que possui espécies adaptadas a diversas condições de clima e solo. Os maiores produtores mundiais de eucalipto são: Brasil, Índia, África do Sul, Portugal, Angola, Espanha e China (VOGEL et al., 2005). No Brasil, as plantações de eucalipto já atingem 3,5 milhões de hectares (LEDFORD, 2014).

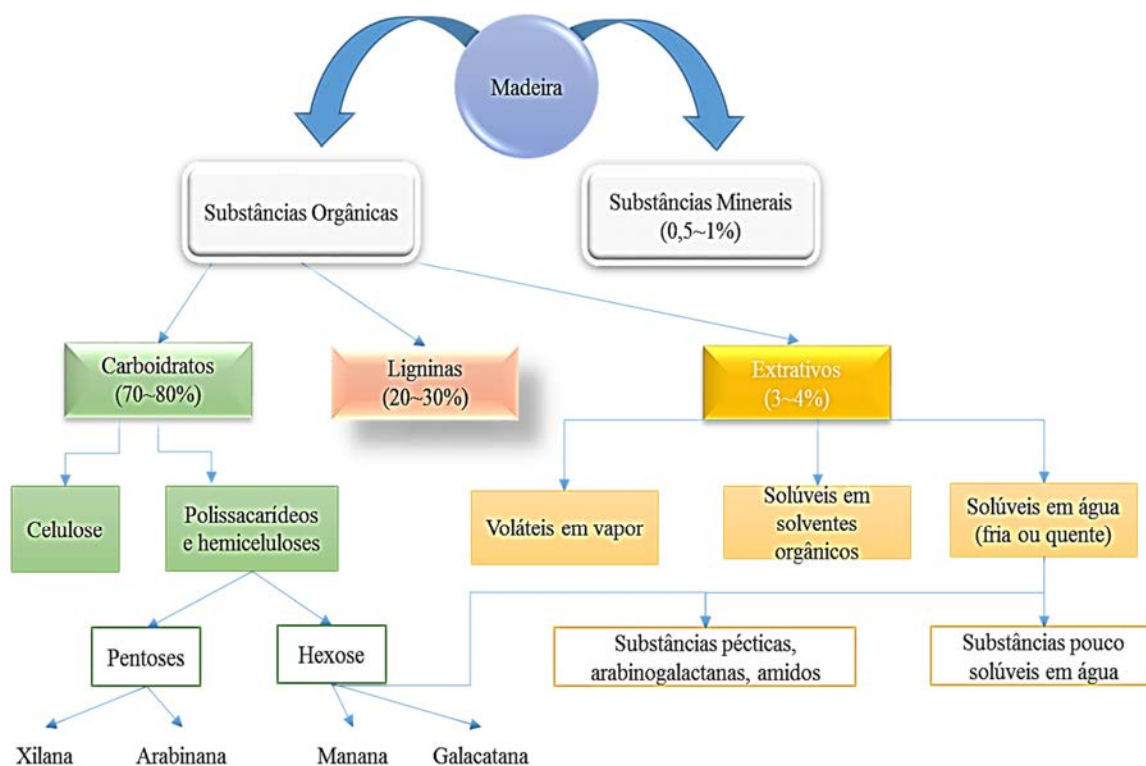
O gênero eucalipto tem, atualmente, significativa importância para o agronegócio florestal brasileiro, com participação de cerca de 4% do PIB nacional, quando somadas todas as cadeias produtivas em que ele participa. Introduzido, possivelmente, em 1865 no Rio Grande do Sul, com sementes trazidas do Uruguai (MARTINI, 2004), começou a ser cultivado em larga escala em 1916, sendo que em 1965 ocorreram os subsídios governamentais para o plantio. Atualmente, dos 5,24 milhões de hectares ocupados com florestas plantadas, 69% são de eucalipto, sendo Minas Gerais, Bahia, São Paulo e Paraná os Estados que respondem por 75% da área plantada (IBÁ, 2014).

2.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Materiais lignocelulósicos são caracterizados pela presença de elementos anatômicos com paredes celulares, principalmente constituídas por inúmeras camadas coaxiais de microfibrilas de celulose (esqueleto) dispersas em uma matriz amorfa de hemiceluloses e lignina que, em conjunto, representam 80-90% do peso total do material (FENGEL; WEGENER, 1989).

Além desses componentes principais, os materiais lignocelulósicos possuem pequenas quantidades de outros constituintes poliméricos (pectinas, amido e proteína) juntamente com outros compostos de baixo peso molecular (extrativos e compostos inorgânicos) que formam parte do lúme e, portanto, não afetam a estrutura da parede celular (GARCIA, 2007). A Figura 1 representa de maneira esquemática os principais componentes dos materiais lignocelulósicos.

Figura 1 – Principais componentes dos materiais lignocelulósicos.



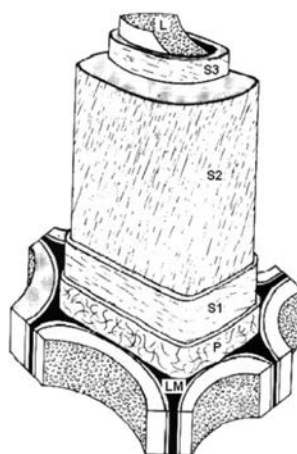
Fonte: Adaptado de (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3 ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR

Química, anatomia e propriedades físicas variam amplamente entre os diferentes materiais lignocelulósicos. Em termos de composição química, a parede celular vegetal é constituída por celulose, hemiceluloses e lignina (FENGEL; WEGENER, 1989), sendo os polímeros os principais componentes que constituem a parede celular das plantas, e de grande interesse na fabricação de papel. Os polímeros permanecem ligados entre si através da lamela média, pectinas, camadas de cálcio e magnésio, que servem de junção entre as paredes celulares (ALEN, 2000).

A parede de cada célula é formada por diversas camadas: parede primária (P), parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3) (Figura 2). Estas camadas são compostas por microfibrilas celulósicas, orientadas no espaço de forma definida, dependendo da camada (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 2 – Representação esquemática de uma célula vegetal: lamela média (LM); parede primária (P); parede secundária externa (S1); parede secundária média (S2); parede secundária interna (S3); lume (L).



Fonte: Adaptado de (SMOOK, 1989).

Quando estas células estão em período de crescimento, apresentam uma parede primária composta principalmente por microfibrilas de celulose (9~25%), por uma matriz de hemiceluloses (25~50%), por pectinas (10~35%) e por proteínas (10%). À medida que a célula cresce, se formam as paredes secundárias, que iniciam o processo de lignificação a partir do

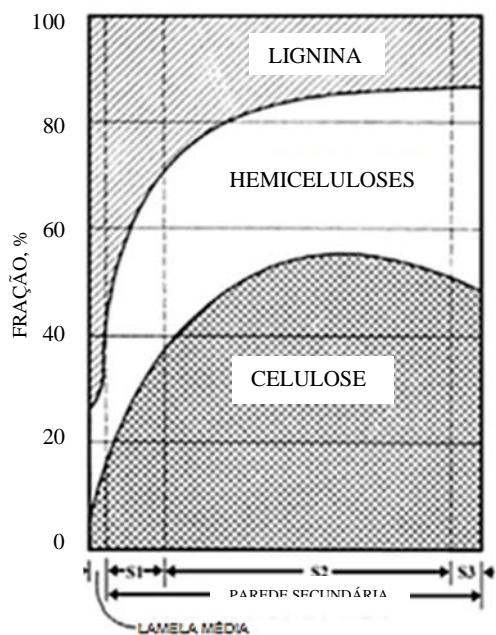
exterior e são compostas por microfibrilas de celuloses dispostas de maneira ordenada sendo mais densas que a parede primária.

As células que sofrem lignificação, a fazem a partir da lamela média até o interior, depositando-se a lignina em substituição à água. A pequena quantidade de água que permanece depois da lignificação pode ser deslocada pela deposição de alguns minerais, como carbonato de cálcio, sílica e taninos (GARCÍA, 2007). As funções fundamentais da parede celular são de proteger o interior da célula, através de absorção, transpiração, translocação, secreção etc.

2.3.1 Componentes estruturais da parede celular

Dentre os componentes estruturais da parede celular, se encontram a lignina e os polissacarídeos, sendo mais abundantes a celulose e hemiceluloses. De uma maneira simplificada, pode-se dizer que a celulose é o principal componente da parede celular, a lignina uma substância incrustante, e as hemiceluloses o elo de ligação entre elas (FENGEL; WEGENER, 1989). Na Figura 3 apresenta-se a distribuição dos componentes majoritários na parede celular.

Figura 3 – Distribuição dos componentes majoritários na parede celular.



Fonte: Adaptado de (JENSEN, 1977).

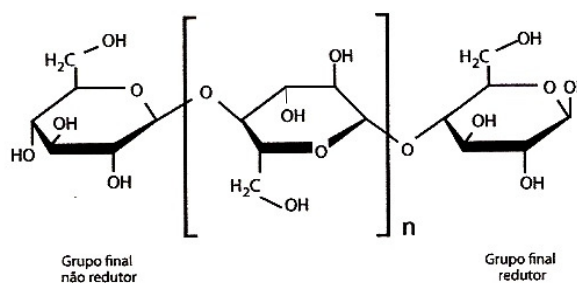
2.3.1.1 Celulose

Nas plantas, a celulose é a substância que determina a característica da fibra e permite seu uso na fabricação de papel. A celulose é um carboidrato, o que significa que é composta por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo que os dois últimos se apresentam na mesma proporção que na água. Também é um polissacarídeo o que indica que é composto por várias unidades de açúcar (SMOOK, 1989).

A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades de repetição ou grau de polimerização (GP). O valor de n varia de acordo com as diferentes fontes de celulose e com o tratamento recebido. Usualmente, as pastas celulósicas para a fabricação de papel apresentam GP entre 600 e 1500 (D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989; SJÖSTROM, 1993).

A estrutura da celulose é mostrada na Figura 4. Ela é um polímero linear, cuja unidade monomérica repetidora é a D-glicose, que se une através de um enlace glicosídico na configuração β . O enlace se produz entre o átomo 1 de carbono da β -D-glicose e o átomo 4 da molécula seguinte de glicose (D'ALMEIDA, 1988).

Figura 4 – Estrutura química da celulose.



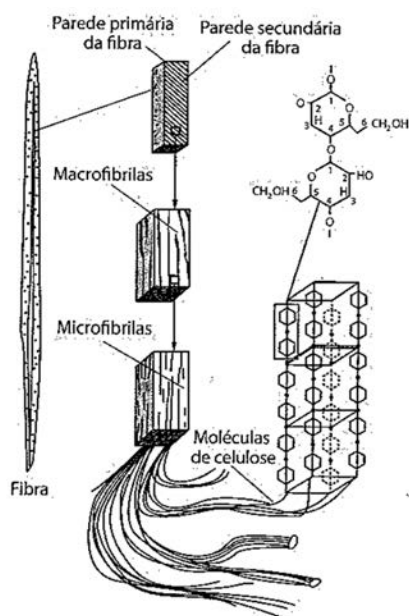
Fonte: (SENAI, 2013).

A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo álcalis fortes, e é difícil de removê-la dos materiais lignocelulósicos em sua forma pura, pois se encontra intimamente ligada com a lignina e hemiceluloses (SIXTA, 2006). Sua estrutura, apresenta uma grande tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular e podem se associar às microfibrilas, apresentando regiões cristalinas e amorfas (SIXTA, 2006). As zonas que apresentam cristalinidade elevada, que constituem de 55 a 75% da fibra celulósica, são mais estáveis e de difícil penetração por solventes e reagentes, conferem rigidez e apresentam

estabilidade dimensional, além de elevada resistência a solvatação, à tração e alongamento. Contrariamente, as zonas amorfas são mais acessíveis e mais suscetíveis a todas as reações químicas e favorecem o inchamento, alongamento e flexibilidade da fibra. As dimensões das microfibrilas não são uniformes, mas variam segundo sua origem e sua posição dentro da parede celular. As microfibrilas, em conjunto com os materiais restantes da matriz, fornecem rigidez e a resistência necessária para que os materiais cresçam (GARCIA, 2007).

Como pode-se observar na Figura 5, a fibra é composta por moléculas de celulose que se agrupam em feixes formando as microfibrilas, que se agregam em fibrilas cujos conjuntos formam as paredes das células. O interior da célula é oco e recebe o nome de lúme.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura microscópica e submicroscópica da celulose.



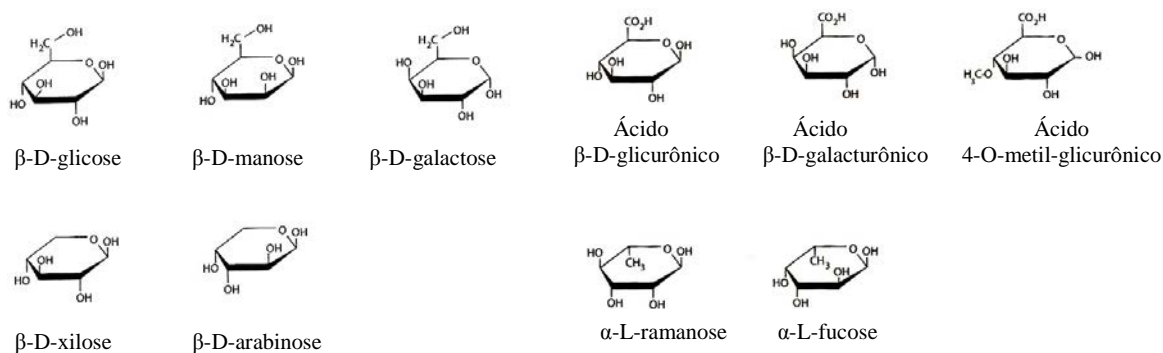
Fonte: (SENAI, 2013).

2.3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos mais complexos que a celulose, quimicamente heterogêneos, constituídos por combinações de monossacarídeos ramificados, amorfos e de menor GP (150-200). Entre as hemiceluloses, se destacam as pentoses (β -D-xilose, β -D-arabinose), as hexoses (β -D-glicose, β -D-manose e β -D-galactose), os ácidos urônicos (ácido

β -D-glicurônico, ácido 4-O-metil-glicurônico e ácido β -D-galacturônico) e as 6-deoxi-hexoses (α -L-ramnose e α -L-fucose), e estão representadas na Figura 6.

Figura 6 – Unidades de açúcares que formam as hemiceluloses.



Fonte: (SENAI, 2013).

Nas madeiras de coníferas, as hexoses (manose e galactose) são abundantes, predominando as galactoglicomananas e as glicomananas, polímeros lineares de glicose e manose unidos por ligação β -1-4, com predomínio das manoses, que não apresentam ramificações nem grupos laterais substituintes.

Nas madeiras de folhosas predominam as pentosanas, como a xilose, na qual se observam as glicuronoxilanas (SJÖSTROM, 1993), mas também glicomananas que possuem maior quantidade de manose que nas madeiras de coníferas, apresentando dois tipos de substituintes: os grupos O-acetil e a galactose, de forma que estes também se denominam galactoglicomananas (FENGEL; WEGENER, 1989).

As hemiceluloses atuam como uma matriz de suporte para as microfibrilas de celulose, e estão presentes de 25 a 35% nas microfibrilas, no entanto, esta porcentagem varia substancialmente entre os materiais lignocelulósicos (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses, com estrutura amorfa e ramificada, exercem um papel de armazém de substâncias na parede celular, possuindo uma função reguladora, estrutural e, portanto, de controle da expansão celular. Além disso, facilitam as uniões químicas entre a celulose e a lignina, ao unirem-se formando ligações de hidrogênio com os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ das cadeias de celulose e os oxigênios glicosídicos das hemiceluloses.

2.3.1.3 Lignina

Em 1838, Anselme Payen observou que a madeira, quando tratada com ácido nítrico concentrado, perdia uma porção de substâncias, deixando um resíduo sólido fibroso, que ele denominou de celulose. Como resultado de estudos posteriores, ficou evidente que esse material fibroso isolado por Payen continha outros polissacarídeos além da celulose. O material dissolvido apresentou maior conteúdo de carbono que o material fibroso e foi determinado como lignina. Este termo é derivado da palavra em latim para madeira (*lignum*) (SJÖSTRÖM, 1993).

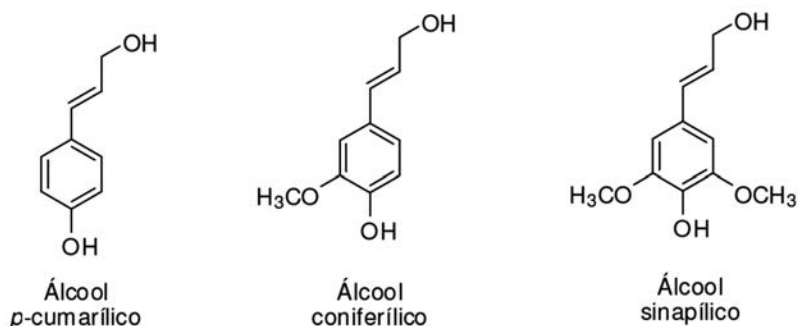
Mais tarde, o desenvolvimento de técnicas de polpação gerou muito interesse na lignina e suas reações. Em 1897, Peter Klason estudou a composição de lignossulfonatos e avançou com a ideia de que a lignina estava quimicamente relacionada com o álcool coniferílico. Em 1907, ele propôs que a lignina seria uma substância macromolecular e, dez anos depois, que as unidades de álcool coniferílico estariam unidas por ligações éter (SJÖSTRÖM, 1993).

As ligninas estão entre as substâncias naturais mais abundantes da face da Terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (FENGEL; WEGENER, 1984) e são exclusivamente formadas dentro da parede celular vegetal. Além disso, diferentes teores de lignina e diferentes formulações constitucionais, baseadas em unidades de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano, foram observados em diferentes espécies arbóreas (ALBUQUERQUE; ABREU; ANDRADE, 1995).

A lignina é caracterizada, segundo Lin e Dence (1992), como sendo um material homogêneo, ramificado, amorfo e polifenólico, proveniente da polimerização desidrogenativa de três monômeros de fenilpropanóides: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico (Figura 7), mediado por uma enzima.

A biossíntese da lignina nas plantas é realizada pela rota do ácido chiquímico, sendo este convertido em ácido prefênico e, posteriormente, transformado nos aminoácidos tirosina e fenilalanina. Esses dois aminoácidos são os pontos de partida para a produção dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 7) nas vesículas de Golgi (SJÖSTRÖM, 1993).

Figura 7 – Precursores primários da lignina

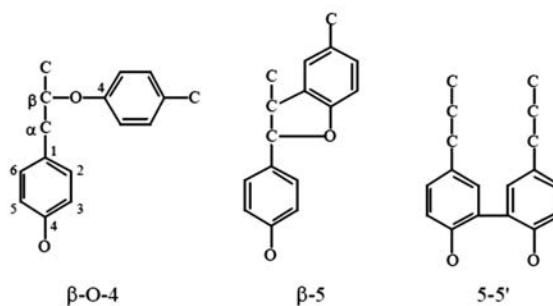


Fonte: Adaptado de (SJÖSTROM, 1993).

Esses precursores entram em contato com enzimas desidrogenases (peroxidases e lacases), conduzindo à abstração inicial de um hidrogênio radicalar no fenol, o que dá início a todo o processo de polimerização nos sítios de lignificação (FREUDENBERG; NEICH, 1968).

Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular, constituída de unidades do álcool coniferílico mantidas juntas através de ligações do tipo éter. Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica, levaram a concluir que, de uma forma geral, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono (Figura 8) (SJÖSTRÖM, 1993).

Figura 8 – Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.

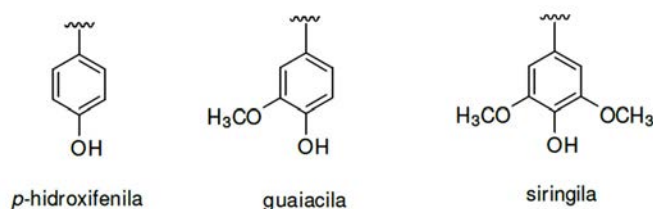


Fonte: (SJÖSTROM, 1993).

As ligações para a formação da lignina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia lateral do propano, no núcleo aromático e na hidroxila fenólica. A principal ocorrência é a ligação entre as unidades de fenilpropano do tipo β -O-4 (éter-arila). Além dessa ligação, outros tipos podem ocorrer, como as ligações 4-O-5, 1-O-4, 5-5, β -5, β -1, β - β e ligações condensadas

nos carbonos 2 e 6. Esses três precursores são a base do polímero e levam à formação das unidades monoméricas da lignina p-hidroxifenil (H), guaiacila (G) e siringila (S) conforme ilustrado na Figura 9 (SJÖSTROM, 1993).

Figura 9 – Unidades aromáticas constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de (SJÖSTROM, 1993).

A lignina é encontrada em muitas espécies do reino vegetal, porém as proporções das unidades monoméricas não são as mesmas em todas elas, variando de acordo com a espécie, a localização no vegetal e até mesmo com a localização geográfica onde a árvore é cultivada (RODRIGUES et al., 2001). Barbosa et al. (2008) afirmam que, em geral, a lignina é classificada de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente. Na madeira de eucalipto, a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila, enquanto em coníferas é formada por unidades guaiacila e p-hidroxifenila.

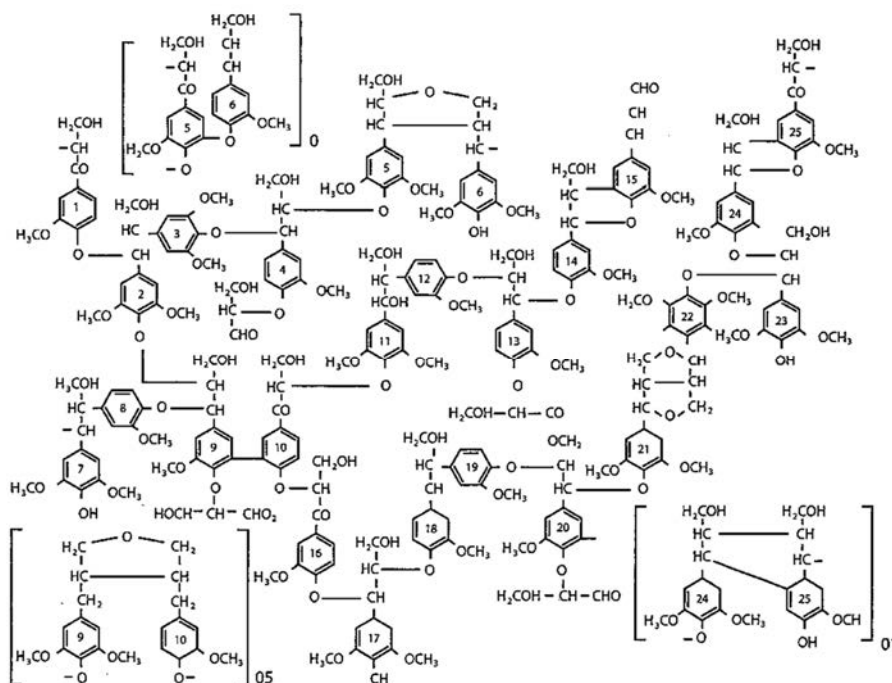
De fato, as ligninas de angiospermas, (Figura 10), como as dos *Eucalyptus spp.*, geralmente consistem de unidades de siringila e guaiacila, enquanto que nas gimnospermas predominam unidades guaiacila e pequenas quantidades de p-hidroxifenila. As ligninas de gramíneas incluem as três unidades citadas anteriormente (SARKANEN; HERGERT, 1971).

As ligações entre as unidades de fenil-propano e os grupos funcionais conferem à lignina uma estrutura única e complexa. A macromolécula de lignina também contém uma variedade de grupos funcionais que impactam na sua reatividade.

Os principais grupos funcionais das ligninas são (ARGYROPOULOS et al., 2002; FROASS et al., 1996; KUKKOLA et al., 2004; SENAI, 2013):

- *Grupos metoxilas* (-O-CH₃): grupo funcional mais característico da lignina (92 a 96 unidades por 100 unidades de fenilpropano [UFP]). Embora as hemiceluloses contenham alguns grupos metoxilas, seu teor na madeira provém, praticamente, da lignina, sendo nas coníferas em torno de 16% e nas folhosas 22%. São responsáveis pelo odor característico da polpação kraft, oriundo da formação de mercaptanas.

Figura 10 – Estrutura proposta para lignina de folhosas, obtido por Nimz (CASEY, 1980).



Fonte: Adaptado de (CASEY, 1980).

- *Grupos hidroxilas (-OH)*: podem ser de natureza fenólica ou alifática. Somente uma pequena porção deles se encontra livre, pois a maior parte deles se liga com unidades vizinhas de fenilpropano. Os grupos hidroxílicos fenólicos livres correspondem de 15 a 30/100 UFP.
- *Grupos carbonilas (-C=O) e carboxilas (-COOH)*: de 10 a 15/ 100 UFP.
- *Grupos éteres (R-O-R')*: podem ser aromáticos ou alifáticos.
- *Duplas ligações (-C=C-)*.
- *Grupos ésteres (R-COO-R')*.

O conteúdo de lignina dentro da árvore, normalmente varia de 24 a 33% em coníferas e de 19 a 28% em folhosas de zona temperada (SARKANEN; HERGERT, 1971), e de 26 a 35% nas folhosas de zona tropical (SIXTA, 2006). Em estudo com dez clones de eucalipto, Gomide et al. (2005), observaram que os teores de lignina variaram de 27,5 a 31,7%, indicando que apesar de serem folhosas, alguns exemplares podem apresentar conteúdo de lignina acima de 30%.

A quantidade e natureza da lignina na madeira pode variar dentro de grande limite. A madeira juvenil no centro do tronco da madeira tem maior quantidade de lignina que a madeira

adulta, assim como o lenho inicial tem maior proporção de lignina que o lenho tardio. A composição da lignina também é influenciada pela idade do vegetal, por exemplo, em madeira adulta de pinus, uma alta relação siringil/guaiacil (S/G) é observada, mas decresce no xilema e floema da madeira juvenil (SARKANEN; HERGERT, 1971).

2.3.2 Componentes não estruturais da parede celular

Estes componentes representam 0-10%, podendo chegar, em alguns casos, a 40% do peso seco dos materiais lignocelulósicos. Estes componentes não influenciam a estrutura morfológica das células, mas influenciam o processamento dos materiais lignocelulósicos. Dentre os mais relevantes componentes não estruturais tem-se (D'ALMEIDA, 1988):

- Água: procede dos fluidos biológicos das plantas, de caráter higroscópico dos materiais lignocelulósicos, assim como das condições ambientais. Representa de 0,08-0,10% do seu peso seco.

- Cinzas: são substâncias inorgânicas, como cloratos, sulfatos, silicatos, compostos de cálcio, potássio, magnésio e, em menor quantidade, fósforo, manganês, ferro, cobre, zinco, sódio ou cloro. Representam em torno de 0 a 15% do peso seco dos materiais lignocelulósicos.

- Proteínas: estão presentes em pequenas quantidades, sendo as extensinas, lectinas, proteínas arabinogalactanas, proteínas ricas em glicina e proteínas ricas em prolina.

- Extrativos: compreendem uma grande quantidade de componentes da madeira, apesar de presentes em pequena quantidade, são solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. Podem ser constituintes lipofílicos e hidrofílicos, de baixa massa molar e classificados como extra-celular. Normalmente são responsáveis por determinadas características da madeira, como: cheiro, cor, resistência natural a fungos e insetos, gosto e propriedades abrasivas. Nas folhosas representam de 2-4% do peso seco e nas coníferas de 5-8%.

- Substâncias pécticas: são polímeros ricos em ácido D-galacturônico com uma cadeia linear altamente ramificada.

2.4 EFEITO DA MORFOLOGIA DA FIBRA NAS PROPRIEDADES DO PAPEL

O estudo da morfologia de fibras pode indicar o potencial de uma madeira ou polpa para a produção de papel. As dimensões das fibras influenciam diretamente as variáveis do processo,

especialmente o grau de refino, a qualidade da polpa celulósica e as resistências físicas e mecânicas do papel (BARRICHELO; BRITO 1976; FOELKEL, 2010; HASSEGAWA, 2003; KLOCK et al., 2005; SHIMOYAMA, 1990).

Segundo Mokfienski et al. (2008), os parâmetros anatômicos como dimensões de fibras, vasos, parênquima, número de fibras por grama e *coarseness* (expresso como massa em miligramas de polpa por 100 m de comprimento de fibras) são utilizados na avaliação da qualidade da madeira para produção de celulose e do papel, estando relacionados com as propriedades físico-mecânicas e com as características superficiais do produto final.

Frequentemente as dimensões e outras propriedades das fibras nas polpas branqueadas para papel vêm sendo determinadas em analisadores ópticos automáticos de fibras em vez do método tradicional envolvendo maceração e dimensões das fibras na madeira (SANTOS; SANSÍGOLO, 2007).

As propriedades do papel dependem largamente da estrutura de diversas fibras que compõem a folha de papel. As duas propriedades predominantemente importantes da fibra para a característica estrutural são: comprimento e espessura da fibra. Um comprimento mínimo é requerido para a interação entre as fibras, e o comprimento da fibra é proporcional à resistência ao rasgo do papel (SMOOK, 1989).

2.5 POLPAÇÃO KRAFT

O Brasil se destaca por ser um dos maiores produtores mundiais de polpa de fibra curta de eucalipto e, segundo Tran e Villarroel (2011), as fábricas mais modernas do mundo e detentoras de tecnologia de ponta, encontram-se na Escandinávia, Ásia e Brasil. Assim, averigua-se a grande capacidade produtora de transformação da matéria-prima em celulose que o Brasil possui.

Hoje, a maior parte das polpas químicas no mundo são produzidas pelo método kraft. O processo de produção de celulose kraft foi desenvolvido pelo químico alemão Dahl, no ano de 1879. Na polpação kraft, a madeira sob forma de cavacos é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em pH acima de 12. Este processo químico visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se, dessa maneira, uma polpa celulósica forte (kraft significa forte em alemão), com rendimento entre 50 e 60%. É muito empregado para a produção de papéis cuja resistência é o principal fator de interesse, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento etc.

O processo kraft de produção de celulose pode ser utilizado com várias espécies lignocelulósicas, utiliza tecnologia comprovada de produção e eficiente recuperação do licor negro. Em geral, o rendimento obtido para as principais espécies utilizadas é baixo, sendo de 40 a 45% para as coníferas e de 45 a 54% para as folhosas (SMOOK, 1989; D'ALMEIDA, 1988; SIXTA, 2006).

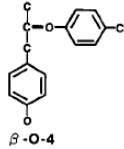
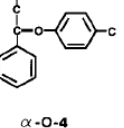
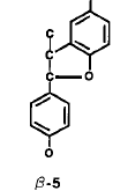
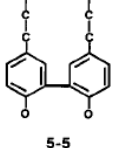
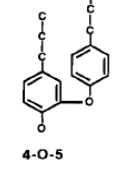
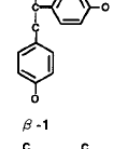
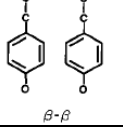
O principal objetivo da polpação kraft da madeira é desconstituir a estrutura da lamela média da parede celular, formada principalmente por lignina, e assim, individualizar as fibras. Durante este processo, grande parte da lignina e das hemiceluloses presentes nas paredes das fibras é removida e a elasticidade das fibras individualizadas aumenta. Devido à utilização de processo químico de separação das fibras, os danos mecânicos na polpação kraft não são observados na superfície das fibras. Quando comparada com métodos mecânicos e semi-mecânicos, os papéis produzidos por processos químicos apresentam ligações entre fibras mais fortes e conferem maior resistência do papel produzido (TUTUS et al., 2010).

2.5.1 A lignina e a química da polpação kraft

O objetivo principal da polpação kraft é remover a lignina enquanto os carboidratos permaneçam intactos. Os principais agentes ativos no processo de polpação kraft são os ânions hidroxilas (OH^-) e hidrossulfeto (HS^-) que estão presente no licor kraft de cozimento em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, denominado de licor branco. O íon hidrossulfeto apresenta um papel importante na deslignificação, acelerando-a e fazendo com que o hidróxido de sódio se torne mais seletivo no processo. A reatividade das diferentes estruturas da lignina e as condições de cozimento são amplamente dependentes da sua estrutura química (SIXTA, 2006).

A base da deslignificação kraft é composta basicamente por reações de degradação/dissolução dos grupos da lignina durante a polpação em condição alcalina, sendo elas principalmente: ionização dos grupos fenólicos; clivagem das ligações α -éter-arila e, em maior extensão, as ligações éter β -O-4; e liberação de grupos fenólicos (SIXTA, 2006). As ligações presentes em maior quantidade entre os monômeros na lignina são: β -O-4 e α -O-4 éter (até 65%, SIXTA et al., 2006), β -5, 5-5 e β -1 (SAKAKIBARA; SANO, 2001). A Tabela 1 representa as proporções entre essas ligações em madeira de folhosas e coníferas. Durante a polpação essas ligações são clivadas, fragmentando o polímero de lignina em frações solúveis.

Tabela 1 – Proporção dos diferentes tipos de ligações que conectam as unidades fenilpropanóides da lignina.

| Tipo de ligação | Estrutura dimérica | Fórmula Estrutural | Porcentagem do total de ligações | |
|-------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|----------|
| | | | Coníferas | Folhosas |
| β -O-4 | Arilglicerol- β -aril-éter |  β -O-4 | 50 | 60 |
| α -O-4 | Acíclico benzil aril éter |  α -O-4 | 2-8 | 7 |
| β -5 | Fenil-coumarílico |  β -5 | 9-12 | 6 |
| 5-5 | Bifenil |  5-5 | 10-11 | 5 |
| 4-O-5 | Diaril-éter |  4-O-5 | 4 | 7 |
| β -1 | 1,2-Diaril-propano |  β -1 | 7 | 7 |
| β - β | Ligação entre cadeias laterais |  β - β | 2 | 3 |

Fonte: Adaptado de (SJÖSTROM, 1993).

As diferentes ligações e os grupos químicos dentro da macromolécula de lignina apresentam diferentes reatividades, causando heterogeneidade durante o processo de polpação química (BIERMAN, 1996). Existem três estágios que são considerados os principais durante a deslignificação kraft:

- i) fase inicial, onde 15-25% da lignina é rapidamente removida pela clivagem das ligações α - e β - éter- arila na unidade fenólicas da lignina (GELLERSTEDT et al., 1992; SIXTA, 2006);
- ii) fase principal (ou *bulk*), na qual 70% da lignina é removida (GELLERSTEDT et al., 1992) pela clivagem β - éter- arila das unidades fenólicas e não fenólicas da lignina (SIXTA, 2006), e das ligações C-C, enquanto reações de condensação também acontecem;
- iii) fase residual, onde a lignina remanescente é removida lentamente (10-15%), pelas clivagens das ligações C-C e reações de condensação (SIXTA, 2006).

A fase inicial da deslignificação acontece a temperaturas inferiores a 140 °C e é controlada pela difusão. Acima de 140 °C, a taxa de deslignificação torna-se controlada por reações químicas e é acelerada progressivamente com o aumento da temperatura. A taxa de dissolução da lignina permanece elevada durante esta fase principal, até cerca de 90% da lignina ser removida. A fase final é chamada de "deslignificação residual" e pode ser regulada em certa medida através da variação da carga alcalina e da temperatura de cozimento. A cinética da deslignificação é importante, especialmente quando se considera o controle do processo de polpação. A polpação kraft apresenta uma cinética mais simples do que os processos de polpação sulfito, por isso a primeira é mais extensivamente aplicada. Devido à heterogeneidade do sistema, no entanto, as reações de polpação são complicadas e não podem ser tratadas da mesma forma que reações de soluções homogêneas (SJÖSTROM, 1993).

A composição estrutural da lignina, particularmente das ligninas siringil e guaiacil, é uma característica importante a ser considerada na seleção de madeira para manufatura (BOSE et al., 2009). Esta importante qualidade da madeira depende de fatores como origem da árvore, condições de crescimento, clima, espécies etc. (YOKOI et al., 2001; LIMA et al., 2008; BARBOSA et al., 2008).

A relação siringil/ guaiacil (S/G) da lignina é utilizada para quantificar as unidades monoméricas da lignina, sendo portanto, uma proporção entre unidades de siringil e unidades de lignina guaiacil (OIDIA et al., 2007). As ligninas siringil são preferencialmente atacadas na polpação, resultando em diminuição da relação S/G (OUDIA et al., 2007). A reatividade da lignina é dependente da frequência de suas unidades estruturais de siringil e guaiacil, portanto quanto maior o número de unidades do monômero de siringil, ou elevadas concentrações S/G,

maior a reatividade da lignina (CHIANG, 2005). Isto pode ser justificado devido às unidades guaiacil terem um carbono aromático na posição C-5 disponível para realizar ligação carbono-carbono muito forte, contribuindo para um grau de condensação mais alto da lignina e conseqüentemente para uma maior resistência na deslignificação (GUTIÉRREZ et al., 2006). Além disso, foi observado que a clivagem β -aril-éter na lignina siringil é realizada mais facilmente do que na lignina guaiacil sob diferentes condições alcalinas de cozimento, contribuindo para o aumento da velocidade de deslignificação (TSUTSMI et al., 1995).

Estudando clones de eucalipto aos 7 anos de idade, Gomide et al. (2005) encontraram que as relações S/G vão de 2,1 a 2,8. Para *Eucalyptus grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*, Silva (2006) encontrou valores médios de relação S/G de 2,1 e 2,5, respectivamente.

É conhecido que a lignina siringil é mais reativa em sistemas alcalino que a lignina guaiacil (DEL RIO et al., 2005; TSUTSMI et al., 1995), e a relação S/G nas ligninas de angiospermas pode afetar a eficiência da polpação kraft das madeiras na indústria de celulose e papel (COLLINS et al., 1990). Logo, acredita-se que madeiras com alta relação siringil/guaiacil (S/G) sejam mais fáceis de deslignificar (TSUTSMI et al., 1995).

A ligninas siringil apresentam maior reatividade na polpação kraft que a lignina guaiacil (TSUTSMI et al., 1995). A taxa de deslignificação não depende da acessibilidade da lignina mas da sua estrutura química. Collins et al. (1990) encontraram que os valores de relação S/G estavam correlacionados com a baixa necessidade de alcalinidade para polpação kraft de diversas madeiras, incluindo *Eucalyptus tereticornis* e *E. deglupta*. Para *E. globulus*, a relação S/G foi moderadamente correlacionada com o rendimento da polpa, no entanto, tal correlação não foi observada para polpas de *E. nitens*.

Acredita-se que benefícios econômicos e ambientais possam ser alcançados através da utilização de madeiras modificadas geneticamente para facilitar a deslignificação durante o processo de polpação. Dessa forma, a composição estrutural da lignina, principalmente a relação S/G, é um importante parâmetro a ser avaliado em processos de seleção de clones a fim de obter árvores com maior qualidade para a extração de celulose (MARCELO, 2007; NUNES, 2008).

2.5.1.1 Ácidos Hexenurônicos

Clayton propôs em 1963 que, sob condições alcalinas, a β -eliminação do metanol do grupo ácido metil-glicurônico leva à formação de uma dupla ligação no ácido urônico na xilana (CLAYTON, 1963). Esta teoria foi suportada por Johansson e Samuelsson (1977), mas foi só em 1995 que os ácidos hexenurônicos (AHex) foram detectados em polpas kraft por estudos conduzidos por Taleman et al. (1996).

Os AHex são formados durante a deslignificação alcalina dos ácidos urônicos presentes nas xilanas e aparecem após sua degradação (BUCHERT et al., 1995). Durante a polpação kraft, os ácidos do grupo 4-O-metilglicurônico ligados às xilanas são parcialmente convertidos em ácidos hexenurônicos, formando xilanas hexenurônicas. Os grupos de ácido hexenurônicos resultantes são relativamente estáveis para um tratamento alcalino. Assim, estes grupos podem evitar a degradação de cadeias de xilanas a temperaturas mais elevadas durante o cozimento kraft (JIANG et al., 2000). Especialmente na celulose kraft de folhosas, o ácido hexenurônico corresponde à grande parte do número kappa, e a presença deste componente em celuloses branqueadas pode causar o amarelamento da polpa (LI et al., 2011).

Os AHex contribuem para o número kappa e assim aparecem como “lignina falsa” na polpa, juntamente com outras estruturas modificadas da lignina (TENKANEN et al., 1999). Eles também consomem reagentes durante estágios de branqueamento. A maneira mais eficiente de removê-los é empregando estágios ácidos de branqueamento, como a hidrólise ácida, dióxido de cloro, ozônio e ácido peracético (VUORONEN, 1996). Um grande problema relacionado aos AHex é a reversão de alvura em polpas branqueadas, especialmente após uma sequência TCF (totalmente livre de cloro molecular) (GRANSTRÖM et al., 2001). Estudos mais recentes mostraram que os AHex são mais importantes na reversão de alvura que outras estruturas de lignina e demais compostos (SEVASTYANOVA, 2006).

O conteúdo de AHex aumenta rapidamente com o tempo de polpação (CHAI et al., 2001) devido à rápida eliminação dos grupos metílicos das hemiceluloses (CLAYTON, 1963). Sixta e Rutkowska (2007) estudaram a influência da concentração de álcali ativo, sulfidez e força iônica na concentração de AHex. Eles provaram que os AHex não podem ser reduzidos a baixos níveis escolhendo-se uma condição de polpação apropriada, sem que haja deterioração simultânea da qualidade da polpa e diminuição do rendimento. Pesquisas mais recentes buscam reduzir a formação de AHex através da modificação genética das cadeias laterais das xilanas

(LI et al., 2011). Por isso, os AHex devem ser removidos da polpa celulósica antes do branqueamento (CLAVIJO et al., 2012).

Para polpas de *E. globulus*, o menor conteúdo de AHex foi encontrado para altas temperaturas de cozimento e alta alcalinidade, no entanto essas condições extremas são conhecidas por diminuir o rendimento da polpação, degradar a celulose e conseqüentemente reduzir a resistência da polpa (SIMÃO et al., 2005).

Estes ácidos são gerados durante o cozimento kraft, sendo sua quantidade na polpa influenciada pelo tipo do processo, convencional ou modificado, e ainda, pelas condições de álcali e temperatura empregadas no cozimento (VUORINEN et al., 1996).

2.5.1.2 Efeito da temperatura máxima na polpação kraft

A temperatura máxima de cozimento e a carga alcalina, utilizadas no processo de polpação de madeiras de fibra curta, devem ser controladas durante o processo de polpação visando a obtenção de polpa de alta qualidade e alto rendimento. Essas características são estudadas até os dias de hoje (ALMEIDA, 2003; COLODETTE et al., 2002; RAHMATI et al., 2007; TRAN, 2002; SANTIAGO et al., 2008).

A temperatura de cozimento deve ser controlada para favorecer a máxima deslignificação da madeira e rendimento da polpação, por demandar energia na geração de vapor. Quanto menor for a temperatura máxima de cozimento, menor será a energia demandada na forma de vapor. Autores, como Dias e Correa (1980), citaram que a temperatura recomendada no processo kraft é de 165 a 170 °C, sendo que a degradação dos carboidratos é acelerada acima de 170 °C.

Em geral, o uso da máxima temperatura de cozimento até 180 °C, não afeta de forma drástica o resultado da polpação. Acima de 180 °C a 190 °C, no entanto, ocorre redução do rendimento e, acima de 190 °C, o baixo rendimento e perda de resistência das fibras são observadas, devido ao ataque substancial aos carboidratos (SMOOK, 1989). No entanto, tais temperaturas elevadas não são praticadas industrialmente.

Mais recentemente, a indústria de polpas kraft tem diminuído a temperatura de cozimento visando a redução de custos de produção. No entanto, para que menores temperaturas sejam aplicadas, maiores cargas alcalinas devem ser utilizadas para que a deslignificação seja eficiente. A utilização de cargas alcalinas mais elevadas faz aumentar a velocidade de deslignificação (para uma dada temperatura de reação), levando a menores valores de número

kappa (NK) para um mesmo tempo de reação. Contudo, o aumento da velocidade de deslignificação é, em geral, acompanhado de um decréscimo no rendimento e nas propriedades de resistência da polpa devido à degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses (CARVALHO, 1999).

São muitos os parâmetros que envolvem o cozimento da polpa os quais interagem entre si de formas complexas. Alguns desses parâmetros foram estudados por Gomide e Colodette (1983), que ao otimizarem os parâmetros de polpação para *Eucalyptus grandis*, concluíram que a variável que apresentou maior efeito na taxa de deslignificação foi a temperatura máxima de cozimento. Segundo os autores, como a temperatura é mais difícil de ser modificada em polpação industrial, atenção especial deve ser dada ao controle preciso do álcali ativo e, conseqüentemente, da umidade dos cavacos, que afeta diretamente a concentração do álcali.

Os autores Vantorim et al. (2009) verificaram que para polpas kraft de eucalipto, uma menor temperatura utilizada no cozimento, para mesmo NK final, aumenta o rendimento e a branqueabilidade da polpa, devido ao maior teor de ácidos hexenurônicos presentes na polpa de menor temperatura de cozimento.

Há muito tempo foi descrito na literatura que grande parte das glicomanas e xilanas são dissolvidas na polpação kraft durante a fase inicial de cozimento, sendo a parte restante relativamente estável a uma degradação subsequente (AUREL; HARTLER, 1965). Resultados anteriores (GENCO et al., 1989), mostraram que 40% das arabinoglicuronoxilanas e 70% das galactoglicomananas foram removidas durante a fase de aquecimento do cozimento kraft.

Lenholm, Wallbacks e Iversen (1995) verificaram que polpas provenientes de cozimentos kraft a 180 °C apresentam valores inferiores de rendimento, viscosidade e conteúdo de xilanas, mas maior teor de celulose que polpas provenientes de cozimentos kraft a 160 °C.

2.5.1.3 Efeito da carga alcalina na polpação kraft

A carga alcalina também deve ser controlada para que haja máxima remoção da lignina. Tal carga alcalina, no entanto, deve ser balanceada a fim de manter o rendimento global da polpação. Para folhosas, a carga alcalina mínima necessária para promover a separação das fibras da madeira, para rendimentos entre 50 e 55%, é da ordem de 13 a 14% como Na₂O (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1965).

Por razões econômicas, é comum que as empresas utilizem uma baixa carga alcalina e variem a temperatura de cozimento para atingirem a deslignificação desejada. No entanto, a

aplicação de carga alcalina pode também ser utilizada para afetar o grau da reação. Em geral, ao se aumentar a alcalinidade, reduz-se levemente a quantidade de hemiceluloses retidas para um mesmo NK, como também modifica-se a composição da celulose retida (KEPPLE, 1970). A utilização de cargas muito baixas também resulta em uma queda do pH do licor durante o cozimento, situação em que ocorre a reprecipitação de lignina nas fibras, o que pode provocar um aumento do número kappa (BUGAJER et al., 1980). Empresas que produzem polpas não branqueadas usam uma carga alcalina relativamente alta. Esta prática pode parecer contraditória, em vista do efeito nas hemiceluloses citado acima. No entanto, o aumento no álcali leva a uma polpa com maior alvura e menor quantidade rejeitos, permitindo que a fábrica controle o processo para um NK maior e assim produza polpa com maior rendimento (SMOOK, 1989).

O rendimento é um dos principais parâmetros de avaliação da eficiência do processo, pois está relacionado aos custos de produção de celulose, sendo a madeira a principal componente dos custos (MIRANDA et al., 2001). Os autores Dias e Correa (1980) encontraram que, em média, o rendimento depurado para madeira de *Eucalyptus grandis* diminui 2,6% quando se aumenta a carga de álcali ativo de 17 para 21%, sem serem consideradas outras mudanças, e que o NK é significativamente reduzido, com o aumento da temperatura máxima e sulfidez. Os autores Gomide e Colodette (1983), otimizaram os parâmetros de polpação para *Eucalyptus grandis*, e encontraram que o rendimento depurado foi influenciado principalmente pelo álcali ativo e pela temperatura, sendo menos afetado pelo tempo e não-influenciado pela variação de sulfidez. Santos e Sansígolo (2007) afirmam que a finalidade da polpação kraft é remover a lignina da lamela média para obter a separação das fibras, porém, o licor de cozimento atinge e degrada os polissacarídeos formadores da holocelulose, influenciando negativamente o rendimento da polpação.

Tem sido demonstrado que polpas com menor alcalinidade resultam em polpas com maiores teores de hemiceluloses, o que leva a um menor consumo de energia na etapa de refino (HANNA et al., 1998). Cozimentos com excesso de álcali efetivo causam intensa degradação e dissolução das cadeias de xilanas (RYDHOLM, 1965).

Colodette et al. (2002) verificaram que polpas kraft de eucalipto de maior branqueabilidade são obtidas por cozimentos em alto álcali residual, enquanto a polpa produzida por baixo álcali residual favoreceu o rendimento do processo e qualidade da polpa, como as propriedades de viscosidade final, índice de tração e arrebetamento. Por outro lado,

a propriedade de resistência ao rasgo, parece ser beneficiada pela remoção das xilanas nas condições mais drásticas de cozimento.

Rahmati et al. (2007) investigaram a influência da sulfidez e da carga de álcali ativo nas propriedades da polpa de *Eucalyptus camaldulensis* e encontraram valores médios de rendimento da polpação, NK e alvura equivalentes a 46,1%, 23,1% e 83,5% ISO, respectivamente. Foi demonstrada neste estudo a correlação entre o rendimento da polpação com o álcali ativo e sulfidez. O álcali ativo apresentou efeito contrário ao NK, mas a sulfidez teve efeito positivo. Alto NK foi obtido a baixo álcali ativo e alta sulfidez, enquanto que baixo NK foi obtido a altas cargas alcalinas e baixa sulfidez.

Foi demonstrado que na polpação kraft de coníferas, um aumento da carga de álcali efetivo de 1% NaOH (com base na madeira) decresce o rendimento total da polpação em aproximadamente 0,15% (AURELL; HARTLER, 1965; LEGG; HART, 1960). Essas pequenas diminuições no rendimento total causadas pelo aumento na carga alcalina são explicadas pelo aumento da retenção de glicomananas se a retenção de xilanas diminuir. Isso não ocorre para as folhosas, que apresentam pouca quantidade de glicomananas comparadas com xilanas. A influência do álcali efetivo nas folhosas é, portanto, muito maior. Um incremento de 1% de NaOH (com base na madeira) irá diminuir o rendimento total em aproximadamente 0,4%. Também foi demonstrado que, para um mesmo NK, o uso de menor álcali efetivo proporciona uma polpa kraft de maior rendimento total (KLEPPE, 1970). O teor de lignina e o teor de extrativos afetam significativamente o rendimento do processo de polpação (GOMIDE et al., 2010).

Ek et al. (2001) descrevem que o aumento da carga alcalina do cozimento proporciona redução significativa do rendimento total do processo de polpação. Segundo os autores a queda no rendimento acontece, no caso de madeira de folhosas, devido à degradação das xilanas, as quais são sensíveis ao aumento da carga alcalina, causando impactos negativos na seletividade do cozimento. A seletividade pode ser expressa pela relação viscosidade/ NK ou rendimento/ NK.

2.6 REFINO DA POLPA CELULÓSICA

Para que se obtenham as propriedades físicas e mecânicas desejáveis do papel, inúmeros fatores devem ser controlados, como a composição da matéria-prima e o processo de fabricação da polpa celulósica. Os processos de fabricação aos quais a celulose é submetida variam desde

diferentes tratamentos químicos, como a polpação e branqueamento, até tratamentos mecânicos, como é o caso do refino (YASUMURA et al., 2008).

O refino se caracteriza por ser um tratamento mecânico dado às fibras de celulose, com a finalidade de efetuar mudanças na sua estrutura, melhorando a formação e a resistência mecânica do papel (GHAREHKHANI et al., 2015; SETH, 1999; STOERE; NAZHAD; KEREKES, 2005). Ele visa a obtenção de uma melhor distribuição e homogeneização da polpa celulósica, evitando a formação de aglomerados, bom como proporcionar um aumento na flexibilidade das fibras (CAMPOS, 1997). Isso deve ocorrer com a mínima demanda possível de energia para a economia de capital da indústria (SETH, 1999; YASUMURA et al., 2008).

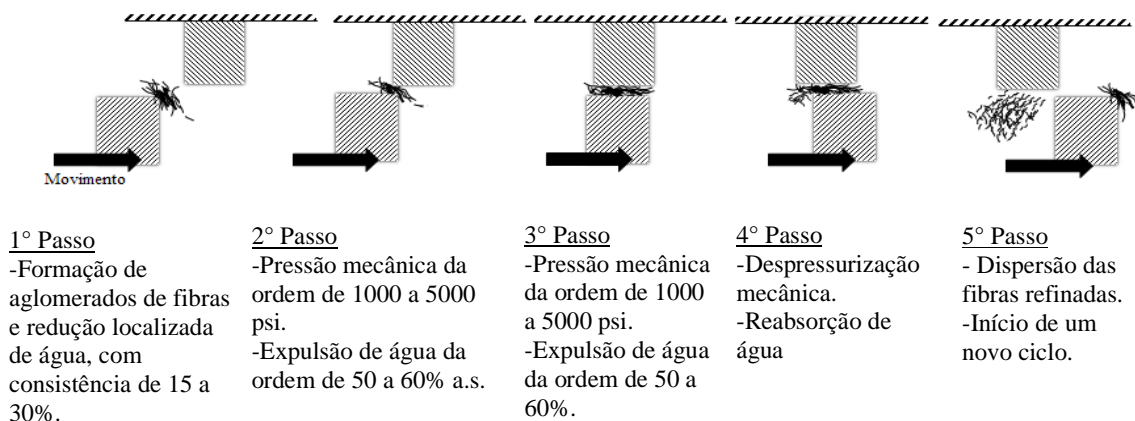
As mudanças na estrutura da fibra produzidas pelo refino e seu impacto sobre o processo de fabricação de papel e de suas propriedades foram revistos por inúmeros pesquisadores. O refino causa efeitos como fibrilação interna, fibrilação externa, redução de comprimento da fibra, produção de finos, torções, micro compressões e compressão das fibras (ALLENDER; WATERHOUSE, 1986). Para cada tipo de produto formado existe um ponto ótimo de refino, o qual incrementará suas propriedades físicas e mecânicas, até mesmo para papéis sanitários ou absorventes (GIGAC; FIŠEROVÁ, 2008).

O refino busca modificar as fibras para que elas apresentem as características desejadas para a fabricação de um determinado papel, entretanto, também pode causar modificações indesejadas (KEREKES, 2005; LUNDIN et al., 2009). A busca e a manutenção do ponto de equilíbrio é o que determina a forma como o refino será operado. Ao atingirem um ponto máximo de refino, as propriedades mecânicas tendem a se estabilizar e, se o refino for prolongado, pode levá-las ao declínio (GIGAC; FIŠEROVÁ, 2008).

2.6.1 Mecanismo do refino

O mecanismo do refino, como publicado por Espenmiller (1969), está ilustrado na Figura 11. Ambas as forças hidráulicas e mecânica são empregadas para alterar a característica da polpa. São dois os maiores tipos de ação que estão envolvidos no refino: *tensões de cisalhamento*, que são causadas pela laminação, torção, ações de tensão entre as barras e dentro das estrias e canais do refinador; e as *tensões normais*, causadas pela flexão, laminação, torção e esmagamento nos aglomerados de fibras presas entre as superfícies da barra.

Figura 11 – Ilustração do método de refino.

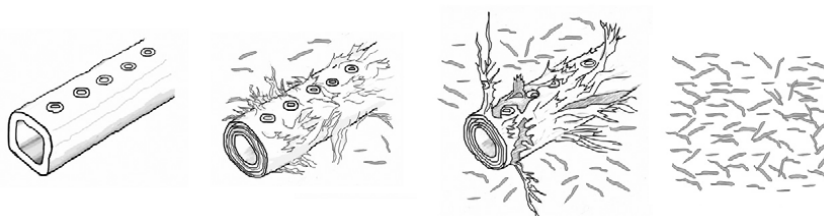


Fonte: Adaptado de (SMOOK, 1989).

Durante o refino, as fibras são submetidas aleatoriamente e repetidamente a esforços de tração, cisalhamento, compressão e forças de flexão (ALLENDER; WATERHOUSE, 1986; SETH, 1999).

As alterações morfológicas nas fibras com o progresso do refino são ilustradas na Figura 12. O refino proporciona o aumento da fibrilação interna e externa com formação de finos no início do tratamento. Com o progresso do refino, ocorre fibrilação externa e finos são gerados. Para tratamentos mais prolongados, as fibras podem se tornar finos por completo (KANG, 2007).

Figura 12 – Modificações morfológicas na fibra durante o refino.



Fonte: Adaptado de (KANG, 2007).

No refino de celulose, as fibras são mecanicamente condicionadas para o aprimoramento de propriedades do papel. O tratamento afeta propriedades estruturais, morfológicas e de interação entre as fibras, aumentando o potencial de ligação entre elas devido a alterações nas paredes celulares. Tais alterações aumentam sua conformabilidade, resultando numa

consolidação da estrutura do papel. O refino da celulose geralmente eleva a resistência física e reduz as propriedades ópticas da folha (LUNDIN et al., 2009).

Os maiores efeitos do refino estão sumarizados no Quadro 1. Em geral, tais efeitos podem ser classificados em primários (fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento das fibras) e secundários que estão relacionados com as propriedades físicas da folha formada (D'ALMEIDA, 1988).

Quadro 1 – Efeitos do refino sobre a polpa celulósica.

Efeitos primários

1. Remoção da parede primária; formação de pedaços de fibras ou finos;
2. Penetração de água na parede da célula ou inchamento;
3. Quebra de algumas ligações de hidrogênio entre fibras; substituída por ligação entre fibra-água (hidratação);
4. Aumento da flexibilidade da fibra;
5. Fibrilação e laminação;
6. Encurtamento da fibra (finos).

Efeitos secundários

1. Fraturas na parede da célula;
2. Alongamento e/ou compressão;
3. Solubilização da superfície das hemiceluloses em “gel”;
4. Estiramento das fibras (baixa consistência);
5. Ondulamento das fibras (alta consistência).

Fonte: Adaptado de (Smook, 1989).

O primeiro efeito é a remoção parcial da parede primária. Embora a parede primária seja permeável pela água, em geral, ela não incha. Sua remoção expõe a parede secundária e promove hidratação (absorção de água dentro da estrutura molecular) e aumenta a flexibilidade da fibra. Os demais efeitos da fibrilação envolvem a separação da microfibrila e incremento das microfibrilas mais finas na superfície das fibras, resultando em um grande aumento das áreas superficiais das fibras refinadas. No processo de refino o rompimento das fibras quase sempre se dá devido às forças de cisalhamento no cruzamento das barras. O rompimento das fibras é indesejável pois resulta em menor drenabilidade e perda de força da polpa. Ocasionalmente, o rompimento é realizado para obter-se uma boa formação da folha para fibras muito longas.

O tempo de refino da polpa está relacionado diretamente com o consumo de energia. O aumento do refino da celulose conduz a decréscimos de propriedades, tais como opacidade, porosidade e volume específico aparente (MANFREDI et al., 1986). A celulose ideal é aquela que consome baixa energia de refino e conserva ao máximo as propriedades importantes para cada tipo específico de papel. O aumento do tempo de refino aumenta as propriedades de arrebatamento e tração, devido ao grande contato fibra-fibra. A propriedade de rasgo sofre um

decréscimo com o aumento do refino, devido ao grande número de cortes nas fibras. Já alvura, opacidade e porosidade sofrem declínio com o refino, pois as folhas tornam-se mais densas (SMOOK, 1989).

O consumo de energia no refino é um importante parâmetro na indústria de papel. Quanto menor for o consumo de energia para atingir o mesmo grau de refino, maior será a economia. Em particular, o consumo de energia na indústria de papel e celulose é alto, contribuindo em muitos casos com 18 a 25% do custo de produção (GIL et al., 2009). Devido ao esgotamento de energia disponível e os elevados custos energéticos, a conservação de energia tem se tornado uma necessidade neste ramo. Portanto, qualquer tratamento de polpa que promova uma diminuição no consumo de energia, particularmente no que diz respeito ao processo de refino, é bastante desejável.

Para alguns autores como Dence e Reeve (1996), o aumento da temperatura da polpa durante o refino influencia as propriedades do papel, possivelmente por estar associado ao processo de hidratação e inchamento das fibras, o que, em geral, pode acarretar em aumento na flexibilidade das mesmas. Tal característica favorece a consolidação da folha de papel, aumentando o potencial de ligações entre fibras e áreas de ligações e levando a produtos com maiores resistências.

Em geral, a resistência à tração do papel aumenta com o aumento do grau de refino, da prensagem, da colagem superficial, do comprimento da fibra e da gramatura, no entanto ela diminui com o aumento do teor de umidade. Uma boa formação do papel favorece sobremaneira a resistência à tração (SCOTT; TROSSET, 1989). O aumento do grau de refino da polpa resulta em aumento do número e frequência das ligações interfibras, cuja consequência direta é o aumento da resistência à tração da folha de papel. Entretanto, altos níveis de refino da polpa podem causar efeitos adversos, tais como degradação da resistência da fibra, devido aos danos físicos causados a ela. O refino também diminui o comprimento médio (ponderado em massa), devido ao corte às fibras e geração de finos (NUGROHO, 2012).

A presença de flocos de fibras, ou ainda, o aumento da manta ou do colchão de fibras entre as áreas refinadoras, reduz a ocorrência de corte das fibras e a formação de finos, já que um grande número de fibras ao passar pelas barras do refinador, encontra-se protegido por outras fibras, não havendo desta forma contato direto com as barras refinadoras. Essa ação provoca maior efeito de desfibrilamento e, conseqüentemente, aumento do potencial de desenvolvimento de resistências, sendo mais pronunciado em fibras com paredes celulares mais espessas (SMOOK, 1989).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Para este estudo, foram utilizados cavacos industriais de madeira obtidos a partir de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* (*E. urograndis*), provenientes de plantação de reflorestamento na cidade de Capão Bonito, estado de São Paulo, com seis anos de idade.

Os cavacos foram classificados em peneiras com aberturas de 32x32 mm e 16x16 mm, conforme a norma SCAN-C 40:94, sendo aproveitado o material retido entre as peneiras. Os nós e cascas foram removidos manualmente. Os cavacos foram acondicionados ao ar livre para a uniformização da umidade e posteriormente armazenados em sacos de polietileno.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Determinação da densidade básica dos cavacos

A densidade básica da madeira é definida como a relação entre o peso de uma amostra seca em estufa e o seu volume saturado de água. A determinação da densidade básica dos cavacos de madeira seguiu a metodologia da balança hidrostática descrito por Foekel, Brasil e Barrichelo (1971).

3.2.2 Determinação do teor de extrativos dos cavacos

Primeiramente, os cavacos foram transformados em serragem, em um moinho tipo Willey. A serragem produzida foi classificada em peneiras para a obtenção da fração entre 40/60 mesh (0,420 a 0,250 mm), fração recomendada segundo a norma TAPPI T 264 cm-97 para análises químicas da biomassa.

Pesou-se 3,0 g da serragem classificada em um filtro e inseriu-se em balão sob refluxo por 5 horas, em 150 ml de etanol: tolueno (2:1, v/v); por 4 horas, em 150 ml etanol e por 1 hora, em 150 ml de água. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo em cadinho de vidro sinterizado, previamente tarado e seco em estufa à $102 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de seu peso constante. Da diferença entre a massa do cadinho antes e após ser levado à estufa com a

serragem, obteve-se a quantidade de extrativos, em gramas. Considerando-se a quantidade de serragem inicial, calculou-se então, o teor de extrativos em porcentagem.

3.2.3 Polpação

Foram realizados os cozimentos dos cavacos para a obtenção de polpas com número kappa equivalentes a 13, 15 e 17 para as temperaturas de 155 °C, 160 °C e 165 °C, com sulfidez de 30%, e utilizando-se o mesmo Fator H (695), conforme descrito na Tabela 2. Nove amostras de polpa celulósica foram obtidas. Os cozimentos kraft foram realizados em digestor rotativo, da marca REGMED Modelo AU/E-20, com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. Desta forma, quatro cozimentos foram realizados simultaneamente. Foram inseridos nas cápsulas, os cavacos, o licor de cozimento e a água. Após os cozimentos, os cavacos foram recolhidos e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente, utilizando uma tela de aço inox de 0,06 mm (150 mesh).

Tabela 2 – Condições gerais empregadas na polpação kraft.

| Variável | Condição |
|--------------------------------------|---|
| Massa de cavacos (g a.s.) | 170 |
| Relação licor:madeira (L:kg) | 4:1 |
| Tempo até a temperatura máxima (min) | 60 |
| Tempo de cozimento (min) | 135, 90 ou 54 (Variável conforme Fator H de 695) |
| Temperatura máxima (°C) | 155, 160 ou 165 |

A individualização das fibras foi realizada em liquidificador laboratorial do fabricante METVISA Tipo LQ-25, em consistência muito baixa. A depuração da polpa celulósica (remoção dos rejeitos da polpa obtida) foi realizada em depurador laboratorial fabricado pela TMP® Máquinas e Sistemas LTDA dotado de placa com fendas de 0,2 mm. A celulose, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga, até uma consistência de aproximadamente 30% e, em seguida, armazenada em sacos plásticos de polietileno. Todos os cozimentos foram realizados com quatro repetições cada.

Os cozimentos foram analisados de acordo com os seguintes parâmetros e seus respectivos procedimentos:

- Rendimento total: foi obtido através da relação percentual entre a massa de polpa marrom obtida no cozimento e a massa de cavacos.

- Teor de rejeitos: foi obtido através da relação percentual da massa de rejeitos removidos da polpa marrom, obtido pela passagem da polpa marrom pelo depurador com malha de 0,2 milímetros, pela massa de cavaco utilizada.

- Teor de sólidos e pH do licor: o licor foi analisado quanto ao teor de sólidos e pH conforme norma TAPPI T 625- om 85.

- Rendimento depurado: foi determinado a partir da diferença entre rendimento total e o teor de rejeitos, com base em madeira absolutamente seca.

- Alkali ativo residual do licor negro: foi realizada de acordo com a Norma SCAN-N 33:94.

As demais análises da polpa foram realizadas de acordo com os parâmetros da TAPPI, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Métodos utilizados para a análise da polpa.

| Parâmetro utilizado | Metodologia |
|----------------------------|--------------------|
| Confecção de Folhas | T 205 sp - 95 |
| Número kappa | T 236 om - 99 |
| Viscosidade | T 230 om - 99 |
| Alvura | T 525 om - 92 |

Os cozimentos foram realizados com quatro repetições e as análises da polpa foram realizadas em duplicata.

3.2.4 Determinação da lignina Klason e açúcares

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado lignina Klason (TAPPI T-222 om - 2002). Inicialmente, tomou-se 300 mg (base seca) de serragem livre de extrativos ou polpa e hidrolisou-se em 3,0 ml de ácido sulfúrico 72% (v/v), em banho-maria, com temperatura mantida entre a 30°C, durante uma hora. A seguir, o material foi transferido para cápsulas de penicilina de vidro sinterizado, diluído em 84 ml de água destilada e fervido sob pressão por uma hora. Realizou-se a filtragem do material em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado, lavando-se o material residual (lignina insolúvel) com água deionizada. O cadinho foi colocado em estufa a 105°C ± 3°C até a obtenção de peso constante. O teor de lignina insolúvel foi determinado pela relação entre a massa de lignina e a massa inicial de madeira livre de extrativos ou polpa, expresso em porcentagem.

A lignina solúvel foi determinada através da coleta do líquido remanescente da filtração da lignina solúvel em um balão volumétrico, e diluído para 250 mL. O líquido foi analisado em espectrofotômetro UV, cuja absorbância foi medida em 280 e 215 nm, tendo o ácido sulfúrico a 4% como branco. A concentração da lignina foi determinada conforme a equação 1.

$$\text{Concentração de Lignina } \left(\frac{g}{L}\right) = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (1)$$

Onde,

A_{280} = valor da absorbância da solução a 280 nm;

A_{215} = valor da absorbância da solução a 215 nm.

Os açúcares da madeira e polpa foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a partir da hidrólise dos açúcares da lignina Klason, de acordo com a norma Tappi T 249 cm-00. Estas análises foram realizadas em duplicata.

3.2.5 Determinação da holocelulose

Em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 4,0 g de serragem (40/60 *mesh*) livre de extrativos e seca, 140 mL de água destilada, 3,0 mL de ácido acético glacial, 3,3 g de clorito de sódio e 4,3 g de acetato de sódio. Tampou-se o recipiente com outro Erlenmeyer de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto foi colocado em um banho com água a 70 ± 2 °C. A mistura reacional foi mantida sob agitação e após 30 minutos foram adicionados mais 3,0 mL de ácido acético glacial e 3,3 mL de clorito de sódio. Este tratamento foi repetido mais quatro vezes. Ao final de 150 minutos, a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado previamente tarado e lavada com água destilada, até o filtrado sair incolor e com pH neutro. A amostra foi seca em estufa a 105 ± 3 °C. Resfriou-se em dessecador até a obtenção de uma massa constante.

Com base na massa do filtro limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); e na massa do filtro somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pôde-se calcular o teor de holocelulose (TH%), conforme a equação 2:

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% \quad (2)$$

3.2.6 Determinação do teor de ácidos hexenurônicos

Análises dos teores dos ácidos hexenurônicos na polpa marrom foram realizadas segundo o procedimento descrito por Vuorinen et al. (1996).

3.2.7 Refino

As polpas marrons foram submetidas ao refino em moinho PFI. Para cada nível de refino, 30,00 g absolutamente seca (a.s.) de polpa tiveram seu pH corrigido para 8,5 e foram hidratadas durante 24h a uma consistência de 10%. Após 24h, a polpa foi colocada no moinho PFI. Cada uma das polpas foi submetida a uma curva de refino, com quatro níveis: 0, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 revoluções do moinho. Após o refino, a polpa foi recolhida, dispersa em 2 L de água deionizada (consistência de 1,5% m/v), a 14.000 revoluções do desagregador e diluída para 8 L em um homogeneizador.

A intensidade de refino foi expressa pela resistência à drenagem da polpa. Para a determinação do grau Schopper Riegler ($^{\circ}$ SR), de acordo com a norma TAPPI T 248 cm-85, foi coletada uma alíquota de 1.000 mL de amostra do homogeneizador, à temperatura de 20 $^{\circ}$ C.

A medição do consumo de energia foi realizada diretamente no moinho PFI, o qual registra o consumo de energia (Wh) necessário para refinação da amostra.

3.2.8 Testes físico-mecânicos

Para o presente estudo, foi estabelecido que os testes físicos e mecânicos seriam realizados para todas as polpas da curva de refino, buscando encontrar a relação entre as variáveis de polpação, com o refino e com a resistência física e mecânica do papel obtido.

Os testes realizados nas polpas estão sumarizados na Tabela 4 seguido de seus respectivos procedimentos. Para cada teste físico foram realizadas dez repetições.

Tabela 4 – Métodos utilizados para análises físicas das folhas de celulose.

| Parâmetro utilizado | Metodologia |
|----------------------------------|---------------|
| Confecção de folhas | T 205 sp - 95 |
| Gramatura | T 410 om-93 |
| Espessura | T 411 om-97 |
| Peso específico aparente (PEA) | T 220 sp-96 |
| Volume específico aparente (VEA) | T 220 sp-96 |
| Lisura (método Bekk) | T 479 cm-99 |
| Resistência ao rasgo | T 414 om-98 |
| Resistência à tração | T 494 om-96 |
| Resistência à compressão | T 826 pm-92 |

3.2.9 Classificação das fibras

Para cada amostra de polpa marrom obtida do cozimento, foi realizada a classificação de fibras em Bauer-McNett, de acordo com a norma Tappi (T233 cm-95), com quatro repetições cada.

3.2.10 Análise estatística

Nas análises dos diferentes níveis de refino foram utilizadas análises de correlação. Para os ensaios de lisura, resistência à tração e resistência à compressão e volume específico aparente, também foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, usando análises de variância (ANOVA), testando-se as diferenças estatísticas pelo teste de Tukey com 5% de nível de significância. Nas demais análises calcularam-se as médias e os desvios padrão (DP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo foram utilizados cavacos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* e foram produzidas nove polpas kraft, utilizando-se três temperaturas finais de cozimento e carga alcalina para a obtenção de três números kappa (17, 15 e 13) para cada temperatura. O intuito de tal abordagem, foi de se estudar as alterações provocadas pela temperatura e pela carga alcalina na polpação kraft, utilizando-se um mesmo fator-H, nas propriedades químicas e físicas das fibras e a resposta de cada uma dessas polpas produzidas frente ao refino.

Os dados relativos à influência da temperatura e carga alcalina de cozimento nos diversos parâmetros de qualidade da polpa e do papel foram analisados estatisticamente, conforme descrito em Material e Métodos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CAVACOS

Quando se busca a industrialização dos materiais lignocelulósicos, a caracterização da biomassa utilizada é de extrema importância, pois contribui com a determinação da eficiência do cozimento, como também das características finais dos produtos obtidos. Conhecendo-se as características químicas e físicas iniciais, torna-se mais fácil a interpretação dos resultados e a comparação com dados da literatura.

Na Tabela 5 são apresentadas as médias e os desvios padrão da densidade básica e constituintes químicos dos cavacos com base na madeira livre de extrativos. A lignina total é composta de lignina insolúvel e solúvel; a holocelulose foi determinada por gravimetria e os carboidratos totais referem-se à somatória dos açúcares determinados em HPLC.

Tabela 5 – Densidade básica e composição química do cavaco de eucalipto.

| Parâmetro | Valor |
|-------------------------------------|--------------|
| Densidade básica, g/cm ³ | 0,42 ± 0,01 |
| Extrativos totais, % | 2,3 ± 0,10 |
| Lignina Insolúvel, % | 24,7 ± 0,50* |
| Lignina Solúvel, % | 2,0 ± 0,02* |
| Lignina Total, % | 26,7 ± 1,76* |
| Holocelulose, % | 70,1 ± 2,27* |
| Glicose, % | 53,5 ± 1,10* |
| Xilose, % | 14,2 ± 0,20* |
| Arabinose + manose, % | 1,5 ± 0,39* |
| Galactose, % | 2,0 ± 0,26* |
| Carboidratos totais, % | 71,1 ± 1,17* |

*Composição expressa com base na madeira livre de extrativos.

O valor de densidade básica obtidos para os cavacos utilizados neste estudo ($0,42 \text{ g/cm}^3$) é baixo quando comparado com dados da literatura (BASSA; SILVA JUNIOR; SACON, 2007), no entanto se mostra consoante com valores encontrados por Mokfienski et al. (2008) ao estudar clones deste híbrido ($0,421 \text{ g/cm}^3$). Bassa, Silva Junior e Sacon (2007), quando estudaram híbridos *E. grandis* x *E. urophylla* com 7 anos de idade encontraram valores de densidade básica superiores aos obtidos neste estudo, equivalentes a $0,5$ e $0,505 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Vale ressaltar que para a determinação da densidade básica realizada neste estudo, foram utilizados cavacos da árvore inteira, e não apenas do D.A.P da árvore, o que pode levar à discrepâncias nos valores de densidade encontrados na literatura.

A densidade básica é uma característica complexa, que envolve as características anatômicas e químicas da madeira. A densidade varia de acordo com a espécie e dentro da mesma espécie. Para híbridos de eucalipto, os autores Fernandes et al. (2011), verificaram que há diferença significativa da densidade da madeira para exemplares plantados em diferentes localidades. Também foi observado menor rendimento de celulose kraft dos clones plantados em locais de menor produtividade e maior densidade da madeira. Para Lopes e Garcia (2002), além de indicativo da qualidade da madeira, a densidade constitui-se em um bom índice de viabilidade de utilização em diversos fins, sendo uma característica passível de melhoramento genético, uma vez que é considerada altamente herdável.

O híbrido *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, resultado do cruzamento do *E. urophylla* com o *E. grandis*, apresenta um bom crescimento (característica do *E. grandis*) com maior densidade da madeira, melhorando o rendimento e propriedades físicas da celulose (características do *E. urophylla*) (CARVALHO, 2000). Desta forma, o híbrido mais utilizado no Brasil para obtenção de celulose de fibra curta é o *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, que se mostrou altamente adaptado à indústria de celulose e papel, apresentando elevados rendimentos e alta qualidade da polpa (GONÇALEZ et al., 2014).

O teor de extrativos totais da madeira encontrados neste trabalho, de 2,29%, está consoante com os valores reportados na literatura, que variam de 2 a 4% nas folhosas (KLOCK et al., 2005). Elevados teores de extrativos presentes na madeira constituem um fator negativo para a produção de polpa celulósica, pois podem formar incrustações resinosas nos equipamentos das indústrias, chamados de “pitch” e também se relacionam com o consumo de álcali no cozimento kraft. Colodette et al. (2002), avaliando madeira de eucalipto urograndis com idades de 4 a 11 anos, encontraram valores de extrativos em etanol/tolueno de 1,3 a 2,7%, os quais são compatíveis com os obtidos neste estudo.

A constituição dos carboidratos na madeira está representada também na Tabela 5. A glicose foi responsável por pouco mais de 50% da constituição química da madeira, seguida pela xilose, com 14,16%. Estes valores são ligeiramente superiores aos valores reportados na literatura. Por exemplo, Silva, Gomide e Santos (2012) encontraram valores de 48,5% e 10,8% para glicose e xilose de *E. urograndis*, respectivamente. O teor das demais hemiceluloses é baixo e compatível com os valores reportados na literatura. O teor de celulose e hemiceluloses está diretamente associado ao rendimento da polpação, constituindo uma vantagem para o material estudado no que tange a produção de polpa celulósica.

O teor de lignina total encontrado para o cavaco em estudo foi de 26,72% e é compatível aos valores encontrados por Carvalho, Silva e Colodette (2015), Gomide et al. (2005) e Mokfienski et al. (2008).

4.2 OPERAÇÕES DE COZIMENTO KRAFT PARA OBTENÇÃO DE POLPAS

Foram produzidas polpas kraft de número kappa (NK) 13, 15 e $17 \pm 0,5$ sob as condições de cozimento apresentadas na Tabela 2 (Pág. 48). Um sumário comparativo dos resultados experimentais obtidos em cada temperatura de polpação e NK estão apresentados na Tabela 6. A interação entre essas condições permitiu obter polpas com números kappa semelhantes em diferentes rendimentos e álcalis residuais.

Tabela 6 – Parâmetros determinados nos cozimentos kraft de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*.

| Temperatura Máx., °C | 155 | | | 160 | | | 165 | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Álcali ativo, como Na ₂ O | 19 | 21 | 23 | 19 | 21 | 23 | 19 | 21 | 23 |
| Número kappa (NK) | 17 | 15 | 13 | 17 | 15 | 13 | 17 | 15 | 13 |
| pH (final) | 13,0 | 13,1 | 13,3 | 11,4 | 12,4 | 13,5 | 12,9 | 12,6 | 13,2 |
| Rendimento total (RT), % | 57,9 | 55,9 | 54,1 | 57,4 | 55,1 | 53,6 | 56,4 | 53,5 | 51,0 |
| Rendimento depurado, % | 57,1 | 55,9 | 54,1 | 57,0 | 55,0 | 53,6 | 55,3 | 52,9 | 51,0 |
| Seletividade (RT/NK) | 3,4 | 3,7 | 4,2 | 3,4 | 3,7 | 4,1 | 3,3 | 3,6 | 3,9 |
| Teor de sólidos, % | 16,2 | 17,4 | 21,3 | 16,3 | 16,8 | 22,6 | 15,6 | 18,6 | 27,2 |
| Álcali efetivo residual, % | 8,2 | 12,9 | 16,3 | 9,0 | 15,6 | 20,1 | 6,3 | 13,3 | 24,6 |
| Alvura, %ISO | 38,4 | 40,6 | 43,2 | 38,5 | 41,2 | 44,4 | 37,1 | 40,4 | 45,1 |
| AHex, mmol/kg | 50,3 | 47,9 | 44,0 | 47,1 | 43,0 | 33,8 | 45,7 | 39,5 | 27,9 |
| Lignina Insolúvel, % | 1,8 | 0,8 | 0,5 | 2,0 | 1,3 | 0,6 | 2,2 | 1,4 | 0,8 |
| Lignina Solúvel, % | 1,21 | 0,59 | 0,54 | 1,22 | 0,65 | 0,55 | 1,08 | 0,72 | 0,51 |
| Glicose, % | 75,5 | 78,6 | 81,1 | 77,1 | 82,2 | 84,2 | 81,8 | 83,5 | 86,5 |
| Xilose, % | 17,0 | 16,8 | 13,2 | 15,5 | 14,2 | 12,8 | 12,9 | 12,2 | 10,6 |

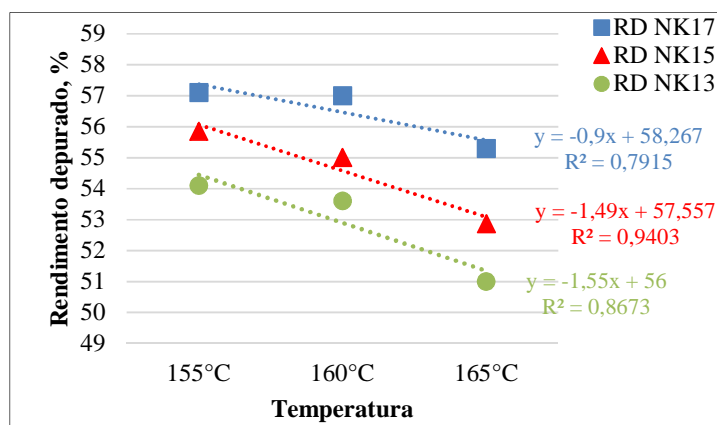
A fim de facilitar a análise, cada um dos parâmetros da Tabela 6 determinado no cozimento kraft, será discutido separadamente, na seção a seguir.

4.3 RENDIMENTO

É sabido que processos alcalinos de polpação, como a polpação kraft, sempre resultarão em alguma degradação e perda de carboidratos (COURCHENE, 1998). O rendimento da polpação se tornou de grande importância econômica, pois o custo da madeira é o maior da polpação kraft. Conseqüentemente, o conhecimento de como as variáveis do processo e modificações na matéria prima que influenciam o rendimento, são essenciais para o retorno do investimento. A composição geral da madeira e o grau de como os vários constituintes da madeira são dissolvidos durante o processo kraft são de grande complexidade (SIXTA, 2006) e a importância deste estudo é a contribuição para este entendimento.

Na Figura 13 pode-se observar a evolução do rendimento depurado para os três diferentes NK. É evidente que a maior temperatura máxima de cozimento proporciona um menor rendimento. A maior temperatura também apresentou diferenças entre os rendimentos total e depurado para polpas com NK 17 e 15. No entanto, para menores temperaturas com NK baixos, não houve geração de rejeitos, permanecendo ambos rendimentos iguais.

Figura 13 – Evolução do rendimento depurado (RD) para diferentes níveis de NK (13, 15, 17).



Para um mesmo NK, polpas produzidas a 165 °C, apresentaram menor rendimento e viscosidade do que as preparadas a 155 °C. A polpação realizada em cargas alcalinas mais elevadas também resultou em menor rendimento e viscosidade. O uso de alta temperatura (165 °C) resultou no menor rendimento e teor de rejeitos muito semelhantes.

O rendimento depurado do cozimento kraft realizado a 155 °C foi superior ao cozimento realizado a 165 °C, conforme Figura 13, e está em conformidade com os resultados obtido pelos autores Monrroy et al. (2006) e Gomide e Fantuzzi Neto (2000). Segundo Johansson e Germgard (2006), o rendimento depende também do teor de álcali utilizado na polpação. Outros autores verificaram que o cozimento realizado em uma menor temperatura apresentou maior teor dos ácidos hexenurônicos na polpa marrom e, conseqüentemente, um maior rendimento depurado, verificando a influência do teor dos ácidos hexenurônicos no rendimento do processo de cozimento kraft de eucalipto (VENTORIM; CARASCHI; SANSÍGOLO, 2007). Este mesmo comportamento foi observado neste estudo.

O rendimento também depende da preservação das xilanas na polpação kraft. Nota-se pelos resultados obtidos uma redução significativa do rendimento depurado à medida que se aumenta a dosagem de álcali ativo (menor NK) no processo de polpação. Tal comportamento está associado à perda de carboidratos, principalmente os polissacarídeos de baixo peso molecular, ocasionado pelas reações de degradação e dissolução dos mesmos.

O rendimento depurado é um parâmetro extremamente importante para o fabricante de polpa celulósica, tendo em vista os aspectos econômicos relacionados ao consumo de madeira, principalmente porque a matéria-prima é responsável pela maior parte do custo de produção da polpa.

Além disso, o baixo rendimento gera também maior teor de sólidos no licor, conforme tendência apresentada na Tabela 6, podendo resultar numa menor taxa de produção, caso a caldeira de recuperação esteja trabalhando em seu limite de projeto (ALMEIDA, 2003).

A baixa densidade básica observada para os cavacos de madeira deste estudo, pode explicar os altos rendimentos encontrados, pois segundo Mokfienski et al. (2008) a baixa densidade básica favorece o rendimento da polpação kraft.

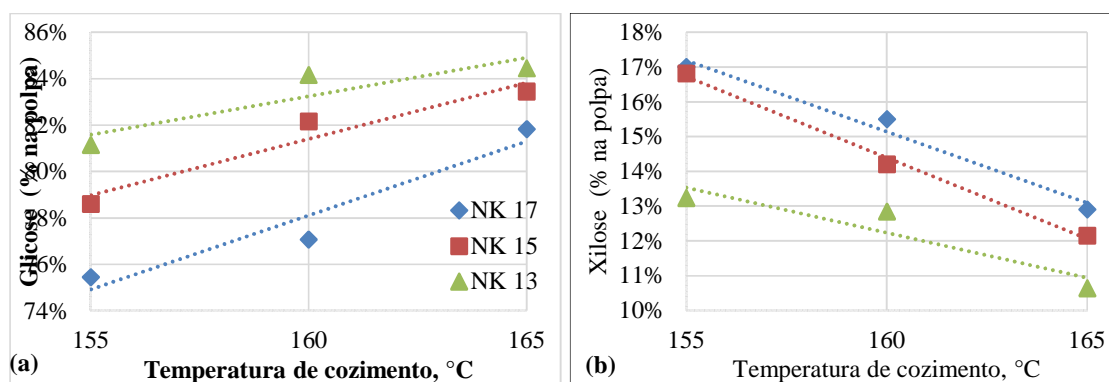
4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS MARRONS

A composição química das polpas celulósicas, sendo elas a lignina (total, solúvel e insolúvel), carboidratos (detectados apenas glicanas e mananas) estão numericamente representadas na Tabela 6, e são graficamente apresentadas nas seções a seguir, em função da temperatura utilizada nos cozimentos.

4.4.1 Carboidratos

A glicose, que é o principal carboidrato constituinte da madeira, apresentou maior abundância nas polpas provenientes dos cozimentos à maiores temperaturas (165 °C). A Figura 14 representa o efeito da temperatura de cozimento na quantidade de glicose e xilose na polpa marrom, para diferentes NK.

Figura 14 – Efeito da temperatura de cozimento kraft na quantidade de (a) glicose e (b) xilose remanescentes na polpa marrom para diferentes números kappa.



Conforme observado na Figura 14a, a temperatura de 165 °C proporcionou maior quantidade de glicose, mas menor teor de xilose (Figura 14b) na polpa. Desta mesma forma, quanto maior a temperatura de cozimento, maior é a quantidade de glicose na polpa. Também foi observado que polpas de maiores NK apresentaram menores teores de glicose na polpa marrom. A temperatura de 165 °C apresentou maior teor de celulose, o que refletiu no seu maior rendimento, pois a celulose é preservada.

Conforme exposto na Figura 14b, maiores temperaturas levaram a produtos com um menor teor de xilose, especialmente para polpas de alta temperatura e baixo NK (alto álcali ativo). As maiores temperaturas também ocasionaram um menor rendimento, menor viscosidade e, conseqüentemente, menor seletividade. Baixas temperaturas, por outro lado, levaram a maiores teores de hemiceluloses, pois geralmente preservam mais os carboidratos; em altas temperaturas, a remoção das xilanas é mais intensa devido à dissolução e à hidrólise alcalina (DRYSELIUS et al., 1958).

A composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* utilizada neste trabalho revelou, como acontece em outras folhosas, que a xilana é a hemicelulose predominante, correspondendo a 75% do total dos polissacarídeos não celulósicos (Tabela 5).

Os ensaios nas polpas de eucalipto, obtidas por cozimentos laboratoriais, indicaram que as hemiceluloses remanescentes na pasta são exclusivamente xilanas. Comparando estes dois valores, isto é, a percentagem de xilanas na madeira e na pasta (Figura 14b), pode-se concluir, como era esperado, que as xilanas são mais resistentes às reações de degradação alcalina do que as demais hemiceluloses da madeira (SJÖSTRÖM, 1993).

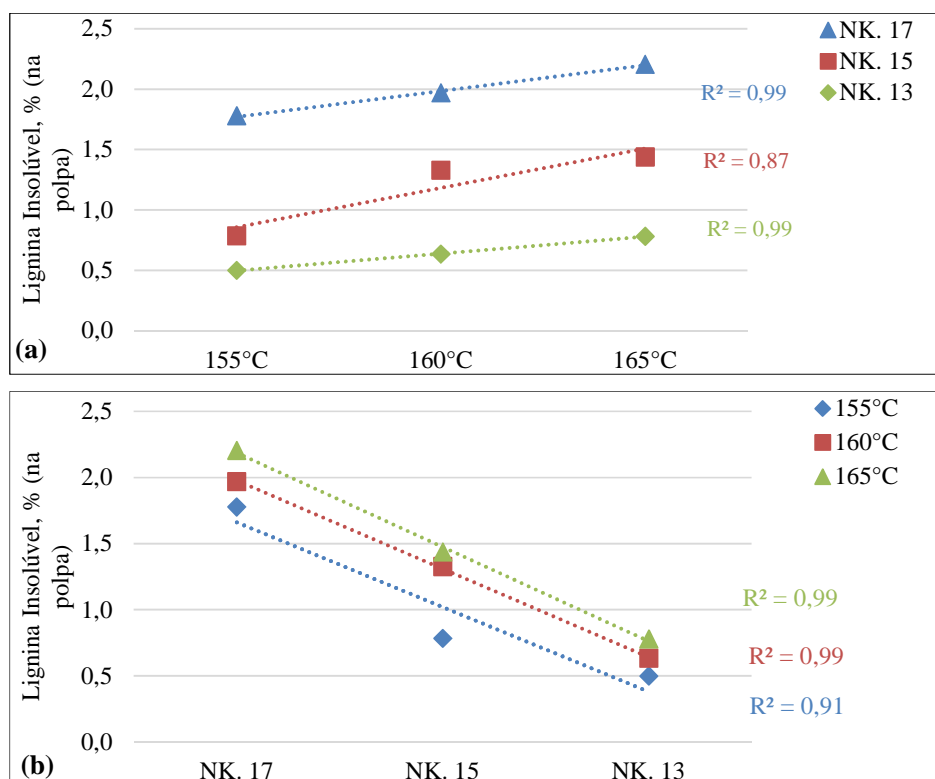
O álcali ativo é a variável da polpação que mais afeta a retenção de xilanas, ácidos urônicos, lignina e a degradação macromolecular da celulose em uma polpação kraft rápida de eucalipto (FARDIM; DURÁN, 2004). Desta maneira, as polpas de NK 13 apresentaram menores quantidades de xilanas devido à maior agressividade do álcali utilizado na polpação, especialmente em alta temperatura, conforme representado na Figura 14b. Segundo Muguet et al. (2011), condições suaves de cozimento têm sido praticadas na produção de polpa para papéis de impressão e escrita, com objetivo de reter hemiceluloses, com impactos positivos no consumo de madeira e negativo na produtividade da máquina de papel. Neste caso, a temperatura de 155 °C, mais suave que as demais, proporcionou maior quantidade de xilose na polpa.

4.4.2 Lignina

É bastante conhecido na literatura, que o processo empregado na polpação kraft e a extensão da deslignificação influenciam a estrutura da lignina residual (RAGAUSKAS et al., 1997). Na polpação kraft de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* deste trabalho foi observado, pela Figura 15a, uma boa correlação entre a quantidade lignina insolúvel e a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura de cozimento empregada e, quanto maior o NK, maior o teor de lignina insolúvel na polpa marrom, considerando-se polpas com mesma deslignificação. Ainda, Gomide e Colodette (1983), otimizando os parâmetros de polpação para *E. grandis*, verificaram que a temperatura máxima de cozimento foi a variável que apresentou maior efeito na taxa de deslignificação.

A Figura 15b representa o teor de lignina insolúvel em função do NK. Foi observado, para um mesmo NK, que tratamentos empregando temperaturas mais elevadas resultam em polpas com maior quantidade de lignina insolúvel. É possível verificar pelo valor de R^2 uma ótima correlação da lignina insolúvel tanto com o NK, quanto com a temperatura.

Figura 15 – Lignina insolúvel em função (a) da temperatura de cozimento e (b) do número kappa.



Um modo alternativo de se estudar o efeito das variáveis de cozimento, talvez de maior interesse a nível industrial, consiste em produzir polpas com mesmo número kappa, embora produzidas a partir de condições distintas de polpação. Esta metodologia tem o inconveniente de implicar na alteração simultânea de mais de um parâmetro de cozimento, mas em contrapartida, elimina, de certo modo, a variável “teor de lignina” na polpa, o que permite avaliar a degradação dos polissacarídeos.

Uma outra vantagem em se produzir polpas com mesmo grau de deslignificação, reside na possibilidade de estas serem submetidas a testes físico-mecânicos, permitindo identificar o efeito das demais características das polpas (que não o teor de lignina) no seu potencial para produção de papel.

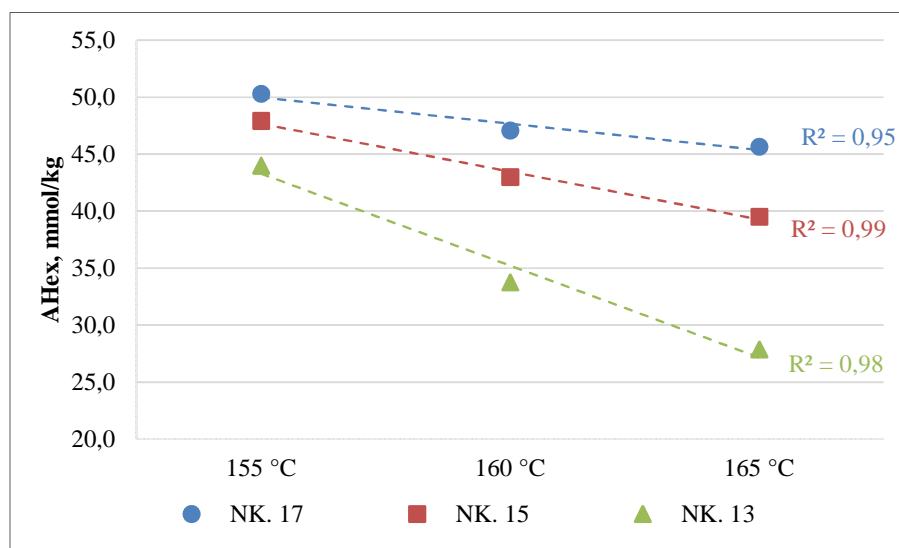
4.4.3 Formação de ácidos hexenurônicos

Durante a polpação kraft, os polissacarídeos são submetidos a algumas reações indesejadas, como por exemplo, a formação de ácidos hexenurônicos (AHex), resultado da

eliminação do metanol do ácido 4-O-metilglicurônico, que são grupos laterais ligados à cadeia principal das xilanas (JOHANSSON; SAMUELSON, 1997; BUCHERT et al., 1995).

A Figura 16 apresenta o teor de AHex em função da temperatura final de cozimento, para cada número kappa.

Figura 16 – Teor de ácidos hexenurônicos (AHex) na polpa kraft em função da temperatura de cozimento.



Os teores de ácidos hexenurônicos apresentaram uma tendência clara quanto às condições de polpação com mesmo grau de deslignificação. Foi verificado que, para a menor temperatura de cozimento e menor carga alcalina, há maior concentração de AHex na polpa obtida (50,3 mmol/kg de polpa), enquanto em 165 °C e NK 13, levou a menores concentrações de AHex, equivalente a 27,9 mmol/kg de polpa. Isto ocorre pois, nas etapas iniciais do cozimento, os ácidos hexenurônicos começam a ser formados, sendo mais rapidamente gerados quanto maior a temperatura e a carga alcalina empregadas (DANIEL et al.; 2003). Com o desenvolvimento do processo de cozimento, o aumento do tempo e da temperatura favorece a degradação dos ácidos hexenurônicos gerados. Além disso, quanto maior a carga alcalina $[OH^-]$, maior será a degradação dos ácidos hexenurônicos formados, como afirmam Gustavsson et al. (1999). Al-Dajani (2001), também verificou que para se obter menores teores de AHex nas polpas kraft de mesmo NK, deve-se empregar alta carga iônica, baixa temperatura ou baixa concentração de íons hidrossulfeto, no entanto, esse resultado é consequência do alto tempo de cozimento utilizado para se atingir o mesmo NK. A maior temperatura de cozimento, para polpas de

mesmo NK, produziu polpas com menor teor de AHex, porque removeu maior quantidade de xilanas da polpa, conforme pôde ser observado na Figura 14.

Comparando-se os rendimentos obtidos (Figura 13) com a quantidade de AHex (Figura 16) formado, verifica-se maiores rendimentos para menores formações de AHex. Tal tendência está em conformidade com os estudos de Chai et al. (2001) e Monrroy et al. (2006). Segundo Chai et al. (2001), os AHex impedem a despolimerização terminal das xilanas, aumentando o rendimento da polpação kraft. No entanto, Johansson e Germgard (2006) não encontraram uma relação linear entre os teores dos AHex com os teores de xilanas na polpa de celulose, concluindo que não é tão simples a relação entre os teores de xilanas e AHex.

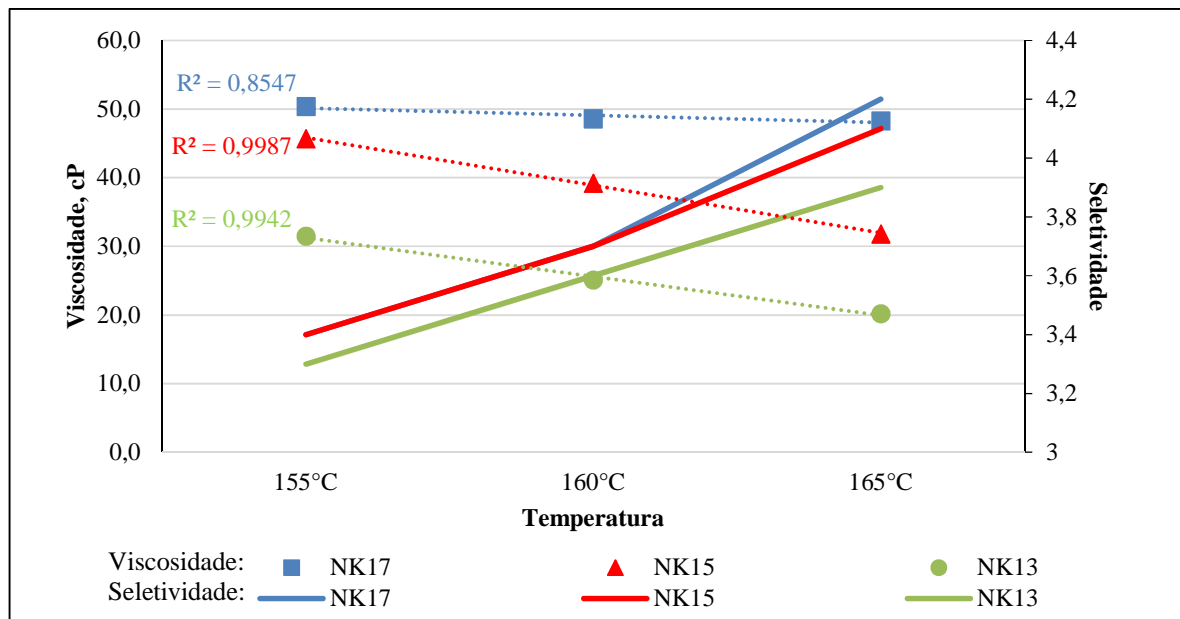
O teor de AHex na polpa kraft é fortemente afetado pelas condições de polpação (BUCHERT et al., 1995; BUCHERT et al., 1997; GUSTAVSSON et al., 1999; SJÖSTRÖM, 1993). A taxa de dissolução/ degradação dos AHex também aumenta com o aumento da temperatura (AL-DAJANI; GELLERSTEDT, 2001).

Ainda pôde ser verificado pela Figura 16, que o menor teor de AHex foi obtido para polpas com maior teor de lignina insolúvel (Figura 15). Esta relação poderá influenciar a branqueabilidade das polpas.

4.4.4 Viscosidade e seletividade

A viscosidade é uma medida indireta da resistência da polpa, por isso, torna-se importante a sua dependência com as condições de cozimento. A viscosidade é uma propriedade muito simples para realmente avaliar os danos físicos e químicos que a parede celular sofre. Embora esse parâmetro seja um indicativo do grau de degradação das cadeias de celulose, não necessariamente deve ser utilizado como indicativo de qualidade da polpa (COSTA; COLODETTE, 2007). Já a seletividade relaciona o rendimento total da polpação com o NK obtido, ou seja, relaciona o rendimento da polpação com a remoção da lignina. A Figura 17 relaciona a temperatura de cozimento e o NK da polpa marrom com a qualidade obtida da polpa, representada, neste caso, pela viscosidade da polpa e pela seletividade do cozimento kraft. A viscosidade está relacionada com o grau de polimerização dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) resultantes do processo de polpação.

Figura 17 – Efeito da temperatura de cozimento na viscosidade e seletividade do processo kraft de polpação.



Como resultado das condições drásticas dos cozimentos realizados em altas temperaturas e baixos NK, a viscosidade da polpa foi bastante reduzida, conforme representa a Figura 17.

A quantidade de álcali aplicada na polpação apresenta efeito significativo sobre a viscosidade da polpa, pois está relacionada com o nível de degradação dos carboidratos, conforme observado para a polpa de NK 13, a qual apresentou menor viscosidade. Além da dissolução da lignina e extrativos, a maior carga de álcali dissolve os carboidratos, ocasionando também o aumento da carga de sólidos totais enviados para o ciclo de recuperação química do licor de cozimento do processo kraft, como pode ser verificado pela menor seletividade encontrada para as polpas de NK 13.

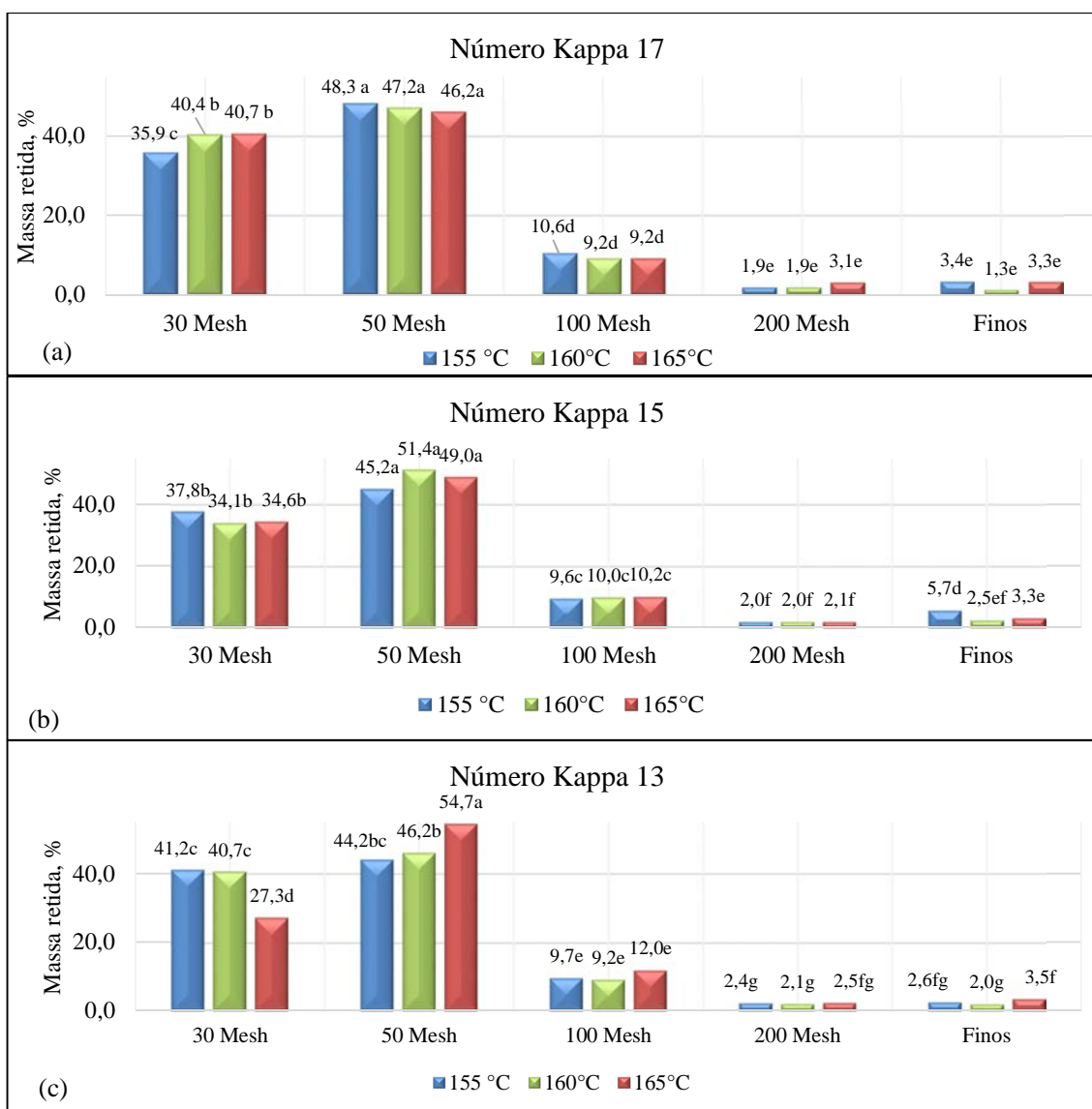
A tendência verificada para a viscosidade está de acordo com o reportado por Gomide et al. (2000), que afirmam que menores temperaturas de cozimento favorecem a preservação dos carboidratos da madeira durante a polpação kraft.

4.5 EFEITO DA POLPAÇÃO NA CLASSIFICAÇÃO DE FIBRAS

Neste estudo foram avaliados os comprimentos médios das fibras de cada um dos cozimentos kraft, determinados por classificação das fibras em equipamento Bauer-McNett, conforme descrito na seção 4.2.10 deste Capítulo. Esse resultado pode sofrer elevadas variações dependendo das características químicas, físicas e anatômicas da madeira (SILVA et al., 1997) e do processo de polpação utilizado. Foelkel (2009) aponta o classificador de fibras como um grande aliado à indústria, por ter a função de recuperar fibras e de classificar o material como sendo composto por fibras longas, fibras media, finos, cargas minerais etc., podendo assim compor procedimentos para otimização do processo industrial.

De acordo com a Figura 18 nota-se que a maior quantidade de polpa foi retida na peneira com malha de 50 *mesh*, para todos os NK sendo aproximadamente 50% das fibras retidas nesta malha. A segunda maior quantidade de polpa ficou retida na malha de 30 *mesh*, como ocorreu também para todas as amostras. No entanto, observa-se uma diferença significativa pelo teste de Tukey (a 5% de probabilidade) na amostra NK13, a 165 °C (Figura 18c). Esta amostra apresentou maior teor de massa retida na malha de 50 *mesh* e menor massa retida na malha de 30 *mesh*, significando que há maior porcentagem de fibras menores quando comparada com as demais. Isto ocorreu devido à maior agressividade ocasionada pelas condições de polpação, com alta temperatura de cozimento e alta carga alcalina. Tais condições geralmente levam a um alto nível de degradação dos carboidratos da polpa.

Figura 18 – Quantidade média de massa retida na malha de cada tanque na classificação de fibras em Bauer-McNett, para cada número kappa obtido.



*Barras identificadas com as mesmas letras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A análise de variância na Figura 18 indicou também que há pouco efeito da temperatura de cozimento na classificação de fibras. O efeito da temperatura foi mais pronunciado nas polpas de NK 13.

Durante o cozimento, as fibras são individualizadas e liberadas da madeira. A polpa produzida consiste em fibras pequenas e de uma menor fração de células de raio. Quando a polpa é classificada por tamanho, a menor porção de fibras obtidas são os “finos” (BÄCKSTRÖM; BRÄNNVALL, 1999). Os finos primários são aqueles gerados durante o

processo de polpação (BÄCKSTRÖM; BRÄNNVALL, 1999; D'ALMEIDA, 1988, SCOTT, 1992) e estes são compostos por células de raio, por algumas fibras rompidas e microfibrilas da superfície da fibra (HEIJNESSON et al., 1995; KLEEN et al., 1998).

Na Figura 18, verificou-se que esses finos primários representaram de 1,3 a 5,7% da polpa quando consideram-se todas as amostras, valores superiores aos mencionados por Bäckström e Brännvall, (1999), que relatam que estes representam de 1 a 3% da polpa, no entanto, esse valor varia conforme a espécie de madeira.

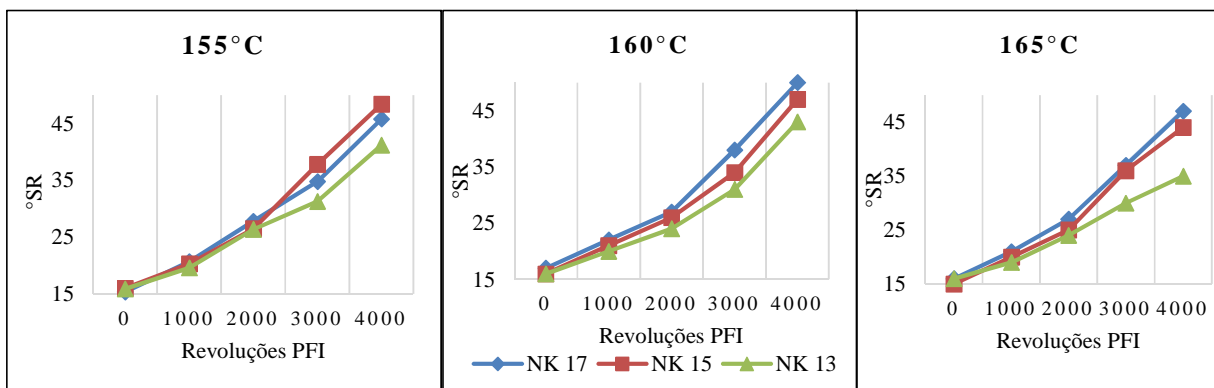
Esta diferença verificada para as polpas de NK 13 na classificação de fibras, significa que as polpas produzidas em maiores temperaturas apresentam maiores frações de fibras retidas em peneiras menores, ou seja, apresentam maior concentração de fibras mais finas e curtas. Isto poderá ser um indicativo de baixa resistência das fibras produzidas a 165 °C, enquanto as polpas produzidas em menores temperaturas poderão produzir folhas de papel mais resistentes.

4.6 EFEITO DA POLPAÇÃO NO REFINO E PROPRIEDADES DO PAPEL

Para avaliar o impacto das condições de polpação na refinabilidade e propriedades físico-mecânicas da polpa, amostras representativas de celulose marrom foram refinadas em cinco pontos de refino. A comparação foi realizada através dos resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos e na sua caracterização morfológica. Na prática, para a avaliação do desempenho de um papel com um determinado fim, só um ensaio mecânico não é significativo no sentido de deduzir se o papel reúne as condições necessárias para sua utilização. Assim, é muito importante obter pelo menos um par de ensaios mecânicos diferentes, significativos para uma determinada aplicação.

A capacidade do refino de cada amostra foi quantificada em função de sua resistência à drenagem. A resistência à drenagem, expressa em graus Schopper Riegler (°SR), é um indicativo da dificuldade com que a água escoar através da camada de fibras. Quanto maior a sua resistência à drenagem, maior o grau de Schopper Riegler. O grau de refino torna-se maior com o aumento da energia aplicada nesta operação. A Figura 19 representa o efeito da alcalinidade da polpação kraft (diferentes NK) no comportamento da resistência à drenagem (°SR) em função das revoluções PFI de cada uma das polpas marrons.

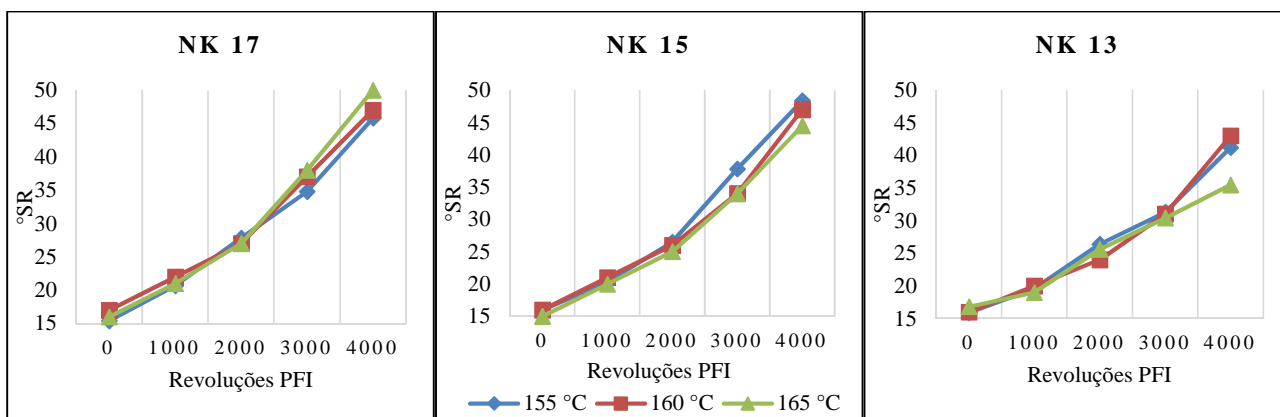
Figura 19 – Efeito do álcali no refino de polpa kraft em diferentes temperaturas.



Foi verificado pela Figura 19 que polpas com NK 13 são mais difíceis de refinar. Isso está associado com a maior carga alcalina utilizada na polpação, fazendo com que as paredes das fibras fiquem mais degradadas, dificultando a fibrilação, e consequentemente, a ligação entre essas fibras. Também pode ter sido ocasionado pela menor presença de xilose nas polpas de NK 13. Embora menos abundantes que a celulose, as hemiceluloses contribuem, como já foi referido, de forma significativa para a melhoria das propriedades mecânicas das fibras. A presença destes compostos promove um aumento da capacidade de absorção de água, tornando-as mais flexíveis e conformáveis. Isto explica o porquê de polpas de menores NK serem mais difíceis de refinar.

Os mesmos dados obtidos na Figura 19 foram plotados em função da temperatura de cozimento, e estão representados na Figura 20.

Figura 20 – Efeito da temperatura de cozimento no refino.



Foi verificado que o refino para polpas de mesmo NK, obtidas através de diferentes temperaturas, apresentou pouca diferença para o °SR encontrado. No entanto, para o NK 13, o refino foi mais difícil para a polpa do cozimento a 165 °C, apresentando maior consumo de energia para um menor °SR.

Esta diferença entre os tratamentos pode ser atribuída a variações na espessura da parede celular. As fibras com paredes mais espessas são mais rígidas, e necessitam de maior tempo de refino para alcançar o mesmo grau de refino, as fibras com paredes mais estreitas são mais fáceis de serem colapsadas. Além da espessura das fibras, o grau de deslignificação da polpa também pode influenciar no refino das fibras, fibras marrons com maior número kappa apresentam maior percentagem de lignina residual e conseqüentemente são mais difíceis de serem refinadas.

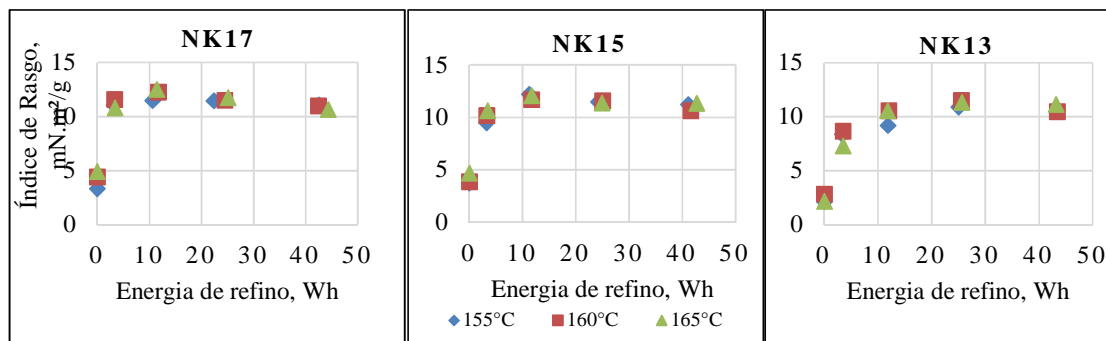
O refino causa modificações na estrutura das fibras. Apesar dessas modificações não serem muito desejadas, possuem vantagens e desvantagens no que tange a fabricação de papel. Em geral, os benefícios ganhos são maiores que os efeitos adversos (GHAREHKHANI et al., 2015).

Embora polpas mais refinadas apresentem maior resistência à drenabilidade (neste caso, indicado pelo maior °SR), esta medida, tampouco a quantidade de finos, não devem ser indicativos de resistência do papel, conforme demonstrado no trabalho de Cui et al. (2015).

Nos dias de hoje, muitos esforços são realizados para a introdução de novos refinadores que cooperam com a homogeneidade, economia de energia e capacidade do refino (GHAREHKHANI et al., 2015). Assim, uma verificação do consumo específico de energia se faz necessário para as polpas em estudo.

A Figura 21 representa a média do índice de resistência ao rasgo do papel, em função da energia consumida no refino das polpas, em cada temperatura de cozimento kraft e também para cada NK.

Figura 21 – Efeito da energia de refino no índice de rasgo da polpa celulósica marrom.



Pôde ser verificado, conforme tendência apresentada na Figura 21 que o aumento da energia requerida no refino eleva a resistência ao rasgo do papel. No entanto, após um certo nível, ocorre uma diminuição do índice de rasgo, ocasionado pelo corte excessivo das fibras. De fato, a resistência ao rasgo é uma propriedade que pode ser afetada negativamente pela ação do refino, causando danos às estruturas das fibras, o que pode se reduzir o seu comprimento e também contribuir para a diminuição da sua resistência (HARTLER, 1997; SILVA; OLIVEIRA, 2000).

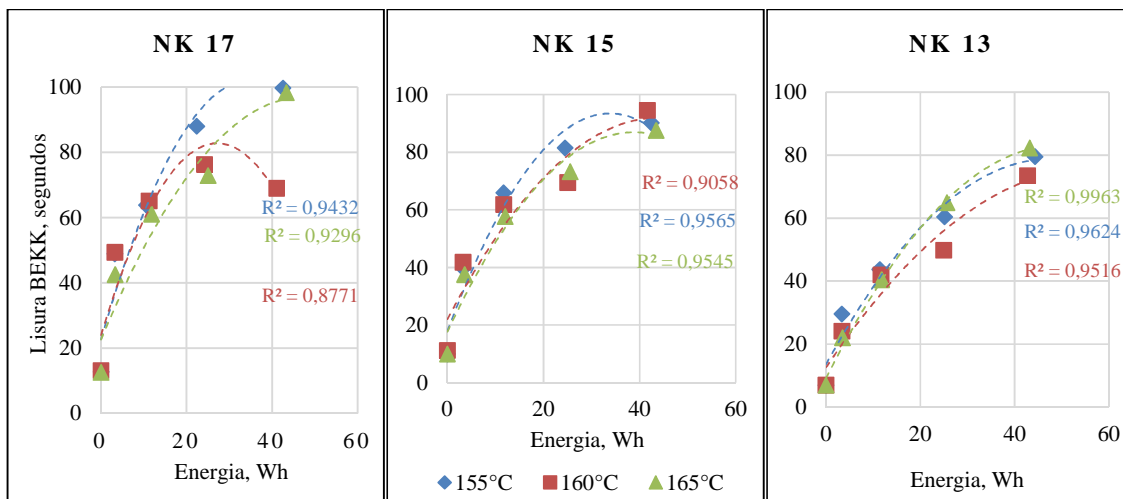
A resistência ao rasgo está mais associada ao comprimento médio das fibras. Kerekes e Oslon (2003) explicam que a fibra é cortada durante o refino e assim, há diminuição do seu tamanho médio de fibras. Assim, o corte das fibras geralmente é indesejável durante o refino, assim como fibras longas resultam e maior resistência ao rasgo. Kerekes (1990) descreveu que a energia de refino pode ser aplicada nas fibras de diversas maneiras. Um maior número de impactos de menor intensidade, leva à fibrilação, mas um baixo número de impactos com uma alta intensidade leva ao corte das fibras. Batchelor (1999) concluiu que há relação entre a geração de finos e o encurtamento das fibras.

Também foi observado que as amostras nas quais foram utilizadas a temperatura de 165 °C necessitaram de mais energia para serem refinadas, ao mesmo número de revoluções que as demais. Isso se deve ao fato de que estas amostras apresentaram maiores teores de lignina e menores teores de hemicelulose, necessitando de maior energia para serem refinadas. As polpas provenientes de cozimentos a 155 °C apresentaram um refino mais fácil. Isto foi atribuído ao aumento no teor de hemiceluloses, facilitando a hidratação das fibras, e facilitando a refinabilidade. Em relação ao grau de polimerização da polpa, este está relacionado com o módulo de elasticidade do papel, mas aparentemente não possui influência na resistência ao rasgo (FARDIM; DURÁN, 2004).

A propriedade de lisura está relacionada com a formação do papel, ou seja, quanto mais lisa uma folha de papel, melhor é a sua formação. A Figura 22, representa a Lisura (Bekk) em função da energia necessária para o refino para polpas de diferentes NK e a Tabela 7 representa a média dos resultados de lisura Bekk (segundos) em função do número de revoluções PFI.

Para todos os NK, observa-se uma forte correlação entre a energia de refino e a lisura, evidenciado pelo alto valor de R^2 . Isto se deve ao fato do refino provocar o encurtamento das fibras (NUGROHO, 2012), o que melhora a formação do papel (STOERE; NAZHAD; KERESKES, 2005). Pode-se verificar que a lisura aumenta com a evolução do refino.

Figura 22 – Lisura Bekk em função da energia de refino da polpa celulósica marrom.

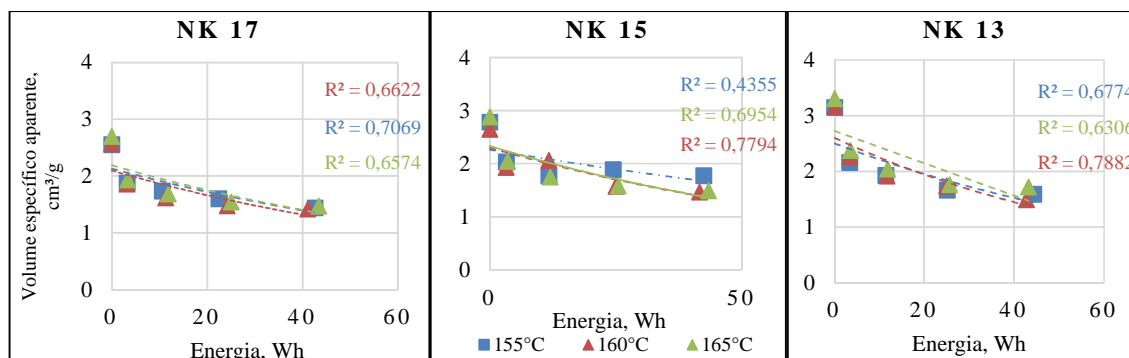


Como observado na Figura 22 as maiores lisuras foram alcançadas pelas polpas de NK 17. A melhor lisura verificada para amostras com temperatura de 155 °C está relacionada, novamente, com o maior teor de hemiceluloses e celuloses encontradas nestas amostras, que facilitam o refino, conforme pode ser observado na Figura 14. As polpas de NK 13 apresentaram comportamento muito distinto das demais, com menores lisuras em todos os níveis de refino.

O peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) também são consideradas propriedades importantes na comercialização e distribuição de papéis. No segmento de impressão e escrita, uma alta opacidade é essencial para a qualidade do produto, sendo que, para uma mesma matéria-prima, com aumento do VEA e, conseqüentemente, redução do PEA, há uma diminuição da opacidade do papel. No segmento de papéis absorventes ou papéis porosos e volumosos, há demanda de certas propriedades especiais para o bom desempenho nas operações das máquinas de produções e sua comercialização.

Uma dessas propriedades é o VEA, a qual é representada na Figura 23, em função do consumo de energia, para os três diferentes NK obtidos.

Figura 23 – Volume específico aparente (cm^3/g) em função da energia de refino da polpa celulósica marrom.

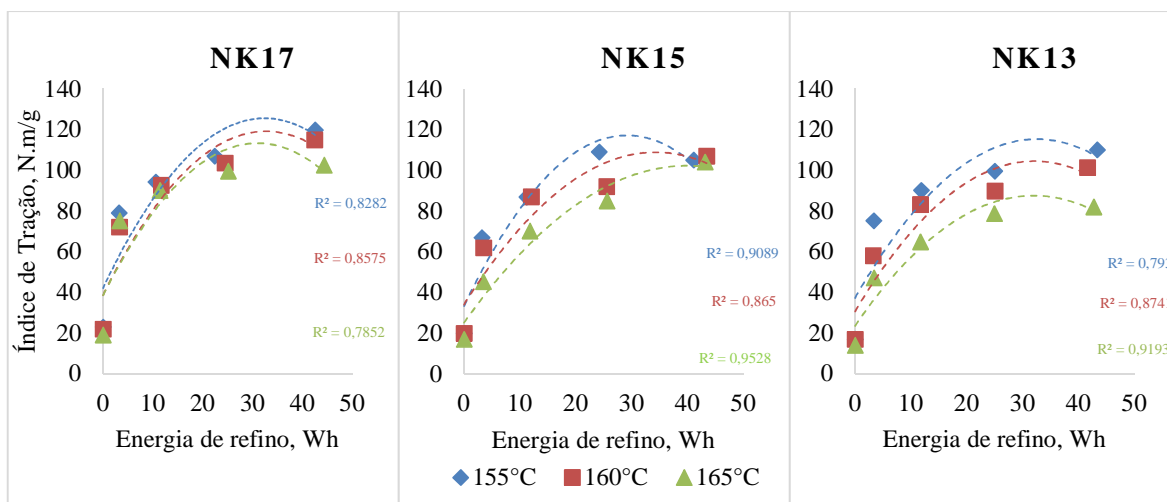


Conforme ilustrado na Figura 23, os valores mais elevados de VEA foram obtidos para polpas sem refino. Isto ocorre porque o refino provoca o achatamento das fibras (NUGROHO, 2012), diminuindo o seu volume individual. Resultados semelhantes foram reportados por Pedrazzi et al. (2010), que observaram que com o aumento do grau de refino, há uma diminuição do VEA.

Também pode ser observado que os maiores VEA foram obtidos por amostras com o menor conteúdo de xilanas (Figura 14b), ou seja, provenientes de polpação com baixo NK e alta temperatura, o que os torna interessante para o segmento de papéis absorventes, por apresentarem alto VEA e baixo teor de hemiceluloses. Para alguns tipos de papéis, os altos teores de hemiceluloses podem não ser desejados: papéis absorventes, papéis decorativos, papéis-filtro, papéis base impregnação etc; as polpas com maiores quantidades de hemiceluloses formam folhas de papel mais densas e menos porosas, as quais dificultam o deslocamento do ar. A maciez da folha é negativamente afetada, sendo a remoção de hemiceluloses uma possível alternativa (FOELKEL, 2007).

A tração é uma das mais importantes propriedades de resistência do papel. A resistência à tração para as polpas não branqueadas foi representada pelo índice de tração (I.T.). A Figura 24 representa as médias obtidas para o I.T. das amostras analisadas. Como observado na Figura 24, observa-se uma boa correlação do I.T. com a energia de refino, verificado pelos valores de R^2 . O maior índice de tração foi para as amostras de NK 17. A amostra de NK 17 e 155 °C, em 4.000 revoluções PFI apresentou I.T. de aproximadamente 120 N.m/g.

Figura 24 – Índice de tração (N.m/g) em função da energia de refino da polpa celulósica marrom.



Foi verificado pela Figura 24 que a tração foi maior para as polpas refinadas. O refino eleva o índice de tração até certo ponto. A partir deste ponto, a tração decresce com o decorrer do refino. Isto ocorre porque as fibras são cortadas e maior teor de finos são formados. O refino, apesar de melhorar quase todas as propriedades mecânicas do papel, causa ruptura nas fibras, aumentando, assim, seu teor de finos (LUNDIN et al., 2009; KERKES, 2005; MILES e KARNIS, 1995).

Pela Figura 24 foi observado que maiores trações foram obtidas para polpas provenientes de cozimentos em temperaturas de 155 °C. Isto significa que a menor temperatura utilizada não foi tão agressiva quanto a temperatura de 165 °C. A resistência à tração é controlada por fatores como a resistência individual das fibras, comprimento médio das fibras e com a formação e estrutura da folha. O valor de resistência à tração de uma folha malformada será menor, pois a ruptura ocorre na área mais fraca (NAZHAD et al., 2000).

5 CONCLUSÕES

A polpação kraft de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* investigada neste estudo, demonstrou que menores temperaturas de cozimento são benéficas com relação rendimento do cozimento, seletividade, viscosidade, melhor preservação das xilanas.

O emprego de baixas cargas alcalinas na polpação eleva todas as propriedades de resistência mecânica do papel, devido à melhor preservação dos carboidratos, mas diminui a alvura, devido ao alto número kappa e maior quantidade de lignina. Observa-se também que o alto número kappa foi prejudicial para o volume específico do papel.

O refino de polpas de maior número kappa demandou menor energia que polpas de menor número kappa, no entanto, a temperatura final do cozimento não apresentou uma forte influência. A resistência ao rasgo foi aprimorada com o refino, mas o refino em excesso causou redução da resistência ao rasgo.

A lisura foi fortemente correlacionada com a energia do refino, pois o refino melhorou a formação das folhas. Não foi verificada influência da temperatura de polpação na lisura das polpas não refinadas, apenas influência da carga alcalina e da evolução do refino.

A tração foi influenciada pela temperatura e pelo número kappa da polpa. Maior temperatura produziu polpas menos resistentes à tração, enquanto altos números kappa levaram a maiores resistências.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, C. E.; CAMARGO; ABREU, H. S.; ANDRADE, AZ. M. Heterogeneidade, ocorrência e distribuição geobotânica das ligninas no globo terrestre. **Revista de Ciências Exatas**, v. 17, n. 1/2, p. 01-13, 2013.

AL-DAJANI, W. W. **On the bleachability of alkaline pulps. The influence of residual lignin structure**. 2001. 78 f. Doctoral Dissertation – Royal Institute of Technology (KTH) Departamento of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, 2001.

AL-DAJANI, W., GELLERSTEDT, G. The Effect of polysulphide pre-treatment and cooking parameters on the chemical properties and tcf bleachability of alkaline pulps. **Pulp and Paper Canada**, n. 102, v. 8, p. 44-48, 2001.

ALEN, R. (2000). Structure and chemical composition of wood, Cap. I. **Papermaking Science and Technology**. Vol. 3: Forest Products Chemistry. Finnish Paper Engineers Association. Helsinki.

ALLENDER, B. M.; WATERHOUSE, J. F. Morphological factors in the refining of Eucalypt and Pinus radiata fibers. Institute of Paper Chemistry. **Technical Paper Series**, n. 209, 1986.

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. 131 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba- SP.

ARGYROPOULOS, D. S., JURASEK, L., KRISTOFOVA, L., XIA, Z., SUN, Y., AND PALUS, E. Abundance and reactivity of dibenzodioxocins in softwood lignin. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 4, p. 658-666, 2002.

AURELL, R.; HARTLER, N. Kraft pulping of pine. Part I. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process. **Sven Papperstidn**, v. 68, p. 59-68, 1965.

BÄCKSTRÖM, M.; BRÄNNVALL, Elisabet. Effect of primary fines on cooking and TCF-bleaching. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 14, n. 3, p. 209-213, 1999.

BALAKSHIN, M. Y., CAPANEMA, E. A., AND CHANG, H.-M. MWL fraction with a high concentration of lignin-carbohydrate linkages: Isolation and 2D NMR spectroscopic analysis. **Holzforschung**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2007.

BARBOSA, L.C.A., MALTHA, C.R.A., SILVA, V.L., COLODETTE, J.L. Determination of the siringyl/ guaiacyl ratio in eucalyptus wood by pyrolysis-gas chromatography/ mass spectrometry (PY-GC/MS). **Química Nova**. v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para produção de celulose sulfato branqueada. **IPEF**, v. 13, n.1, p. 9-37, 1976.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JÚNIOR, 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**, v. 75, n. 1, p. 19-29, 2007.

BATCHELOR, W.; KURE, K.-A.; QUELLET, D. Refining and the development of fibre properties. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 14, n. 4, p. 285-291, 1999.

BERTOLUCCI, F.; REZENDE, G.; PENCHEL, R. Produção e utilização de híbridos de eucalipto. **Silvicultura**, v. 51, n. 8, p.12-16, 1995.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

BOSE, S. K.; FRANCIS, R. C.; GOVENDER, M.; BUSH, T.; SPARK, A. Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p. 1628-1633, 2009.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIIKARI, V.; VUORINEN, T. Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp. **Tappi Journal**, v. 78, n. 11, p. 125-130, 1995.

BUGAJER, S.; LIMA, A.F.; PINHO, M.R.R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, v. 41, n. 2, p.41-47, 1980.

CAMPOS, E. S. **Análise comparativa de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos para a fabricação de papéis de impressão e escrita**. 1997. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS.

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. 2000. 128p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000

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

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 185-197, 2015.

CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S.-H.; ZHU, J. Y. The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 27, n. 12, p. 403-406, 2001.

CHIANG, V.L. Understanding gene function and control in lignin formation in wood. **Agricultural Biotechnology**, v. 17, n. 6, p. 139-144, 2005.

CLAVIJO, L.; CABRERA, M. N.; KUITUNEN, S.; LIUKKO, S., RAUHALA, T.; VUORINEN, T. Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatment at high temperature. **O Papel**, v. 73, n. 4, p. 59-64, 2012.

CLAYTON, D.W. The Alkaline Degradation of Some Hardwood 4-O-Methyl-DGlucuronoxylans. **Svensk Papperstidning**, v. 66, n. 4, p. 115-124, 1963.

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A.; WALLIS, A.F.A. Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation woods. **Appita Journal**, v. 43, n. 3, p. 193-198, 1990.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. GIRARD, R.; JÄÄSKELÄINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2002.

CUI, L.; MEDDEB-MOUELHI, F.; LAFRAMBOISE, F.; BEAUREGARD, M. Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlations between treatment impacts and enzymatic activity components. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 193-199, 2015.

DANIEL, A. I. D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; SILVESTRE, A. J. D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. **Tappi Journal**, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel**. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT, 1988. V. 2, 964p.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, M. J; MARTÍNEZ, A.T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p.104-109, 2005.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. 1. ed. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

DIAS, R. L. V.; CORREA, S. A. C. Contribuição para o efeito de variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., 1980, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1980. p. 5-18.

DRYSELIUS, E.; LINDBERG, B.; THEANDER, O. Alkaline Hydrolysis of Glycosidic Linkages. **Acta chemica scandinavica**, v. 12, n. 2, p. 340-342, 1958.

EK, M.; GUSTAVSSON, C.; KADIRIC, J.; TEDER, A. Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS. 7., Belo Horizonte, 2001. **Proceedings...** Belo Horizonte: UFV, 2001. p. 99-106.

ESPENMILLER, H.P. The Theory and Practice of Refining. **Southern Pulp and Paper Manufacturer**, n. 32, v. 4, p. 50-57, 1969.

FARDIM, P.; DURAN, N. Retention of cellulose, xylan and lignin in kraft pulping of eucalyptus studied by multivariate data analysis: influences on physicochemical and mechanical properties of pulp. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 514-522, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions, 1st ed., Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FOELKEL, C. E. B. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*. 2007. Disponível em: http://coral.ufsm.br/dcfl/seriestecnicas/capitulo_fibras.pdf. Acesso em: 14/08/2014.

FOEKEL, C. E. B. Diferenciando polpas de mercado e papéis de eucalipto através da gestão dos finos celulósicos da polpa. *O Celsius Degree/ Grau Celsius*. 2009. Disponível em: <http://www.celsofoekel.com.br>. Acesso em: 10/01/2015.

FOELKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A. M.; BARRICHELO, L. E. G. Métodos de determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, v. 2, n. 3, p. 65-74, 1971.

FREUDENBERG, K.; NEICH, A. C. **Constitution and biosynthesis of lignin**. 1. ed. Berlim: Spinger-Verlag, 1968. 129 p.

FROASS, P. M.; RAGAUSKAS, A. J.; JIANG, J.R. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 16, n. 4, p. 347-365, 1996.

GARCIA, J. A. **Fibras papeleras**. 1. ed. Barcelona: Ediciones UPC, 2007. 243 p.

GELLERSTEDT, G., GUSTAFSSON, K., LABIDI, A., PLA, F. Alkaline delignification of hardwoods in a flow through reactor working at a low residence time. Part IV. Characterization of lignins by oxidative degradation and aminolysis. **Holzforschung**, v. 46, n. 3, p. 199-204, 1992.

GERMGÄRD, U. Stoichiometry of chlorine dioxide prebleaching of softwood kraft pulp. **Svensk Papperstidning**, v. 85, n. 6, p. 43-50, 1982.

GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S. N., YARMAND, H.; BADARUDIN, A., SAFAEI, M. R.; ZUBIR, M. N. M. Basic effects of pulp refining on fiber properties- A review. **Carbohydrate polymers**, v. 115, n. 1, p. 785-803, 2015.

GIGAC, J.; FIŠEROVÁ, M. Influence of pulp refining on tissue paper properties. **Tappi Journal**, v. 7, n. 8, p. 27-32, 2008.

GIL, N.; GIL, C.; AMARAL, M. E.; COSTA, A. P.; Duarte, A. P. Use of enzymes to improve the refining of a bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 2, p. 89-95, 2009.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Avaliação estatística da otimização de parâmetros da polpação kraft de eucalipto. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, v. 1, 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1983, p. 317-327.

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**, v. 29, n.1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de Eucalyptus. **O Papel**, v.3 n. 61, p. 62-68, 2000.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A.J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GRANSTROM, A., ERIKSSON, T., GELLERSTEDT, G., ROOST, C., LARSSON, P. Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 16, n. 1, p. 18-23, 2001.

GUSTAVSSON, C.; SJÖSTRÖM, K.; AL-DAJANI, W. A. The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 14, n. 1, p. 71-81, 1999.

GUTIÉRREZ, A. RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RIO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 2138-2144, 2006.

HANNA, K. R.; FISHER, J. J.; KROTM, M. J.; GOYAL, G. C.; PACKWOOD, R. E.; RAGAUSKAS, A. J. Differences in bleaching and refining responses of displacement batch hardwood and softwood caused by pulping conditions and structure of residual lignin. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. Helsinki, 1998. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1998. p. 323-328.

HARTLER, N. Present and future of kraft pulping. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 12, n. 2, p. 115-118, 1997.

HASSEGAWA, Mariana. **Qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul**. 2003. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

HEIJNESSON, A.; SIMONSON, R.; WESTERMARK, U. Removal of lignin-rich surface material from unbleached kraft fibres. **Holzforschung**, v. 49, n. 4, p. 313-318, 1995.

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

JOHANSSON, D.; GERMGÅRD, U. The relationship between xylan and hexenuronic acid in eucalyptus kraft pulping. **O Papel**, v. 67, n. 10, p. 84-91, 2006.

JOHANSSON, M.H.; SAMUELSON, O. Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium. **Carbohydrate Research**, v. 54, n. 2, p. 295-299, 1977.

KANG, T. **Role of external fibrillation in pulp and paper properties**. 2007. 42 f. Tese (Doutorado em Tecnologia) - Helsinki University of Technology, Helsinki, 2007.

KEREKES, R. J; OLSON, J. A. Perspectives on Fibre Length Reduction in Refining. In: PIRA INTERNATIONAL REFINING CONFERENCE AND EXHIBITION. 7., Stockholm, 2003. **Proceedings...** Stockholm: PIRA, 2003. Cd-Room.

KEREKES, R.J. Characterization of pulp refiners by a C-factor. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 1, n. 5, p. 3-8, 1990.

KEREKES, R. J. Characterizing refining action in PFI mills. **Tappi Journal**, v. 4, n. 3, p. 9-13, 2005.

KLEEN, M.; TAMMINEN, T.; HORTLING, B. Is there a difference in the chemical structure of residual lignin between fiber surface material and peeled fibers during bleaching. In: EUROPEAN WORKSHOP ON LIGNOCELLULOSICS AND PULP: ADVANCES IN LIGNOCELLULOSICS CHEMISTRY FOR ECOLOGICALLY FRIENDLY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES. 5., **Proceedings...** Aveiro: University of Aveiro, 1998. p. 531-534.

KLEPPE, P. J. Kraft pulping. **Tappi Journal**, v.53, n.1, p. 35-47, 1970.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85p.

KOLAR, J.J.; LINDGREN, B.O.; PETTERSSON, B. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching. **Wood Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 117-128, 1983.

KUKKOLA, E. M., KOUTANIEMI, S., POELLAENEN, E., GUSTAFSSON, M., KARHUNEN, P. LUNDELL, T. K., SARANPAEAE, P., KILPELAEINEN, I., TEERI, T. H.; FAGERSTEDT, K. V. The dibenzodioxocin lignin substructure is abundant in the inner part of the secondary wall in Norway spruce and silver birch xylem. **Planta**, v. 218, n. 3, p. 497-500, 2004.

LACHENAL, D.; DELMAS, D.; HAMZEH, Y.; BENATTAR, N.; CHIRAT, C.; MORTHA, G. Minimizing the effect of undesirable reactions in ECF bleaching. **Holzforschung**, v. 66, n. 1, p. 29-33, 2012.

LEDFORD, Heidi. Brazil considers transgenic trees. **Nature**, v. 512, n. 7515, p. 357, 2014.

LEGG, G. W.; HART, J. S. Alkaline pulping of Jackpine and Douglas Fir. The influence of sulphide and effective alkali charge on pulping rate and pulp properties. **Pulp and Paper in Canada**, v. 61, n. 5, p. 299-304, 1960.

LENNHOLM, H.; WALLBÄCKS, L.; IVERSEN, T. Solid-state high-resolution ¹³C-NMR studies of regenerated cellulose samples with different crystallinities. **Nord Pulp and Paper Research Journal**, v. 10, p. 46-50, 1995.

LI, J.; SHI, C.; LINDSTRÖM, M.; HENRIKSSON, G. O grupo metóxi do ácido 4-O-metil-glucurônico é fundamental para a formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft. **O Papel**, v. 72, n.1, p. 54-65, 2011.

LI, X.; XIMENES, E.; KIM, Y., SLININGER, M., MEILAN, R.; LADISCH, M.; CHAPPLE, C. Lignin monomer composition affects Arabidopsis cell-wall degradability after liquid hot water pretreatment. **Biotechnology and Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 2-7, 2010.

LIMA, C.F., BARBOSA, L.C.A., MARCELO, C.R., SILVÉRIO, F.O., COLODETTE, J.L. Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus spp.* lignin. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 701–712, 2008.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578p.

LOPES, G. A.; GARCIA, J. N. Densidade básica e umidade natural da madeira de *Eucalyptus saligna* Smith, de Itatinga, associada aos padrões de casca apresentados pela população. **Scientia Forestalis**, n. 62, v. 1, p. 13-23, 2002.

LUNDIN, T.; WURLITZER, F.; PARK, S. W.; FARDIM, P. Análise energética em refinação de baixa consistência de madeira de coníferas. **O Papel**, v. 70, n. 10, p. 41-60, 2009.

MANFREDI, V.; VILELA, C. B.; SILVA JÚNIOR, C. Efeitos das variáveis operacionais do refino na evolução das propriedades da polpa refinada. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP. 19., 1986. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1986. p. 189-207.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus spp.* por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MARTINI, A.J. **O plantador de eucaliptos: A questão da preservação florestal no Brasil e o resgate documental do legado de Edmundo Navarro de Andrade**. 2004. 320 f. Dissertação (Mestrado em História Social) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

MILES, K. B.; KARNIS, A. Characteristics and energy consumption in refiner pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.21, n.11, p.j383-j399, 1995.

MIRANDA, C. R.; PASSINI, R.; SILVA JUNIOR, F. G.; MENOCELLI, S. Estratégia para Aumento de Rendimento na Produção de Polpa de Pinus sp. - Polpação e Deslignificação com Oxigênio. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 34, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 161 – 177, 2001.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MONRROY, M.; VALDEBENITO, M.; BAEZA, J.; MENDONÇA, R.; FREER, J. Effect of pulping conditions in uronic and hexenuronic acids concentration in kraft pulps of *Eucalyptus globulus*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 39., Sao Paulo. **Anais...** Sao Paulo: ABTCP-TAPPI, 2006. Cd-Room.

MUGUET, M. C.; PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L. Xylan deposition onto eucalypt pulp fibers during oxygen delignification. **Holzforschung**, v. 65, n. 4, p. 605-612, 2011.

NAZHAD, M. M. et al. The influence of formation on tensile strength of paper made from mechanical pulps. **Tappi Journal**, v.83, n.12, p.63-68, 2000.

NI, Y.; KUBES, G. J.; HEININGEN, A. R. P. Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp white chlorine dioxide. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 1, p. J1-J6, 1993.

NI, Y.; KUBES, G. J.; HEININGEN, A. R. P. Rate Processes of Chlorine Species Distribution During Chlorine Dioxide Prebleaching of Kraft Pulp. **Nordic Pulp Paper Research Journal**, v. 7, n. 4, p. 200-204, 1992.

NUGROHO, D. D. P. **Low consistency refining of mixtures of softwood & hardwood bleached kraft pulp: effects of refining power**. 2012. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Celulose e Papel) - School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, Indonésia, 2012.

NUNES, C. A. **Uso da pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas na determinação da relação siringil/guaiacil em ligninas de *Eucalyptus spp.*** 2008. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

OBST, J. Frequency and alkali resistance of lignin-carbohydrate bonds in wood. **Tappi Journal**, v. 65, n. 4, p. 109-112, 1982.

ODIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* kraft pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, n. 2, p. 233-242, 2007.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SANTOS MUGUET, M. C. Kraft pulping of Eucalyptus woods with varying contents of xylan. **Appita Journal**, v. 63, n. 2, p. 137, 2010.

RAHMATI, H.; NAVAEI-ARDEH, S.; AMINIAN, H. Influence of sulfidity and active alkali charge on the properties from *Eucalyptus camaldulensis*. **Journal of Plant Sciences**, v. 2, n. 6, p. 600-606, 2007.

RAPSON, W.H.; STRUMILA G.B. **The Bleaching of Pulp**. 3. ed. Atlanta: TAPPI PRESS, 1979. 416 p.

RODRIGUES, J.; GRAC, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl:guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignin assessed by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 481-489, 2001.

RYDHOLM, S.A. **Pulping Processes**. 1. ed., New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.

SAKAKIBARA, A., SANO, Y., Chemistry of lignin. In: HON, D.N.S., SHIRAISHI, N. (Eds.), **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed., New York: CRC Press, 2001. cap. 4, p. 109-175.

SANTIAGO, A. S.; PASCOAL NETO, C. *Eucalyptus globulus* kraft process modifications: Effect on pulping and bleaching performance and papermaking properties of bleached pulps. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 9, p. 1298-1305, 2008.

SANTOS, S.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, v. 7, n. 1, p. 53-63, 2007.

SARKANEN, K.V; HERGERT, H.L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reaction**. New York: Wiley, 1971. 916p.

SCOTT, W.; TROSSET, S. **Properties of paper: an introduction**. Atlanta: Tappi Press, 1989. 170p.

SENAI- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Celulose**. São Paulo: SENAI-SP editora, 2013. 352 p.

SETH, R. S. Beating and refining response of some reinforcement pulps. **Tappi Journal**, v. 82, n. 3, p. 147-155, 1999.

SEVASTYANOVA, O. B.; LI, J.; GELLERSTEDT, G. L. F. Influence of various oxidizable structures on the brightness stability of fully bleached chemical pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 21, n. 1, p. 49-53, 2006.

SHIMOYAMA, V.R.S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus spp.*** Piracicaba, 1990. 93p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões de poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. 34., São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. CD-Room.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, v. 24, n. 3, p. 349-360, 2000.

SILVA, T. C. F.; GOMIDE, J. L.; SANTOS, R. B. Evaluation of chemical composition and lignin structural features of *Simarouba versicolor* wood on its pulping performance. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3910-3920, 2012.

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P.; BAPTISTA, C. M.; CARVALHO, M. G.; CASTRO, J. A. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during kraft delignification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2990-2996, 2005.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. 1316p.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E. W. Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel**, v. 73, n. 4, p. 68-81, 2007.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 1993. 289 p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 6.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1989. 396 p.

STOERE, P.; NAZHAD, M.; KEREKES, R.J. An experimental study of the effect of refining on paper formation. **Tappi Journal**, v. 84, n. 7, p. 2001.

SUESS, H.U. **Pulp Bleaching Today**. 1 ed., Berlin: De Gruyter, 2010. 310 p.

TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; PERTTULA, M., LI, J., BUCHERT, J. Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 9, p. 306-311, 1999.

TRAN, A. V. Effect of cooking temperature on kraft pulping of hardwood. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 1, n. 4, p. 13- 19, 2002.

TRAN, A. V. Effect of pH on oxygen delignification of hardwood kraft pulp. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v. 83, n. 5, p. 405-410, 2001.

TRAN, H.; VILLARROEL, R. Challenges in black liquor recovery in modern kraft pulp mills. In: INTERNACIONAL COLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 5, 2011. Porto Seguro. **Proceedings...**Viçosa: UFV. 2011. CD-Room.

TSUTSUMI, Y.; KONDO, R.; SAKAI, K.; IMAMURA, H. The difference of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline systems. **Holzforschung**, v.49, n. 5, p.423-428, 1995.

TUTUS, A.; ATEŞ, S.; DENİZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n.11, p. 1648-1654, 2010.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, v. 70, n. 8, p. 39-50, 2009.

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

WUORIMAA, A.; JOKELA, R.; AKSELA, R. Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 21, n. 4, p. 435-443, 2006.

YASUMURA, P. K.; D`ALMEIDA, M. L.; PARK, S. W. Ações de refino em moinho PFI e em refinador industrial de disco. **O Papel**, v. 69, n. 8, p. 63-72, 2008.

YOKOI, H.; NAKASE, T.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SONODA, T.; ONA, T. Discriminative analysis of *Eucalyptus camaldulensis* grown from seeds of various origins based on lignin components measured by pyrolysis–gas chromatography. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 57, n. 1, p. 145-152, 2001.

CAPÍTULO 2 EFEITO DA POLPAÇÃO NO BRANQUEAMENTO E REFINO DA POLPA CELULÓSICA BRANQUEADA

RESUMO

Nos últimos anos foram realizados diversos estudos sobre a branqueabilidade de polpas de eucalipto. O aumento nos custos de reagentes químicos de branqueamento e redução dos custos de operação das indústrias evidenciam a importância da questão da branqueabilidade para entender os motivos pelos quais uma polpa é mais fácil de branquear que outras. Isto pode ser de grande valor para o ajuste ou modificação de processos. Neste contexto, objetivo deste Capítulo foi avaliar de que modo a branqueabilidade da polpa se correlaciona com as condições de polpação e o grau de deslignificação da polpa marrom (número kappa), baseando-se na alvura da polpa branqueada, viscosidade, consumo de reagentes químicos de branqueamento e branqueabilidade da polpa. O refino da polpa branqueada foi igualmente avaliado, buscando-se relacionar as condições de polpação com a refinabilidade da polpa branqueada. Foram utilizadas nove polpas produzidas pelo processo kraft com três diferentes temperaturas (155, 160 e 165°C) e três diferentes números kappa (13, 15 e 17). As polpas foram pré-deslignificadas com oxigênio e branqueadas pela sequência A_{HT}D(Ep)D. Os fatores que afetaram a branqueabilidade das polpas estudadas foram a alvura final, número kappa, teor de lignina insolúvel e teor de ácidos hexenurônicos. Tanto o número kappa inicial da sequência como a temperatura de cozimento afetaram a seletividade da pré-deslignificação com oxigênio. Polpas com baixo número kappa inicial apresentaram maior seletividade devido à menor variação de viscosidade ocasionada por este estágio. Por outro lado, polpas com maior número kappa inicial exibiram maior branqueabilidade pela sequência OA_{HT}D(Ep)D, devido à grande diminuição do número kappa durante a sequência. O refino foi afetado pela carga alcalina da polpação, sendo que polpa com menor número kappa inicial apresentou menor refinabilidade, devido ao menor teor de hemiceluloses após o cozimento kraft. A influência da temperatura de cozimento no refino não foi tão evidente quanto a influência da alcalinidade empregada no cozimento.

PALAVRAS-CHAVE: Branqueabilidade. Celulose. Eucalipto. Número kappa.

1 INTRODUÇÃO

Existem diversas razões do porquê polpas celulósicas são branqueadas a altas alvuras e alta pureza. Primeiramente, uma polpa branca é necessária para um bom contraste e impressão, visando, por exemplo, proporcionar uma melhor leitura. Ainda, o branqueamento faz com que a polpa seja mais resistente ao envelhecimento. Quimicamente e biologicamente, polpas celulósicas puras são necessárias para produtos higiênicos e embalagens de produtos alimentícios.

Novas tecnologias de branqueamento, regulamentações de efluentes mais severas e novas demandas sociais por produtos sustentáveis, possuem considerável influência nas práticas de branqueamento modernas. Produtos diferenciados, que sejam mais competitivos, com melhor qualidade e economicamente viáveis, também são exigidos para a consolidação das empresas. Tais exigências têm levado as indústrias de celulose e papel a buscar novas tecnologias de processo. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos visando à obtenção de produtos diferenciados e de melhor qualidade para o mercado consumidor. Em razão das melhorias qualitativas, adequação ambiental, redução de custos de produção e aumento em produtividade e rendimentos, as empresas e instituições passaram a se dedicar ao melhoramento da madeira. No entanto, apenas o melhoramento genético deste material não é suficiente se o processo produtivo da polpa celulósica não for igualmente melhorado.

Novos processos de branqueamento estão sendo usados e o consumo de diferentes químicos de branqueamento tem mudado nas últimas décadas. Houve uma considerável diminuição no consumo de cloro elementar (Cl_2) e há ainda um crescente consumo de oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. O dióxido de cloro é um importante agente de branqueamento e ainda é considerado a única opção para branquear totalmente a polpa celulósica (90% ISO) sem afetar as propriedades de resistência da fibra. Os fabricantes de papel ainda preferem o branqueamento livre de cloro molecular (ECF), embora sua distância do branqueamento totalmente livre de cloro molecular (TCF) esteja se estreitando. A principal razão para esta escolha é que a polpa ECF é mais resistente.

A branqueabilidade de polpas kraft está relacionada com a facilidade de remoção da lignina residual da polpa a ser branqueada. A cor escura da polpa após o cozimento kraft deve-se à lignina residual, que permanece no material por causa do seu alto peso molecular, sua natureza hidrofóbica e por fazer ligações químicas com os carboidratos, sendo estas as principais razões para o branqueamento celulósico ser tão complexo. As condições empregadas no cozimento afetam o processo de branqueamento subsequente e determinam o consumo de

produtos químicos do branqueamento, o impacto ambiental, a estabilidade de alvura e as propriedades de resistência da polpa. Uma deslignificação extensiva durante o cozimento reduz a exigência em termos de produtos químicos de branqueamento, facilita o fechamento do circuito de águas e aumenta o poder calorífico do licor negro. No entanto, a dificuldade de se obter uma ampla deslignificação, sem simultânea degradação dos carboidratos, resulta em consumo considerável de produtos químicos na linha de branqueamento.

As modificações das fibras ocasionadas pelo branqueamento podem acarretar em perda de resistência da folha de papel, por outro lado podem melhorar sua maciez pela remoção da lignina e hemiceluloses. Essas modificações nas fibras, causadas pelo branqueamento, também podem afetar o refino. No entanto, ainda há escassez de publicações que relacionem as variáveis empregadas na polpação, para um mesmo grau de deslignificação, com o refino da polpa branqueada.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente Capítulo foi estudar a influência da temperatura máxima e número kappa do cozimento kraft sobre a branqueabilidade e refino da polpa laboratorial de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*.

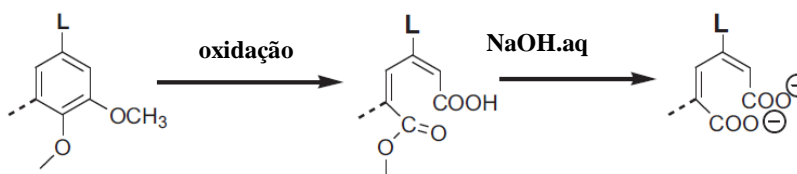
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO AO BRANQUEAMENTO ECF

Na polpação kraft, aproximadamente 90-95% da lignina da madeira é solubilizada no processo de cozimento. Os 5-10% restantes de lignina são responsáveis pela cor marrom da polpa kraft e do papel não-branqueado (BAJPAI, 2012). O branqueamento constitui de um tratamento dado às fibras celulósicas com produtos químicos para aumentar a sua alvura, efetuado após o cozimento. Na produção de polpa celulósica branqueada, o branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free* – Livre de Cloro Molecular) é o processo mundialmente dominante, e baseado no conhecimento atual, é o método de produção escolhido por quase todas as indústrias, pois produz uma polpa com bom rendimento, alta resistência e alta estabilidade de alvura (SUESS, 2010).

O branqueamento da pasta celulósica é realizado para a remoção e/ou a modificação de alguns dos seus componentes que dão cor à polpa não branqueada, geralmente utilizando reagentes químicos. É realizado em uma ou mais etapas, e garantindo que as fibras celulósicas se degradem o mínimo possível. Isto é alcançado através de uma série de tratamentos alternados entre oxidações e extrações, levando a uma fibra livre de lignina (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). De forma simplificada, a química do branqueamento pode ser expressa como mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Mecanismo geral de reação encontrada no branqueamento.



Fonte: Adaptado de (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON 2009).

As operações executadas dependem da natureza da polpa e as propriedades desejadas para os produtos finais (DENCE; REEVE, 1996). Portanto, o processo de branqueamento busca aumentar a alvura da polpa, por remoção ou modificação das principais substâncias absorvedoras de luz, tais como a lignina e seus produtos de degradação, resinas, íons de metais, carboidratos não-celulósicos e outras impurezas que absorvem luz na faixa do visível. Tal

processo, no entanto, visa o equilíbrio entre a alvura e a perda de propriedades mecânicas devido à degradação das fibras.

As principais substâncias que absorvem luz na polpa são lignina e resinas, portanto, para o branqueamento adequado, essas substâncias devem ser removidas ou oxidadas, reduzidas ou hidrolisadas, a fim de torná-las solúveis em soluções aquosas.

Para algumas polpas químicas e semi-químicas a remoção da lignina é necessária quando o grau desejado de alvura é maior, provocando uma perda de rendimento de 3 a 10% ou, em alguns casos, até mais. Este método é realizado em várias etapas, que visa degradar a lignina e, em seguida, dissolver seus produtos de degradação, tentando alcançar o grau desejado de alvura nos estágios finais, após as etapas de oxidação (DENCE; REEVE, 1996).

O branqueamento de polpas celulósicas é a remoção de cromóforos. Portanto, qualquer reação química que rompa a ligação química de compostos que absorvem luz na região visível, é um potencial agente de branqueamento. A ligação entre as moléculas pode ser alterada por redução e oxidação. O método agressivo para romper as ligações é a clivagem de uma dupla ligação – a destruição da molécula por um oxidante forte. Uma reação mais branda é uma reação de redução, com uma simples adição de elétrons ao composto cromóforo. No entanto, isto não quer dizer que um oxidante forte ou um redutor forte sejam automaticamente bons agentes de branqueamento (SUESS, 2010).

A utilização de um produto químico para o branqueamento depende, acima de tudo, de sua seletividade, ou seja, da sua capacidade de remover cromóforos sem comprometer os carboidratos. Um oxidante forte, mas não seletivo, pode destruir muito a biomassa. No branqueamento de polpa, qualquer produto que inicie a oxidação de celulose ou de hidrólise (despolimerização) deve ser evitado (SUESS, 2010).

Os principais agentes de branqueamento são (SUESS, 2010):

- Compostos oxidantes: oxigênio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio.
- Compostos redutores: hidrossulfeto de sódio.

Qualquer agente de branqueamento reage com a polpa de duas maneiras:

- a. Com a lignina e outros constituintes não celulósicos das polpas, para atingir a alvura requerida.
- b. Com os componentes celulósicos (celulose e hemiceluloses), degradando-os.

Os agentes oxidantes quebram a molécula de lignina e introduzem grupos solubilizantes nos fragmentos gerados; rompem também as ligações lignina-carboidrato, permitindo que os fragmentos se dissolvam. As velocidades relativas destes dois grupos de reações determinam o

nível de alvura obtido e a degradação da polpa no branqueamento. Na polpa para fabricação de papel, o objetivo é encontrar agentes branqueadores com ataque mínimo sobre os carboidratos. Para um determinado agente de branqueamento a finalidade é encontrar as condições ideais para a operação: tempo de reação, temperatura, pH, consistência e carga de reagente.

A necessidade de reduzir os contaminantes produzidos e descartados nas fábricas de celulose, levou ao estudo de novas sequências de branqueamento. Em geral, a pesquisa está focada em cinco principais seções (BROWN; ABBOT, 1995; BRYANT et al., 1993; DENCE; REEVE, 1996; PETLICKI et al., 2005):

- Uso de sequências clássicas, com reciclagem máxima de efluentes, tendendo a alcançar o branqueamento sem geração destes.
- Uso de sequências de branqueamento que não incluem compostos clorados nas fases iniciais, cujos efluentes sem cloretos podem ser reciclados dentro dos circuitos de fábrica.
- Desenvolvimento de novos processos de branqueamento utilizando reagentes cloro elementar (ECF).
- Desenvolvimento de novos processos de branqueamento totalmente livres de cloro (TCF).
- Branqueamento biológico.

Novos processos de branqueamento sem cloro elementar são obtidos pela substituição total dos estágios de cloro por estágios com dióxido de cloro (livre de cloro elementar), independentemente da utilização de outros agentes de branqueamento totalmente livres de cloro, tal como oxigênio, peróxido de hidrogênio etc. As sequências TCF empregam reagentes, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e, principalmente, ozônio.

Os estágios de branqueamento podem variar em número e tipo, pois dependem de diversos fatores relativos à qualidade da polpa branqueada, alvura requerida, tipo de material utilizado e do número kappa inicial da sequência. Nas indústrias de celulose, cada um dos estágios é realizado em torres de branqueamento, nas quais a polpa é misturada com reagentes químicos e vapor, e após a reação, esta mistura é lavada e segue para o próximo estágio (MIELI, 2007).

Porém, o uso de diferentes processos de polpação e branqueamento, altera a química dos carboidratos, os quais irão afetar as propriedades de inchamento e absorção de água pela fibra (GELLERSTEDT; LINDFORS, 1991), alterando, conseqüentemente, as propriedades do papel produzido.

2.1.1 Alvura e branqueabilidade

Alvura é a propriedade de reflexão de uma folha de papel. É um fenômeno físico e mensurável. Algumas pessoas erroneamente, igualam "brancura" com alvura, mas brancura é um fenômeno fisiológico, medida subjetivamente pela percepção e impressão do olho humano. Por exemplo, se um corante azul anil é adicionado a um papel levemente amarelo, a folha parece aos nossos olhos mais branca, no entanto, sua luz refletida poderá ser menor (menor alvura) (DENCE; REEVE, 1996). Como a reflectância é afetada pela natureza e ângulo de luz incidente, pelas propriedades de superfície da folha, e outros fatores, a medição da alvura foi padronizada: a alvura é a reflectância de um espécime na porção azul do espectro (457nm) quando comparada à reflectância no mesmo comprimento de onda de um padrão, cuja reflectância é de aproximadamente 100%. Um exemplo deste padrão é o óxido de magnésio (MgO), muito utilizado nos equipamentos laboratoriais para se realizar este ensaio. A alvura varia de 0% (preto absoluto) a 100% (relativo ao padrão MgO, que possui alvura absoluta de cerca de 96%) (COLODETTE et al., 2000).

O mercado consumidor de celulose exige alvuras cada vez mais elevadas. O Brasil, potencial produtor de polpa celulósica branqueada, busca a produção de polpas com alvura mínima de 90% ISO. Aumentando-se a alvura da polpa, aumenta-se a qualidade do papel produzido, portanto, fabrica-se um produto de maior competitividade.

A reatividade das polpas frente aos reagentes de branqueamento, chamada de branqueabilidade, é definida como sendo a relação entre o consumo de reagentes químicos de branqueamento e sua resistência, para se obter uma alvura objetivo (GUSTAVSSON et al., 1999; PASCOAL NETO et al., 2002). Ela é afetada principalmente pelas estruturas de ligninas residuais, ácidos hexenurônicos (AHex) e pelos complexos lignina-carboidrato (COSTA; COLODETTE, 2007; JIANG et al., 2003; PASCOAL NETO, 2000).

Em geral, o comportamento da pasta celulósica dentro de branqueamento está relacionado com as características químicas da madeira usada como matéria-prima, a extensão de deslignificação, das condições e do tipo de processo de polpação e as diferentes sequências e condições de branqueamento (DUARTE; BAPTISTA, 2003). A compreensão de como a composição química afeta a capacidade de branqueamento da polpa é importante para a escolha e melhoria de clones, a otimização das condições do processo de branqueamento, melhoria da qualidade do produto e redução do impacto ambiental da indústria da celulose e papel (PASCOAL NETO et al., 2005). Outro aspecto relevante que afeta o branqueamento de celulose

é a tecnologia de produção da polpa marrom e as variáveis do processo, tais como álcali ativo, sulfidez, temperatura máxima e tempo de cozimento. Isto ocorre porque diferentes condições de formação de polpa celulósica podem causar mudanças nas características químicas dos componentes celulósicos, tais como a natureza da lignina residual, a composição dos carboidratos, o teor de lignina solúvel, a quantidade de complexos lignina-carboidratos e ácidos hexenurônicos (AHex) presente em polpas kraft de folhosas (CARDOSO et al., 2002; COLODETTE et al., 2002; DUARTE; BAPTISTA, 2003).

Estudos anteriores demonstraram que os parâmetros de produção da polpa marrom conduzem a branqueabilidade quando se considera a mesma sequência de branqueamento (PASCOAL NETO et al., 2002). Foi verificado que a aptidão de uma madeira ao cozimento e branqueamento é essencialmente determinada pelas características estruturais dos componentes macromoleculares da madeira e polpa, em particular xilanas e lignina (PASCOAL NETO et al., 2005).

Em seus estudos iniciais, Rawat e McDonough (1998), verificaram que a alcalinidade empregada na polpação afeta a natureza e branqueabilidade da polpa produzida. Uma importante questão foi verificada, indicando o uso de valores altos de álcali ativo como uma opção atrativa, pois além de reduzir o tempo de cozimento significativamente, permite a obtenção uma polpa com maior alvura quando comparada com polpas de mesma viscosidade e rendimentos. Para polpas produzidas com árvores de bordo e bétula, o álcali efetivo tem efeito negativo no rendimento e viscosidade, apesar de melhorar a branqueabilidade ECF. O aumento da alcalinidade também reduziu o conteúdo de ácidos hexenurônicos, especialmente no caso do bordo, melhorando a branqueabilidade pela sequência $D_0(EO)$.

McDonough et al. (2008) também confirmaram em estudos com polpas de carvalho vermelho, que o uso de álcali efetivo (AE) de 13,6% permite um maior branqueamento já nos primeiros dois estágios da sequência $D_0(EO)D_1ED_2$, levando contudo a polpas de menor alvura após os estágios $D_0(EO)$ de qualquer número kappa. Também para essa sequência, verificaram que a combinação de alto álcali ativo e alto fator kappa aplicado no estágio D_0 , promovem a maior alvura após os estágios D_1E , independentemente da carga de ClO_2 aplicada no estágio D_1 . No entanto, a vantagem adquirida com a alta alvura não foi suficiente para justificar o incremento do custo com o aumento do fator kappa.

Para polpas kraft de *Eucalyptus globulus*, Simão et al. (2005a, 2005b) verificaram que a temperatura e a alcalinidade exercem grande influência sobre o conteúdo de ácidos 4-O-metilglicurônico e AHex, no entanto, não foi confirmada a influência da sulfidez do processo.

2.2 PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS

2.2.1 Deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio (Pré-O₂)

No branqueamento de polpa química, em que a maior parte da lignina foi removida na polpação e na lavagem, faz-se um processo de deslignificação suplementar, chamado de pré-branqueamento (SENAI, 2013). O oxigênio (O₂) é um reagente de branqueamento amplamente utilizado na produção de polpas celulósicas para papel. A deslignificação ou pré-branqueamento com oxigênio pode ser definido como o uso de oxigênio e álcali para remover uma fração substancial da lignina na polpa não-branqueada (DENCE; REEVE, 1996).

A grande vantagem da utilização do O₂ é ambiental. Ambos os químicos aplicados no estágio como os materiais removidos da polpa são compatíveis com o sistema de recuperação kraft. Isto permite a reciclagem do efluente da Pré-O₂ no licor de lavagem da polpa marrom, diminuindo o potencial de impacto ambiental da planta de branqueamento (DENCE; REEVE, 1996).

Sua aplicação em escala industrial foi lenta devido a degradação dos carboidratos e das propriedades de resistência das polpas celulósicas. Com a aplicação de compostos de magnésio e silicatos como protetores de carboidratos e de reações de despolimerização, este reagente foi implantado a nível comercial como uma etapa prévia da sequência de branqueamento (JIMENEZ, 2005). A baixa solubilidade do oxigênio nas linhas de produção exige uma pressão elevada, assim como incremento do custo de instalação; no entanto, o efluente do branqueamento com oxigênio não possui compostos organoclorados, sendo fácil sua reciclagem. Além disso não apresentam problemas de corrosão nos circuitos de recuperação. Dentre as variáveis mais importantes do processo de branqueamento com oxigênio, se destacam (DENCE; REEVE, 1996):

- Alcalinidade: necessária para alcançar uma velocidade de reação aceitável sem que a pressão requerida para a solubilização do oxigênio seja excessiva. O álcali que normalmente se utiliza é o hidróxido de sódio e sua concentração varia de acordo com o tipo de polpa celulósica, grau de alvura desejado e consistência. Quanto maior concentração de álcali utilizada para uma mesma consistência, maior a aceleração de deslignificação e de degradação dos carboidratos. Isto pode ser revertido utilizando-se inibidores de despolimerização dos carboidratos.

- Pressão: não são necessárias pressões elevadas e o consumo do oxigênio está relacionado com a redução do número kappa desejado e a concentração de hidróxido de sódio empregada. Até 4 atm de pressão, o efeito da pressão de oxigênio é geralmente menor quando comparado com o efeito da carga alcalina e temperatura. Por outro lado, os estudos de cinéticas químicas já apontam que a pressão de oxigênio tem um efeito positivo no branqueamento.
- Temperatura e tempo: Está diretamente relacionada com a deslignificação e a degradação dos carboidratos, com valores típicos entre 80 e 140 °C com tempo de 30 a 120 minutos.
- Consistência: com um incremento desta variável, se reduz a transferência do oxigênio até o licor, facilitando sua transferência desde a fase gasosa ao interior das fibras, aumentando como consequência a deslignificação. O incremento excessivo da consistência aumenta o consumo de hidróxido de sódio, sendo interessante operar com uma consistência média de 8-12%, a qual garante uma velocidade de deslignificação adequada.

Este processo é normalmente conduzido sob pressão e a deslignificação é em torno de 35 a 50%. Esta tecnologia é mais seletiva que a maioria dos processos de cozimento de deslignificação estendida, no entanto requer um investimento de capital significativo para sua implementação (MCDONOUGH, 1996).

Akin, Colodette e Argyropoulos (2001) verificaram que são diversos os fatores que limitam a deslignificação com oxigênio, dentre os mais relevantes está: existência de estruturas 5-5-bifenílicas relativamente inertes, originalmente presentes na lignina kraft e provenientes de reações de aberturas do anel dibenzodioxocino, bem como estruturas p-hidroxifenil consideradas menos reativas. Ainda, Colodette et al. (1990) verificaram que o residual de impurezas (*carry-over*) do licor de cozimento na lavagem das polpas marrons afeta a seletividade adversamente.

Tratando-se de polpas com baixo conteúdo de lignina e alta concentração de ácidos hexenurônicos, a eficiência da deslignificação com oxigênio é muito baixa, uma vez que as reações que ocorrem durante a pré-O₂ não afetam estes ácidos, e sua eliminação neste estágio é mínima (EIRAS; VENTORIM; COLODETTE, 2002; PEDRAZZI et al., 2009; PEDRAZZI et al., 2010; VENTORIM et al., 2006;).

2.2.2 Estágio de hidrólise ácida para remoção de ácidos hexenurônicos

Até a década de 1980, a lignina era considerada a principal estrutura da polpa responsável pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento. No entanto, na década seguinte, descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (AHex) eram também significativos. Esses ácidos são encontrados, principalmente, em polpas de celulose provenientes de madeira de fibra curta, pois apresentam maiores teores de hemiceluloses de xilana, representando tipicamente de 3 a 6 unidades do número kappa da polpa marrom (GELLERSTEDT; LI, 1996). Costa e Colodette (2007) também afirmam que as principais frações que compõem o número kappa, em polpas kraft-O₂ de eucalipto, são os ácidos hexenurônicos e os complexos lignina-carboidrato, juntamente com a lignina residual.

Diferentemente das coníferas, as folhosas possuem níveis significativos de ácidos hexenurônicos (SUESS, 2010; CHAKAR et al., 2000). Estes grupos, similares à lignina, possuem uma ligação dupla carbono-carbono, a qual contribui para o consumo de ClO₂ durante o branqueamento. Os grupos AHex estão localizados nas xilanas e são gerados durante o cozimento kraft. A polpação de folhosas pode produzir de 30 a 65 mmol de AHex/kg de polpa, dependendo da espécie e condição de cozimento; os níveis podem chegar a 70-80 mmol de AHex/kg de polpa em algumas espécies de eucalipto produzidas por cozimento modificado (COLODETTE; HENRICSON, 2012; SUESS, 2010).

Quando presentes, os ácidos hexenurônicos consomem reagentes químicos de branqueamento para serem eliminados. Quando não removidos da polpa de celulose, causam reversão de alvura e funcionam como quelantes, fixando os metais (JIANG et al., 2000; VOURINEN et al., 1996). A gestão dos metais é crucial para sequências de branqueamento baseadas em oxigênio e peróxidos, devido à produção de radicais não seletivos oriundos de reações de decomposição catalisadas por metais de transição (WUORIMAA et al., 2006).

A eficiência do branqueamento pode ser melhorada removendo-se os ácidos hexenurônicos da polpa através de uma hidrólise ácida em alta temperatura (A_{HT}) (VOURINEN et al., 1996). Tal etapa resulta em uma economia de reagentes de branqueamento, tendo aplicação especialmente em branqueamentos ECF (VOURINEN et al., 1996). Além disso, o estágio ácido tem potencial para elevar o teto e a estabilidade de alvura da polpa branqueada, no entanto, causa perda de rendimento no estágio. Os carboidratos dissolvidos durante o branqueamento são compostos, em sua maioria, por hemiceluloses (IKEDA et al., 1999a). Os

melhores resultados da hidrólise ácida são alcançados para polpas pré-deslignificadas com oxigênio (IKEDA et al., 1999b).

A economia de reagentes químicos pode ser significativa, como apontado em estudos conduzidos por Frossard (2003). Tais estudos confirmam que a remoção de ácido hexenurônico da polpa antes do branqueamento ECF de polpas de fibra curta tem impacto significativo no consumo de dióxido de cloro, além de facilitar a remoção (em certa extensão) de metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co etc.) que estão ligados aos ácidos hexenurônicos. Esta é a principal vantagem de incluir um estágio ácido no branqueamento, particularmente em unidades industriais com limitações na capacidade geradora de dióxido de cloro.

Vuorinen et al. (1996) relatam que a remoção dos ácidos hexenurônicos aumenta com a redução do pH, atingindo um nível máximo em pH 3,0. Neste nível, podem ser atingidas máxima eficiência (30 – 50% de redução dos ácidos hexenurônicos) e seletividade (maior rendimento e menor perda de viscosidade) nas seguintes condições de tempo e temperatura: 1º) 100 °C e 70 minutos; 2º) 95 °C e 120 minutos; e 3º) 90 °C e 180 minutos (HENRICSON, 1997). Silva (2001) otimizou o estágio ácido para polpa kraft de eucalipto e concluiu que as condições ideais para operar esse estágio são temperatura de 95 °C, pH 3,0 e tempo de reação de 120 minutos.

O impacto da adição de um estágio ácido no desempenho de outros estágios de uma unidade de branqueamento operando em condições de ciclo-fechado parcial, foi estudada por Silva e Silva (2003). As investigações foram conduzidas na Votorantim Celulose e Papel, Jacareí, Brasil, para a inserção um estágio de hidrólise a quente (A_{HT}) na Linha B. Esta linha estava usando a sequência O/OZ(DQ)(PO) . O impacto de converter essa linha para a sequência O/OAZD(PO), seguindo da implementação do estágio A_{HT}, resultou em redução de 43% no número kappa e de 59% em AHex's na entrada do estágio Z. Não houve impacto significativo na viscosidade da polpa final. O consumo de cloro ativo diminuiu 13 kg/t.a.s. Ainda, foi obtido diminuição da reversão de alvura de 2,1 para 1,6% ISO e um ligeiro aumento na *coarseness* de fibra e conteúdo de finos celulósicos.

2.2.3 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

O branqueamento de polpas por tecnologia ECF tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro

elementar (Cl_2), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (D) (COSTA et al., 2002; EIRAS, 2002).

O uso industrial do dióxido de cloro iniciou-se em substituição ao cloro elementar para reduzir a formação de organoclorados no efluente de branqueamento, aumentar a resistência da polpa e aumentar a seletividade do processo, ou seja, efetuar um branqueamento eficaz, evitando a degradação dos carboidratos. É muito eficaz na deslignificação e no ganho de alvura. Este agente oxidante deve assegurar que a reversão de alvura seja a menor possível e seu processo de obtenção deve ser simples e econômico (VENTORIM, 2004).

O dióxido de cloro é o reagente mais amplamente utilizado no mundo em plantas de branqueamento e, em consequência disto, possui uma tecnologia bem estabelecida no comércio. Caracteriza-se por ser uma substância eletrofílica que ataca predominantemente os anéis aromáticos com grupos hidroxílicos fenólicos livres, presentes na polpa celulósica (BRASILEIRO et al., 2001). O dióxido de cloro é empregado, em geral, quando alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Apesar de ser mais caro do que outros agentes, os melhores resultados obtidos justificam um maior custo.

As vantagens da utilização do dióxido de cloro na empresa são: fabricação própria na fábrica, custo relativamente baixo, menor geração de compostos clorados no efluente e obtenção de polpa de maior resistência mecânica (MOUCHÉ; KELLY, 1998).

Em geral, as reações químicas envolvidas são muito complexas, sendo que a formação de produtos depende do pH e da temperatura de reação. Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a íon cloreto (Cl^-). O dióxido de cloro reage com a lignina por oxidação, tendo como resultado a formação de ácidos carboxílicos que são altamente hidrofílicos, sendo assim facilmente removidos na etapa posterior de extração (SPENGEL et al., 1994).

Quando o dióxido de cloro reage com a polpa, ele pode ser convertido em vários intermediários, como cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HClO), íons clorito (ClO_2^-) e íons clorato (ClO_3^-). Os íons clorito são formados pela transferência de um elétron do substrato para a molécula de dióxido de cloro. Estes íons não reagem diretamente com a polpa. No entanto, sob condições ácidas, os íons clorito se decompõem em dióxido de cloro e íons cloreto (CASTANHO, 2002; DENCE; REEVE, 1996; PESSOTI; COLODETTE; ARAÚJO 1997). O dióxido de cloro também reage com a polpa, formando ácido hipocloroso, o qual é em parte convertido a cloro elementar, por hidrólise. O ácido hipocloroso e o cloro reagem com a polpa, produzindo íons cloreto e matéria orgânica clorada. Além disso, o cloro elementar reage com

os íons clorito, regenerando o dióxido de cloro e formando íons clorato (DENCE; REEVE, 1996; NI et al., 1993).

Segundo Chandranupap e Nguyen (2000), o pH é uma das variáveis mais importantes durante o processo de deslignificação com dióxido de cloro, pois parte deste composto é convertido em íons clorato e clorito e acarreta grande perda do poder de oxidação do dióxido de cloro. O pH ideal para este estágio (D_0) é de 2,5 a 3,0. A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro, por conterem menor quantidade de lignina (GERMGÄRD, 1982).

De acordo com Kutney et al. (1984), o estágio de dioxidação (D) deve ser dividido em dois estágios com uma extração alcalina intermediária, para que se obtenham alvuras altas e estáveis. Já a estabilidade da alvura, melhora com o aumento da quantidade de dióxido aplicada no estágio antes da extração alcalina, já que se obtêm melhores resultados quando a maior parte do dióxido de cloro é consumida rapidamente no primeiro estágio e apenas uma quantidade mínima é aplicada no estágio final. As lavagens entre os estágios de dioxidação e de extração (D e E) é de grande influência para a geração de organoclorados no efluente, podendo chegar a 50% de diminuição entre os estágios para branqueamento de polpas de fibra longas (PARTHASARATHY; RUDIE, 1996).

A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro (GERMGÄD; NORDÉN, 1994). O uso de dióxido de cloro no primeiro estágio (D_0) reduz a cor do efluente do branqueamento quando comparado ao uso do cloro elementar. Este efeito se torna mais pronunciado com o aumento na proporção de dióxido de cloro empregado neste estágio. Adição de dióxido de cloro no primeiro estágio de uma sequência de branqueamento convencional diminui a toxidez do efluente (NAVARRO, 2004).

A temperatura exerce grande influência nos resultados do estágio de branqueamento com dióxido de cloro. Em temperaturas mais baixas e sob grande quantidade de lignina na polpa, a reação é mais rápida. No entanto, para a extração de quantidades sobressalentes de lignina da polpa nos estágios finais podem-se usar temperaturas maiores e tempo de retenção adequados (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Rapson (1966) o residual positivo de dióxido de cloro deve ser mantido em alguns estágios de branqueamento durante todo o tempo de retenção. Se todo o dióxido de cloro for consumido resultará no amarelamento da polpa celulósica, contudo maior temperatura e maior umidade também contribuem para a reversão de alvura. Se a polpa permanecer por mais tempo após o consumo total do reagente na torre, a alvura pode chegar a cair até dois pontos. Acima de 70 °C a reação é acelerada e pode ocasionar o consumo rápido de todo o dióxido de cloro, deixando a polpa celulósica sob temperatura elevada e pH baixo, ocasionando reversão de alvura e enfraquecimento das fibras. No entanto, abaixo de 60 °C, não ocorrerá o consumo desejado de dióxido de cloro pela polpa, de modo a não atingir a alvura final desejada. O consumo de produtos químicos no branqueamento é fortemente influenciado pela polpa marrom, com variações de 3,2% a 7,7% de ClO_2 ativo, dependendo do tipo de celulose (COLODETTE et al., 2008).

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

Cerca de 60% a 65% do dióxido de cloro total, necessária para o branqueamento, deve ser aplicado no estágio D_0 , sendo o restante aplicado nos últimos estágios. A quantidade de ClO_2 que pode ser substituída pela inclusão de peróxido de hidrogênio na extração alcalina varia de 0,6 a 2,5% (BROGDON, 2010).

Em estudos realizados por Parthasarathy e Colodette (2007) em sequências de branqueamento de polpas kraft de eucalipto terminadas com estágios DD e DP, foi verificado que o primeiro proporcionou um melhor índice de tração e índice de rasgo que o último, para um mesmo grau de refino, contudo a diferença obtida foi estatisticamente insignificante.

2.2.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tem sido muito usado em aplicações industriais, como um oxidante poderoso. É um oxidante mais forte do que o cloro elementar e o permanganato de potássio, e tem a vantagem de não se decompor em produtos poluentes. O uso do peróxido como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento proporciona uma redução da quantidade de organoclorados formados. O peróxido de hidrogênio tem ainda a grande

vantagem de diminuir a cor do efluente (COLODETTE, 1981) e um estágio final de peróxido de hidrogênio aumenta significativamente a estabilidade de alvura da polpa de eucalipto (COLODETTE et al., 2008).

O uso de oxigênio ou peróxido de hidrogênio na extração alcalina (por exemplo: (EO), (EP), ou (EOP)) foi aceita pela tecnologia ECF de sequências de branqueamento devido a sua capacidade de reduzir custos com baixo investimento de capital (DENCE; REEVE, 1996).

Um estágio de peróxido de hidrogênio (P) final típico das indústrias de branqueamento de celulose é realizado nas seguintes condições: consistência de 10%, tempo de retenção de 120 minutos e pH final de 10,5. A quantidade de peróxido utilizada deve ser proporcional à alvura final desejada, porém deve ser o suficiente para que garanta um pequeno residual ao final do branqueamento, para que a reversão alcalina da alvura seja evitada (SIQUEIRA; SILVA, 2003).

Apesar das vantagens do uso do peróxido de hidrogênio, sua relação custo/benefício limita sua aplicação a cargas da ordem de 3 a 5 kg/t em estágios de extração, o que resulta em pequenos incrementos de alvura (ROBLES et al., 2006). O peróxido de hidrogênio é tradicionalmente usado a temperaturas menores que 90 °C, ou em longos tempos de reação, para que o consumo seja efetivo. No entanto, a demanda por polpas ECF, ECF Light (com pouco dióxido de cloro) e mesmo TCF tem exigido maior efetividade do peróxido a fim de diminuir seu custo operacional de aplicação no branqueamento (ROBLES et al., 2006).

A decomposição do peróxido gera radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas, deslignificam a polpa, mas também despolimerizam terminalmente a cadeia de celulose, afetando assim as propriedades físicas e mecânicas da polpa (COSTA et al., 2002). Desta forma, as reações de degradação dos carboidratos envolvem o ataque eletrofílico dos radicais supracitados e, portanto, são semelhantes àquelas que ocorrem durante o branqueamento com oxigênio. Nos estágios Ep e Eop, o peróxido contribui para aumento da deslignificação e alveamento da polpa, o que resulta em decréscimo da demanda de reagentes químicos nos estágios finais da planta de branqueamento (CHANG, 1980). Nesse estágio, os carboidratos também estão sujeitos ao ataque nucleofílico. Entretanto, o ânion hidroperóxido (HOO^-), a espécie ativa desse estágio, é pouco reativo com os carboidratos, pois apesar dos carbonos (C2, C3 e C6) dos carboidratos apresentarem uma carga parcial positiva, são estáveis, já que o HOO^- é um nucleófilo fraco.

2.3 FATORES DO BRANQUEAMENTO QUE AFETAM O REFINO

A resposta ao refino determina o quanto a flexibilidade das fibras pode ser aumentada sem que cause efeitos sérios na drenagem, incluindo a drenagem com ou sem vácuo na seção de formação da folha. Boa retenção de fragmentos de fibras e partículas de carga são também importantes na seção de formação da folha. As cargas elétricas das fibras afetam a retenção e a utilização de agentes de retenção.

Em trabalho anterior (FAVARO et al., 2014), foi verificado que diferentes reagentes empregados em sequências de branqueamento afetam as propriedades de resistência das folhas. Entre quatro sequências de branqueamento, foi possível verificar melhores propriedades ópticas, físicas e mecânicas para a sequência $A_{HT}D(E+P)DD$, além de menor produção de finos, menor danos às fibras e melhor refinabilidade em comparação com a sequência referência.

Segundo Thorn e Au (2009), o refino pode criar altos níveis de finos no sistema, e esses finos apresentam alta área superficial e alta carga aniônica, isto é, ao menos que estes sejam aglomerados por outros aditivos catiônicos, uma maior carga de agentes de retenção é necessária para cobrir a área de superfície.

A remoção dos ácidos hexenurônicos ocasionada pelo branqueamento também pode reduzir a drenabilidade ($^{\circ}SR$) da polpa, pois a presença de AHex durante o refino reduz a quantidade de grupos OH e COOH disponíveis para ligações de hidrogênio fibra-água-fibra, aumentando a hidrofobicidade e/ou reduzindo a retenção de água entre as fibras. A composição química da polpa, portanto, influencia a retenção de água e, conseqüentemente, a sua capacidade de ligação entre fibras durante a formação do papel (CADENA, VIDAL, TORRES; 2010).

Dence e Reeve (1996) reportaram que não há diferença no refino de polpas branqueadas convencionalmente e polpas branqueadas com deslignificação de 50% na Pré-O₂ e posterior branqueamento, apesar deste último apresentar viscosidade ligeiramente menor. Ainda, a energia requerida para o refino é menor para polpas pré-deslignificadas com O₂.

A energia de refino aplicada depende do tipo de sequência de branqueamento utilizada e da viscosidade das polpas. O grau de refino é geralmente menor para polpas TCF (PANCHAPAKESAN; HICKMAN, 1997). Isto ocorre devido a capacidade de absorver água que as polpas possuem devido à maior proporção de grupos terminais carboxílicos.

Foi verificado que a adição de um estágio ácido a quente (A_{HT}) O/OZ(DQ)(PO) leva a uma maior facilidade de refino (SILVA; SILVA, 2003).

O aumento da alvura da polpa, como mencionada anteriormente, deveria ocorrer com a diminuição das substâncias que dão cor à ela. No entanto, o ensaio de alvura ISO não é apenas dependente da quantidade de cromóforos da polpa, mas também de sua conformação estrutural, pois a alvura é função também do espalhamento de luz. Neste sentido, o refino ocasiona diminuição da alvura devido ao maior espalhamento de luz proporcionado pelas superfícies das fibras (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Andrade e Colodette (2010), estudando a influência do último estágio de branqueamento nas propriedades da polpa, verificaram que o refino é dependente do pH da polpa, sendo que polpas terminadas em DP (pH 9,0) demandaram menor energia de refino para uma mesma drenabilidade que as polpas terminadas em DD (pH 4,0).

A resposta ao refino determina o quanto a flexibilidade das fibras pode ser aumentada sem que cause efeitos sérios na drenagem, incluindo a drenagem com ou sem vácuo na seção de formação da folha. Boa retenção de fragmentos de fibras e partículas de carga são também importantes na seção de formação da folha. As cargas elétricas das fibras afetam a retenção e a utilização de agentes de retenção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Foram utilizadas nove polpas marrons de eucalipto (*Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*) provenientes dos cozimentos kraft em três temperaturas (155, 160 e 165 °C) e três números kappa (17, 15 e 13), conforme descrito no Capítulo 1.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Branqueamento

Foi realizada uma sequência de branqueamento pelo processo ECF OA_{HT}D(Ep)D para as nove polpas, sem refino, cujas condições são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições gerais de branqueamento.

| Condições | Estágios de branqueamento | | | | |
|--|---------------------------|-----------------|-----------------------|------|-------|
| | O | A _{HT} | D | (Ep) | D |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min | 60 | 120 | 30 | 60 | 180 |
| Temperatura, °C | 95 | 95 | 60 | 70 | 70 |
| Pressão, kPa | 500 | - | - | - | - |
| pH final | 11,5 | 3,0 | 2,7 | 11,2 | 3,8 |
| NaOH, kg/t | 18 | - | - | 8,0 | Otim. |
| H ₂ SO ₄ , kg/t | - | Otim. | Otim. | - | Otim. |
| O ₂ , % | 20 | - | - | - | - |
| ClO ₂ , kg/t como Cl ₂ | - | - | FK ¹ =0,18 | - | 10 |
| H ₂ O ₂ , kg/t | - | - | - | 3,0 | - |

¹Fator kappa. Otim.= aplicado para obter-se o pH ideal do estágio.

Os estágios foram simulados em laboratório. Foram adotadas condições operacionais constantes em cada estágio, conforme a Tabela 7, alterando-se as dosagens de reagentes para atingir o pH requerido em cada um dos estágios. Todos os estágios foram realizados em duplicata. Os estágios de branqueamento foram realizados conforme especificado nos itens a seguir.

3.2.2 Pré-branqueamento com oxigênio (Estágio O ou Pré-O₂)

As pré-deslignificações com oxigênio foram realizadas em um reator rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 cápsulas com capacidade de 1,5 litros cada. As polpas marrons foram homogeneizadas juntamente com o hidróxido de sódio para ajuste de pH, e água para ajuste da consistência, em sacos de polietileno. Em seguida, o material foi adicionado nas cápsulas do reator. Os reatores foram aquecidos até 95 °C e somente após atingido este patamar, o gás oxigênio foi injetado e o tempo de reação iniciado.

3.2.3 Hidrólise ácida em alta temperatura (AHT)

A hidrólise ácida em alta temperatura foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 300 g de polpa. O licor de branqueamento contendo H₂O e H₂SO₄ foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido por 120 minutos. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, viscosidade e número kappa.

3.2.4 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300g de polpa. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O, H₂SO₄ ou NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH ou H₂SO₄ para controle de pH foi realizado em estudo prévio com mini-amostras de polpa. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo estabelecido, de acordo com a Tabela 7. Terminado o tratamento, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e consumo de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após

a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura, viscosidade e reversão de alvura no estágio final.

3.2.5 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (Ep)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 270 g de polpa absolutamente secas. Foi adicionado à polpa uma mistura de água para ajuste da consistência, NaOH e H₂O₂ para o branqueamento e ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de micro-ondas até 70 °C e transferida para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantida por 60 minutos. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com o equivalente a 9,0 mL de água por grama de polpa absolutamente seca, simulando as condições industriais. Após a lavagem, a polpa foi centrifugada para eliminar excesso de água e transferida para sacos de polietileno, onde foi dispersada e homogeneizada. Foram retiradas amostras de polpa para a confecção de folhas e posterior análise de alvura e viscosidade.

3.2.6 Métodos de análise da polpa

Os métodos empregados na análise das polpas foram conduzidos conforme as normas técnicas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8 – Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.

| Parâmetro Utilizado | Metodologia |
|---------------------|---|
| Confecção de Folhas | TAPPI - 205 sp 95 |
| Número kappa | TAPPI - 236 om 99 |
| Viscosidade | TAPPI - 230 om 99 |
| Alvura | TAPPI - 525 om 92 |
| Reversão de Alvura | TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3 °C, 0% U.R.) |

As análises dos licores residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram realizadas de acordo com o método descrito por Kraft (1967).

3.2.7 Branqueabilidade das polpas

A branqueabilidade das polpas foi determinada pela razão entre a variação do número kappa de entrada no estágio de Pré-O₂ com o número kappa após o estágio Ep e o consumo de cloro ativo total (CAT), de acordo com a equação 1.

$$\text{Branqueabilidade} = \frac{NK \text{ da polpa marrom} - NK \text{ da polpa após Ep}}{CAT} \quad (1)$$

Onde, NK é o número kappa.

CAT é o cloro ativo total, determinado segundo a equação 2.

$$CAT = 2,63 \times ClO_2(\text{como } ClO_2) + H_2O_2 * 2,09 \quad (2)$$

3.2.8 Refino

As polpas foram submetidas ao refino em moinho PFI, que possui um rotor interno e uma carcaça externa rotacionando na mesma direção, porém com velocidades periféricas diferentes. Para cada nível de refino, 30 g absolutamente seca (a.s.) de polpa tiveram seu pH corrigido para 8,5 e foram hidratadas durante 24h a uma consistência de 10%. Após este período, a polpa foi colocada no moinho PFI. Cada uma das polpas foi submetida a uma curva de refino, com quatro níveis: 0, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 revoluções do moinho. Após o refino, a polpa foi recolhida, dispersa em 2 L de água deionizada (consistência de 1,5% m/v), a 14.000 revoluções do desagregador e suspensa para 8 L em um homogeneizador.

A intensidade de refino foi expressa pela resistência à drenagem da polpa. Para a determinação do grau Schopper Riegler (°SR), de acordo com a norma TAPPI T 248 cm-85, foi coletada uma alíquota de 1.000 mL de amostra do homogeneizador, à temperatura de 20 °C.

A medição do consumo de energia foi realizada diretamente no moinho PFI, o qual registra o consumo de energia (Wh) necessário para refinação da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando avaliar o efeito da temperatura e número kappa final de cozimento na branqueabilidade de polpas kraft, a sequência $OA_{HT}D(Ep)D$ de branqueamento foi utilizada por apresentar certas vantagens na qualidade final da polpa.

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados médios do efeito da temperatura e carga alcalina de polpação no branqueamento de polpa celulósica.

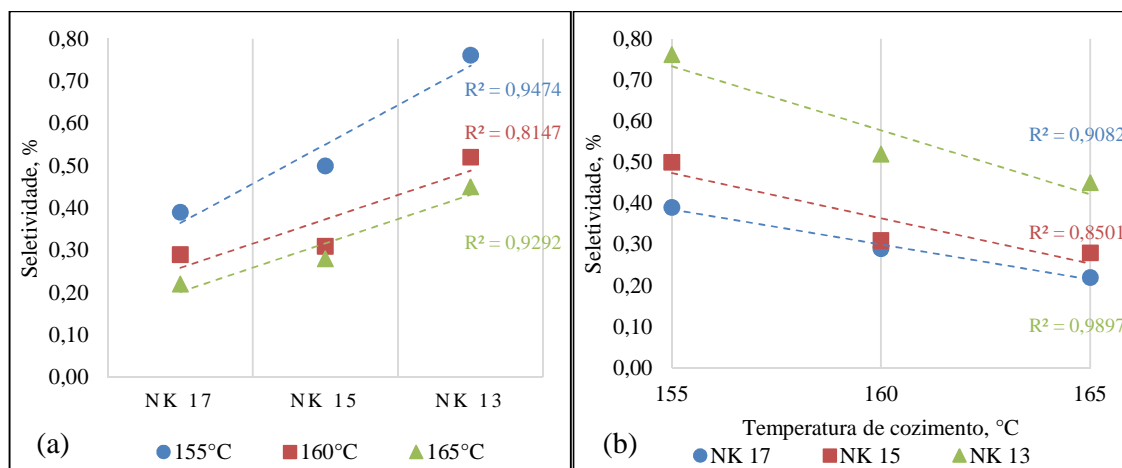
Os resultados do branqueamento das amostras foram interpretados com base nos parâmetros de qualidade da polpa branqueada, como valores de viscosidade, seletividade, reversão de alvura e branqueabilidade. O refino das amostras foi avaliado com base na energia requerida para o refino e nas características físicas e mecânicas das folhas obtidas. Todos os resultados foram discutidos separadamente.

4.1 EFEITO DA CARGA ALCALINA E TEMPERATURA DE POLPAÇÃO NA PRÉ-DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A de Pré- O_2 , como mencionada anteriormente, possui a vantagem principal de se diminuir o número kappa, por isso é aplicada principalmente no início da sequência de branqueamento, no entanto, não apresenta alta seletividade. A seletividade pode ser definida como a quantidade de lignina removida da polpa (medida como a redução no número kappa) para uma determinada quantidade de carboidratos dissolvidos (medido como viscosidade). Ela é afetada pela presença de contaminantes nas condições do processo de pré- O_2 (BAJPAI, 2012). O oxigênio não é um reagente seletivo quando comparado com o cloro ou dióxido de cloro, que conseguem remover até 90% da lignina em uma polpa kraft, após o estágio de extração (MCDONOUGH, 1996). As reações envolvidas durante a Pré- O_2 são muito complexas, envolvendo várias espécies ativas, como 3O_2 , 1O_2 , O_2^- , ROO, OOH, HO(O^-). Desta maneira, ocorre simultaneamente a deslignificação e a degradação dos carboidratos (SENAI, 2013).

Após o pré-branqueamento com oxigênio, foi determinada a seletividade para as polpas deste estágio, calculada pela razão entre a variação do número kappa e a variação da viscosidade ($\Delta NK/\Delta$ viscosidade). Na Figura 26 estão representados os resultados da seletividade do estágio da Pré- O_2 para cada uma das polpas em função da temperatura e número kappa final de cozimento.

Figura 26 – Seletividade da Pré-O₂ em função do número kappa (a) e da temperatura (b).



Na Figura 26a foi observado que a seletividade é maior para temperatura de 155 °C, para todos os NK. A polpa produzida em 165 °C apresentou a menor seletividade. Ainda, foi observada a diminuição do NK em relação à polpa original, de aproximadamente 35%, evidenciando a eficiência desse processo.

Como se pode observar, na Figura 26b, baixas temperaturas apresentaram maior deslignificação da Pré-O₂, embora apresentassem inicialmente o mesmo número kappa.

É possível verificar a perda de viscosidade quando altas temperaturas são empregadas, representado pela baixa seletividade do processo. Neste sentido, nota-se também que o NK exerce maior influência na perda de viscosidade do que a temperatura.

As amostras de menores NK apresentaram maior seletividade pois a perda de viscosidade neste estágio (Δ viscosidade) é muito inferior às polpas com maiores NK. Foi relatado na literatura que a seletividade da Pré-O₂ é maior para polpas produzidas com baixos NK's (MCDONOUGH, 1996; JAMIESON; SMEDMAN, 1974; TAO et al., 2011), pois polpas com baixo NK apresentam baixas viscosidade iniciais e a variação da viscosidade é menor nestes casos.

Uma expressiva redução da viscosidade foi verificada na polpa proveniente do cozimento em 165 °C, o que mostra o forte efeito exercido pela temperatura na degradação dos carboidratos presentes na polpa.

Bajpai (2012) relata que a Pré-O₂ permite a produção de polpas com baixos NK sem que sérios problemas ocorram com a polpa, desde que a remoção de lignina não exceda 50%. Uma outra vantagem relatada pelo mesmo autor é que a resistência das polpas com Pré-O₂ é similar

àquelas produzidas sem o estágio com oxigênio. A Pré-O₂ mais seletiva do presente trabalho foi observada em polpas obtidas à temperatura de 155 °C e NK 13.

A seletividade é afetada pelas variáveis de processo e pela lignina residual presente na polpa. As principais razões para este efeito são provavelmente a multiplicidade de espécies reativas que contém O₂ e as suas reações com os diferentes tipos de lignina e carboidratos presentes no meio reacional (BAJPAI, 2012). Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os reportados por Shin, Schroeder e Lai (2006), que verificaram que características do cozimento afetam a extensão da deslignificação com O₂ devido ao tipo de lignina residual e da quantidade de ácidos hexenurônicos que compõem o número kappa.

4.2 EFEITO DO COZIMENTO NO BRANQUEAMENTO

A sequência de branqueamento OA_{HT}D(Ep)D foi aplicada à todas as nove polpas, nas mesmas condições e os resultados médios de alvura estão apresentados na Tabela 9. As comparações foram realizadas entre polpas provenientes de diferentes temperaturas e de diferentes alcalinidades.

Ao final do branqueamento, foi verificado que a alvura para os diferentes estágios de branqueamento da sequência OA_{HT}D(Ep)D não apresentou uma dependência clara com o álcali e a temperatura do cozimento, conforme representado na Tabela 9.

Tabela 9 – Alvura dos estágios de branqueamento da sequência OA_{HT}D(Ep)D proveniente do cozimento kraft realizado em diferentes temperaturas.

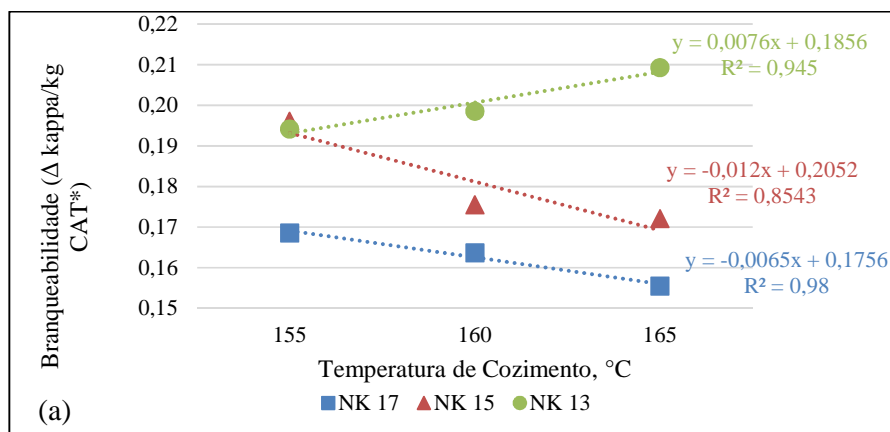
| Temperatura, °C | NK inicial | Marrom | O | A _{HT} | D | (Ep) | D |
|--------------------|------------|----------------------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| | | Alvura, % ISO | | | | | |
| 155 | 17 | 38,4 | 50,42 | 50,95 | 72,44 | 83,09 | 90,01 |
| | 15 | 40,6 | 52,66 | 57,32 | 71,74 | 82,72 | 90,01 |
| | 13 | 43,2 | 53,41 | 56,85 | 69,20 | 82,55 | 89,89 |
| 160 | 17 | 38,5 | 47,98 | 48,51 | 65,64 | 80,00 | 89,25 |
| | 15 | 41,2 | 49,28 | 53,69 | 68,23 | 81,86 | 88,81 |
| | 13 | 44,4 | 52,76 | 55,47 | 68,55 | 81,84 | 89,87 |
| 165 | 17 | 37,1 | 49,09 | 52,40 | 67,03 | 80,56 | 88,58 |
| | 15 | 40,4 | 48,77 | 53,22 | 67,55 | 81,43 | 89,02 |
| | 13 | 45,1 | 54,14 | 57,06 | 68,66 | 82,47 | 89,82 |

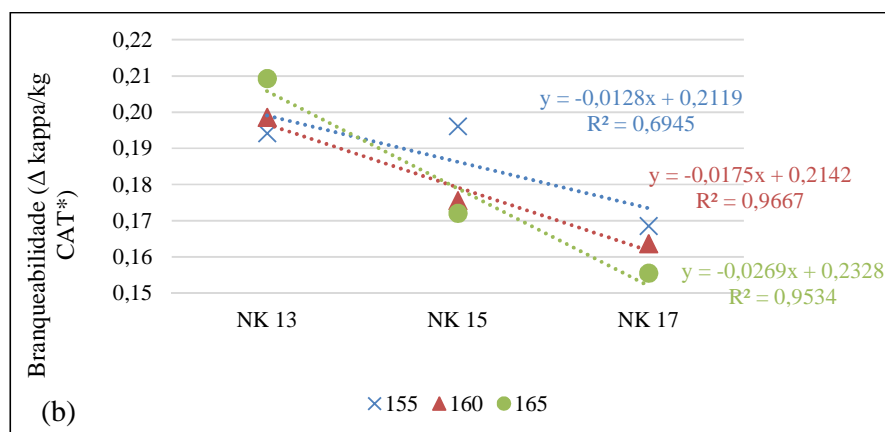
Foi verificado que todas as polpas provenientes de cozimentos com álcali ativo (AA) de 23% (NK inicial de 13) atingiram a alvura objetivo de $90\pm 0,5\%$ ISO. Estas mesmas polpas apresentaram menores alvuras iniciais, enquanto polpas de NK 17 apresentavam alvuras menores, devido ao maior teor de lignina. As polpas de NK 15 e 17 do cozimento a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram as únicas que atingiram a alvura objetivo. No entanto, apenas a alvura final da polpa não é o suficiente para dizer se a branqueabilidade é maior ou menor que as demais, se o consumo de reagentes não for igualmente analisado.

Foi observado também pela Tabela 11, que o incremento de alvura do estágio A_{HT} foi o menor entre os estágios realizados. Isso ocorreu, pois, o estágio ácido não remove a lignina, apenas os AHex's. Os ácidos hexenurônicos (AHex's) derivam da conversão parcial do ácido 4-O-metil-glicurônico presentes nas xilanas da madeira, durante a polpação kraft. Eles são os principais responsáveis pela característica apresentada pelas polpas de eucalipto de sequestrar metais, deixando-os fracamente ligados a ela e, portanto, podem ser removidos facilmente. Eles formam ligações covalentes com a lignina, consomem reagentes químicos eletrofílicos de branqueamento (dióxido de cloro, ozônio etc.), causam reversão de alvura das polpas branqueadas e são uma das principais fontes de ácido oxálico (causadores de incrustações nas fábricas) (JIANG et al., 2000; VOURINEN et al., 1996). Assim, tornam-se indesejáveis na polpa celulósica, devido à diminuição da qualidade do produto final.

Na Figura 27 são apresentados os valores de branqueabilidade das nove polpas em função da temperatura de cozimento. Foi verificado maior branqueabilidade para polpas kraft de maior número kappa.

Figura 27 – Efeito do (a) número kappa final de cozimento e da (b) temperatura final de cozimento na branqueabilidade de polpas kraft.





*Cloro ativo total (CAT) = (ClO₂ (como Cl₂) + H₂O₂*2,09)

É possível verificar pela regressão linear da Figura 27a, que a temperatura final exerceu influência inversa para polpas kraft, verificado pelo coeficiente angular das retas. Enquanto para NK 15 e 17 obteve-se uma inclinação negativa, para NK 13 uma inclinação positiva foi observada. Isto significa que para polpas de número kappa 15 e 17, ao aumentar-se a temperatura de cozimento, menores branqueabilidades são observadas. Por outro lado, para polpas de NK 13 esse efeito se deu de forma inversa. Uma explicação para este fenômeno é a presença de maiores teores de AHex na polpa inicial (marrom) de 155 °C (44 mmol/kg) do que para polpa de 165 °C (28 mmol/kg), enquanto apresentam baixo teor de lignina.

Na Figura 27b, o NK das polpas apresentou correlação com a branqueabilidades das polpas e coeficiente angular negativo. Foi verificado que menores NK sugerem melhores branqueabilidades, com menor consumo de reagentes químicos para se atingir uma dada alvura. Estes resultados estão consoantes com o trabalho de Al-Dajani (2001).

Estudos anteriores mostraram que os parâmetros de polpação influenciam a branqueabilidade das polpas kraft, quando considerada uma mesma sequência de branqueamento e que quanto maior a carga alcalina utilizada no cozimento kraft, maior é a branqueabilidade da polpa celulósica obtida (PASCOAL NETO et al., 2002). De acordo com estes mesmos autores, a temperatura não influencia a branqueabilidade das polpas.

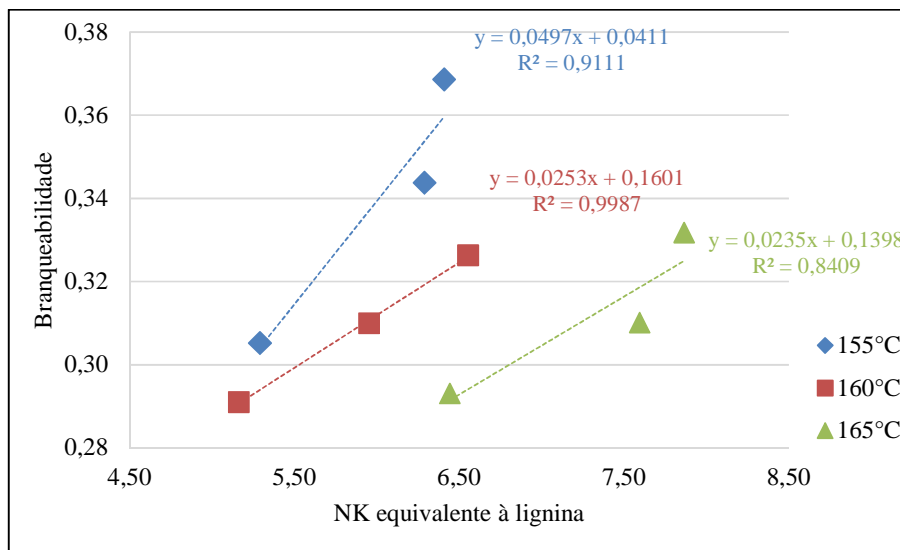
É bem descrito na literatura que, conforme maior a carga alcalina empregada na polpação, para um mesmo NK de saída, polpas com maior alcalinidade são mais fáceis de branquear (BJORKLUND et al., 2004; RAWAT; MCDONOUGH, 1998). No entanto foi verificado por Carvalho, Silva e Colodette (2015) que a branqueabilidade de polpas kraft para diferente madeiras é diferente quando comparadas duas sequências de branqueamento. Para a sequência OA/D(EOP)DP, foi relatado que quanto menor o NK, maior é a branqueabilidade obtida. Mas

para a sequência OA(Ze)DP, o efeito oposto é observado, maiores branqueabilidades foram obtidas para maiores NK.

Foi demonstrado na literatura, que os ácidos hexenurônicos podem contribuir significativamente para o número kappa de polpas kraft (LI; GELLERSTEDT, 1997; VUORINEN et al., 1996). Estes autores determinaram que cada unidade de número kappa corresponde a 8,6 mmol/kg de AHex, enquanto em outros trabalhos foram obtidos valores correspondentes a 10,5 e 12,5 mmol/kg de AHex (VUORINEN et al., 1996).

A fim de se explicar o comportamento anômalo observado na Figura 27a, a Figura 28 representa a branqueabilidade das polpas em função do número kappa equivalente, desconsiderando-se a fração correspondente aos AHex. Utilizou neste trabalho o fator de 12,5 mmol/kg de AHex para cada número kappa (VUORINEN et al., 1996), em função da temperatura do cozimento.

Figura 28 – Efeito do número kappa, desconsiderando-se a fração correspondente aos ácidos hexenurônicos, na branqueabilidade da polpa.



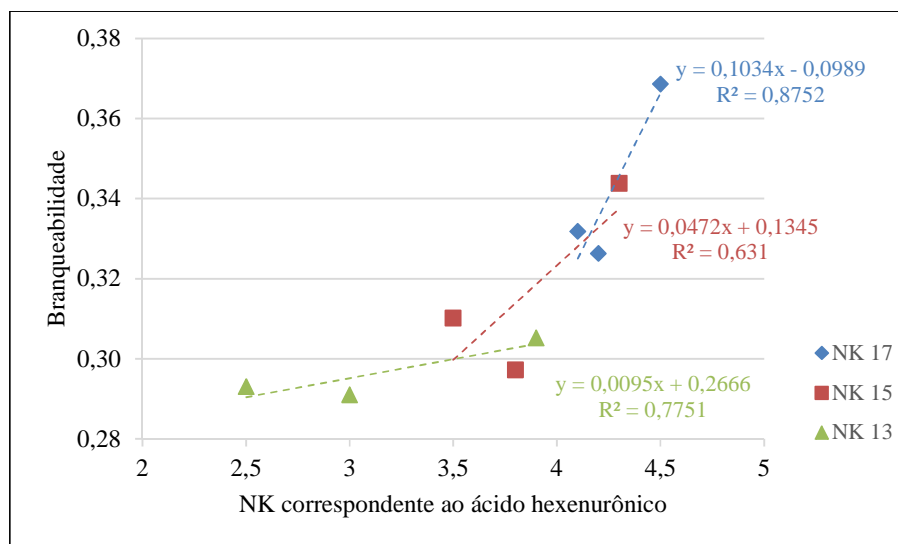
Pôde ser verificado, pela Figura 28, que o NK equivalente à lignina apresenta boa correlação com a branqueabilidade das polpas. Foi verificado que polpas com alto teor de lignina inicial são mais fáceis de branquear que polpas com baixo teor de lignina, para uma mesma temperatura final de polpação. Isto ocorre porque as espécies mais reativas da lignina na polpação kraft, como a lignina siringil, são dissolvidas em maior extensão, restando em maior quantidade a lignina guaiacil na polpa. Acredita-se que madeiras com alta relação

siringil/guaiacil sejam mais fáceis de deslignificar. Estudos realizados por Gomide et al. (2005) também demonstram que a relação S/G da lignina influi mais decisivamente no rendimento do cozimento do que o conteúdo de lignina na madeira. Quando isto ocorre, deixa nas polpas mais degradadas, ou seja, de menor NK, uma quantidade maior de espécies menos reativas, como as ligninas guaiacil. Isto faz com que as polpas de menor NK apresentem menor branqueabilidade.

Na Figura 29 são apresentados os NK equivalente aos ácidos hexenurônicos na polpa da Pré-O₂ em função da branqueabilidade. Ela representa a quantidade de AHex correspondente a cada número kappa, excluindo-se a fração correspondente à lignina.

Pela Figura 29 nota-se que o teor AHex (excluindo-se a fração de lignina) apresentou uma influência sobre a branqueabilidade, ou seja, quanto maior o número kappa, a tendência é que seja maior a branqueabilidade.

Figura 29 – Efeito dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade das polpas.



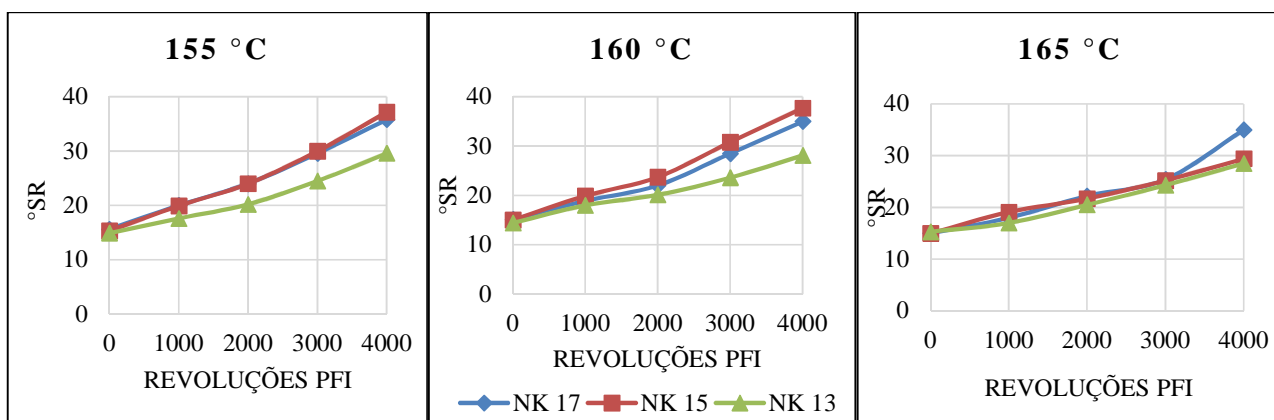
Pela Figura 29, pode ser observado que polpas de número kappa 13 apresentam menor branqueabilidade. Ainda, o coeficiente angular da reta de NK 13 foi muito inferior que o coeficiente angular da reta de NK 17, acarretando na maior eficiência de branqueamento com polpas de maior NK. Carvalho, Silva e Colodette (2015) não conseguiram estabelecer uma relação entre os AHex's e a branqueabilidade das polpas kraft de diferentes madeiras, mas é reportado que carga alcalina e temperatura de cozimento atuam de forma conjunta no processo de formação e degradação desses ácidos (GUSTAVSSON et al., 1999; DANIEL et al., 2003). Outros autores verificaram que conteúdo de xilanas da madeira afeta negativamente a

branqueabilidade das polpas kraft (PEDRAZZI et al., 2011), devido à formação de ácidos hexenurônicos durante a polpação kraft. Em geral, observa-se uma tendência do incremento da branqueabilidade com a redução do teor de AHex da polpa marrom, tal tendência foi também verificada por Daniel et al. (2003).

4.3 REFINO DAS POLPAS BRANQUEADAS

As polpas branqueadas foram testadas quanto a sua refinabilidade e propriedades de resistência. A refinabilidade da polpa pode ser definida, a grosso modo, como a quantidade de revoluções PFI (energia) requerida para alcançar um certo grau de resistência à drenabilidade. Em outras palavras, ela indica a energia requerida para refinar a polpa para um determinado grau Shopper Riegler (°SR). Os requisitos para o refino dependem da aplicação da polpa, mas em geral, algum grau de refino normalmente é necessário para a fabricação de papel (COLODETTE et al., 2011). O refino da polpa usando o refinador PFI (Figuras 30 e 31) foi muito semelhante para todas as polpas analisadas.

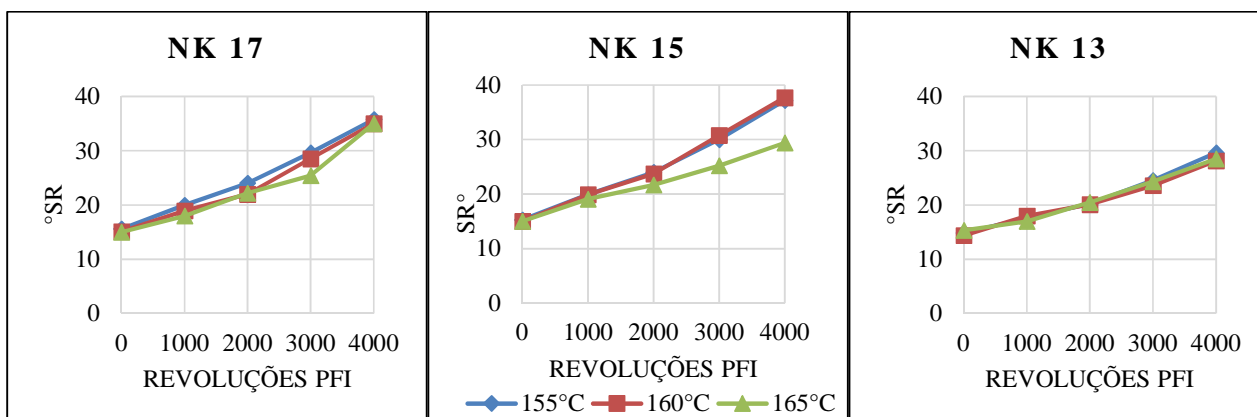
Figura 30 – Efeito do álcali ativo no refino da polpa branqueada em diferentes temperaturas de cozimento kraft.



Foi verificado que polpas com maior carga alcalina são mais difíceis de refinar. Isso pode estar associado com o menor teor de hemiceluloses observado para polpas com altas cargas alcalinas, pois quando presentes, facilitam o refino.

Os mesmos dados obtidos na Figura 30 foram plotados em função da temperatura de cozimento, e estão representados na Figura 31, para representar o efeito da temperatura de cozimento no refino.

Figura 31 – Efeito da temperatura de cozimento no refino das polpas branqueadas.



Nota-se que não houve diferença significativa do efeito da temperatura no refino da polpa celulósica. No entanto, para o NK 13, a refinação foi mais difícil para a polpa do cozimento a 165 °C, apresentando maior consumo de energia para um menor °SR.

Para a produção de papéis de imprimir e escrever branqueados, polpas com alto teor de xilanas são desejáveis, devido ao seu efeito positivo no refino da polpa e nas propriedades de resistência mecânica (SCHONBERG et al., 2001). Estudos recentes demonstraram que o maior conteúdo de xilanas da polpa afeta significativamente o refino, e que quanto menor o teor de xilanas, maior o °SR e menor o índice de retenção de água (GOMES et al., 2014).

5 CONCLUSÕES

Este Capítulo avaliou a branqueabilidade de polpas kraft provenientes de cozimentos a diferentes temperaturas e alcalinidade. Pôde-se inferir que tanto a carga alcalina como a temperatura de cozimento afetaram a seletividade da pré-deslignificação com oxigênio. Polpas com baixo número kappa iniciais apresentaram maior seletividade devido à menor variação de viscosidade ocasionada por este estágio.

Polpas com maior número kappa inicial foram mais fáceis de serem branqueadas pela sequência $OA_{HT}D(Ep)D$. No entanto, menores número kappa demandam menor quantidade de reagente no branqueamento.

O refino foi afetado pela carga alcalina da polpação. Polpas com maior carga alcalina apresentaram menor refinabilidade, devido ao menor teor de hemiceluloses após o cozimento kraft. A influência da temperatura de cozimento no refino de polpas branqueadas foi muito reduzida quando comparada com a influência da alcalinidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIM L. G.; COLODETTE, J. L.; ARGYROPOULOS D. S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 79, p. 201-210, 2001.

AL-DAJANI, W. W. **On the bleachability of alkaline pulps. The influence of residual lignin structure.** 2001. 78 f. Doctoral Dissertation – Royal Institute of Technology (KTH) Departamento f Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, 2001.

AL-DAJANI, W., GELLERSTEDT, G. The Effect of polysulphide pre-treatment and cooking parameters on the chemical properties and tcf bleachability of alkaline pulps. **Pulp and Paper Canada**, n. 102, v. 8, p. 44-48, 2001.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p. 135-146, 2010.

BAJPAI, P. **Biotechnology for pulp and paper processing.** 1. ed. Springer Science & Business Media, 2012.

BJORKLUND, M.; GERMGÅRD, U.; BASTA, J. The influence of softwood kraft cooking conditions on the brightness development in ECF bleaching. **Appita Journal**, v. 57, n. 3, p. 234-239, 2004.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos no branqueamento e na deslignificação de polpa kraft. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

BROGDON, B. N. Optimization of elemental chlorine-free bleaching for a softwood kraft pulp – Part 1: impact of oxidative extraction on chlorine dioxide stoichiometry. **Tappi Journal**, v. 9, n. 8, p. 27-35, 2010.

BROWN, D. G.; ABBOT, J. Effects of metal ions and stabilisers on peroxide decomposition during bleaching. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 15, n. 1, p. 85-111, 1995.

BRYANT, P. S.; ROBARGE, K.; EDWARDS, L. L. Transition-metal profiles in open and closed kraft fiber lines. **Tappi Journal**, v. 76, n. 10, p. 148-159, 1993.

CADENA, E. M.; VIDAL, T.; TORRES, A. L. Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. **Bioresource technology**, v. 101, n. 10, p. 3554-3560, 2010.

CARDOSO, Gabriel Valim et al. Otimização das condições do cozimento Kraft de eucalyptus globulus em função do teor de lignina da madeira. In: **35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel**, 2002. p. 14-17.

CARVALHO, D. M.; DA SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 185-197, 2015.

CASTANHO, C. G. **Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto para produção de papéis**. 2002. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

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

CHANDRANUPAP, P.; NGUYEN, K. L. Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. **Appita journal**, v. 53, n. 2, p. 108-110, 2000.

CHANG, H. Oz bleaching shows potential for reducing cost and effluent problems. **Pulp and Paper Canadá**, v. 54, n. 3, p. 97-91, 1980.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A.F.; OLIVEIRA, K. D. Eucalyptus kraft pulp bleaching: state-of-the-art and new developments. **Tappi Journal**, v. 7, n. 2, p. 18, 2008.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRAD, R.; JAASKELAINEN, A. ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. In: TAPPI INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Nova Scotia. **Proceedings...** Nova Scotia: Halifax. 2000. p. 41-48.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability, **Tappi Journal**, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2002.

COLODETTE, J. L.; HENRICSON, K. The hot acid stage for hexenuronic acid removal. In: Peter Hart. (Org.). **The Bleaching of Pulp**. 5ed., 2012, p. 103-140

COLODETTE, J.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. The effect of pH control on peroxide brightening of stonegroundwood pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 16, n. 2, p. J53-J57, 1990.

COLODETTE, J.L. **Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. Viçosa, 1981. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG.

COLODETTE, J.L.; LONGUE JR, D.; PEDRAZZI, C., OLIVEIRA, R.C.; GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. Pulpability and bleachability of xylan-depleted eucalyptus wood chips. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 1847-1852, 2011.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 61-71, 2007.

COSTA, M. M.; SANTOS, J. R. C.; SANTOS, C. A.; SHACKFORD, L. D.; LEPORINI FILHO, C.; VENTORIM, G. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. CD-Room.

- D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel** - Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT. v. 2. 1988. 964p.
- DANIEL, A. I. D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; SILVESTRE, A. J. D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. **Tappi Journal**, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.
- DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.
- DUARTE, A. P.; BAPTISTA, C. Influence of pulping conditions on the bleachability of softwood kraft pulp, **Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper**, v. 1, n. 1, p. 71-81, 2003.
- EIRAS, K. M. M. **Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura**. 2002. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- EIRAS, K.; MOUNTEER, A.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J.; GOMIDE, J. Efecto del contenido de HexA's y de lignina lixiviable en la performance de la fase-O de una pasta. **El Papel**, v. 107, n. 10, p. 54-58, 2003.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Ed.). **Pulping chemistry and technology**. (Vol. 2) Walter de Gruyter, 2009.
- FAVARO, J. S. C.; VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C. Efeito de reagentes de branqueamento na classificação e refinação de polpa de eucalipto. **Cerne**, v. 20, n. 3, p. 385-392, 2014.
- FROSSARD, V. A. **Fechamento de circuito dos efluentes na planta de branqueamento**. 2003. 64f. Monografia (Especialização *Latu Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG.
- GELLERSTEDT, G., LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, n.11, p. 41-51, 1996.
- GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 1991, p. 73.
- GERMGÄRD, U. Technical consequence of new knowledge on pre-bleaching with fraction of chlorine dioxide. **Tappi Journal**, v. 65, n. 12, p. 81-83, 1982.
- GERMGÄRD, U.; NORDÉN, S. OZP - Bleaching of kraft pulps to full brightness. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. **Proceedings ...** Vancouver: 1994. p. 53-58.
- GOMES, V. J.; LONGUE JR, D.; COLODETTE, J. L.; RIBEIRO, R. A. The effect of eucalypt pulp xylan content on its bleachability, refinability and drainability. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 607-614, 2014.

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**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GUSTAVSSON, C.; SJÖSTRÖM, K.; AL-DAJANI, W. A. The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 14, n. 1, p. 71-81, 1999.

HEININGEN, A. R. P. Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp white chlorine dioxide. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 1, p. J1-J6, 1993.

HENRICSON, K. Ahl Stage – A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, 1997, Orlando. **Proceedings...** Orlando: 1997. p. 9-13.

IKEDA, T., HOSOYA, S., TOMIMURA, Y., MAGARA, K., & TAKANO, I. Sulfuric acid bleaching of kraft pulp 1: Bleaching of hardwood and softwood kraft pulps. **Journal of wood science**, v. 45, n. 3, p. 233-237, 1999.

IKEDA, T., TOMIMURA, Y., MAGARA, K., & HOSOYA, S. Sulfuric acid bleaching of kraft pulp II: behavior of lignin and carbohydrate during sulfuric acid bleaching. **Journal of Wood Science**, v. 45, n. 4, p. 313-318, 1999.

JAMIESON, A. G.; SMEDMAN, L. A. Mill Scale Application of Oxygen Bleaching in Scandinavia, **Tappi Journal**, v. 57, n. 5, p. 134-136, 1974.

JIANG, Z.H.; VAN LIEROP, B.; NOLIN A.; BERRY, R. A New Insight into the bleachability of kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 29, n. 2, p. 54-58, 2003.

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

JIMÉNEZ, L. **Pastas celulósicas de matérias primas alternativas a las convencionales**. Editorial Gráficas Sol, 2005.

KRAFT, P. In: Pulp & Paper Manufacture, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**, v. 1, p. 628-725.

KUTNEY G. W.; HOLTON H. H.; ANDREWS D. H.; DU MANOIR J. R.; DONNINI G. P. A review of low versus high ClO₂ substitution in the C stage: Part I Pulp Quality. **Pulp and Paper Canadá**, v. 85, n. 4, p. 46-52, 1984.

LAINE, J.; STENIUS, P. Effect of charge on the fibre and paper propertoos of bleached industrial kraft pulps. **Paperi ja puu**, v. 79, n. 4, p. 257-266, 1997.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v. 302, n. 3, p. 213-218, 1997.

- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; FAUBERT M.; LAFLAMME, J. Modifying the bleaching process to decrease AOX formation. **Pulp and Paper Canadá**, v. 92, n. 3, p. 84-89, 1991.
- MARTINO, D. C.; COLODETTE, J. L.; SILVA, T. C. F.; JÚNIOR, D. L.; PAULA, D. M. L.; AZEVEDO, M. A. B. Factors Affecting Bleachability of Eucalypt Pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1186-1198, 2013.
- MCDONOUGH, T.J., 1996. Oxygen delignification. In: Dence, C.W., Reeve, D.W. (Eds.), **Pulp Bleaching—Principles and Practice**. Tappi Press, Atlanta, Georgia, p. 213.
- MCDONOUGH, T.J.; UNO, S.; RUDIE, A.W.; COURCHENE, C.E. Optimization of ECF bleaching of kraft pulp: I. Optimal bleaching of hardwood pulps made with different alkali charges. **TAPPI Journal**, v. 7, n. 1, p. 4–10, 2008.
- MIELI, J. C. A. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel**. 2007. 99f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.
- MOUCHÉ, R. J.; KELLY, Robert F. Paper mill freshwater treatment: Life after chlorine. **Tappi journal**, v. 81, n. 6, p. 71-75, 1998.
- NAVARRO, R. M. S. **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. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.
- NI,Y.; KUBES, G. J.; HEININGEN, A. R. P. Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp white chlorine dioxide. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 1, p. J1-J6, 1993.
- PANCHAPAKESAN B.; HICKMAN, E. Fiberline advancements spur papermaking process changes. In: Patrick, K.L. (Ed.), **Advances in Bleaching Technology**, Miller Freeman Books, CA, p. 82, 1997.
- PARTHASARATHY, V. R.; COLODETTE, J. L. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...** Viçosa, CD-Room, 2007.
- PARTHASARATHY, V.R.; RUDIE, G.F. Modified chlorine dioxide delignification of softwood pulps for high brightness and ultra-low AOX. **Tappi journal**, v. 79, n. 5, p. 171-179, 1996.
- PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; FURTADO, F. P.; SOUSA, A. P. M. Effect of pulping conditions on the ECF bleachability of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 24, p. 6200-6206, 2002.

PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; PINTO, P.; SILVESTRE, A.; FREIRE, C. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. **Pasta e Papel**, v. 1, n. 1, p. 32-43, 2005.

PASCOAL NETO, C.P.; DANIEL A.I.D., EVTUGUIN, D., SILVESTRE, A.J. Influence of kappa number of unbleached pulp on ECF bleachability of eucalyptus globulus kraft pulps, **Proceedings...** 2000, International Pulp Bleaching Conference, PAPTAC, Halifax, Canada, 2000.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S. Influência do processo de polpação e do conteúdo de xilanas da polpa na branqueabilidade. **O Papel**, v. 72, n. 5, p. 37 – 55, 2011.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2010.

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; MUGUET, M. C. S.; GOMIDE, J. L. O processo AD(EO)D – um novo conceito. **Ciência Florestal**, v. 19, n. 2, p. 215-224, 2009.

PESSOTI, J. P.; COLODETTE, J. L.; ARAÚJO, G. A. T. Otimização da sequência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30º, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 149-159, 1997.

PETLICKI, J.; PALUSOVA, D.; VAN DE VEN, T. G. Physicochemical aspects of catalytic decomposition of hydrogen peroxide by manganese compounds. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 7, p. 2002-2010, 2005.

RAPSON, W. H.; ANDERSON, C. B. Mixtures of chlorine dioxide and chlorine in the chlorination stage of pulp bleaching. **Pulp & Paper Magazine of Canada**, v. 67, n. 1, p. T47-T55, 1966.

RAWAT, N.; MCDONOUGH, T.J. Effects of pulping conditions on the bleachability of hardwood kraft pulps: 1. Effects of effective alkali charge in the pulping of birch and maple. **Proceedings...** TAPPI 1998 Pulping Conference, TAPPI Press, Atlanta, pp. 883–891.

REID, D. W.; BILLMARK, G. G.; SUTTON, C. J. Bleaching with peroxide to reduce dioxin formation in a mill with limited chlorine dioxide generator capacity. **TAPPI Journal**, v. 74, n. 7, p. 99-103, 1991.

ROBLES, Y. A. M.; SOUZA L. C.; FILHO, C. L. Avaliação de diferentes tecnologias de branqueamento para obtenção de polpa *kraft* de eucalipto. **O Papel**, v.67, n. 7, p. 62-78, 2006.

SCHONBERG, C.; OKSANEN, T.; SUURNAKKI, A.; KETTUNEN, H.; BUCHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 639-644, 2001.

SENAI- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Celulose. São Paulo: SENAI-SP editora, **2013**. 352 p.

SHIN, S. J.; SCHROEDER, L. K.; LAI, Y. Z. Understanding factors contributing to low oxygen delignification of hardwood kraft pulps. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, n. 26, p. 3-20, 2006.

SILVA, M. R. **Estudo laboratorial e industrial do estágio de hidrólise ácida no branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. 2001. 120f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa- MG.

SILVA, M. R.; SILVA, F. J. O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação durante o branqueamento ECF de polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**, v. 64, n. 3, p. 89-95, 2003.

SIMÃO, J.P.F., EGAS, A.P.V., AND BAPTISTA, C.M.S., Heterogeneous kinetic model for the methylglucuronic and hexenuronic acids reactions during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. **Ind. Eng. Chem. Res.** 44(9): 2997–3002 (2005).

SIMÃO, J.P.F.; EGAS, A.P.V.; BAPTISTA, C.M.S.G.; CARVALHO, M.G.; CASTRO, J.A.A.M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during kraft delignification. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, n. 9, p. 2990-2996, 2005.

SIQUEIRA, J. L.; SILVA, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto – O papel do peróxido de hidrogênio. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...** Viçosa, CD-Room, 2003.

SPENGLER, D.B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D.L.F.; SMITH, M.; BODIEN, D.G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant ant treatment-system samples at eight mills. **Tappi Journal**, v.77, n.11, p.155-166, 1994.
SUESS, H. U. **Pulp bleaching today**. Walter de Gruyter, 2010. 320 p.

TAO, L.; GENCO, J. M.; COLE, B. J. W.; FORT JR., R. C. Selectivity of oxygen delignification for southern softwood kraft pulps with lignin content. **Tappi Journal**, v. n. , p. 29-39, 2011.

THORN, I.; AU, C.O. (Ed.). **Applications of wet-end paper chemistry**. New York: Springer, 2009.

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

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, v. 3, p.87-97, 2006.

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

WUORIMAA, A.; JOKELA, R.; AKSELA, R.; OYJ, K. Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 21, n. 4, p. 435, 2006.

CAPÍTULO 3 BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO UTILIZANDO SEQUÊNCIAS CURTAS

RESUMO

Nas indústrias de celulose e papel que utilizam o processo ECF, o uso de sequências curtas de branqueamento para a produção de polpas de alta alvura a baixo custo de produtos químicos, ainda apresenta grandes desafios nos dias de hoje. Este estudo avaliou o uso de uma sequência curta de branqueamento em uma polpa industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio, com apenas três estágios – A_{HTDP} , seu impacto na qualidade da polpa branqueada, através da modificação do pH e temperatura no estágio com dióxido de cloro, bem como seu desempenho em duas polpas laboratoriais de eucalipto com números kappa de 17 e 13. A sequência de branqueamento utilizada no presente estudo mostrou um novo conceito para a aplicação de dióxido de cloro. O estudo mostrou que 120 minutos são apropriados para o melhor desempenho do estágio D para a sequência A_{HTDP} em pH 5,5. A sequência proposta apresentou maior alvura, menor reversão de alvura, menor teor de cloro ativo total e o custo relativo inferior às demais sequências de branqueamento analisadas. Ainda, para polpa produzida em laboratório, esta sequência também se mostrou eficaz para polpas kraft com número kappa (NK) 13. Para polpas com NK 17, sugere-se que a temperatura da Pré- O_2 seja elevada, para que a alvura de entrada do estágio A_{HT} seja superior a 56% ISO.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no cenário mundial por ser uma potência em produção de celulose e papel e ocupa o 4º lugar na produção de polpa celulósica de eucalipto. A produção de celulose foi de 15,129 milhões de toneladas em 2013 e corresponde a 15,8% da produção mundial (IBÁ, 2014). O fator determinante neste sucesso tem sido o alto investimento em pesquisas técnico-científicas da indústria madeireira, assim como a grande disponibilidade de áreas para o cultivo de florestas e as condições edafo-climáticas favoráveis ao cultivo de árvores de eucalipto.

O branqueamento de fibras de eucalipto tem como o objetivo a remoção de componentes cromóforos ou modificação na lignina contida na polpa após o processo de polpação, para elevar sua alvura, formando polpas adequadas para a produção de papéis de imprimir ou escrever. Esse branqueamento nas indústrias é realizado de modo a se obter o produto final com alta qualidade de resistência, baixa reversão de alvura, com custo mínimo e baixo impacto ao meio ambiente. Deste modo, diversas pesquisas são realizadas para obter-se sequências curtas de branqueamento com maior qualidade.

O branqueamento de polpas kraft é realizado em uma sequência contínua de estágios de branqueamento distintos, com lavagens intermediárias. No primeiro estágio, o dióxido de cloro é utilizado para deslignificar a polpa. O estágio de extração é o próximo passo, onde a lignina alcalina solúvel é removida com peróxido de hidrogênio. Os estágios subsequentes têm o objetivo de aumentar a alvura, eliminando os compostos cromóforos da lignina (TESSIER; SAVOIE, 2002).

Atualmente tem-se intensificado as pesquisas com o objetivo de reduzir as sequências de branqueamento, já que cada estágio gera milhões de dólares de custo para a empresa (MILAGRES et al., 2011; MILANEZ et al., 2008). Uma solução atrativa para a redução de custos de plantas de branqueamento ECF/TCF é a eliminação de estágios inteiros de branqueamento ou de lavadores de polpas branqueadas para a produção de sequências curtas. Sequências curtas de branqueamento são definidas como sequências que produzem polpa de 88% ISO de alvura em quatro estágios ou menos para polpas kraft de coníferas e em três estágios ou menos para polpas kraft ou sulfito de madeiras de folhosas (KRONIS; YOUNG, 1987). As vantagens de se utilizar sequência curta de branqueamento são: redução de custo de capital, baixo consumo de químicos, baixo custo de vapor e controle flexível do processo (DIXON et al., 1992). No entanto, as limitações existentes estão relacionados ao nível de alvura

da polpa, a quantidade de reagentes químicos em um único estágio e a qualidade inferior da polpa (SUESS; SCHMIDT; HUPF, 2005).

Conforme o exposto acima, este Capítulo teve por objetivo avaliar a utilização de uma sequência curta de branqueamento de polpa kraft pré-deslignificada com oxigênio, com apenas três estágios (A_{HTDP}). O impacto da qualidade da polpa branqueada, através da modificação de parâmetros de pH e temperatura no estágio de branqueamento com dióxido de cloro foi avaliado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SEQUÊNCIAS CURTAS DE BRANQUEAMENTO

A redução de estágios em sequencias de branqueamento pode ser possível utilizando-se de quatro alternativas: utilização de tecnologias de sequências de branqueamento curtas; otimização de agentes de branqueamento; uso de catalisadores no branqueamento com peróxido de hidrogênio e deslignificação com oxigênio; e a utilização de árvores com menor teor de lignina (DYER; RAGAUSKAS, 2002).

Rapson (1958), Liebergott (1971) e Histed (1980) estavam entre alguns dos pioneiros defensores da simplificação das operações de branqueamento de polpas kraft como uma maneira de reduzir o custo de capital. No entanto, para empresas de que empregam tecnologias ECF/TCF de branqueamento o uso de uma sequência curta para produção de polpas de alta alvura, enquanto mantém baixo custo de reagentes químicos, apresenta desafios significantes.

Mais tarde, McDonough et al. (2000) exploraram o uso de um estágio D_0 rápido para polpas kraft de folhosas e coníferas. Este estágio utilizou um misturador de alta performance e pequenos tubos de retenção, empregado para um fator kappa moderado e operou em temperaturas entre 50 e 70 °C. Esta tecnologia promoveu um custo baixo de capital para adaptar uma planta ECF para atingir alvuras e/ou alcançar requisitos ambientais.

Mais recentemente no Brasil, Milagres et al. (2011) e Milanez et al. (2008) estudaram a aplicação de sequências curtas de branqueamento em eucalipto e alcançaram alvuras de 90% ISO para sequências ECF e TCF, com melhor qualidade de efluente. Milagres et al. (2011) avaliaram sequências curtas de branqueamento ECF e TCF com a utilização de dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio catalisado com molibdênio, quelante, peróxido de hidrogênio pressurizado e enzima, com polpas kraft de *Eucalyptus spp.*, buscando uma alvura de 90% ISO. A sequência com dois estágios (PMo)(D/P), mostrou um custo efetivo alto, no entanto, sem afetar a qualidade da polpa em relação à sequência tradicional D(EOP)DP e obteve melhor qualidade do efluente também em relação à referência. Porém, a sequência de quatro estágios, XPMoQ(PO), alcançou a alvura desejada utilizando a tecnologia TCF, não apresentando custo efetivo baixo, embora tenha produzido uma polpa de qualidade aceitável.

Milanes et al. (2008) estudaram um novo sistema de branqueamento implantando em uma indústria, para produzir polpa kraft de eucalipto, com alvura final entre 88% e 90% ISO. Foi realizado a otimização das variáveis mais significativas da sequência $D_{HT}(PO)D$, sendo:

temperatura, fator kappa e pH no estágio D_{HT}; temperatura, pH, carga de oxigênio e de sulfato de magnésio no estágio (PO); carga de dióxido de cloro e pH no estágio D final. Os resultados permitiram concluir que as condições ótimas para o estágio D_{HT} foram: temperatura entre 80 °C e 85 °C, fator kappa 0,25 e pH 3,0. A elevação da temperatura do estágio (PO) de 80 °C para 95 °C prejudicou a eficiência e a seletividade do processo, sendo seu uso neste estágio totalmente dispensável. O estágio final D da sequência D_{HT}(PO)D foi muito mais eficiente quando realizado em pH 5,5, mostrando-se diferente das práticas normalmente utilizadas de pH entre 3,5 e 4,0. Colodette et al. (2008) verificaram que três estágios de branqueamento para polpas de eucalipto pré-deslignificadas com oxigênio, são suficientes com a sequência D(DP)D. A inclusão de um quarto estágio é desejável para a produção de polpas de alta alvura e baixa reversão de alvura.

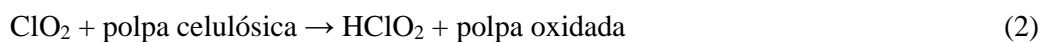
2.2 EFEITO DO PH NO BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

Depois da deslignificação com oxigênio, a lignina restante na polpa reduz a reatividade de agentes branqueadores, como o dióxido de cloro, o qual reage preferencialmente com estruturas de ligninas fenólicas (GERMGARD, 1982).

O dióxido de cloro (ClO₂) oxida os componentes da lignina por diversas vias. Algumas dessas vias regeneram o ClO₂, aumentando a eficiência do branqueamento. Começando com os primeiros trabalhos de ClO₂ na década de 1950, os pesquisadores têm avançado na compreensão básica dessas reações intermediárias (NI; KUBES; HEININGEN, 1992; RAPSON, 1963; RAPSON; STRUMILA, 1979; REEVE, 1996). Na água, o ClO₂ reage com íons hidroxila para formar íons de clorato (ClO₃⁻) e cloreto (ClO₂⁻), de acordo com a equação (1).



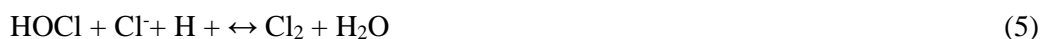
A taxa da reação da equação 1 aumenta com o aumento do pH, mas é relativamente lenta em comparação com as reações do ClO₂ com a polpa. A um pH de 4, a reação da equação (1) é lenta e depois de 3 h, menos de 10% do ClO₂ é decomposto. Em pH 7, aproximadamente 90% do ClO₂ é convertido em clorato e íons clorito sob as mesmas condições. Em presença de polpa, o equivalente oxidante, disponibilizado por redução de ClO₂ para ácido cloroso (HClO₂) é consumido pela polpa em vez de oxidar outro mol de ClO₂ para formar íon clorato. Assim, com a presença da polpa celulósica, a reação dominante é dada na equação 2.



Se o pH da polpa é superior a 7, a reação da equação 2 é extremamente vigorosa e ataca a lignina e a celulose, danificando a resistência da polpa. O ácido cloroso em solução aquosa rapidamente estabelece equilíbrio com seus produtos de dissociação, os íons de hidrogênio e clorito, como mostrado na equação 3. O ácido cloroso também pode reagir para formar íon clorato, ácido hipocloroso (HOCl) e íons de hidrogênio de acordo com a equação 4. Portanto, dependendo do pH e da concentração de íons específicos, o ácido cloroso pode decompor-se para formar clorato e ácido hipocloroso ou pode ionizar para formar clorito.



O ácido cloroso tende a ser excepcionalmente reativo em relação a lignina fenólica, produzindo ácido hipocloroso como um produto de redução. Na presença de íons de cloreto, o ácido hipocloroso também estabelece um equilíbrio com cloro dependente do pH, de acordo com a equação 5. Desta forma, o íon cloreto suprime formação de íon clorato.



Se nenhum íon cloreto está presente no meio de reação, ácido hipocloroso reage com ácido cloroso para regenerar ClO_2 e ácido clorídrico de acordo com a equação 6. Preferencialmente, esta é a via para a máxima eficiência de branqueamento.



Não só o pH afeta as reações intermediárias, mas diferentes tipos de lignina favorecem diferentes vias de reação. Os investigadores determinaram que os grupos de lignina não-fenólicas oxidam em pH elevado apenas com íons cloreto e não com ácido hipocloroso. Portanto, em pH elevado e uma elevada quantidade de lignina não-fenólica, pode haver um excesso de clorito em relação ao ácido hipocloroso (SVENSON et al., 1999). Sozinho, o íon clorito é inerte na reação com a lignina. No entanto, o clorito e o ácido hipocloroso regeneram o ClO_2 através da reação na equação 6, o qual, em seguida, reage com a lignina através da equação 2 e forma mais ácido cloroso. Além disso, em pH muito baixo, o ácido hipocloroso

pode participar em reações de substituição com a lignina, que conduz à formação de compostos orgânicos de cloro (AOX). À medida que a reação se aproxima do final, o ClO_2 é convertido em clorato, clorito, ou íons de cloreto. A concentração final de clorato ou um íon de clorito depende intensamente do pH.

Observando-se cuidadosamente as reações listadas acima, sugere-se que a maior parte de perda do poder oxidante do ClO_2 ocorre nas vias de reação que produzem íons de clorato, pois é uma espécie inativa no branqueamento da celulose. O resultado desta relação entre as reações intermédias e pH é uma regra bem estabelecida, na qual a melhor eficiência de branqueamento com ClO_2 é no pH que minimiza a concentração final de clorato e clorito. Os trabalhos de Rapson (RAPSON; STRUMILA, 1979; RAPSON, 1963) mostraram o efeito do pH final do estágio de branqueamento nas proporções relativas de concentração de íons clorato e cloreto. À medida que o pH diminui, a quantidade de íons de clorato aumenta, o que resulta em perda de eficiência. Por outro lado, à medida que o pH aumenta, mais clorito se forma, o que pode participar na regeneração de ClO_2 ativo. Normalmente, a concentração mínima de íon clorato mais clorito ocorre em pH final de cerca de 3,8.

Os primeiros estudos de branqueamento com ClO_2 (nos estágios D_1 e D_2) indicaram que a alvura máxima é geralmente alcançada quando o branqueamento foi realizado em pH constante em torno de 6, com o auxílio de um tampão (RAPSON; STRUMILA, 1979). O uso de tampão era impraticável e de alto custo no ambiente fabril, de modo que na prática, é permitido que o pH caia durante o tempo de reação. Por exemplo, para uma determinada reação com um material específico, o pH inicial, após adição ClO_2 , pode ser 7,0. O pH cairá rapidamente assim que a reação se iniciar, de modo que o pH final possa ser de 3,5. Sem um tampão para manter o pH constante, a fábrica deve estabelecer um pH final que criará as melhores condições de pH ao longo de todo o tempo de retenção. Sob essa estratégia, máxima alvura é tipicamente conseguida com um pH final entre 3,5 e 5,0.

Basta et al. (1995) estudaram os efeitos do pH final do estágio D_0 em polpa de eucalipto e constataram que o pH final na faixa de 1,9 a 3,5 não apresenta efeito perceptível na performance do estágio D_0 em termos de alvura, número kappa e viscosidade. Todavia, depois do estágio de extração alcalina com oxigênio (E_0) há significativa queda na viscosidade, quando o pH do D_0 for superior a 2,5. Esses autores estudaram também os efeitos do pH final e das cargas de ClO_2 nos próximos estágios de dióxido de cloro (D_1 e D_2) e concluíram que para o estágio D_1 as mudanças de pH têm efeito muito pequeno nos níveis de alvura; contrariamente, a viscosidade da polpa é significativamente afetada pelo pH em dosagens maiores de ClO_2 e

cada carga de ClO_2 pode ter um pH ótimo. Entretanto, para o estágio D_0 , valores de pH acima de 3,0 devem ser evitados, independentemente da dosagem de ClO_2 . Para o estágio D_2 , concluiu-se que cada carga de ClO_2 possui também um pH ótimo, havendo severa queda na viscosidade em valores de pH acima de 4,5.

Ainda com relação à viscosidade, Lemune et al. (2004) concluíram que na reação de fibras de polpa celulósica com ClO_2 , pouca mudança na estrutura química foi detectada. Embora quase 50% do ClO_2 foi consumido no estágio de branqueamento, nenhuma mudança no grau de polimerização (GP) foi observada. Assim, o dióxido de cloro se caracteriza por ser um reagente altamente seletivo. Ainda, um dos fatores importantes para o pH do estágio com dióxido de cloro, é a redução de AOX, pois em pH ideais, o AOX é reduzido no efluente (LJUNGGREN; BERGNOR; KOLAR, 1996).

Hart e Connell (2008) estudaram a eficiência do pH no estágio com dióxido de cloro em diferentes condições de operações de fábrica, mostrando que o pH ideal varia de acordo com a especificidade dos parâmetros da empresa. Encontraram que o pH ideal dos estágios D_0 , D_1 e D_2 exibem faixas de pH ótimos e dependem da matéria-prima, estágio de dosagem de ClO_2 . Para maior parte dos casos, solução ácida ou alcalina foi necessária para atingir a faixa ótima de pH. Para o estágio D_0 , onde a deslignificação é o objetivo principal, o pH ideal foi de 2,8-3,5, por apresentar o melhor desempenho de deslignificação. Para pH abaixo de 2,5 resultou em perda de eficiência na deslignificação, mas resultou também na remoção de metais. Os estágios D_1 e D_2 são usados principalmente para elevar a alvura da polpa e não para deslignificá-la. Assim, ambos estágios requerem pH mais altos para elevar a alvura. Para estes estágios, a melhor faixa de pH encontrada foi de 3,5 a 5,5.

Sevastyanova et al. (2012) investigaram a eficiência do branqueamento com dióxido de cloro (D_2) na sequência $D_0(\text{EP})D_1D_2$, com foco no pH. As amostras utilizadas foram de *Eucalyptus grandis* com e sem deslignificação com oxigênio. Observaram que a alvura final aumentou quando o pH do estágio D_2 foi aumentado de 3,0 para 6,5. A alvura de 90,5% ISO foi alcançada para todas as polpas com pH na faixa de 4,5 a 6,5. As diferenças nas condições de branqueamento afetaram o número de grupos com cargas de fibras e, especificamente, o conteúdo de grupos de AHex e carboxilas ligados à lignina. A carga da fibra, influenciou a demanda de álcali no estágio final D_2 , enquanto as variações na demanda de álcali afetaram o pH inicial e a cinética do processo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Para este estudo, foi utilizada uma polpa industrial de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio. As características iniciais da polpa foram: número kappa de 9,51, alvura de 63,9% ISO e viscosidade de 25,2 cP. Após o estabelecimento das condições ideais de branqueamento, foram utilizadas duas polpas provenientes do Capítulo 2, pré-deslignificadas com oxigênio, provenientes dos cozimentos kraft a 165 °C e álcali ativo de 19 e 23%, com números kappa de 17 e 13, respectivamente.

3.2 MÉTODOS

A polpa industrial foi branqueada por três sequências de branqueamento: A_{HT}D(Ep)D, adotada como a sequência referência, por ser muito bem estabelecida e comumente empregada nas indústrias de celulose; A_{HT}DP, determinada de sequência convencional, por utilizar condições operacionais utilizadas normalmente no estágio D; e A_{HT}DP modificada, a qual é o enfoque deste Capítulo. A Tabela 10 representa as condições empregadas nestas sequências de branqueamento. A alvura objetivo estabelecida foi de 90± 0,5% ISO.

Tabela 10 – Condições gerais de branqueamento.

| Condições | Sequência referência | | | | Sequência convencional | | | Sequência modificada | | |
|---|----------------------|-------|-------|-------|------------------------|---------|------|----------------------|-------|------|
| | A _{HT} | D | (Ep) | D | A _{HT} | D | P | A _{HT} | D | P |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min. | 180 | 30 | 120 | 30 | 180 | 180 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| Temperatura, °C | 95 | 60 | 95 | 60 | 95 | 60 | 95 | 95 | 70 | 95 |
| pH final | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 3.8 | 3.0 | 2.5~3.0 | 10.5 | 3.0 | Otim. | 10.5 |
| NaOH, kg/ton | - | - | - | Otim. | - | Otim. | 10 | - | Otim. | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/ton | 7.0 | Otim. | Otim. | - | 7.0 | Otim. | - | 7.0 | - | - |
| ClO ₂ , kg/t, como Cl ₂ | - | 10-15 | - | 5-10 | - | 15-20 | - | - | 15-20 | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t | - | - | - | - | - | - | 6-12 | - | - | 6-12 |

Os estágios foram simulados em laboratório. Foram adotadas condições operacionais constantes em cada estágio, conforme a Tabela 12, alterando-se as dosagens de NaOH e H₂SO₄ para atingir o pH requerido em cada um dos estágios. Todos os estágios foram realizados em duplicata.

Os estágios de branqueamento foram realizados em sacos de polietileno com amostras representativas de polpa. O licor de branqueamento foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A quantidade de NaOH ou H₂SO₄ para o controle do pH requerida, foi determinada em estudo prévio com mini-amostras de polpa. Após o término da reação, amostras foram extraídas do licor residual para análise de pH e consumo de reagentes (quando aplicado). Após cada estágio, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 mL de água por grama de polpa absolutamente seca (a.s.).

Os métodos de análise da polpa utilizados foram os padrões da TAPPI, de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11 – Métodos da TAPPI utilizados nas análises da polpa.

| Parâmetro Utilizado | Metodologia |
|----------------------------|---|
| Confecção de Folhas | TAPPI - 205 sp 95 |
| Número kappa | TAPPI - 236 om 99 |
| Viscosidade | TAPPI - 230 om 99 |
| Alvura | TAPPI - 525 om 92 |
| Reversão de Alvura | TAPPI - 525 om 92 (4 h, 105±3 °C, 0% U.R.) |

As análises dos licores residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram realizadas de acordo com o método descrito por Kraft (1967).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

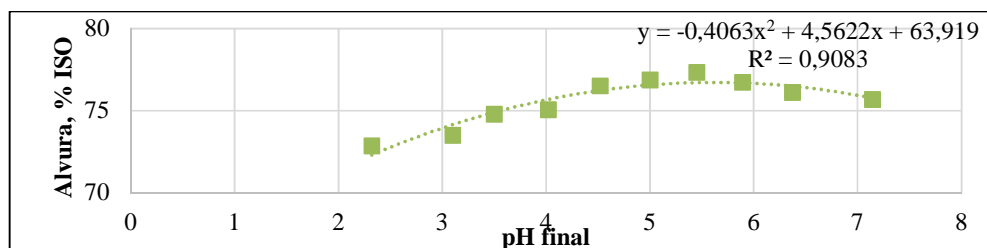
4.1 ESTUDO DO PH DO ESTÁGIO D DA SEQUÊNCIA MODIFICADA

Tipicamente, as indústrias operam o primeiro estágio com dióxido de cloro (D_0) em temperaturas baixas, entre 40 e 60 °C. Isto ocorre, pois, o dióxido de cloro reage muito rápido com a lignina residual presente na polpa celulósica, portanto não se faz necessário e emprego de altas temperaturas (REEVE, 1996; VENTORIM, 2004). A deslignificação com dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) demonstrou ser mais eficiente que o estágio D_0 convencional, realizado em baixas temperaturas (45 °C) (LACHENAL; CHIRAT, 2000). No entanto, este estágio requer longos tempos de reação para se atingir altas alvuras, desde que o pH seja acima de 2,0. Ainda, se o dióxido de cloro for consumido no início da reação, pode causar reversão de alvura. Uma vez que o oxigênio não reage com ácidos hexenurônicos (VUORINEN et al., 1996), o estágio A_{HT} tem um papel muito grande quando aplicado no primeiro estágio de hidrólise de polpas de fibras curtas, para que se reduza o número kappa.

Assim, a sequência curta de branqueamento proposta neste capítulo consiste em três estágios: um estágio de hidrólise ácida para a remoção dos ácidos hexenurônicos presentes em grande quantidade nas polpas kraft de eucalipto; um estágio de dióxido de cloro D_0 com as mesmas condições empregadas no estágio D_1 , para elevar a alvura e a deslignificação; e um estágio final de peróxido de hidrogênio (P) para elevar a alvura da polpa e também apresentar baixa reversão de alvura.

Primeiramente foi realizado um estudo para a verificação do pH ideal para o estágio D na sequência modificada. Foi utilizada uma carga de 15 kg/t de ClO_2 (como Cl_2) e os resultados do pH do estágio D da sequência modificada em função da alvura são apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Efeito no pH final na alvura do estágio D.



Observando a evolução da alvura em função do pH utilizado no estágio D, pode-se verificar que a alvura aumenta gradualmente até pH aproximadamente de 5,5 e após esse patamar, a redução da alvura acontece. Assim, foi possível verificar a máxima eficiência deste estágio em pH 5,5.

Muitos estudos reportaram que uma eficiente deslignificação no estágio D₀ é alcançado em pH entre 3 e 4 (ALLISON; WRATHALL, 1992; BASTA et al., 1992; WARTIOVAARA, 1982), enquanto outros trabalhos recomendam que o pH seja baixo, em torno de 2 (RAPSON; ANDERSON, 1978; WARTIOVAARA, 1982) ou abaixo de 3 (HART; CONNELL, 2008). Também foi reportado que para a deslignificação, um pH em torno de 3 é suficiente, mas é desejável operar em pH mais baixo para reduzir o efeito dos elementos não processuais nas fases de branqueamento subsequentes (RUDIE; HART, 2006). É evidenciado a partir da literatura, que o pH ideal é dependente da matéria prima que está sendo branqueada e as estratégias operacionais da fase D₀. Está bem documentado na literatura que o pH ótimo do estágio D₀ é inferior a 3,0..

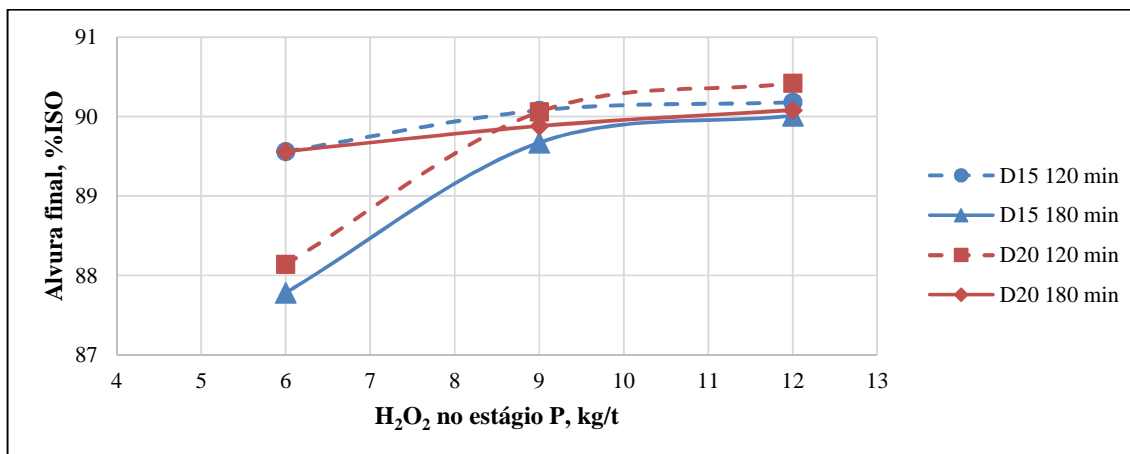
Outros estudos relataram que, enquanto o pH ótimo para a deslignificação D₀ é tipicamente inferior a 3, o pH ótimo para as fases de D₁ e D₂ é superior (BASTA et al., 1992; BASTA et al., 1995; REID; HINCK, 2003; REEVE, 1996). Durante o estágio D₁, o pH final pode variar de 4 a 6, dependendo da carga de ClO₂ (HART; CONNELL, 2008). Isto ocorre, porque o objetivo das fases D₁ e D₂ é de alvejar a polpa para elevar sua alvura, enquanto o objetivo da fase D₀ é de deslignificação, ou seja, remover as substâncias cromóforas da polpa. É desejável que as reações de ClO₂ (como Cl₂) sigam diferentes rotas para se obter estes resultados muito diferentes. O branqueamento com dióxido de cloro é altamente dependente do pH para determinar quais conjuntos de vias de reação são seguidas em uma determinada reação. Como resultado, o pH ótimo típico para os estágios D₁ e D₂ é maior do que para o estágio D₀. Desta maneira, a modificação do estágio D₀ em estágio D₁ nesta sequência curta de branqueamento, resultou em aumento do pH e ganho de alvura.

4.2 ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DO ESTÁGIO D NA SEQUÊNCIA MODIFICADA

Depois de definir o melhor pH para a fase D, estudou-se o tempo de retenção neste estágio. Foi observado a partir da Figura 32 que maior carga de H₂O₂ aplicada no estágio P resultou em maior alvura para todas as polpas. No entanto, esta maior carga acarreta também

em maior custo da sequência. Também pode ser observado que o tempo de reação de 120 minutos no estágio D acarretou em maiores alvuras após o estágio P. O tempo de reação mais comumente utilizado nas indústrias para o estágio em D₁ é de 180 minutos, no entanto, este tempo de reação longo, ocasionou redução de alvura, como pode ser observado na Figura 33.

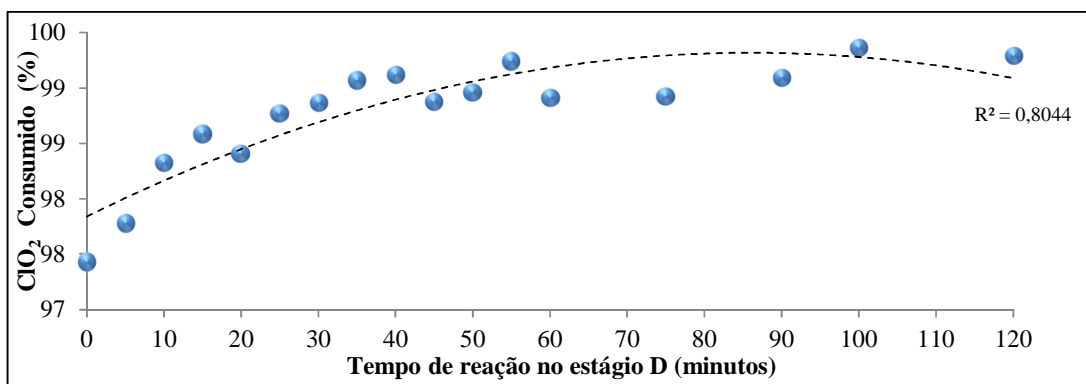
Figura 33 – Efeito da carga de peróxido de hidrogênio no estágio P na alvura, para reações em 120 e 180 minutos, usando 15 e 20 kg/t de ClO₂ (como Cl₂) no estágio D.



O impacto negativo da temperatura na alvura é explicado pelas reações de reversão de alvura causadas pela manutenção da polpa em uma alta temperatura por um longo período de tempo na ausência completa de dióxido de cloro (EIRAS e COLODETTE, 2003).

A reversão de alvura é outro parâmetro considerado na escolha de uma sequência de branqueamento. O estudo da reversão de alvura e de dióxido de cloro consumido no estágio D a 70 °C são mostrados na Figura 34. Neste estudo aplicou-se 20 kg/t de ClO₂ (como Cl₂) e 6 kg/t de NaOH.

Figura 34 – Efeito do tempo de retenção no consumo de ClO₂.



Pode-se observar que quanto maior a retenção, maior o consumo de dióxido de cloro e menor a reversão de alvura. A reversão de alvura menor foi devido à menor presença de lignina residual consumida por ClO_2 . Nos estudos conduzidos por Costa et al. (2003) foi relatado que 41,6% das causas de instabilidade de alvura nas sequências ECF estão relacionadas com a quantidade de lignina residual na etapa de branqueamento. O dióxido de cloro não é estável como o peróxido de hidrogênio, de modo que apresenta uma reversão de alvura elevada (maior do que 2% ISO), uma vez que deixa um teor maior de cromóforos, bem como estruturas de lignina residual na polpa (TRAN, 2002).

Muitas das reações dominantes de ClO_2 com a lignina produzem quantidades substanciais de produtos ácidos. Como o decorrer destas reações, o meio reacional torna-se mais ácido a medida que o ClO_2 é convertido em ácidos intermediários ou produtos de reação (DENCE; REEVE, 1996), os quais reagem com a lignina residual, aumentando a alvura e diminuindo a reversão de alvura.

A Tabela 12 apresenta os resultados da sequência padrão $A_{HT}D(Ep)D$. O pH e reagentes habitualmente utilizados nas indústrias de polpa foram utilizados nesta sequência. Várias cargas de dióxido de cloro foram usadas na fase D_0 e D_1 , de modo que ClO_2 total utilizada na sequência não seria superior a 20 kg/t de ClO_2 (como Cl_2).

Tabela 12 – Sequência padrão $A_{HT}D(Ep)D$ utilizando 10 e 15 kg/t de ClO_2 no estágio D_0 e 5 e 10 kg/t de ClO_2 (como Cl_2) no estágio D_1 .

| Condições e Resultados | Sequência referência | | | | | | | | |
|--|----------------------------|------------|-------|---------|------------|------------|-------|---------|------------|
| | Estágios de branqueamento* | | | | | | | | |
| | A_{HT} | D_0^{15} | (Ep) | D_1^5 | D_1^{10} | D_0^{10} | (E+P) | D_1^5 | D_1^{10} |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min. | 120 | 30 | 60 | 180 | 180 | 30 | 60 | 180 | 180 |
| Temperatura, °C | 95 | 60 | 70 | 70 | 70 | 60 | 70 | 70 | 70 |
| ClO_2 como Cl_2 , kg/t | - | 15 | - | 5 | 10 | 10 | - | 5 | 10 |
| H_2O_2 , kg/t | - | - | 3 | - | - | - | 3 | - | - |
| NaOH , kg/t | - | 0 | 10 | 2 | - | 0 | 10 | 2 | - |
| H_2SO_4 , kg/t | 7.0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH Final | 2.9 | 2.4 | 12.1 | 4.4 | 4.5 | 2.6 | 12.1 | 4.5 | 4.7 |
| Consumo de reagentes, % | - | 100% | - | 100% | 100% | 100% | - | 100% | 100% |
| Alvura, %ISO | 64.34 | 79.68 | 86.21 | 88.66 | 89.85 | 78.59 | 84.48 | 88.66 | 88.58 |

*Números em sobrescrito representam a carga total aplicada, em kg/t.

Para uma dose fixa total de cloro ativo, foi obtida máxima alvura final quando o estágio D₁ foi conduzido a 10kg/t, no entanto, foram utilizados 4 estágios de branqueamento para a sequência referênci

Os resultados da sequência convencional A_{HTDP} então apresentados na Tabela 13. No estágio D, o pH final variou de 2,2 a 2,1 quando 15 a 20 kg/t de ClO₂ (como Cl₂) foram utilizadas. Pode-se observar que nenhuma das propostas atingiu a alvura objetivo, mesmo quando aplicadas 12 kg/t de peróxido de hidrogênio no estágio final. A alvura objetivo não pode ser atingida pela baixa alvura inicial da polpa procedente do estágio D, de 80,1% ISO.

Tabela 13 – Condições e resultados obtidos da sequência convencional A_{HTDP}.

| Condições e resultados | Sequência convencional | | | | | | |
|--|----------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | Estágios de branqueamento* | | | | | | |
| | A _{HT} | D ¹⁵ | P ⁶ | P ⁹ | D ²⁰ | P ⁶ | P ⁹ |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min. | 120 | 30 | 120 | 120 | 30 | 180 | 180 |
| Temperatura, °C | 95 | 70 | 95 | 95 | - | - | - |
| ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t | - | 15 | - | - | 20 | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t | - | - | 6 | 9 | - | 6 | 9 |
| NaOH, kg/t | - | 0 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/t | 7.0 | - | - | - | - | - | - |
| pH Final | 2.9 | 2.2 | 11.2 | 11.3 | 2.1 | 11.1 | 11.2 |
| Consumo de reagentes, % | - | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100,00% |
| Alvura, %ISO | 65.95 | 79.40 | 87.75 | 88.36 | 80.09 | 88.09 | 88.73 |

*Números em sobrescrito representam a carga total aplicada, em kg/t.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos a partir da sequência A_{HTDP} modificada, a sequência de interesse no presente estudo. Foi realizada uma modificação de pH no estágio D. De acordo com a Tabela 14, utilizando-se 15 a 20 kg/t de ClO₂ (como Cl₂) foi possível alcançar aproximadamente 90% ISO de alvura. O pH mais elevado utilizado em D foi responsável pelo valor mais elevado da alvura.

A diferença na alvura conseguido a partir da Tabelas 13, foi possível, aumentando o pH do estágio de dióxido de cloro, e isso reflete na alvura final da sequência A_{HTDP}, atingindo valores de alvura de 89,9 e 90,1% ISO, utilizando 6 e 9 kg/t de H₂O₂, respectivamente.

Tabela 14 – Condições e resultado da sequência modificada A_{HT}DP.

| Condições e resultados | Sequência modificada | | | | | | |
|--|----------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Estágios de branqueamento* | | | | | | |
| | A _{HT} | D ¹⁵ | D ¹⁵ P ⁶ | D ¹⁵ P ⁹ | D ²⁰ | D ²⁰ P ⁶ | D ²⁰ P ⁹ |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min. | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Temperatura, °C | 95 | 70 | 95 | 95 | 70 | 95 | 95 |
| ClO ₂ as Cl ₂ , kg/t | - | 15 | - | - | 20 | - | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t | - | - | 6 | 9 | - | 6 | 9 |
| NaOH, kg/t | - | 5.2 | 10 | 10 | 5.4 | 10 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/t | 7.0 | - | - | - | - | - | - |
| pH Final | 2.9 | 5.4 | 11.6 | 11.3 | 5.5 | 11.8 | 11.7 |
| Consumo de reagentes,% | - | 100 | 100 | 98.8 | 100 | 99.2 | 85.3 |
| Alvura, %ISO | 65.95 | 81.05 | 88.98 | 89.76 | 84.70 | 89.86 | 90.06 |

*Números em sobrescrito representam a carga total aplicada, em kg/t.

Comparando-se as Tabelas 13 e 14 é possível verificar que não foi possível atingir alvura de 90% ISO quando o pH do estágio D foi próximo de 2,5, mesmo quando aplicadas cargas de 20 kg/t de ClO₂ (como Cl₂). A alvura de 90% ISO foi alcançada com a elevação do pH para valores próximos de 5,5. Desta maneira, averigua-se a eficiência desta sequência.

No entanto, para elevar-se o pH do estágio D, uma maior quantidade de hidróxido de sódio deve ser aplicada. Assim, para viabilizar esta sequência, uma análise de custo relativo e de demanda de cloro ativo total (CAT) se faz necessária. A Tabela 15 representa uma comparação entre as várias alternativas de branqueamento propostas neste Capítulo, com relação à demanda total de cloro ativo, custo relativo de químicos, viscosidade e estabilidade de alvura das polpas.

Tabela 15 – Desempenho do branqueamento para alcançar 90%ISO de alvura das sequências A_{HT}D(Ep)D, A_{HT}DP convencional e A_{HT}DP modificada.

| Desempenho do branqueamento | A _{HT} D(Ep)D Referência | A _{HT} DP Convencional | A _{HT} DP Modificada |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Cloro ativo total, %* | 31,27 | 38,81 | 32,54 |
| Viscosidade, mPa.s | 14,06 | 13,02 | 13,25 |
| Reversão de alvura,% ISO | 2,18 | 1,09 | 1,12 |
| Custo relativo da sequência, % | 100 | 107,9 | 97,48 |

*Cloro ativo total = ClO₂*2.63 + H₂O₂*2.09.

A Tabela 15 mostra que a sequência de branqueamento que apresentou melhor desempenho foi a sequência A_{HT}DP modificada, pois além de atingir a alvura objetivo, consumiu menos reagente de branqueamento, apresentou menor reversão de alvura e a viscosidade foi similar.

A análise de custos dos reagentes químicos empregados no branqueamento e a demanda de cloro ativo total são relevantes apenas para processos de branqueamento que resultaram na alvura objetivo. Foi verificado que o cloro ativo total da sequência modificada foi maior que a sequência referência e menor que o da sequência convencional. Apesar de maior demanda de CAT que a sequência referência, esta sequência ainda é atrativa para empresas que apresentam limitações na fabricação de dióxido de cloro, sendo a substituição pelo peróxido de hidrogênio uma alternativa mais econômica que a compra de clorato para a geração de ClO₂.

O custo relativo dos químicos de branqueamento, mostrados na Tabela 16, demonstrou que os custos relativos da sequência modificada foram menores quando comparada com a sequência referência. A sequência convencional mostrou ser quase 8% mais cara que a sequência referência para se atingir 90% ISO de alvura.

O uso desta sequência curta de branqueamento mostrou ser vantajosa porque reduz os custos iniciais de implantação da sequência na planta de branqueamento celulósico. Pode-se inferir que o menor custo relativo dos produtos químicos foi da sequência modificada. Nota-se ainda, que o uso do estágio P final elevou o custo relativo das sequências, não apenas pelo uso de peróxido de hidrogênio, mas também pelo emprego de hidróxido de sódio para elevar o pH reacional, levando também a uma maior estabilidade de alvura.

4.3 AVALIAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO EM POLPAS LABORATORIAIS.

Com base nos resultados obtidos no item anterior, realizou-se o branqueamento de duas polpas laboratoriais, provenientes do Capítulo 1 desta tese. Ambas as polpas são provenientes de cozimentos em 165 °C e número kappa de 17 e 13.

A Tabela 16 representa as condições utilizadas no branqueamento e os resultados obtidos, para as duas polpas avaliadas. Foi verificado que apenas a polpa com NK 13 atingiu a alvura objetivo, de 90% ISO. Foi verificado também um baixo consumo de dióxido de cloro para a polpa de NK 13 no estágio D, quando aplicado 15 kg/t de ClO₂.

Tabela 16 – Condições e resultados obtidos do branqueamento de polpas laboratoriais com a sequência proposta.

| Condições e Resultados | NK17 | | | | NK13 | | | |
|--|---------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|------|
| | Estágios de Branqueamento | | | | | | | |
| | O | A _{HT} | D | P | O | A _{HT} | D | P |
| Consistência, % | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Tempo, min. | 60 | 120 | 120 | 120 | 60 | 120 | 120 | 120 |
| Temperatura, °C | 95 | 95 | 70 | 95 | 95 | 95 | 70 | 95 |
| ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t | - | - | 20 | - | - | - | 15 | - |
| H ₂ O ₂ , kg/t | - | - | - | 9 | - | - | - | 9 |
| NaOH, kg/t | 18 | - | 4.0 | 10 | 18 | - | 4.0 | 10 |
| H ₂ SO ₄ , kg/t | - | 8,0 | - | - | - | 8.0 | - | - |
| pH (final) | 10,8 | 3,0 | 5,3 | 11,3 | 12,3 | 3,1 | 5,4 | 11,4 |
| Número kappa | 11,0 | 10,9 | na | na | 8.5 | 6.9 | na | na |
| Consumo de Reagente, % | na | - | 82.4 | 93.5 | na | - | 73.3 | 77.9 |
| Alvura A.D., %ISO | 49.24 | 53.81 | 76.46 | 88.74 | 54.64 | 56.88 | 79.39 | 90.2 |

Apesar da polpa de NK 17 não ter atingido a alvura objetivo de 90% ISO, verificou-se pela Tabela 16 que este valor de alvura de 88,7% ISO é considerado bom, em se tratando de sequência de branqueamento com apenas três estágios. Para o melhor desempenho da polpa de NK 17 nesta sequência, deve ser realizado uma pré-deslignificação com oxigênio em maior temperatura, para que a alvura inicial do estágio A_{HT} seja superior a 56% ISO. Deste modo, esta sequência de branqueamento também poderá ser aplicada para polpas com NK de 17 provenientes de cozimentos kraft.

5 CONCLUSÕES

A sequência de branqueamento utilizada no presente estudo mostrou um novo conceito para a aplicação de dióxido de cloro. As condições de dióxido de cloro aplicados no estágio de D_0 foram substituídos por condições do estágio de D_1 , com um pH, temperatura e tempo de retenção mais elevados.

O tempo de retenção do estudo mostrou que 120 minutos são apropriados para o melhor desempenho do estágio D para a sequência A_{HTDP} .

O estudo do pH mostrou que o teto de alvura foi obtido a pH 5,5.

A sequência proposta apresentou maior alvura, menor reversão de alvura e menor teor de cloro ativo total. Além disso, o custo relativo da sequência modificada foi mais baixo do que as demais sequências, mostrando assim, ser uma sequência de branqueamento de grande potencial industrial.

Esta sequência também se mostrou eficaz para polpas kraft laboratoriais de eucalipto com número kappa inicial 13. Para polpas com NK 17, sugere-se que a temperatura da Pré- O_2 seja elevada, para que a alvura de entrada do estágio A_{HT} seja superior a 56% ISO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, R. W.; WRATHALL, S. H. Chlorine dioxide prebleaching of radiata pine kraft-oxygen pulp. **APPITA Journal**, v. 45, n. 5, p. 336-340, 1992.

BASTA, J.; WANE, G.; MUELLER, L. New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps. In: PULP AND PAPER ANNUAL MEETING, 28, 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. 115-133 p.

COLODETTE, J. L.; GOMES, C. M.; RABELO, M. S.; EIRAS, K. M. M.; GOMES, A.F.; OLIVEIRA, K. D. Eucalyptus kraft pulp bleaching: state-of-the-art and new developments. **Tappi Journal**, v. 7, n. 2, p. 18, 2008.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; LEPORINI FILHO, C. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueadas de *Eucalyptus spp.* In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 1, 2003, Viçosa: UFV, 2003. p. 10-20.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

DIXON, S. A.; MILLER, W.; BENNETT, P.; GENCO, J. M. Short Sequence DE₀D Bleaching of Southern Softwood. In: Tappi Pulping Conference, 1992, Boston. **Anais...** Boston: TAPPI, 1992. 131-157p.

DYER, T. J.; RAGAUSKAS, A. J. **Developments in bleaching technology: focus on reducing capital, operating costs**. Institute of Paper Science and Technology Atlanta, Georgia. 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Arthur_Ragauskas2/publication/27544890_Developments_in_bleaching_technology_focus_on_reducing_capital_operating_costs/links/548d4a560cf225bf66a2a0bf.pdf> Acesso em: 18 de nov. 2014.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. **Journal of pulp and paper science**, v. 29, n. 2, p. 64-69, 2003.

GERMGÄRD, U. Stoichiometry of chlorine dioxide prebleaching of softwood kraft pulp. **Svensk papperstidning**, v. 85, n. 6, p. 43-50, 1982.

HART, P.; CONNELL, D. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. **TAPPI Journal**, v. 8, n. 8, p. 3, 2008.

HISTED, J.A. Bleachery Simplification in CIP. **Pulp Paper Canada**, v. 81, n. 11, p. T297-T-301, 1980.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório estatístico. 2014. São Paulo. 100 p. Disponível em: http://www.iba.org/shared/iba_2014_pt.pdf Acesso em: 07 jan. 2015.

KRAFT, P. In: Pulp & Paper Manufacture, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, v. 1, p. 628-725.

- KRONIS, J.D.; YOUNG, J. The impact of the chlorination stage in shortened sequences. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 13, n. 5, p. 135-144, 1987.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. **Tappi Journal**, v. 83, n. 8, p. 96-96, 2000.
- LEMUNE, S.; JAMEEL, H.; CHANG, H.-M.; KADLA, J.F. Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1219–1223, 2004.
- LIEBERGOTT, N. A Novel High-Density Bleaching Sequence –DPD. **Pulp and Paper Magazine of Canada**, v. 72, n. 1, p. 109-117, 1971.
- LJUNGGREN, S.; GIDNERT, E. B.; KOLAR, J. Chlorine dioxide bleaching with a two-step low-to-high pH profile. **Tappi Journal**, v.79, n. 12, p.152-160, 1996.
- MCDONOUGH, T. J.; COURCHENE, C.E.; BAROMES, J.-C. Rapid D₀ and simplified bleaching for low capital, low AOX, and low chemical consumption. International Pulp Bleaching Conference, TAPPI, Atlanta, p. 151-157, 2000.
- MILAGRES, F. R.; COLODETTE, J. L.; RABELO, M. S. CARVALHO, D. M. Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 159-166, 2011.
- MILANEZ, A. F.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A.M.M.L. Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios. **Scientia Forestalis**, v. 36, n. 78, p. 105-113, 2008.
- NI, Y.; KUBES, G.J.; VAN HEININGEN, A.R.P. Rate processes of chlorine species distribution during chlorine dioxide pre-bleaching of kraft pulp. **Nordic Pulp Paper Research Journal**. v.4, n. 7, p. 200-204, 1992.
- RAPSON, W. H.; ANDERSON, C. B. Comparative bleaching of sulphite and kraft pulps. **Pulp and Paper Magazine of Canada**, v. 61, n. 10, p. 495-504, 1960.
- RAPSON, W.H., in *The Bleaching of Pulp* (W.H. Rapson, Ed.) 2nd edn., TAPPI PRESS, Atlanta, 1963, pp. 130-179.
- RAPSON, W. H.; STRUMILA, G. B. Chlorine dioxide bleaching. **Bulletin**, n. 203, 1979.
- REEVE, D.W. in **Pulp Bleaching: Principles and Practice** (C.W. Dence and D.W. Reeve, Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, 1996.
- REID, D.W.; HINCK, M.L. Factors contributing to calcium oxalate scale at the Simpson Tacoma Kraft mill. **Tappi Journal**, v. 2, n. 2, p. 8-13, 2003.
- RUDIE, A.; HART, P.W. Mineral scale management Part II. Fundamental chemistry. **Tappi Journal**, v. 5, n. 7, p. 17, 2006.

SEVASTYANOVA, O.; FORSSSTRÖM, A.; WACKERBERG, E.; LINDSTRÖM, M. E. Bleaching of eucalyptus kraft pulps with chlorine dioxide: factors affecting the efficiency of the final D stage. **Tappi Journal**, v. 11, n. 3, p. 43- 53, 2012.

SUESS, H. U.; SCHMIDT, K.; HOPF, B. Short Sequence Bleaching without Penalties - Options for Eucalyptus Pulp. In: APPITA Conference, 2005, Auckland, NZ (2005)

SVENSON, D.; JAMEEL, H.; CHANG, H.; KADLA, J. Inorganic Reactions in Chlorine Dioxide Bleaching of Softwood Kraft Pulp. In: TAPPI Pulping Conference, 1999, Atlanta. **Anais...** Atlanta: TAPPI Press, 1999. p. 631-643.

TAPPI Tappi Standard Procedures. Tappi Press. Atlanta, USA, (1998).

TESSIER, P.; SAVOIE, M. Brightness reversion of hardwood and softwood kraft pulps during bleaching. **Tappi Journal**, v. 1, n. 8, p. 28-32, 2002.

TRAN, A. V. Effect of cooking temperature on kraft pulping of hardwood. **Tappi Journal**, v. 1, n. 4, p. 13-19, 2002.

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

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

WARTIOVAARA, I. The influence of pH on the D-stages of DE and ODE bleaching sequences. **Paperi Ja Puu-Paper and Timber**, v. 64, n. 10, p. 581-584, 1982.

CAPÍTULO 4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA RESIDUAL DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO

RESUMO

As propriedades de polpas kraft de eucalipto podem ser influenciadas por diversos fatores, como a composição química da madeira e o processo de polpação empregados. A análise da lignina residual da polpa celulósica kraft de eucalipto fornece informações importantes da sua reatividade frente aos reagentes utilizados nos processos de branqueamento. Existem diferentes procedimentos para avaliar a lignina residual, mas nenhum apresenta uma análise inteiramente confiável devido às modificações ocorridas na estrutura da lignina durante seu isolamento. O objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar os componentes das ligninas residuais da polpa de celulose kraft de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*. Foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear para a caracterização das ligninas, e cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação da relação siringil/ guaiacil e de carboidratos. Foram utilizadas três polpas kraft de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, provenientes de polpação com temperaturas de 155, 160 e 165 °C (utilizando o mesmo fator H) e número kappa 17. Para as três polpas, foram realizadas a determinação da relação S/G por nitrobenzeno em HPLC e também a extração da lignina por hidrólise enzimática, com posterior análise em ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e 2D HSQC. Estas análises confirmaram a predominância de unidades siringil e guaiacil e nenhum traço de p-hidroxifenil. A relação S/G apresentou correlação positiva com o rendimento da polpação kraft e maior relação S/G apresentou maior rendimento. A maior relação S/G foi observada na polpa de cozimento kraft em 155 °C e maior branqueabilidade. A ^{13}C -RMN permitiu verificar maior presença de carbonos grupos fenólicos e β -O-4 na polpa proveniente de cozimento kraft em 155 °C, sendo esta amostra que apresentou maior branqueabilidade, conforme descrito no Capítulo 2 desta tese. A ressonância magnética bidimensional HSQC qualitativa não revelou diferentes sinais para os espectros das três ligninas analisadas, sendo que todas as ligninas apresentaram a mesma estrutura química. Esta análise permitiu confirmar os sinais observados na ^{13}C -RMN das ligninas residuais, por ser uma análise mais sensível e mais precisa.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de Celulose e Papel (C&P) é considerada uma grande utilizadora de biomassa florestal para energia e materiais (SVENSSON; BERNTSSON, 2014). Para manter a sua eficiência lucrativa em um mercado em declínio (MACHANI et al., 2014) e competitivo (KARIKALLIO et al., 2011), as indústrias de C&P não são mais limitadas à produção apenas de celulose e/ou papel, mas também adotaram estratégias adicionais incluindo a venda de energia elétrica excedente à rede externa (ERICSSON et al., 2011; KLUGMAN et al., 2009) e a produção de eletricidade, pellets de madeira, cascas secas, bem como produtos químicos valiosos, tais como o etanol (FORNELL et al., 2012; PHILLIPS et al., 2013) e materiais como fibras de carbono (MARADUR et al., 2012) e biocombustíveis (JONSSON et al., 2011).

No entanto, a produção de celulose branqueada ainda é o principal foco nas unidades industriais. A celulose de eucalipto, a mais produzida no Brasil, apresenta certos desafios e dificuldades no que tange a redução dos custos de produção. A relação que o cozimento kraft apresenta nas diferentes espécies de ligninas formadas com a branqueabilidade deve ser controlada para melhor desenvolvimento de estratégias de produtividade.

A branqueabilidade da polpa celulósica de eucalipto está associada com a facilidade em se obter uma polpa celulósica de alta alvura, com menores perdas de rendimento e qualidade da polpa. Também se relaciona com a composição química da matéria prima, com a qualidade da lignina residual e outros compostos indesejáveis na polpa branqueada que estão presentes na polpa.

Operações de polpação tem o potencial de afetar a branqueabilidade da polpa para um determinado número kappa pela modificação da estrutura dos seus componentes químicos. Na polpação de coníferas isto ocorre pelo efeito na estrutura da lignina residual, já nas folhosas os componentes dos carboidratos que afetam a branqueabilidade podem também ser influenciados pelas modificações das condições de polpação. Os ácidos hexenurônicos podem ser responsáveis por quase metade da demanda de agentes branqueadores nas polpas de folhosas. A natureza da lignina é o fator primordial que afeta a demanda de produtos químicos no branqueamento de polpa kraft de eucalipto. A lignina residual pode apresentar diferentes reatividades devido aos seus grupos de hidroxilas fenólicas, hidroxilas alifáticas, carbonilas, carboxilas e ligações condensadas. Quanto mais elevado os teores de hidroxilas fenólicas, hidroxilas alifáticas, grupos carbonilas e carboxila presentes na estrutura da lignina mais reativa é a lignina residual com os reagentes de branqueamento, enquanto que a presença de ligações

condensadas presente na estrutura da lignina diminuem a reatividade da mesma. O papel relativo da lignina e carboidratos na branqueabilidade das polpas de folhosas e sua interdependência com as condições de polpação, são, portanto, de grande interesse.

Recentemente, a utilização da lignina para fins químicos tem atraído grande interesse das instituições de pesquisa. Este processo requer uma melhor compreensão da estrutura das ligninas nativas em materiais lignocelulósicos. Embora a madeira de folhosas seja uma matéria prima importante para a utilização química da biomassa, o nosso conhecimento da estrutura das ligninas de madeira ainda não é suficiente. As variações na estrutura das ligninas isoladas a partir de diferentes espécies de folhosas são muito mais elevados do que em coníferas.

Desta maneira, estudo apresentado neste capítulo teve por objetivo a análise química da lignina residual da polpa de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, através de técnicas de oxidação por nitrobenzeno e ressonância magnética nuclear.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ISOLAMENTO DA LIGNINA

Apesar de madeira ser uma matéria importante para a utilização química da biomassa, o nosso conhecimento da estrutura da lignina em algumas folhosas ainda não é suficiente. As variações estruturais da lignina isolada de diferentes espécies de folhosas são muito mais pronunciadas que nas coníferas. Isto é causado pela estrutura mais complexa que a lignina de folhosas apresenta em relação a lignina de coníferas. Diferentes proporções de unidades de S e G afetam, por sua vez, a composição estrutural de lignina e resultando em variações de espécie para espécie, bem como variações estruturais em diferentes regiões morfológicas das paredes celulares. A maioria dos métodos de análise da lignina requer o isolamento da lignina da madeira ou outros materiais lignocelulósicos. Como toda lignina está ligada aos polissacarídeos (LAWOKO; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2005), não é possível seu isolamento sem que ocorra clivagem química em sua estrutura. No entanto, um procedimento adequado de isolamento pode minimizar suas alterações estruturais e produzir amostra representativa de toda a lignina da madeira (BALAKSHIN; CAPANEMA; CHANG, 2008). Além disso, a boa solubilidade da lignina em solventes de ressonância magnética nuclear (RMN) e elevada pureza das preparações de lignina são muito desejáveis para a análise da lignina com diferentes métodos; por exemplo, com técnicas de RMN (CAPANEMA et al., 2015).

A elucidação dos detalhes estruturais das ligninas residuais constitui o desafio mais importante e pré-requisito para outras melhorias na tecnologia de produção de celulose (RUTKOWSKA et al., 2009). As alterações na estrutura da lignina residual refletem as reações que ocorrem durante as operações de formação de polpa celulósica. Com esse conhecimento, relações de estrutura e confiáveis podem ser estabelecidas, que por sua vez criam a base para melhorar ainda mais a seletividade e eficiência da tecnologia de produção de celulose. No entanto, isto requer que a estrutura química da lignina distribuídas em todas as partes morfológicas da parede da célula seja caracterizada em sua forma quimicamente inalterada. Tal objetivo só pode ser conseguido por métodos analíticos aplicáveis diretamente na madeira ou celulose, tais como a digitalização de microespectrofotometria UV e espectroscopia Raman confocal (KOCH; KLEIST, 2001; ROEDER et al., 2004). Ambos estes instrumentos analíticos proporcionam uma informação geral sobre a topoquímica de deslignificação durante o cozimento com uma resolução espacial de cerca de $0,25 \mu\text{m}^2$, sem afetar a estrutura de

componentes da parede celular (KOCH et al., 2003). O UV e espectros Raman obtidos, no entanto, não podem fornecer a informação necessária para acompanhar as pequenas alterações na estrutura química da lignina incorporada numa matriz de polissacarídeos, como resultado das condições de reações aplicadas, como por exemplo, durante a polpação kraft.

Atualmente, a única maneira de caracterizar de maneira abrangente a lignina residual consiste de seu isolamento a partir da matriz de celulose. Muitos grupos de pesquisa têm tentado isolar completamente a lignina da polpa ou da madeira de forma inalterada. No entanto, isto parece ser quase impossível, porque a macromolécula de lignina está associado com a matriz de polissacarídeos por ligações possivelmente covalentes. Isto levanta a questão de saber qual dos métodos de isolamento disponíveis produz uma lignina pura, representativa e menos alterada.

Atualmente, duas categorias de métodos são utilizadas para o isolamento da lignina residual a partir de celulose kraft: método da acidólise (GELLERSTEDT et al., 1994.) e de procedimentos que removem lignina após a moagem em moinho de bolas (BJÖRKMAN, 1956; CHANG et al., 1975). Durante a acidólise, a lignina é extraída com soluções ácidas de dioxano-água, sob refluxo, normalmente ajustando o ácido na concentração de 0,2 M. O material resultante é de elevado grau de pureza (baixa quantidade de contaminação de carboidratos) e pode ser recuperado com um rendimento de cerca de 40% com base na lignina Klason (JÄÄSKELÄINEN et al., 2003). No entanto, a acidólise conduz a uma clivagem de ligações éter alquil-arila e dessa forma, contribui para o aumento do conteúdo fenólico da lignina (WU; ARGYROPOULOS, 2003).

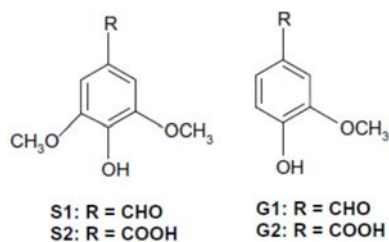
Alternativamente, os métodos que utilizam o moinho de bolas para moagem, para a obtenção da lignina de madeira moída (LMM) como um pré-tratamento oferecem uma lignina menos modificada. A abordagem clássica foi desenvolvida por Björkman, que extraiu a LMM com dioxano aquoso (BJÖRKMAN, 1956). O rendimento é, no entanto, baixo, que restringe a aplicação deste método apenas para biomassas com elevada quantidade de lignina residual. A LMM seguida por uma hidrólise enzimática, com aplicação de enzimas celulolíticas, demonstrou ser um método confiável para isolamento de lignina também de polpas não branqueadas (CHANG et al, 1975; IKEDA et al., 2002).

2.2 OXIDAÇÃO POR NITROBENZENO

A oxidação por nitrobenzeno (ONB) em meio alcalino foi introduzida em 1939 por Freudenberg e colaboradores (FREUDENBERG et al., 1939 apud LIN; DENCE, 1978) com o objetivo de evidenciar a natureza fenólica da lignina, que tinha sido previamente determinada pela oxidação com permanganato de potássio.

Os produtos formados na oxidação por nitrobenzeno, são ilustrados na Figura 35. Na oxidação por nitrobenzeno, as coníferas produzem vanilina como maior produto da reação, produzindo 24% de vanilina (com base na lignina Klason, Figura 35, G1). Já as madeiras de folhosas tem como produtos a vanilina (G1) e o siringaldeído (S1). No caso das gramíneas, além desses dois aldeídos, é produzido o p-hidroxibenzaldeído (BOSE et al., 2009).

Figura 35 – Produtos da oxidação das ligninas siringil e guaiacil pela oxidação com nitrobenzeno.



Fonte: (BOSE et al., 2009).

O nitrobenzeno foi um dos primeiros oxidantes químicos utilizados para lignina e produz quantidades razoáveis de siringilaldeído e vanilina, dependendo da matéria prima da lignina. As folhosas apresentam maiores quantidades de siringil e produzem mais siringilaldeído enquanto madeiras de coníferas apresentam maiores quantidades de guaiacil, levando a uma produção mais acentuada de vanilina (PEARL, 1982).

As propriedades da lignina e sua utilização dependem de muitas características estruturais. Segundo a literatura, as características mais importantes são a relação siringil/guaiacil (S/G) e a massa molecular (MM). A relação S/G é um indicador confiável da composição da lignina, permitindo prever a resposta frente à polpação e pré-tratamentos da biomassa. A relação S/G pode ser determinada por muitos métodos, inclusive pela ONB.

A oxidação pelo nitrobenzeno em meio alcalino das coníferas resulta na formação de vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído), correspondendo a cerca de 25% de lignina. A

oxidação de folhosas e gramíneas resultam, respectivamente, em siringilaldeído (3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído) e p-hidroxibenzaldeído (LIN; DENCE, 1992).

A ONB é provavelmente a técnica de degradação mais comum empregada para a análise de lignina. Isto está relacionado com o fato da ONB providenciar em níveis satisfatório, p-hidróxi-benzilaldeído, vanilina e siringilaldeído das unidades de lignina S, G e H, juntamente com pequenas quantidades de ácido benzoico correspondentes (BOSE et al., 2009).

A partir da ONB, pode-se obter a relação S/G de ligninas. As ligninas siringil são preferencialmente atacadas na polpação, resultando em diminuição da relação S/G (OUDIA et al., 2007). A reatividade da lignina é dependente da frequência de suas unidades estruturais de siringil e guaiacil, portanto mais unidade do monômero de siringil, ou elevadas concentrações S/G elevam a reatividade da lignina (CHIANG, 2005). Isto pode ser justificado devido às unidades guaiacil terem um carbono aromático na posição C-5 disponível para realizar ligação carbono-carbono muito forte, contribuindo para um grau de condensação mais alto da lignina e conseqüentemente para uma maior resistência na deslignificação (GUTIÉRREZ et al., 2006). Além disso, foi observado que a clivagem β -aril-éter na lignina siringil realiza-se mais facilmente do que na lignina guaiacil, sob diferentes condições alcalinas de cozimento, contribuindo para o aumento da velocidade de deslignificação (TSUTSMI et al., 1995).

Estudando clones de eucalipto aos 7 anos de idade, Gomide et al. (2005) encontraram que as relações S/G vão de 2,1 a 2,8. Para *E. grandis* e *E. urograndis*, Silva (2006) encontrou valores médios de relação S/G de 2,1 e 2,5, respectivamente.

A remoção da lignina da polpa é dependente da cinética de polpação, sendo que o aumento em uma unidade na relação S/G, facilita em aproximadamente duas vezes a remoção da lignina, indicando que a deslignificação está associada na reatividade da molécula de lignina, ou seja, na relação dos constituintes guaiacil e siringil (SIXTA, 2006).

É conhecido que a lignina siringil é mais reativa em sistemas alcalinos que a lignina guaiacil (DEL RIO et al., 2005; TSUTSMI et al., 1995), e a relação S/G nas ligninas de angiospermas pode afetar a eficiência da polpação kraft das madeiras na indústria de C&P (COLLINS et al., 1990). Logo, acredita-se que madeiras com alta relação siringil/guaiacil (S/G) sejam mais fáceis de deslignificar (TSUTSMI et al., 1995).

A lignina siringil mostra maior reatividade na polpação kraft que a lignina guaiacil (TSUTSMI et al., 1995). A taxa de deslignificação não depende da acessibilidade da lignina mas da sua estrutura química. Collins et al. (1990) encontraram que os valores de relação S/G estavam correlacionados com a baixa necessidade de alcalinidade para polpação kraft de

diversas madeiras, incluindo *Eucalyptus tereticornis* e *E. deglupta*. Para *E. globulus*, a relação S/G foi moderadamente correlacionada com o rendimento da polpa, no entanto a correlação foi ruim para polpas de *E. nitens*.

Acredita-se que benefícios econômicos e ambientais possam ser alcançados através da utilização de madeiras modificadas geneticamente para facilitar a deslignificação durante o processo de polpação. Dessa forma, a composição estrutural da lignina, principalmente a relação S/G, é um importante parâmetro a ser avaliado em processos de seleção de clones, a fim de obter árvores com maior qualidade para a extração de celulose, considerando que a variação desta composição é dependente da origem, condições de crescimento e a espécie do eucalipto (MARCELO, 2007; NUNES, 2008).

Um grande esforço tem sido feito para desenvolver árvores geneticamente modificadas, com ênfase em reduzir a quantidade do teor de lignina para melhorar a eficiência da produção de polpa celulósica (HATFIELD; FUKUSHIMA, 2005). Entretanto, a reatividade química da lignina é também uma barreira crítica à produção de polpa celulósica porque a remoção da lignina da madeira é iniciada por degradações químicas ou, como em muitos casos, realizada inteiramente com as reações químicas. Assim, a ênfase atual da biotecnologia em desenvolver árvores com quantidade baixa de lignina deve ser expandida para incluir a obtenção de materiais que possuam lignina de maior reatividade e, finalmente, uma combinação de tratamentos baixos e reativos de lignina (HATFIELD; FUKUSHIMA, 2005)

2.3 LIGNINA DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O isolamento da lignina de polpas pode ser feito por digestão enzimática ou extração em solventes orgânicos. O método de digestão enzimática consiste na remoção dos carboidratos por um coquetel de enzimas contendo celulasas e hemicelulasas. Teoricamente, a lignina seria o resíduo após todos os carboidratos terem sido dissolvidos. Entretanto, cerca de 5 a 10% de carboidratos ainda podem permanecer na lignina isolada. A principal vantagem do método enzimático é que nenhuma modificação ocorre durante o isolamento e a recuperação da lignina obtida (CHANG, 1992). Este procedimento foi proposto primeiramente por Chang em 1975, que obteve um rendimento de lignina isolada de 80% (com base na lignina Klason).

2.4 ESTUDO DE LIGNINAS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A Ressonância Magnética é um fenômeno físico que permite obter informação estrutural e dinâmica sobre a matéria, e que se baseia na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos. Esta técnica espectroscópica utilizada por cientistas para obter informações físicas e químicas de moléculas, obteve um enorme avanço quando aplicada a medicina. Os maiores comprimentos de onda da radiação eletromagnética estão envolvidos no chamado *espectro de RMN*. As amostras são submetidas a campos magnéticos fortes e irradiadas por radiofrequências cujos valores dependem do núcleo do átomo estudado. O estudo do espectro RMN fornece uma ideia das vizinhanças e dos arranjos relativos desses componentes.

A espectroscopia de RMN tem sido grandemente utilizada em muitos estudos de análise estrutural de ligninas (HIMMELSBACH; BARTON, 1980; SALIBA, 1998).

As técnicas analíticas de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e ^{31}P -RMN são ferramentas essenciais para a determinação de características estruturais da lignina residual impactando a deslignificação e reações de branqueamento. Abaixo apresentou-se uma breve revisão da aplicação da espectroscopia de RMN para análise da lignina.

A RMN de próton (^1H) é capaz de quantificar algumas características estruturais importantes da lignina residual incluindo: ácido carboxílico (δ 12,6- 13,5 ppm), aldeído (δ 9,4-10,0 ppm), hidroxila fenólica (δ 8,0-9,4 ppm), hidroxila fenólica β -5 (δ 8,99 ppm), hidroxila fenólica de siringil C5 (δ 8,0-8,5 ppm), prótons aromáticos (δ 6,3-7,7 ppm) e prótons alifáticos (LUNDQUIST, 1987; LI; LUNDQUIST, 1994; LUNDQUIST, 1981; LUNDQUIST; OLSSON, 1977).

A RMN de prótons também foi usada para a quantificação de estruturas em lignina relacionada ácidos orgânicos e ácidos fúlvicos. As principais vantagens da ^1H -RMN estão em não necessitar de modificações na lignina residual e alta sensibilidade intrínseca, o que permite a utilização de uma pequena quantidade de amostra e um curto tempo de aquisição.

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um excelente solvente de lignina e o desvio químico de prótons hidroxílicos neste solvente é característico e a troca de prótons é lenta. Li e Lundquist (1994) afirmaram que a análise espectrométrica ^1H -RMN de grupos de fenólicos de lignina em solvente DMSO- d_6 é possível se as seguintes condições forem mantidas: a quantidade de água presente seja nula, nenhum ácido esteja presente, exceto para um pequeno número de ácidos carboxílicos, e nenhuma base esteja presente.

A RMN de carbono é uma técnica poderosa capaz de revelar uma grande quantidade de informação estrutural de lignina, incluindo a presença de aril-éter, átomos de carbono alifáticos e aromáticos condensados e não condensados (PAN et al., 1990; GELLERSTEDT; ROBERT, 1987; LIN; DENCE, 1992).

Desde a década de 1980, muitos estudos sobre ^{13}C -RMN têm sido conduzidos (PAN et al., 1990; GELLERSTEDT; ROBERT, 1987; LIN; DENCE, 1992; WU; ARGYROPOULOS, 2003). No entanto, a baixa abundância do isótopo natural ^{13}C faz com que a ^{13}C -RMN seja muito menos sensível e longos tempos de aquisição e concentrações elevadas de amostra são necessários para aumentar a sensibilidade de sinais de ^{13}C -RMN, especialmente para ^{13}C -RMN quantitativa, e limitam assim a sua aplicação. Muitas tentativas têm sido feitas para aumentar a sensibilidade e o aumento de sinal em relação ao ruído dos espectros de ^{13}C -RMN quantitativa. Assim, a ^{13}C -RMN quantitativa é uma ferramenta poderosa para a análise estrutural de lignina, especialmente na compreensão das alterações estruturais do polímero de lignina em processos de polpação e de outros processos de isolamento (WEN et al., 2013).

Graças aos rápidos avanços nas tecnologias de RMN, agora é difícil de interpretar estudos estruturais sobre moléculas complexas sem elas. Técnicas de "Detecção Inversa" pode aumentar muito a resolução dos espectros. Por exemplo, uma coerência quântica bidimensional única (2D-HSQC) foi realizada através da aquisição de sinais de prótons (técnicas de detecção "Inversa"), tendo um ganho de 31,6 vezes na sensibilidade em relação aos experimento de detecção de carbonos tradicionais (MANSFIELD et al., 2012).

Este único método de operação permite experiências de correlação 2D ^{13}C - ^1H a serem adquiridos muito mais rapidamente do que um espectro de 1D ^{13}C . Promovido pelas novas técnicas de RMN quantitativas multidimensionais esta é, sem dúvida, a ferramenta mais utilizada para a caracterização estrutural da lignina (WEN et al., 2013). Por exemplo, espectros de 2D- RMN HSQC atraíram atenção significativamente devido à sua versatilidade para ilustrar características estruturais e transformações estruturais de frações de lignina isoladas, como a lignina de madeira moída (LMM), lignina enzima celulolítica (CEL) etc.

3 MATERIAL E METODOS

3.1 MATERIAL

Para a análise da lignina residual, foram utilizadas três polpas de *Eucalyptus grandis x E. urophylla*, provenientes de cozimentos kraft utilizando temperaturas de 155, 160 e 165 °C, álcali ativo de 19, 21 e 23% (como Na₂O), com número kappa de 17, provenientes do Capítulo 1. Estas amostras foram selecionadas por apresentarem maior teor de lignina residual.

3.2 MÉTODOS

As três polpas com número kappa 17 tiveram sua lignina isolada pelos métodos de oxidação por nitrobenzeno para a análise da relação S/G e pelo método da lignina de hidrólise enzimática, para a análise por ressonância magnética nuclear, de acordo com os subitens a seguir.

3.2.1 Oxidação por nitrobenzeno

A oxidação por nitrobenzeno foi realizada em cápsulas de aço inox de 10 cm de comprimento por 2,0 cm de diâmetro, com 200 mg de serragem livre de extrativos ou polpa. Inseriu-se na bomba 7,0 mL de NaOH e 0,4 mL de nitrobenzeno. As cápsulas foram fechadas e inseridas no reator, previamente aquecido a 170 °C. A reação procedeu-se por 2,5 horas, sendo as capsulas agitadas a cada 10 min durante 1h, e a cada 20 min até o término da reação. Após decorridas 2,5 h, as cápsulas foram inseridas em um banho de água com gelo para completo término de reação.

Após resfriadas, as cápsulas foram abertas e inserido 1 mL de solução de iodo-vanilina como padrão interno (0,08 g de iodo-vanilina dissolvida em 5 mL de dioxano), a qual foi preparada minutos antes de ser inserida nas cápsulas. As cápsulas foram seladas e agitadas manualmente com a mistura da iodo-vanilina e a amostra em solução.

Esta solução foi cuidadosamente transferida para um funil de separação com capacidade de 250 mL. Lavou-se a cápsula com 30 mL de diclorometano. O funil foi tampado e agitado, aliviando-se a pressão formada até completa homogeneização da solução. Após alguns

segundos de descanso, formou-se duas fases na solução. A fase inferior foi removida e descartada. Na parte superior foram inseridos mais 30 mL de diclorometano e repetido o mesmo processo de extração. Ao todo foram realizadas 3 extrações com diclorometano.

A fase superior do funil foi acidificada até pH 2~3 com HCl, monitorando-se o pH com papel de pH, para precipitação da lignina. Após a acidificação, a solução foi extraída com 30 mL de diclorometano. A fase inferior da solução foi recolhida em um Erlenmeyer com tampa. Este processo foi realizado 3 vezes. À solução recolhida, foram adicionados aproximadamente 5g de sulfato de sódio anidro, para completa sililação da amostra, durante uma noite.

No dia seguinte, as amostras foram filtradas utilizando-se filtro Whatman nº 1, com mais 5 g de NaSO₄ anidro dentro do filtro. A amostra foi evaporada em um rotavapor a 38 °C, sob vácuo, até evaporação completa do diclorometano.

3.2.2 Lignina de hidrólise enzimática

Amostras de 30 g das três polpas de NK 17 deste estudo foram submetidas ao refino em moinho PFI a dez mil revoluções, a 10% de consistência, até totalizarem 100 g. A lignina de enzima celulolítica foi extraída conforme o método tradicional Chang et al. (1975), com algumas poucas modificações. Foram pesadas 100 g (a.s.) da polpa refinada e a reação com a enzima se deu em 48 horas a 50 °C de reação com a utilização da enzima celulase C-Tec2 (20 FPU/g de polpa) e atividade enzimática de 107 FPU/mL, e também da aplicação hemicelulase H-Tec2 na proporção de 1:0,3, em solução. Após a hidrólise enzimática, a solução foi centrifugada. O resíduo foi coletado e a fase líquida descartada. O resíduo então foi lavado exaustivamente com água deionizada e seco em liofilizador até estar completamente seco. Este resíduo foi tratado com dioxano (96%) para a extração da lignina, durante 24h a 50 °C. Após 24h, a solução foi centrifugada e coletado a solução de dioxano e lignina. O resíduo foi novamente tratado com solução de dioxano (96%) por mais 24 h. Este procedimento foi repetido até que a solução com dioxano não apresentasse mais coloração amarela. A solução contendo dioxano e lignina foi evaporada em rotavapor até completa evaporação do dioxano. Foram adicionadas algumas gotas de água para completa remoção do solvente e secas em rotavapor. Esta lignina foi então seca em liofilizador. Todas as amostras de lignina foram acetiladas utilizando-se piridina e anidrido acético (1:1, v/v), por 24 h em temperatura ambiente, em recipiente fechado e local escuro. Após a remoção da piridina e anidrido acético, as ligninas foram secas em estufa sob atmosfera de vácuo e procederam para a análise em RMN.

3.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Espectroscopias unidimensionais (1D) oriundas de ^{13}C -RMN foram registradas em equipamento Bruker Avance III- 500. Cada lignina (entre 40 e 50 mg, pesada em tubos próprios) foi dissolvida em DMSO-*d*6 (dimetilsulfóxido hexadeuterado). Foi adicionado acetilacetato de cromo (III) (0,01M) à solução de lignina, para proporcionar uma relaxação completa de todos os núcleos. Conforme mostrou-se em trabalhos anteriores (CAPANEMA et al., 2004), estas condições experimentais não afetam a qualidade do espectro, mas permitem uma redução quádrupla do tempo experimental. A aquisição dos espectros durou cerca de 18 horas para a ressonância de ^{13}C . Sinais do solvente foram usados como padrão de referência interna.

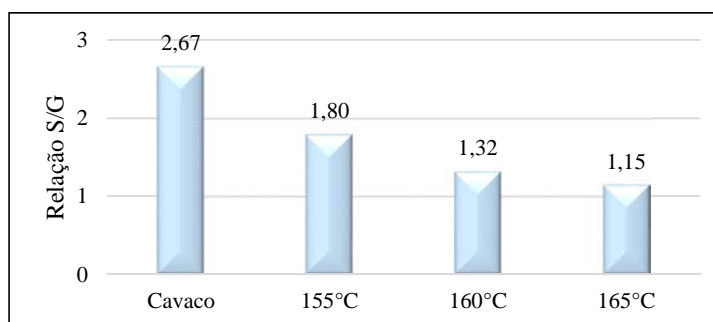
Espectroscopias bidimensionais de coerência quântica heteronuclear única (2D-HSQC) foram registradas em um equipamento Bruker Avance III-500. Cada lignina (entre 40 e 50 mg, pesada em tubos próprios) foi dissolvida em DMSO-*d*6 e adicionado acetilacetato de cromo (III) (0,01M) à solução de lignina. A aquisição dos espectros durou cerca de 18 horas, sendo realizado um total de 20.000 varreduras. Os sinais do solvente foram usados como padrão de referência interna.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE COZIMENTO NA RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DETERMINADO POR NITROBENZENO

A temperatura de cozimento possui um efeito significativo sobre a estrutura da lignina residual contida na polpa kraft. A relação S/G da lignina tem sido considerada muito importante para o desempenho da polpação kraft (GOMIDE et al., 2005), e um dos métodos mais utilizados para a determinação da relação S/G é o de ONB. A Figura 36 apresenta a relação S/G da madeira e de polpas de número kappa 17, obtidas de cozimentos em três diferentes temperaturas.

Figura 36 – Efeito da temperatura na relação siringil/guaiacil na polpação kraft.

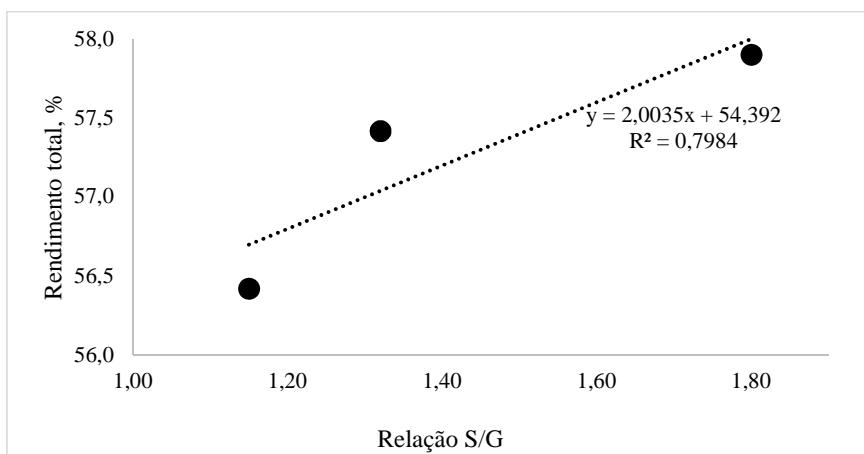


Foi observado que a relação S/G é maior para a madeira, correspondente a 2,67, e a relação S/G diminui para as polpas. Também está explícito que o aumento da temperatura de cozimento kraft acarreta em diminuição da relação S/G, sendo que em 155 °C a relação S/G foi correspondente a 1,80, e em 165 °C decresceu para 1,15. Isto ocorreu, pois, a reatividade das estruturas do tipo S é maior do que as do tipo G, uma vez que as estruturas S foram removidas em maiores proporções na temperatura de 165 °C. Este fato pode estar relacionado à maior energia de ativação necessária para degradar as estruturas G, que são menos reativas e possuem maior grau de condensação (MAIA; COLODETTE, 2003). Pode ser justificado devido às unidades G terem um carbono aromático na posição C-5 disponível para realizar ligação carbono-carbono resultando em uma maior resistência na deslignificação (GUTIÉRREZ et al., 2006). Além disso, foi observado que a clivagem β -aril-éter na lignina siringila realiza-se mais facilmente do que na lignina guaiacila, sob diferentes condições alcalinas de cozimento, contribuindo para a velocidade de deslignificação (TSUTSMI et al., 1995).

Todas as práticas de desenvolvimento de madeiras par a indústria de C&P estão buscando a seleção de árvores com altos teores de relação S/G, especialmente para indústrias de eucalipto, que apresentam relação S/G relativamente variável (BOSE et al., 2009).

A seletividade do cozimento kraft pode ser medida pelos valores de rendimento, a um número kappa fixo. Isso porque, para um mesmo grau de deslignificação, valores mais altos de rendimento implicam em menor degradação e dissolução dos carboidratos da madeira na operação de cozimento. Na Figura 37 foi realizada uma correlação entre a relação S/G e o rendimento depurado da polpação kraft em cada temperatura.

Figura 37 – Correlação entre relação S/G e rendimento total.



Foi verificado que a relação S/G da lignina apresentou correlação positiva e significativa com o rendimento total em número kappa 17 (Figura 37), isto significa maior reatividade da lignina siringil durante a polpação kraft, e menor degradação dos carboidratos, apresentando maior rendimento da polpação. Estes resultados estão de acordo com Del-Río et al. (2005), que verificaram que madeiras com alta relação S/G tendem a apresentar maiores rendimentos da polpação e são mais fáceis de serem deslignificadas durante sua conversão em polpa química. A lignina siringil é conhecida por apresentar maior reatividade, e quanto maior a relação S/G, teoricamente, mais fácil é a deslignificação (OUDIA et al., 2007). De acordo com o Capítulo 2 deste trabalho, a polpa que apresentou maior branqueabilidade foi a polpa proveniente de cozimento em 155 °C, pois foi a amostra que apresentou a maior relação S/G.

Alguns autores (WALLIS et al., 1996) não observaram correlação entre o teor de lignina e a relação S/G para cinco amostras de madeira de *E. globulus* (10 anos de idade), cultivadas

em um mesmo local, no entanto, Bose et al. (2009) encontraram uma excelente correlação linear decrescente com teor de lignina (28% para 16,5%) em exemplares de madeira de populus.

4.2 AVALIAÇÃO DA LIGNINA RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) tem mostrado um potencial significativo no fornecimento de informações estruturais detalhadas para ligninas (SALIBA et al., 2008). As amostras são submetidas a campos magnéticos fortes e irradiadas por radiofrequências cujos valores dependem do núcleo do átomo estudado. O estudo do espectro de RMN fornece uma ideia das vizinhanças e dos arranjos relativos dos átomos.

Apesar dos estudos frequentes com lignina, a complexidade e a estrutura irregular da lignina ainda não são completamente entendidas. A sua análise por diferentes técnicas químicas por via úmida podem ser muito precisas para um determinado grupo funcional ou grupos estruturais. No entanto, cada uma das técnicas apresenta uma quantidade limitada de informação e não são capazes de ceder um quadro geral da estrutura inteira da lignina (CAPANEMA et al., 2004).

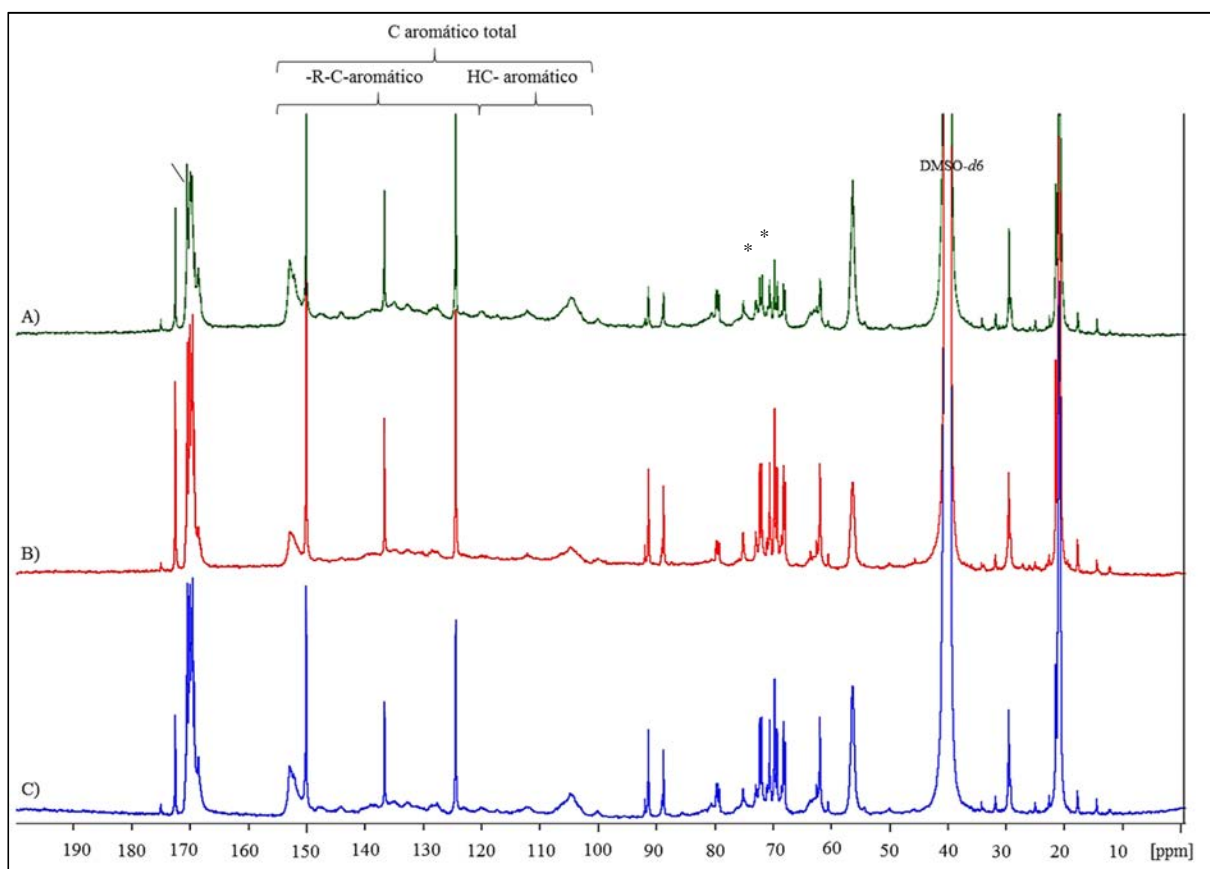
A vantagem dos métodos espectroscópicos em relação aos métodos de degradação é a análise da estrutura inteira da lignina e a detecção direta de seus compostos. A vantagem da RMN com relação a outros métodos espectroscópicos, como infravermelho, ultravioleta visível e espectroscopia de Raman, é que a RMN tem uma resolução muito maior, permitindo que uma gama maior de informação possa ser obtida (CAPANEMA et al., 2004).

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ^{13}C -RMN

A RMN fornece meios fáceis para a caracterização de vários grupos funcionais, incluindo grupos ácidos e metoxilas, unidades fenólicas e alifáticas (RAGAUSKAS et al., 1999). Um espectro de ^{13}C -RMN pode ser subdividido em três regiões principais: uma primeira região delimitada em cerca de 200 a 165 ppm, cobrindo os átomos de carbono dos grupos carbonila; a segunda região que é delimitada de 165 a 100 ppm relativa aos átomos de carbono aromáticos e olefínicos; e uma terceira região, que se estende de 100 a 20 ppm, relativa aos átomos de carbonos alifáticos (α , β , γ e metoxila). A Figura 38 representa os espectros de ^{13}C -RMN das

ligninas residuais obtidas das polpas com NK 17, provenientes de cozimentos kraft nas três diferentes temperaturas.

Figura 38 – Espectro de ^{13}C -RMN das ligninas residuais acetiladas, obtidas com diferentes temperaturas na polpação kraft, (a) 165 °C, (b) 160 °C e (c) 155 °C em DMSO- d_6 .



*contaminantes (carboidratos).

Foi verificado pela Figura 38 que os espectros das três ligninas residuais foram muito semelhantes, todas apresentaram os mesmos sinais, porém com intensidades diferentes. A Tabela 17 representa a atribuição dos sinais principais das estruturas de lignina, realizado conforme a literatura (CAPANEMA et al., 2001; DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2000; DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001; FASHING et al., 2008; FERNÁNDEZ-COSTAS et al., 2014; FROASS; RAGAUSKAS; JIANG, 2008, IBARRA et al., 2007, LIN; DENCE, 1992). As áreas das integrais foram determinadas com relação à área da integral correspondente ao grupo metoxílico (δ 56,3 ppm).

Tabela 17 – Atribuições dos sinais no espectro de ^{13}C -RMN da lignina kraft residual acetilada do *E. grandis* x *E. urophylla*.

| δ ppm | Integral | | | Atribuição |
|--------------|----------|--------|--------|--|
| | 165 °C | 160 °C | 155 °C | |
| 172,5 | 12,6 | 18,9 | 34,6 | Carbono em funções carboxílicas |
| 170,5 | 41,6 | 56,5 | 60,0 | OH primário acetilado alifático |
| 170,0 | 37,0 | 71,0 | 81,6 | OH secundário acetilado alifático |
| 168,1 | 21,6 | 26,6 | 38,1 | OH fenólico acetilado |
| 152,8 | 36,6 | 49,6 | 87,3 | C-3/C-5-O em unidades S |
| 150,1 | 40,8 | 47,6 | 82,6 | C-Ar-O , C3 em unidades G |
| 136,6 | 21,9 | 25,7 | 51,3 | C-Ar-C, C4 em unidades S |
| 124,4 | 35,7 | 45,5 | 79,0 | C-Ar-H, C5 em unidades G |
| 104,9 | 36,0 | 119,2 | 143,8 | C-2/C-6 em unidades S |
| 160-101 | 286,7 | 949,5 | 1262,5 | C-aromático total |
| 160-123 | 205,4 | 581,8 | 752,0 | R-C-aromático (substituído) |
| 125-101 | 81,3 | 367,7 | 510,5 | HC-aromático |
| 91,4 | 10,4 | 11,0 | 27,1 | C-2 em fenilcoumaranas |
| 88,8 | 9,6 | 14,1 | 37,8 | β -O-4 |
| 81,4-78,9 | 19,9 | 34,0 | 46,2 | Ligação éter em C β em β -O-4 e em β -O-4/ α -O-4 |
| 61,9 | 51,4 | 55,4 | 89,7 | H ₂ C γ O |
| 56,3 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | Metoxilas |
| 29,5 | 32,0 | 29,7 | 50,6 | CH ₂ em cadeias alifáticas saturadas |
| 20,8 | 262,7 | 147,2 | 298,6 | CH ₃ em acetatos |

*regularizada conforme a integral da área do grupo metoxílico.

O sinal devido ao carbono metoxílico (δ 56,3 ppm) está bastante intenso, indicando que a abundância desse grupo na macromolécula de lignina é elevada. Este sinal foi adotado como referência para a integração dos demais picos observados no espectro da Tabela 17, conforme realizado por Fasching et al. (2008). Em δ 172 ppm há o sinal correspondente ao carbono de função carboxílica em estruturas de carboidratos e em estruturas laterais saturadas oxidadas (FERNANDEZ-COSTA et al., 2014; DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001). A grande vantagem de se acetilar a lignina é da habilidade de se diferenciar entre os grupos fenólicos hidroxílicos (168,1ppm) e hidroxilas alifáticas primárias (δ 170,5 ppm) e secundárias (δ 170 ppm) (FERNANDEZ-COSTA et al., 2014).

Na região aromática (154-104 ppm) os sinais mais intensos correspondem ao C-2/C6 em S (sinal largo centralizado em 104,5 ppm), ao C3/C5 em unidades S (152,8 ppm), C3 em unidades G, C4 em unidades S e C5 em unidades G, mostrando a predominância de unidades siringil e guaiacil na lignina residual.

Também foi observado em todas as amostras, a presença de carboidratos (δ 77-67). Compostos como carboidratos, e produtos da degradação da lignina são referidos como contaminantes. A Figura 38 revela a presença de carboidratos, como monossacarídeos em todas as ligninas, mas em maior proporção na lignina residual proveniente de cozimento em 165 °C. Eles não interferiram na análise quantitativa dos grupos funcionais considerados na presente análise. É provável que esses carboidratos sejam ligados covalentemente com a lignina e não apenas livre na solução, pois não seriam solúveis em dioxano e seriam removidos após a filtragem na preparação da lignina desta análise.

O conteúdo de grupos fenólicos hidroxílicos nas unidades de lignina são de extrema importância na polpação kraft, pois, exceto por uma quantidade muito pequena de grupos carboxílicos, este é o grupo funcional que confere a solubilidade em água (álcali) à lignina na polpação kraft (DENCE; REEVE, 1996). No presente trabalho, foi verificado também a maior presença de grupos hidroxílicos fenólicos (δ 168,64 ppm) na lignina de 155 °C. Da perspectiva do branqueamento, pode-se considerar como uma vantagem que a lignina residual apresente altos teores de grupos hidroxílicos fenólicos, pois estes reagem preferencialmente com reagentes oxidantes, como oxigênio e dióxido de cloro. No capítulo II desta Tese, foi concluído que a polpa que apresentou maior alvura após o branqueamento de número kappa 17, foi justamente a polpa proveniente de 155 °C.

Segundo Dence e Reeve (1996), após a polpação kraft, o valor médio para grupos fenólicos hidroxílicos na lignina residual, é de aproximadamente 30/100C9 (30 unidades em 100 unidades de fenil-propano), mas este valor depende do número kappa da polpa.

Entre δ 89 e 50 ppm são encontrados sinais correspondentes às interligações oxigenada e não-oxigenada da lignina. Nesta região, o sinal mais proeminente corresponde ao grupo OCH_3 em unidades S e G (δ 56,3 ppm). Estes espectros também exibiram sinais em δ 88,8 ppm, correspondente ao carbono β em ligações β -O-4, de δ 78,9 a 81,4 ppm de ligações éter em $\text{C}\beta$ em β -O-4 e em β -O-4/ α -O-4) em δ 61,9 ppm de $\text{H}_2\text{C}\gamma\text{O}$, sendo que a polpa que apresentou menor quantidade relativa de ligações β -O-4 foi a proveniente de cozimentos em 165 °C. Este fato está de acordo com a literatura, já que ligações carbono-carbono de estruturas β - β foram considerados mais estáveis e, conseqüentemente podem permanecer após a polpação kraft na polpa celulósica. Esta é a principal ligação na lignina nativa, no entanto, é bem aceito que, sob as condições de polpação kraft, é clivada dramaticamente. Depois disso, ocorrem reações de condensação e de ligações duplas conjugadas e as estruturas de hidrocarbonetos saturados podem ser introduzido nas cadeias laterais da lignina, entre outras reações (KRINGSTADT;

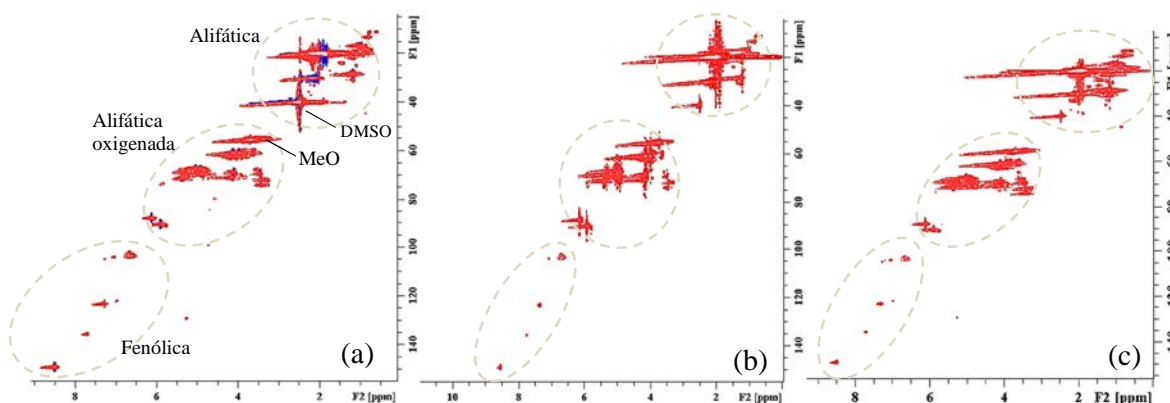
MÖRCK, 1983). Outros estudos refletem resultados semelhantes: Yuan et al. (2009) verificaram que, em lignina Kraft degradada de *Eucalyptus pellita*, a partir do licor negro da polpa com antraquinona, pequenas quantidades de ligações β -O-4 permaneceram na polpa; e Duarte, Robert e Lachenal (2001) mostraram que tanto o cozimento kraft e o isolamento de ligninas por hidrólise ácida induzem à clivagem dessas ligações.

Na região alifática (δ 35 a 10 ppm) os sinais presentes correspondem aos hidrocarbonetos da região lateral da cadeia alifática. Em δ 20,8 ppm há um sinal intenso dos carbonos em acetatos, resultantes da acetilação. Em δ 29,5 ppm há um sinal intenso o qual foi assinalado ao CH₂ em estruturas diaril-metano, que supostamente são formadas durante a polpação kraft (DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001). Novamente, este sinal foi mais intenso para polpa proveniente de 155 °C. Este sinal também foi verificado em espectro ¹³C-RMN de lignina dissolvidas do licor negro de polpação alcalina de coníferas (KRINGSTADT; MÖRCK, 1983; GELLERSTEDT; ROBERT, 1987) e de folhosas. Este sinal também foi observado no espectro de lignina residual de polpa kraft de conífera, mas com menor intensidade (GELLERSTEDT et al., 1999). No entanto, a presença de grupos deste tipo CH₂ não foi detectado na lignina residual extraída através de hidrólise enzimática (Duarte et al., 2000). Isto indica que existem duas possibilidades para a origem do grupo CH₂ em δ 29,5 ppm no espectro das ligninas. Uma possibilidade consiste em que a lignina contendo estruturas tipo diaril-metano na lignina residual são seletivamente isoladas sob hidrólise ácida, mas não sob hidrólise enzimática, ou estes grupos não estão presentes nas ligninas residuais, mas sim, são parte de contaminantes alifáticos fisicamente ligados à lignina residual. Em comparação com o espectro 165 °C, a maior intensidade de sinal 15 no espectro implica que as unidades contendo o grupo CH₂ são menos resistentes à maiores temperaturas.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE RMN 2D-HSQC

As principais características das três ligninas residuais estudadas foram reveladas pelo espectro de 2D RMN-HSQC, conforme Figura 39. Este espectro revelou três regiões principais, correspondentes às regiões alifáticas, alifática oxigenada e aromática das correlações ¹H-¹³C, conforme assinalado na Figura 39.

Figura 39 – Espectro total de 2D RMN-HSQC, δ_C/δ_H 0-170/0-10 ppm, de lignina residual acetilada, provenientes de polpas kraft com cozimentos em (a) 155 °C, (b) 160 °C e (c) 165 °C.



O espectro HSQC da lignina residual kraft isolada das polpas provenientes de diferentes temperaturas de cozimento, mas com mesmo número kappa, exibiram sinais na região alifática do espectro (Figura 39). Os sinais nesta região são normalmente considerados impurezas (CAPANEMA et al., 2001). Algumas destas impurezas estão provavelmente ligadas quimicamente à lignina, pois os processos de extração exaustivos no isolamento da lignina e extração da lignina após a preparação não eliminaram todos os sinais correspondentes à região alifática (CAPANEMA et al., 2001). Crestini et al. (1998) sugere que estes sinais correspondem a grupos alifáticos ligados à lignina por ligações éter ou ésteres. Para Litiä et al. (2003), os sinais nesta região correspondem à extrativos, impurezas de proteínas ou formação de grupos alifáticos durante a polpação. O espectro HSQC confirma também que o sinal em δ_C 29ppm não corresponde às estruturas diaril-metano. Estes resultados estão de acordo com a literatura (FERNÁNDEZ-COSTA, 2014), que indicaram que este carbono é ligado a um próton ressoante em δ_H 3,9 ppm, o que significa que este carbono não é de uma estrutura bifênol-metano. De maneira similar, Capanema et al. (2001) também não encontraram nenhuma estrutura diaril-metano em diversas ligninas residuais.

Na região alifática oxigenada (δ_C/δ_H 50-95/2,5-6,0 ppm) é possível encontrar informação sobre as interligações e estruturas terminais da lignina, juntamente com contaminantes provenientes de carboidratos (FERNÁNDEZ-COSTA, 2014). Vale ressaltar que não são todos os sinais que correspondem a estruturas oxigenadas nesta região. Um sinal proeminente é possível de ser observado em 55,6/3,6 ppm, o qual corresponde aos grupos metoxílicos.

De acordo com a Figura 40, verificou-se a ausência de diferenças entre os sinais de todas as três amostras. Portanto, todas as ligninas apresentaram espectros iguais, não sendo possível

a diferenciação entre eles, apenas uma caracterização. Como apresentaram os mesmos sinais no presente estudo foram realizadas análises dos grupos fenólicos (entre δ_C 100-200), e esta região para as três amostras está representada na Figura 40, sendo os principais sinais atribuídos no espectro 2D RMN-HSQC das ligninas acetiladas representadas na Tabela 18, os quais foram determinados conforme a literatura (BALAKSHIN et al., 2003; RUTKOWSKA et al., 2009).

Figura 40 – Espectro HSQC ampliado da região fenólica das ligninas provenientes de cozimentos kraft em 155, 160 e 165 °C.

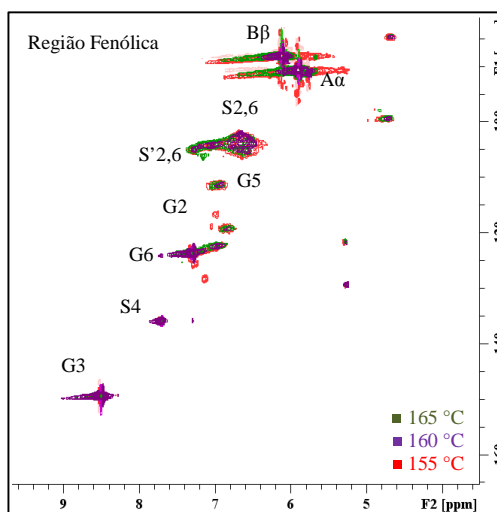


Tabela 18- Atribuição dos sinais do espectro de RMN 2D-HSQC da lignina kraft residual acetilada do *E. grandis* x *E. urophylla*.

| Símbolo | δ_C - δ_H (ppm) | Atribuição |
|------------|-------------------------------|---|
| G3 | 149,5-8,8 | C3-H3 em unidades guaiacil |
| S4 | 135,7-7,7 | C4 em unidades siringil |
| G6 | 123,4-7,4 | C6-H6 em unidades guaiacil |
| G5 | 119,3-6,8 | C5-H5 em unidades guaiacil |
| G2 | 111,3-6,9 | C2-H2 em unidades guaiacil |
| S2,6 | 102,6-6,7 | C2,6-H2,6 em unidades siringil |
| S'2,6 | 104,1-7,0 | C2,6-H2,6 em unidades siringil oxidadas (C α =O) |
| B β | 87,8-6,2 | C β -H β em β -O-4 ligado à unidade G |
| A α | 90,5-5,9 | C α -H α em subestruturas de resinol |
| MeO | 55,6-3,9 | Metoxilas |

Na Figura 40 verificou-se a que a região aromática apresenta alguns sinais sobrepostos de anéis aromáticos de diferentes unidades de lignina. Correlações entre C-H de unidades S e G da lignina puderam ser observados no espectro. A unidade S revelou um sinal proeminente em δ_C - δ_H 102,6/6,7, enquanto unidades G mostraram diferentes correlações para C2-H2 (111,3-

6,9), C5-H5 (δ_C - δ_H 119,3-6,8 ppm), C6-H6 (δ_C - δ_H 123,4-7,4 ppm), C2,6-H2,6 (102,6-6,7 ppm). Sinais correspondente às correlações C2,6-H2,6 em unidades C α oxidadas (S') foram observadas em δ_C - δ_H 104,1-7,0 ppm. Estes mesmos sinais nesta região foram encontrados por Rencoret et al. (2011) para madeiras de *E. globulus*.

5 CONCLUSÕES

A lignina residual de polpas kraft de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* com número kappa 17 provenientes de cozimentos em diferentes temperaturas foi estudada e inferiu-se que:

- a relação S/G apresenta correlação positiva com o rendimento da polpação kraft e maior relação S/G apresentou maior rendimento;

- a maior relação S/G foi observada para a polpa de cozimento kraft em 155 °C e maior branqueabilidade;

- a polpa de 155 °C apresentou maior branqueabilidade, pois a lignina siringil, por apresentar um grupo metoxílico no C5, é mais reativa frente a reagentes de branqueamento.

- a ¹³C-RMN permitiu verificar maior presença de carbonos grupos fenólicos e β-O-4 na polpa proveniente de cozimento kraft em 155 °C, sendo esta amostra a qual apresentou maior branqueabilidade, conforme o Capítulo 2 desta tese;

- a ressonância magnética bidimensional HSQC qualitativa não revelou diferentes sinais para os espectros das três ligninas analisadas, sendo que todas as ligninas apresentaram a mesma estrutura química. Esta análise permitiu confirmar os sinais observados na ¹³C-RMN das ligninas residuais, por ser uma análise mais sensível e mais precisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALAKSHIN, M.Y.; CAPANEMA, E.A.; CHANG, H-M. Recent advances in isolation and analysis of lignins and lignin-carbohydrate complexes. In *Characterization of Lignocellulosics*; Hu, T., Ed.; Blackwell: Oxford, UK, **2008**; 148–166.

BARTON, G. B. Isotopic effect in gas chromatographic analysis of argon for trace oxygen. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 575-575, 1980.

BJÖRKMAN, A. Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. **Svensk papperstidning**, v. 59, n. 13, p. 477-485, 1956.

BOSE, S. K.; FRANCIS, R. C.; GOVENDER, M.; BUSH, T.; SPARK, A. Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. **Bioresource technology**, v. 100, n. 4, p. 1628-1633, 2009.

CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; CHEN, C. L.; GRATZL, J. S.; GRACZ, H. Structural analysis of residual and technical lignins by ¹H-¹³C correlation 2D NMR-spectroscopy. **Holzforschung**, v. 55, n. 3, p. 302-308, 2001.

CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; KADLA, J. F. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1850-1860, 2004.

CAPANEMA, E.; BALAKSHIN, M.; KATAHIRA, R.; CHANG, H. M.; JAMEEL, H. How well do MWL and CEL preparations represent the whole hardwood lignin? **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 35, n. 1, p. 17-26, 2015.

CHANG, H.-M.; COWLING, E.B.; BROWN, W. Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce. **Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 29, n. 5, p. 153-159, 1975.

CHIANG, V.L. Understanding gene function and control in lignin formation in wood. **Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 139-144, 2005.

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A.; WALLIS, A.F.A. Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation woods. **Appita Journal**, v.43, n.3, p. 193-198, 1990.

DEL RÍO, J.C., GUTIÉRREZ, A., HERNANDO, M., LANDÍN, P., ROMERO, J., MARTÍNEZ, A.T., 2005. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p. 110-115, 2005.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800p.

DUARTE, A. P.; ROBERT, D.; LACHENAL, D. Eucalyptus globulus kraft pulp residual lignins. Part 1. Effects of extraction methods upon lignin structure. **Holzforschung**, v. 54, n. 4, p. 365-372, 2000.

DUARTE, A. P.; ROBERT, D.; LACHENAL, D. Eucalyptus globulus kraft pulp residual lignin. Part 2. Modification of residual lignin structure in oxygen bleaching. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 645-651, 2001.

ERICSSON, K.; NILSSON, L.J.; NILSSON, M. New energy strategies in the Swedish pulp and paper industry—the role of national and EU climate and energy policies. **Energy policy**, v. 39, n. 3, p. 1439-1449, 2011.

FASCHING, M.; SCHRÖDER, P.; WOLLBOLDT, R. P.; WEBER, H. K.; SIXTA, H. A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution. **Holzforschung**, v. 62, n. 1, p. 15-23, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984. p.167-181.

FERNÁNDEZ-COSTAS, C.; GOUVEIA, S.; SANROMÁN, M. A.; MOLDES, D. Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 156-166, 2014.

FORNELL, R.; BERNTSSON, T.; ÅSBLAD, A. Process integration study of a kraft pulp mill converted to an ethanol production plant—part B: Techno-economic analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 42, n. 1, p. 179-190, 2012.

FROASS, P. M.; RAGAUSKAS, A. J.; JIANG, J. E. Nuclear magnetic resonance studies. 4. Analysis of residual lignin after kraft pulping. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 8, p. 3388-3394, 1998.

GELLERSTEDT, G.; PRANDA, J.; LINDFORS, E.-L. Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 14, n. 4, p. 467-482, 1994.

GELLERSTEDT, G.; HEUTS, L.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of pulp and paper science**, v. 25, n. 4, p. 111-117, 1999.

GELLERSTEDT, G.; ROBERT, D. Quantitative ¹³C NMR analysis of kraft lignins. **Acta chemica Scandinavica. Series B. Organic chemistry and biochemistry**, v. 41, n. 7, p. 541-546, 1987.

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**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GUTIÉRREZ, A. RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RIO, J. C. Chemical characterization of lignina and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 2138-2144, 2006.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R.S. Can lignin be accurately measured? **Crop Science Society of America**, v.45, p.832-839, 2005.

HIMMELSBACH, D. S.; BARTON, F. E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of grass lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 1203-1208, 1980.

IBARRA, D.; CHÁVEZ, M. I.; RENCORET, J.; DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; CAMARERO, S.; MARTÍNEZ, M. J.; JIMÉNEZ-BARBERO, J.; MARTÍNEZ, A. T. Lignin modification during Eucalyptus globulus kraft pulping followed by totally chlorine-free bleaching: a two-dimensional nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared, and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 3477-3490, 2007.

IKEDA, T.; HOLTMAN, K.; KADLA, J. F.; CHANG, H.-M.; JAMEEL, H. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, n. 50, p. 129–135, 2002.

JÄÄSKELÄINEN, A.S., SUN, Y., ARGYROPOULOS, D.S., TAMMINEN, T., HORTLING, B. The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 91-102, 2003.

JÖNSSON, J.; RUOHONEN, P.; MICHEL, G.; BERNTSSON, T. The potential for steam savings and implementation of different biorefinery concepts in Scandinavian integrated TMP and paper mills. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 13, p. 2107-2114, 2011.

KARIKALLIO, H.; MÄKI-FRÄNTI, P.; SUHONEN, N. Competition in the global pulp and paper industries—An evaluation based on three approaches. **Journal of forest economics**, v. 17, n. 1, p. 91-104, 2011.

KLUGMAN, S.; KARLSSON, M.; MOSHFEGH, B.. A Swedish integrated pulp and paper mill—Energy optimisation and local heat cooperation. **Energy Policy**, v. 37, n. 7, p. 2514-2524, 2009.

KOCH, G.; KLEIST, G. Application of scanning UV microspectrophotometry to localise lignins and phenolic extractives in plant cell walls. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 563-567, 2001.

KOCH, G.; ROSE, B.; PATT, R.; KORDSACHIA, O. Topochemical investigations on delignification of *Picea abies* [L.] Karst. during alkaline sulfite (ASA) and bisulfite pulping by scanning UV microspectrophotometry. **Holzforschung**, v. 57, n. 6, p. 611-618, 2003.

KRINGSTAD, K. P.; MÖRCK, R. ¹³C-NMR spectra of kraft lignins. **Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 37, n. 5, p. 237-244, 1983.

LAWOKO, M.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Structural differences between the lignin carbohydrate complexes in wood and in chemical pulps. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 3467-3473, 2005.

- LI, S.; LUNDQUIST, K. N. U. T. A new method for the analysis of phenolic groups in lignins by ^1H NMR spectroscopy. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 9, n. 3, p. 191-195, 1994.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Springer series in wood science, 1992. 578p.
- LUNDQUIST, K. N. U. T On the occurrence of β -1 structures in lignins. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 7, n. 2, p. 179-185, 1987.
- LUNDQUIST, K. N. U. T.; OLSSON, TOMAS. NMR studies of lignins. 1. Signals due to protons in formyl groups. **Acta chemica scandinavica**, v. 31, n. 9, p. 788-792, 1977.
- LUNDQUIST, K.N. U. T. NMR studies of lignins. 5. Investigation of non-derivatized spruce and birch lignin by ^1H NMR spectroscopy. **Acta chemica scandinavica**, v. 35, p. 497-501, 1981.
- MACHANI, M.; NOURELFATH, M.; D'AMOURS, S. A mathematically-based framework for evaluating the technical and economic potential of integrating bioenergy production within pulp and paper mills. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 126-139, 2014.
- MAIA, E. P.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, v. 27, n. 2, p. 217-232, 2003.
- MANSFIELD, S.D.; KIM, H.; LU, F.; RALPH, J. Whole plant cell wall characterization using solution-state 2D NMR. **Nature protocols**, v. 7, n. 9, p. 1579-1589, 2012.
- MARADUR, S. P.; KIM, C. H.; KIM, S. Y.; KIM, B. H.; KIM, W. C.; YANG, K. S. Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 5, p. 453-459, 2012.
- MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus spp.* por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- NUNES, C. A. **Uso da pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas na determinação da relação siringil/guaiacil em ligninas de *Eucalyptus spp.*** 2008. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- ODIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* Kraft pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.233-242, 2007.
- PAN, D. R.; TAI, D. S.; CHEN, C. L.; ROBERT, D. Comparative studies on chemical composition of wood components in recent and ancient woods of *Bischofia polycarpa*. **Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 44, n. 1, p. 7-16, 1990.

PEARL, I. A. Utilization of by-products of the pulp and paper industry. **Tappi Journal**, v. 65, n. 5, p. 68-73, 1982.

PHILLIPS, R. B.; JAMEEL, H.; CHANG, H. M. Integration of pulp and paper technology with bioethanol production. **Biotechnology for biofuels**, v. 6, n. 1, p. 13, 2013.

RAGAUSKAS, A. J.; LIN, W.; MCDONOUGH, T. J.; JIANG, J. E. NMR studies, Part 5: Nature of residual lignin in kraft pulps. **Tappi journal**, v. 82, n. 9, 1999.

RENCORET, J.; GUTIÉRREZ, A.; NIETO, L.; JIMÉNEZ-BARBERO, J.; FAULDS, C. B.; KIM, H.; JOSÉ, C. Lignin composition and structure in young versus adult *Eucalyptus globulus* plants. **Plant physiology**, v. 155, n. 2, p. 667-682, 2011.

ROEDER, T., KOCH, G., SIXTA, H. Application of confocal Raman spectroscopy for the topochemical distribution of lignin and cellulose in plant cell walls of beech wood (*Fagus sylvatica* L.) compared to UV microspectrophotometry. **Holzforschung**, v. 58, n. 5, p. 480-482, 2004.

RUTKOWSKA, E. W.; WOLLBOLDT, P.; ZUCKERSTAETTER, G., WEBER, H. K.; SIXTA, H. Characterization of structural changes in lignin during continuous batch kraft cooking of *Eucalyptus globulus*. **BioResources**, v. 4, n. 1, p. 172-193, 2008.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, R. B.; HART, P.; JAMEEL, H.; CHANG, H. M. Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1456-1477, 2013.

SILVA, V. L. **Caracterização de ligninas *Eucalyptus* spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. 1316p.

SVENSSON, E.; BERNTSSON, T.. The effect of long lead times for planning of energy efficiency and biorefinery technologies at a pulp mill. **Renewable Energy**, v. 61, p. 12-16, 2014.

TSUTSUMI, Y.; KONDO, R.; SAKAI, K.; IMAMURA, H. The difference of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline systems. **Holzforschung**, v.49, p.423-428, 1995.

WEN, J. L.; SUN, S. L.; XUE, B. L.; SUN, R. C. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state nuclear magnetic resonance (NMR) methodology. **Materials**, v. 6, n. 1, p. 359-391, 2013.

WU, S.B.; ARGYROPOULOS, D.S. An improved method for isolating lignin in high yield and purity. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 29, n. 7, p. 235-240, 2003.

YUAN, T.-Q.; SUN, S. N.; XU, F.; SUN, R. C Characterization of lignin–carbohydrate complex (LCC) linkages by quantitative ^{13}C and 2D HSQC NMR spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 19, p. 10604-10614, 2011.

Apêndice A – Análise de variância

Tabela 19 - Média dos resultados de índice de tração (N.m/g) em função do número de revoluções PFI.

| Temperatura de cozimento | Número kappa | Revoluções, PFI | | | | |
|--------------------------|--------------|-----------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| 155 °C | NK17 | 23a | 79a | 94a | 107a | 120a |
| | NK15 | 20b | 75b | 90a | 109a | 110b |
| | NK13 | 17c | 67c | 87b | 100b | 105c |
| 160 °C | NK17 | 22a | 72b | 93a | 103b | 115b |
| | NK15 | 20b | 62c | 87b | 92c | 107c |
| | NK13 | 17c | 58d | 83c | 90c | 101e |
| 165 °C | NK17 | 19b | 75b | 90a | 100b | 102d |
| | NK15 | 17c | 47e | 70d | 85d | 104d |
| | NK13 | 14d | 45e | 65e | 79d | 82f |

*As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 20 – Média dos resultados de lisura Bekk (segundos) em função do número de revoluções PFI.

| Temperatura de cozimento | Número kappa | Revoluções, PFI | | | | |
|--------------------------|--------------|-----------------|------|------|------|-------|
| | | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| 155 °C | NK17 | 13 a | 49 a | 64 a | 88 a | 100 a |
| | NK15 | 11 b | 40 b | 66 a | 82 b | 98 a |
| | NK13 | 7c | 30 c | 44 b | 60 d | 80 b |
| 160 °C | NK17 | 13 a | 49 a | 65 a | 76 a | 93 a |
| | NK15 | 11 b | 42 b | 67 a | 68 b | 95 a |
| | NK13 | 7 c | 24 c | 42 b | 50 e | 74 d |
| 165 °C | NK17 | 13 a | 43 a | 61 a | 73 b | 98 a |
| | NK15 | 10 b | 38 b | 58 a | 73 b | 88 b |
| | NK13 | 7 c | 22 d | 41 b | 65 c | 72 d |

*As médias seguidas pela mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.