

Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio

Effect of pulp kappa number, lignin and hexenuronic acid contents on oxygen delignification performance

Gustavo Ventorim¹, Kátia Dionísio Oliveira²,
Jorge Luiz Colodette³, Marcelo Moreira da Costa⁴

Resumo

O objetivo deste estudo foi determinar a influência do número kappa, do conteúdo de HexA's e do conteúdo de lignina da polpa marrom no desempenho da deslignificação com oxigênio (pré-O₂). Num período de seis meses, foram selecionadas duas amostras industriais de polpas ITC e outra KobudoMARI de números kappa e de HexA's variando na faixa de 10,0 – 21,7 mmol/mg e 23,2 – 56,7 mmol/mg, respectivamente, as quais foram deslignificadas com oxigênio em condições fixas. O número kappa da polpa foi fracionado em lignina e HexA's e esta fração correlacionada com importante índice de desempenho da pré-O₂. Concluiu-se que não há correlação significativa, ao nível de 5% de significância, do número kappa, teor de HexA's e teor de lignina de polpa marrom com a eficiência, a seletividade e o rendimento (medido por TOC) da pré-O₂, para as amostras ITC e KobudoMARI.

Palavras-Chave: Deslignificação com oxigênio, Lignina, Ácidos hexenurônicos, Rendimento

Abstract

This study aimed at determining the effect of kappa number, lignin and hexenuronic acid contents on oxygen stage performance. Industrial brown pulps produced by the ITC and KobudoMARI cooking technologies, of kappa number and HexA's contents varying in the range of 10-21.7 and 23.2-56.7 mmol/kg, respectively, were collected in a period of 6 months and delignified with oxygen under fixed conditions. Kappa number was fractionated into lignin and hexenuronic acid and each fraction correlated with oxygen stage performance. It was concluded that O-stage efficiency, selectivity and yield does not correlate significantly with kappa number, lignin or hexenuronic acid contents for the ITC and KobudoMARI pulps at 5% of significance.

Keywords: Yield pulp, Oxygen delignification, Lignin, Hexenuronic acid

INTRODUÇÃO

Tem sido relatado (DAHLMAN *et al.*, 1996) que os ácidos hexenurônicos não reagem em meio alcalino e, por isso, afetam negativamente o desempenho da pré-O₂. Por outro lado, há relatos de que somente as frações de lignina contendo grupos hidroxílicos fenólicos reagem com oxigênio (COLODETTE *et al.*, 1999). Esta fração da lignina representa apenas 50% da lignina total presente na polpa kraft marrom (WHITE *et al.*, 1996).

Os principais componentes do número kappa de polpa de fibra curta são os ácidos hexenurônicos e a lignina (COSTA e COLODETTE, 2002). A fração de lignina pode ser dividida em lignina lixiviável em álcali, composta principalmente de estruturas moleculares de baixo peso

molecular que contêm grupos fenólicos livres, e uma fração de lignina não-lixiviável de maior peso molecular, que está quimicamente unida a outros componentes da parede celular (EIRAS *et al.*, 2003). Estudos recentes indicam que o desempenho da deslignificação com oxigênio aumenta com o aumento do teor de lignina lixiviável da polpa e diminui com aumento do seu teor dos ácidos hexenurônicos (EIRAS *et al.*, 2003).

Tem sido também relatado que polpas contendo altos teores de ácidos hexenurônicos perdem menos rendimento quando expostas a tratamento alcalino, como a deslignificação com oxigênio (JIANG *et al.*, 2000). Argumenta-se que os ácidos hexenurônicos protegem as xilanas contra reações de despolimerização terminal (JIANG *et al.*, 2000).

¹Professor Doutor do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Estadual Paulista – Campus de Itapeva – Rua Geraldo Alckmin, 519 – Vila Nossa Senhora de Fátima - Itapeva, SP – 1809-010 - E-mail: ventorim@itapeva.unesp.br

²Doutoranda em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

³Professor Titular do Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV - Universidade Federal de Viçosa - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 – E-mail: colodett@ufv.br

⁴Pesquisador do Grupo LEPAMAP do Departamento de Engenharia Química da Universidad de Girona - Av. Lluís Santaló s/n - 17071 Girona - Espanha - E-mail: u880831@correu.udg.es

A composição da polpa marrom e pré-O₂, quanto ao seu conteúdo de ácidos hexenurônicos, lignina lixiviável, lignina não-lixiviável, etc., depende grandemente do número kappa da polpa, do processo de cozimento, das condições de cozimento e do tipo de madeira. Por isso, no processo industrial ocorrem variações substanciais no desempenho da pré-O₂, que é muito influenciado pela composição química da polpa.

Para que se tenha um melhor entendimento das causas das oscilações do desempenho da pré O₂ em nível industrial, foram selecionadas 11 amostras de polpas industriais produzidas pelo “Iso Thermal Cooking” (ITC) de diferentes números kappa e outras 11 produzidas pelo processo KobudoMARI, também de número kappa variado. O objetivo do estudo mais detalhado

da etapa de deslignificação com oxigênio, foi verificar a relação existente entre o número kappa, os teores de ácidos hexenurônicos e os teores de lignina de polpas celulósicas com a eficiência, a seletividade e o rendimento da etapa de deslignificação com oxigênio.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas vinte e duas amostras de polpas não branqueadas industriais provenientes de dois processos de polpação (“Iso Thermal Cooking” = ITC e KobudoMARI). Foram consideradas 11 amostras de polpa ITC e 11 KOBUDOMARI com diferentes números kappa. As características iniciais das amostras estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Características das polpas marrons provenientes do cozimento ITC. (Characteristics of brown pulps from ITC cooking)

Polpa	Característica das polpas provenientes do cozimento ITC				
	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Lignina klason (%)	HexA's (mmol/kg)
2A	15,8	41,3	39,8	1,32	52,5
2B	13,6	39,7	41,1	1,25	39,9
2C	11,4	32,4	41,0	1,05	35,5
2D	13,1	48,4	40,3	1,07	37,5
2E	12,9	33,7	36,9	1,05	35,5
2F	10,0	28,4	40,8	0,92	26,1
2G	14,1	32,9	35,6	1,29	29,6
2H	14,6	37,3	35,8	1,41	30,8
2I	14,8	33,5	34,6	1,40	23,2
2J	15,6	38,7	35,1	1,38	27,0
2L	18,0	30,0	32,6	1,60	

Tabela 1A. Características da polpa marrom e deslignificada com oxigênio. (Characteristics of brown pulps and the delignified pulp with oxygen)

Polpas	UKP					Pré-O ₂					
	visc. cP	Alv. %	Lig.K, %	Hexa, mmol/kg	#K	#K Pré O ₂	Delta #k	Lig.K, %	Delta Lig.K%	Hexa, mmol/kg	Viscos.Pré O ₂ , mPa.s
1A	39,7	38,3	1,31	50,8	14,7	8,1	6,60	0,387	0,92	44,27	23,80
1B	33,6	38,9	1,00	48,6	13,2	7,1	6,07	0,359	0,64	40,86	20,60
1C	29,0	39,2	0,93	45,2	12,2	7,6	4,60	0,392	0,54	40,95	19,60
1D	37,0	33,8	1,18	51,1	14,6	9,1	5,50	0,503	0,68	29,06	22,10
1E	37,2	35,8	1,00	40,1	11,9	6,8	5,10	0,467	0,53	45,82	18,70
1F	34,5	34,0	1,30	49,9	14,4	9,4	5,00	0,510	0,79	43,69	27,60
1G	39,2	32,5	1,44	56,0	16,8	10,6	6,20	0,602	0,84	49,88	30,80
1H	33,3	35,0	1,41	50,3	15,7	9,2	6,50	0,522	0,89	37,27	26,70
1I	39,1	36,3	1,37	54,0	15,6	8,8	6,80	0,450	0,92	44,38	25,40
1J	46,6	33,4	1,24	56,7	17,8	9,9	7,90	0,450	0,79	47,3	28,40
1L	54,0	29,4	1,99		21,7	11,9	9,80	0,645	1,35	49,85	32,2
2A	41,30	39,80	1,32	52,50	15,8	10,8	5,0	0,675	0,65	44,65	34,7
2B	39,70	41,10	1,25	39,90	13,6	8,8	4,8	0,52	0,73	41,21	27,9
2C	32,40	41,00	1,05	35,50	11,4	8,0	3,4	0,505	0,55	45,21	23,2
2D	48,40	40,30	1,07	37,50	13,1	9,0	4,1	0,52	0,55	43,27	34,3
2E	33,7	36,9	1,05	35,50	12,9	8,2	4,7	0,45	0,60	39,79	23,8
2F	28,4	40,8	0,92	26,10	10,0	6,2	3,8	0,415	0,51	45,51	21,0
2G	32,9	35,6	1,29	29,60	14,1	9,0	5,1	0,6	0,69		28,8
2H	37,3	35,8	1,41	30,80	14,6	9,3	5,3		1,41	39,91	26,8
2I	33,5	34,6	1,40	23,20	14,8	9,8	5,0	0,52	0,88	45,12	29,2
2J	38,7	35,1	1,38	27,00	15,6	8,9	6,7	0,49	0,89	46,95	24,5
2L	30,0	32,6	1,60		18,0	9,9	8,1	0,674	0,93	42,55	27,3

Tabela 2. Características das polpas marrons provenientes do cozimento KobudoMARI. (Characteristics of brown pulps from KobudoMARI cooking)

Polpa	Característica das polpas provenientes do cozimento KobudoMARI				
	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Alvura (% ISO)	Lignina klason (%)	HexA's (mmol/kg)
1A	14,7	39,7	38,3	1,31	50,8
1B	13,2	33,6	38,9	1,00	48,6
1C	12,2	29,0	39,2	0,93	45,2
1D	14,6	37,0	33,8	1,18	51,1
1E	11,9	37,2	35,8	1,00	40,1
1F	14,4	34,5	34,0	1,30	49,9
1G	16,8	39,2	32,5	1,44	56,0
1H	15,7	33,3	35,0	1,41	50,3
1I	15,6	39,1	36,3	1,37	54,0
1J	17,8	46,6	33,4	1,24	56,7
1L	21,7	54,0	29,4	1,99	

Métodos

Deslignificação com oxigênio (O)

Esta etapa foi realizada com amostras de 300 g a.s. (absolutamente seca) de polpa, nas seguintes condições: 10% de consistência, 105 °C, 40 minutos, pressão de O₂ 600 kPa, 18 kg de O₂/t e 18 kg/t de NaOH. Os experimentos foram conduzidos num reator/misturador, modelo Mark V, fabricado pela Quantum Technologies. As cargas de oxigênio e hidróxido de sódio foram adicionadas ao reator após este ter atingido a temperatura pré-estabelecida. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente e, depois de completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa descarregada em uma caixa com peneira de 120 mesh e foram extraídos 300 mL do licor residual para análise de pH. Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca, em temperatura ambiente.

Procedimentos analíticos

Exceto quando explicitamente descrito, os métodos de análise utilizados foram os padrões TAPPI e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Normas utilizadas neste estudo. (Norms used in this study)

Parâmetro analisado	Metodologia
Confecção de folhas	TAPPI – 205
Número kappa	TAPPI – 236
Lignina klason modificada (miniamostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Viscosidade	TAPPI – 230 om 82
Alvura	TAPPI – 525 om 86
Carbono Orgânico Total (TOC)	Standard METHODS – 5310 - A

Análise de ácidos hexenurônicos (HexA's) Preparação das amostras para análise de ácidos hexenurônicos

As polpas foram acondicionadas em sala com temperatura e umidade relativa constantes, para atingir uma consistência de aproximadamente 90%. Em seguida, a amostra foi moída em moinho do tipo Willey, sendo selecionado o material que foi retido em peneira ASTM com tela de 40 mesh.

O material moído foi novamente acondicionado em sala com temperatura e umidade relativa constantes. A pesagem das amostras, para determinação do teor de umidade e realização das análises, foi efetuada em sala climatizada, para maior precisão dos resultados.

Foram pesados, aproximadamente, 300 mg de polpa, com precisão de 0,1 mg, que foram transferidos, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Adicionaram-se, por meio de pipeta, 3 mL de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15 °C) e manteve-se o conjunto a 30 ± 0,2 °C, em banho-maria, por 60 minutos, misturando freqüentemente com bastão de vidro (130x4 mm). Após exatamente 60 minutos, transferiu-se quantitativamente a mistura para um frasco, o qual foi fechado hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio. Os frascos foram colocados em uma panela de pressão de 6 litros e adicionados em cerca de 2,8 litros de água, podendo-se trabalhar com até 12 amostras de cada vez. O conjunto foi mantido por 60 minutos na temperatura máxima. A mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada (2-3 mm) de amianto lavado com ácido.

Análise cromatográfica dos HexA's por HPLC

Passou-se o filtrado preparado através de uma membrana de celulose regenerada (0,45 mm de porosidade) e coletou-se a fração líquida. Foi

injetada a amostra no cromatógrafo líquido de alta pressão, utilizando coluna Shim pack SCR - 102H. A análise dos cromatogramas foi efetuada utilizando-se um padrão de ácido furóico como referência, sendo a concentração do ácido hexenurônico calculada conforme procedimento apresentado a seguir.

As condições cromatográficas foram: Fase estacionária: coluna Shim pack SCR - 102H; Fase móvel: H₂SO₄ 5,0 mmol/L; Fluxo: 1,5 mL/min; Temperatura: 60°C; Detector: UV 254 nm.

A curva de calibração foi construída com as seguintes concentrações de ácido 2-furóico: 12, 24, 48, 72, 96 e 120 micromol/L.

O cálculo da concentração do ácido hexenurônico foi obtido da seguinte forma:

$$\text{Cálculo: [HexA's]} = C * 0,9259;$$

onde, C = concentração em micromol/L de ácido 2-furóico;

e 0,9259 = transformação de micromol/L de ácido 2-furóico em milimol de HexA/kg de polpa.

Eficiência da deslignificação

O cálculo da eficiência da deslignificação é baseado no número kappa de entrada e de saída da pré-O₂. Assim, a eficiência da deslignificação é determinada por:

$$(k_i - k_f) / k_i \times 100$$

em que, sendo k_i = número kappa inicial
k_f = número kappa final.

Seletividade da deslignificação

O cálculo da seletividade da deslignificação é baseado no número kappa e na viscosidade de entrada e de saída da pré-O₂. Dessa forma, a seletividade da deslignificação é dada por:

$$(k_i - k_f) / (V_i - V_f)$$

onde, V_i = viscosidade inicial; V_f = viscosidade final; k_i = número kappa inicial; e k_f = número kappa final. Quanto maior o resultado dessa fórmula, maior é a seletividade.

Análises estatísticas

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis, foram estimados e testados os coeficientes de correlações. As análises de correlação foram efetuadas utilizando o software Statistic. As correlações foram consideradas significativas ao nível de 5% de significância, em que (P) é a probabilidade e (r) a correlação.

Transformação de porcentagem de lignina em mmol/kg

A transformação da porcentagem de lignina na polpa em mmol/kg é feita da seguinte forma:

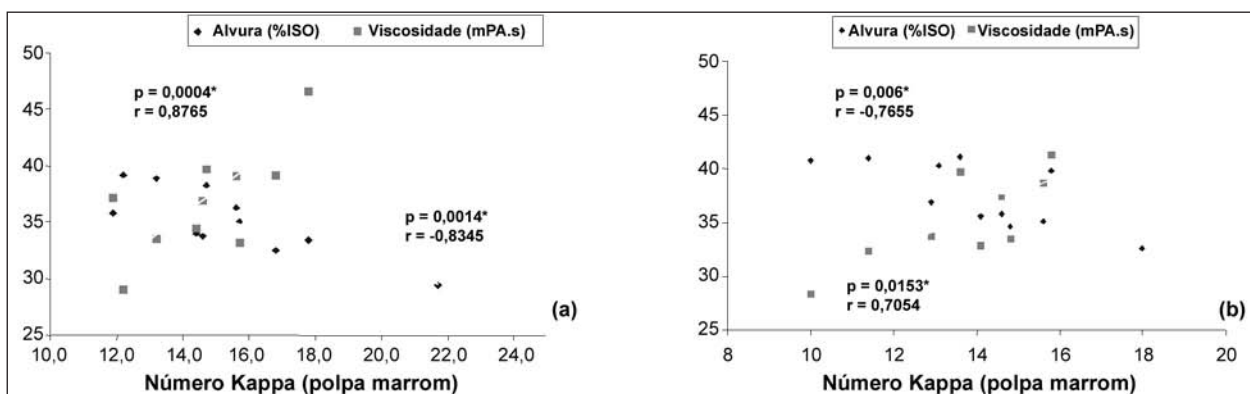
$$\text{Lignina (mmol/kg)} = \% \text{ de lignina} \times 10.000 / 180$$

onde, % de lignina = teor de lignina, em %; 10.000 = transformação de unidades (mol para mmol) e % para unidade de milhar; e 180 = massa molar da lignina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características das polpas marrons

O número kappa das polpas marrons provenientes dos processos de cozimentos KobudoMARI e ITC variaram de 11,9-21,7 e 10-18, respectivamente. As Figuras (1a e 1b) apresentam uma tendência de relação entre as variáveis do número kappa com a alvura e a viscosidade da polpa. A alvura apresentou correlação negativa, com coeficiente de 83 e 77% para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente, isto é, um aumento do número kappa da polpa marrom leva a alvuras menores. Por outro lado, a viscosidade apresentou correlação positiva, com coeficiente de 87 e 71% para polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente, ou seja, um aumento do número kappa da polpa marrom leva a viscosidades maiores. As correlações da alvura e da viscosidade com o número kappa foram significativas em nível de 5% de significância pelo teste de Pearson. Essas tendências eram esperadas.



* = significativo ao nível 5% de significância pelo teste de Pearson.

Figura 1. Influência do número kappa na alvura e na viscosidade das polpas marrons. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Influence of kappa number on the brightness and viscosity of brown pulps. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC).

Nas Figuras (2a e 2b) estão apresentados os principais componentes do número kappa da polpa marrom. A maior fração é composta pela lignina klason, variando de 6,1 a 9,5 unidades de número kappa para o processo KobudoMARI e de 4,1-9,3 unidades de número kappa para o ITC. Os ácidos hexenurônicos também representam fração significativa do número kappa da polpa marrom, variando de 4,0 a 5,6 unidades de número kappa equivalente para o processo KobudoMARI e de 2,3 a 3,8 para o ITC. A conversão dos teores de lignina e HexA's para unidade de número kappa foi efetuada utilizando-se as constantes de 8,44 e 9,94 mmol/kg/ud kappa, respectivamente, conforme citados por Costa e Colodette (2002). Essas amostras foram coletadas em dias e horas que apresentaram distúrbios no processo industrial de cozimento durante um período de seis meses. Os resultados da amostragem no cozimento ITC mostraram mais sensibilidade aos desvios do processo, como maior variabilidade dos conteúdos de lignina klason, dos ácidos hexenurônicos e de outras substâncias responsáveis pelo número kappa da polpa. No processo de cozimento ITC, polpas com números kappa semelhantes apresentaram

diferentes teores de ácidos hexenurônicos. Tem sido relatado (CHAKAR *et al.*, 2000) que cozimentos mais drásticos resultam em polpas com menores teores de HexA's.

Efeito do número kappa da polpa marrom no desempenho da pré-O₂

Nas Figuras 3a e 3b é apresentada a tendência de relação entre as variáveis do número kappa da polpa marrom, proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a eficiência da pré-O₂. Na Tabela 1A estão apresentados os resultados experimentais do teste de deslignificação com oxigênio. Verifica-se que as duas tendências de relação entre as variáveis apresentam uma correlação negativa, com coeficiente de 17% (não-significativo ao nível de 5% de significância pelo teste de Pearson). A eficiência da pré-O₂ variou de 34 a 46% e de 30 a 38% para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente. Tais variações não podem ser explicadas pela variação do número kappa inicial das polpas. Há evidências na literatura (COLODETTE *et al.*, 1996) indicando que polpas de maior número kappa apresentam maior eficiência na pré-O₂. Essa tendência não foi verificada neste estudo.

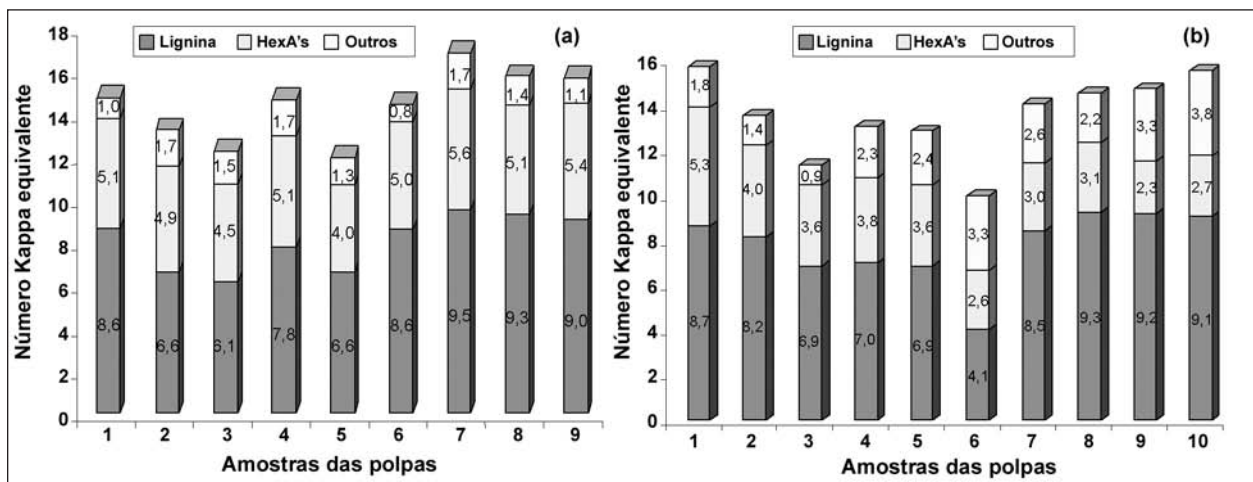


Figura 2. Frações do número kappa das polpas marrons. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (The kappa number fractions of brown pulps. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

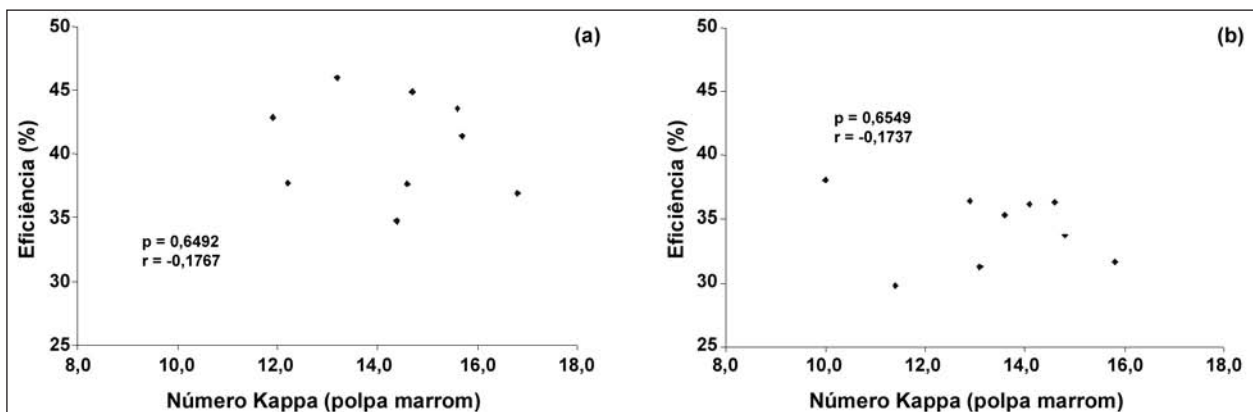


Figura 3. Tendência de variação entre número kappa da polpa marrom e eficiência da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between kappa number of brown pulp and the efficiency of pre-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

Nas Figuras 4a e 4b é mostrada uma tendência de relação entre variáveis do número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O₂. Verifica-se que as duas tendências de relação entre as variáveis apresentam correlação positiva, com coeficientes de 65 e 23%, respectivamente. Embora as polpas produzidas pelo processo KobudoMARI mostrem ligeira correlação entre o número kappa e seletividade, ela não foi significativa ao nível de 5% de significância pelo teste de Pearson. Polpas de maior número kappa apresentam maior viscosidade, por isso, antecipava-se uma menor seletividade para estas polpas, já que as de alta viscosidade tipicamente perdem mais viscosidade na pré-O₂.

Nas Figuras 5a e 5b é apresentada a tendência de relação entre as variáveis do número kappa da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O₂. Verifica-se em ambos os casos uma correlação não-significativa, com coeficientes de 31 e 24%, respectivamente; portanto o rendimento da etapa da pré-O₂ independe do número kappa da polpa marrom de partida. A perda de rendimento na pré-O₂ está muito relacionada à eficiência do processo; como não houve efeito significativo do número kappa na eficiência, o rendimento também não foi significativo.

Efeito do conteúdo dos ácidos hexenurônicos no desempenho da pré-O₂

Nas Figuras 6a e 6b é apresentada a tendência de relação entre as variáveis dos teores de ácidos hexenurônicos das polpas marrons dos cozimentos KobudoMARI e ITC com a eficiência da pré-O₂, respectivamente. Em ambos os casos é constatada uma correlação não-significativa, com coeficientes de 17 e 49%, respectivamente.

As correlações apresentadas não são significativas em nível de 5% de significância pelo teste de Pearson, indicando que a eficiência da pré-O₂ independe do teor de ácidos hexenurônicos da polpa. Esses resultados não estão de acordo com os apresentados por Eiras *et al.* (2003), que mostraram correlação negativa. Deve ser mencionado que as amplitudes de variação do teor dos ácidos hexenurônicos das polpas marrons utilizadas neste estudo foram muito estreitas: 40 a 57 mmol/kg e 23 a 51 mmol/kg para as polpas KobudoMARI e ITC, respectivamente. Embora não significativa, verifica-se ligeira correlação negativa para a polpa ITC, que apresentou amplitude maior de variação no teor dos ácidos hexenurônicos. Deve ser notado que no trabalho de Eiras *et al.* (2003) a amplitude de variação no teor dos ácidos hexenurônicos foi de 10 a 70 mmol/kg.

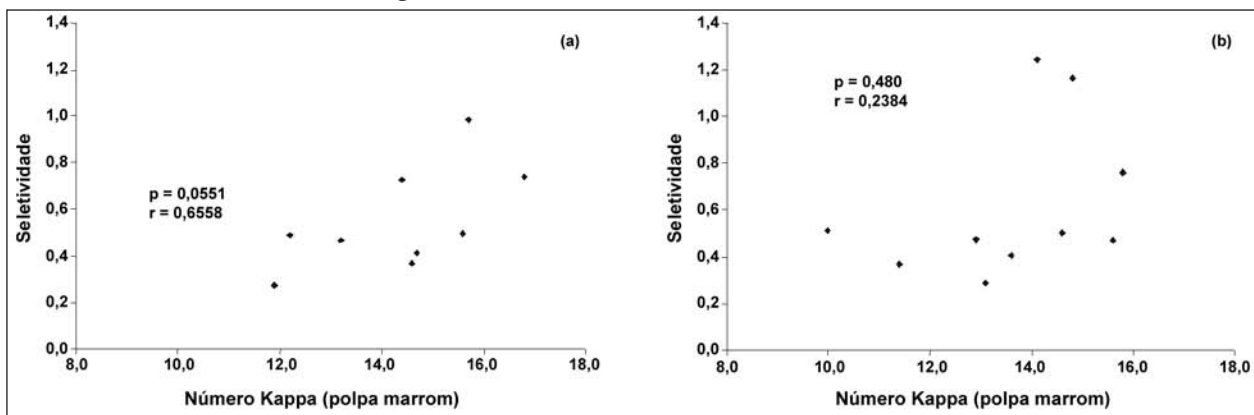


Figura 4. Tendência de variação entre o número kappa da polpa marrom e a seletividade da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between kappa number of brown pulp and the selectivity of pre-O₂. (a) –KobudoMARI; (b) – ITC)

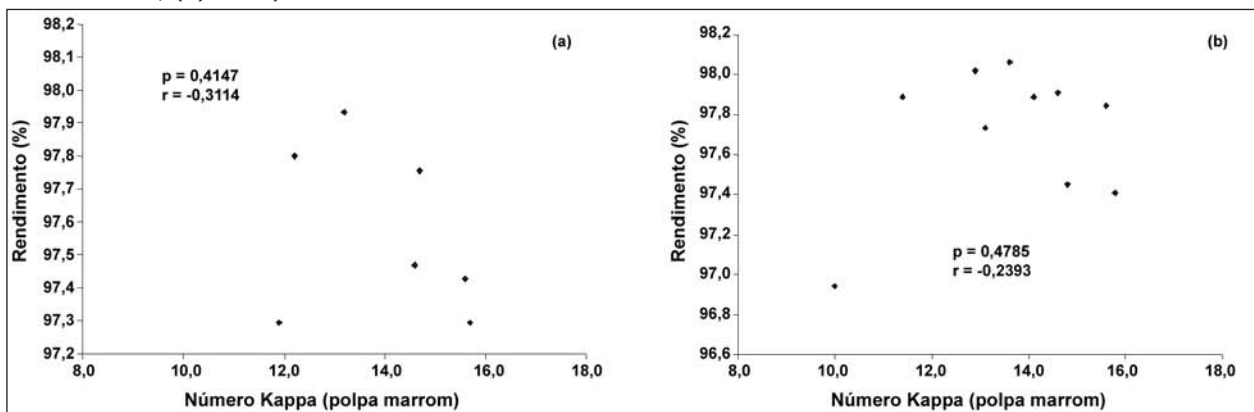


Figura 5. Tendência de variação entre o número kappa da polpa marrom com o rendimento da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between kappa number of brown pulp and the yield with pre-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC).

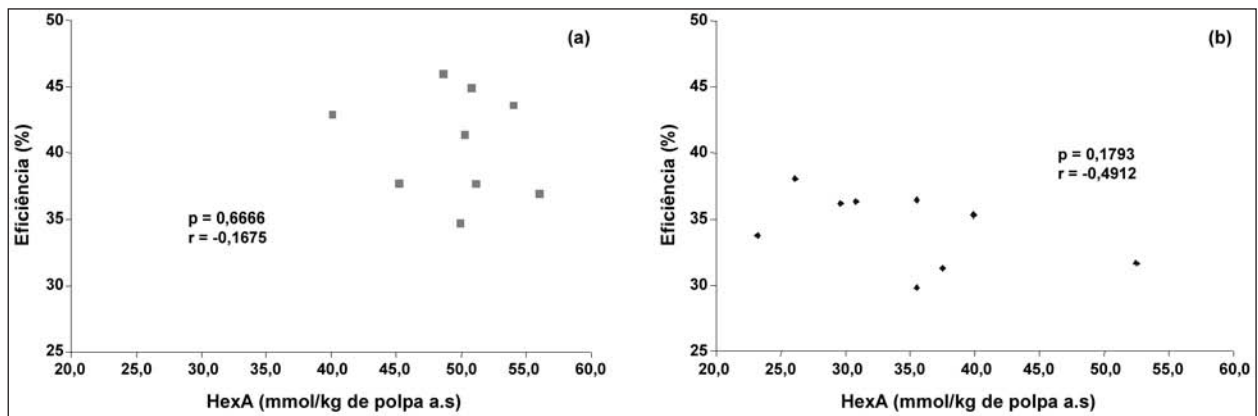


Figura 6. Tendência de variação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a eficiência da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between hexenunoric acid of brown pulp and the efficiency of pre-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

Em princípio, o teor dos ácidos hexenurônicos deveria afetar negativamente a eficiência da pré-O₂, já que estas substâncias não reagem com o oxigênio na pré-O₂. Um fato que pode ter mascarado o estudo de correlação foram as diferenças entre os números kappa iniciais das polpas marrons. Idealmente, um estudo de correlação entre teor dos ácidos hexenurônicos e eficiência da pré-O₂ deve ser realizado com polpas de números kappa iguais ou muito similares.

Deve ser notado que maiores valores dos ácidos hexenurônicos foram encontrados nas polpas marrons produzidas pelo processo KobudoMARI. Tal resultado está de acordo com a teoria de que polpas preparadas por este processo de cozimento contêm maiores conteúdos de xilanas e, por isso, têm maiores rendimentos e, naturalmente, maiores teores dos ácidos hexenurônicos.

Encontram-se nas Figuras 7a e 7b a tendência de relação entre as variáveis dos HexA's da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O₂. Em ambos os casos, observa-se que as correlações foram não-significativas, com coeficiente de 64 e 16%, respectivamente. A seletividade é medida pela relação entre delta kappa e delta viscosidade. No caso do processo Kobu-

doMARI, que resultou em polpas mais ricas em ácidos hexenurônicos, constatou-se uma ligeira correlação, embora não significativa, entre o teor destes ácidos e a seletividade. Os ácidos hexenurônicos podem ter impedido a despolimerização terminal das xilanas, melhorando a seletividade do processo. Essa teoria foi proposta por Jiang *et al.* (2000).

Nas Figuras 8a e 8b é mostrada a tendência de relação entre as variáveis dos teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O₂. Observa-se em ambos os casos correlação não-significativa, com coeficientes de 4 e 14%, respectivamente. O rendimento da etapa da pré-O₂ independe dos teores dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom, contrariando a teoria de Jiang *et al.* (2000).

De acordo com Dahlman *et al.* (1996), os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Portanto, quanto maior o teor desses ácidos na polpa marrom, menor deveria ser a degradação das xilanas durante o estágio de deslignificação com oxigênio; e maior deveria ser o rendimento do processo. Essa tendência não foi observada neste estudo.

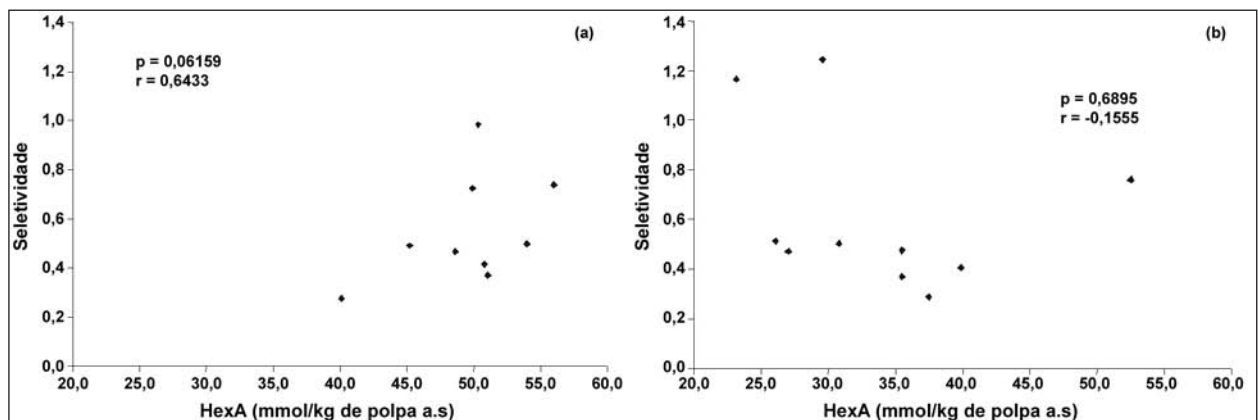


Figura 7. Tendência de variação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a seletividade da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between hexenunoric acid of brown pulp and the selectivity of pre-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

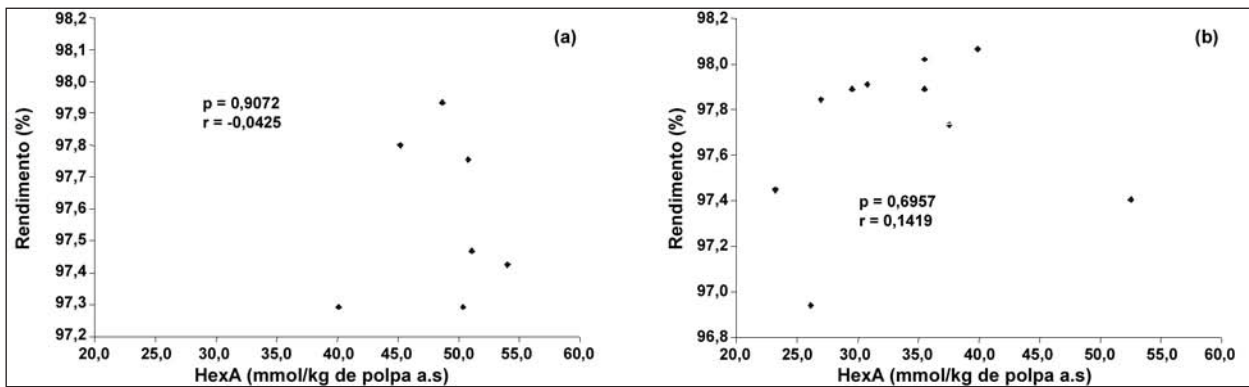


Figura 8. Tendência de variação entre os teores dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom e o rendimento da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between hexenuronic acid of brown pulp and the yield with pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

Uma possível explicação para o fato de a correlação não ter sido verificada é que o oxigênio oxida as unidades terminais dos carboidratos, prevenindo, dessa forma, as reações de despolimerização terminal que causam perda de rendimento durante a deslignificação com oxigênio (COLODETTE *et al.*, 1995). Essas reações independem da presença dos ácidos hexenurônicos. Em outras palavras, as xilanas não precisam da proteção dos ácidos hexenurônicos durante a pré-O₂, pois existe um outro mecanismo que as protegem.

Também é possível que todas as polpas avaliadas possuíssem uma quantidade mínima de ácidos hexenurônicos suficiente para protegê-las contra a despolimerização alcalina. A comprovação ou rejeição da teoria de Jiang *et al.* (2000) requer experimentos com amostras de polpa contendo quantidades ínfimas de ácidos hexenurônicos, como é o caso da polpa soda, e polpas com valores excessivos dos ácidos hexenurônicos, como é o caso de polpas kraft obtidas de cozimento modificado conduzido em baixas temperaturas.

Uma maneira precisa de medir a perda de rendimento durante a pré-O₂ é através da determinação do total de compostos orgânicos contidos nos filtrados dessa etapa. A perda de rendimento no estágio é diretamente proporcional aos teores de matéria orgânica presente nos filtrados que podem ser quantificados pelos teores de TOC e DQO.

Nas Figuras 9a e 9b são mostrados os comportamentos dos ácidos hexenurônicos durante a pré-O₂ para as várias amostras de polpa KobudoMARI e ITC, respectivamente. Nota-se uma taxa de remoção desses ácidos durante a pré-O₂, indicando baixa reatividade dos ácidos hexenurônicos com o oxigênio. A pequena fração de HexA's removida provavelmente acompanha frações de xilana de baixo peso molecular, que são solúveis em álcali. Em razão de não serem removidos em grande extensão durante a pré-O₂, os

HexA's tiveram pouco efeito no rendimento desta etapa, medido gravimetricamente ou através das análises de TOC e DQO dos filtrados.

Efeito da lignina klason no desempenho da pré-O₂

É apresentada nas Figuras 10a e 10b a tendência de relação entre as variáveis dos teores de lignina das polpas marrons provenientes dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC na eficiência da pré-O₂. Observa-se em ambos os casos correlação não-significativa, com coeficiente de 16 e 2%, respectivamente. Contrariamente ao que tem sido aceito industrialmente, não se comprovou nesse estudo o fato de que polpas contendo maior teor de lignina resultam em mais alta eficiência na pré-O₂. Deve ser notado que houve variações significativas nos teores de ligninas. No caso das polpas produzidas pelo processo KobudoMARI, o teor de lignina variou de 52 a 80 mmol(lignina)/kg(polpa absolutamente seca), variação esta que equivale a mais de três unidades de número kappa.

Nas Figuras 11a e 11b é mostrada a tendência de relação entre as variáveis dos teores de lignina da polpa marrom provenientes dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com a seletividade da pré-O₂. Em ambos os casos verifica-se correlação não-significativa, com coeficiente de 62 e 29%, respectivamente.

A princípio, a seletividade da pré-O₂ deveria mesmo melhorar com o aumento do teor de lignina da polpa, já que a ação do oxigênio e de radicais livres dele derivados na lignina reduz suas ações nos carboidratos da polpa. Embora não significativa, no caso da polpa KobudoMARI houve certa correlação positiva entre teor de lignina e seletividade, indicando que a seletividade do processo aumentou com o acréscimo do teor de lignina.

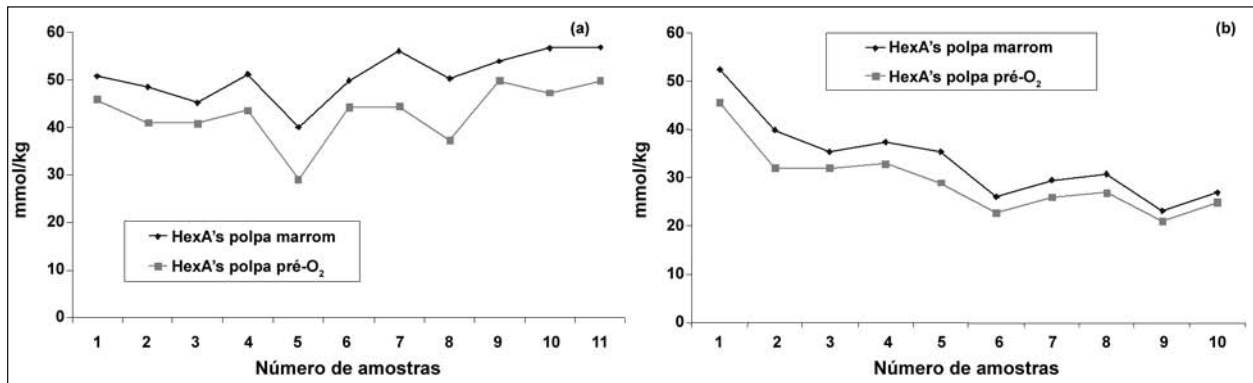


Figura 9. Conteúdo dos ácidos hexenurônicos presentes na polpa marrom e na polpa deslignificada com oxigênio. (a) -KobudoMARI; (b) - ITC. (Content hexenuronic acid of brown pulp and the delignified pulp with oxygen. (a) -KobudoMARI; (b) - ITC)

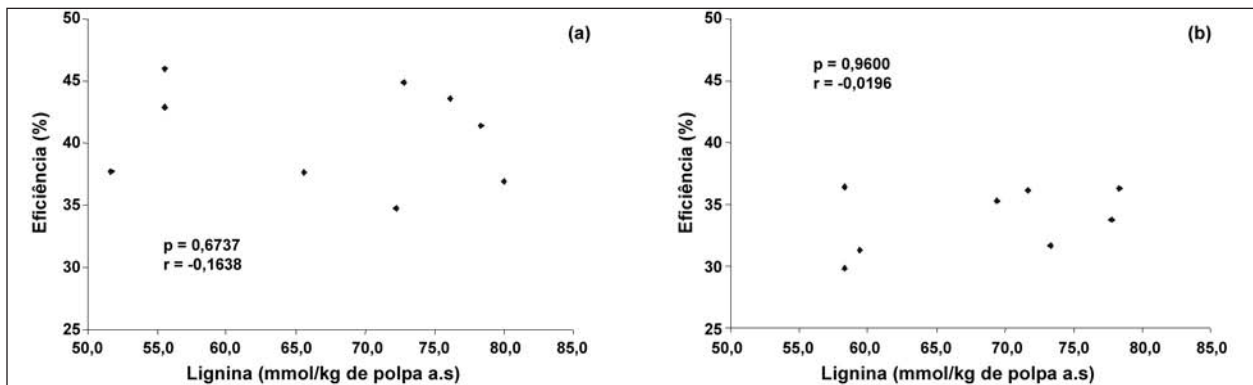


Figura 10. Tendência de variação entre o teor de lignina da polpa marrom e a eficiência da pré-O₂. (a) - KobudoMARI; (b) - ITC. (Tendency of variation between lignin content in the brown pulp and the efficiency of pre-O₂. (a) - KobudoMARI; (b) - ITC)

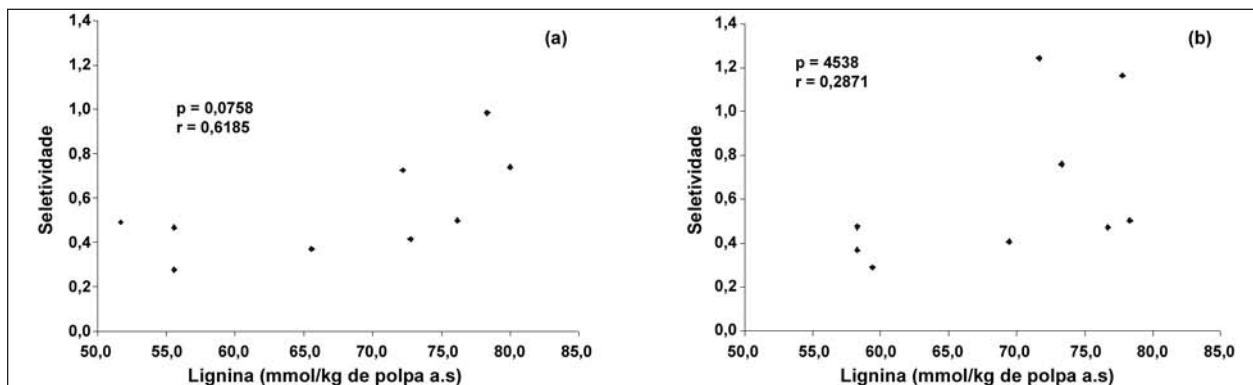


Figura 11. Tendência de variação entre o teor de lignina da polpa marrom e a seletividade da pré-O₂. (a) - KobudoMARI; (b) - ITC. (Tendency of variation between lignin content in the brown pulp and the selectivity of pre-O₂. (a) - KobudoMARI; (b) - ITC)

Nas Figuras 12a e 12b é mostrada a tendência de relação entre as variáveis do teor de lignina da polpa marrom proveniente dos processos de cozimento KobudoMARI e ITC com o rendimento da pré-O₂. Em ambos os casos observam-se correlações não-significativas, com coeficientes de 46 e 18%, respectivamente. Visto que o rendimento da etapa da pré-O₂ depende quase que exclusivamente da quantidade de lignina removida nesta etapa, eram esperadas melhores correlações entre rendimento e teor de lignina da polpa marrom. No entanto,

esses resultados estão de acordo com a baixa correlação observada também para a eficiência de deslignificação (Figuras 10a e 10b). A eficiência mede a quantidade de lignina removida na pré-O₂ e, portanto, tem relação direta com o rendimento.

Os resultados das Figuras 13a e 13b indicam que uma fração significativa da lignina (60-65%) é removida da polpa durante a pré-O₂, apesar de não haver correlação entre o teor de lignina inicial da polpa e a quantidade removida de lignina durante o processo.

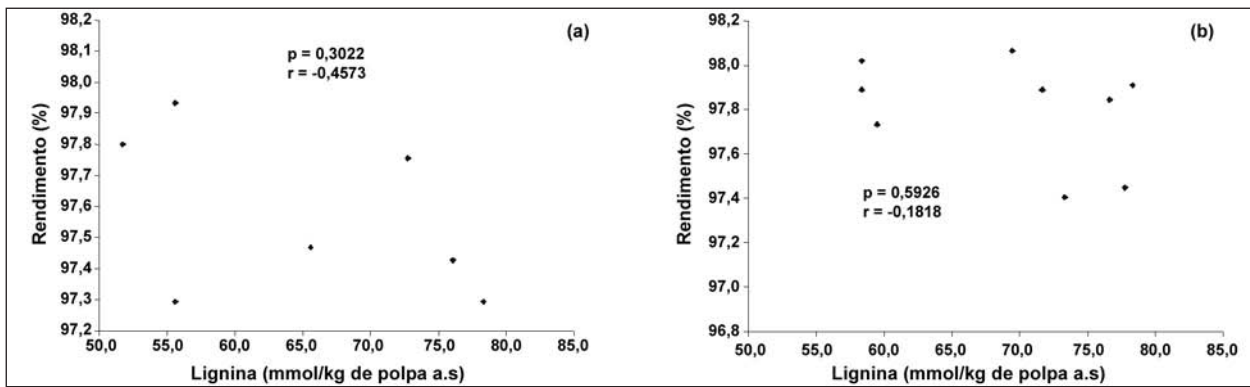


Figura 12. Tendência de variação entre o teor de lignina da polpa marrom e o rendimento da pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (Tendency of variation between the lignin content of brown pulp and yield with pre-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC)

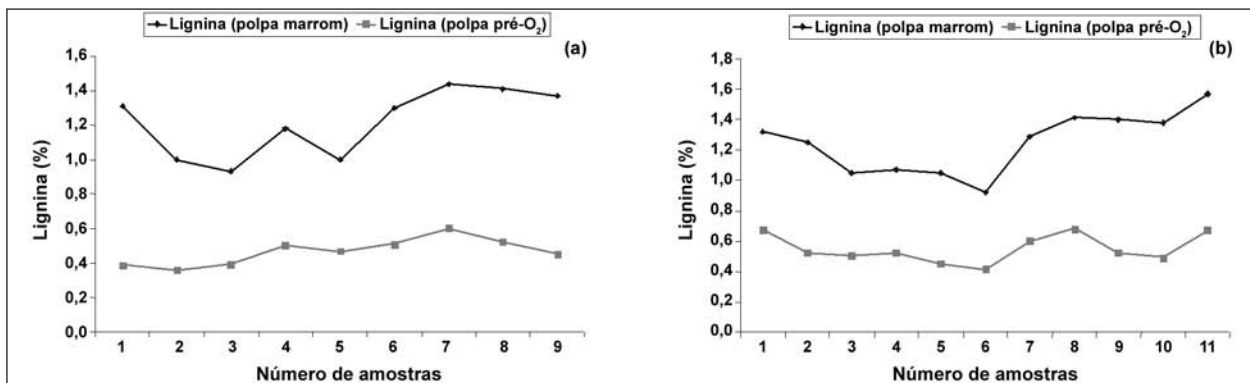


Figura 13. Perfil de lignina da polpa marrom e pré-O₂. (a) – KobudoMARI; (b) – ITC. (The lignin content in the brown pulp and pre-O₂. (a) – kobudoMARI; (b) – ITC).

CONCLUSÕES

- O valor do número kappa inicial, o teor de lignina e o teor dos ácidos hexenurônicos da polpa marrom não apresentaram correlações significativas com a eficiência, seletividade e rendimento da pré-O₂;
- O número kappa da polpa marrom apresentou correlação significativa e positiva com a viscosidade da polpa marrom e correlação significativa e negativa com a alvura de polpa marrom;
- Durante a pré-O₂ a redução do número kappa ocorreu, predominantemente, pela retirada de lignina da polpa, sendo mínima a remoção dos ácidos hexenurônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. *Technical section standard test methods*. Montreal, 1986.

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

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; ARGYROPOULOS, D.S.; ROBLES, Y.A.M.; ALMEIDA, J.M.; MEHLMAN, S.K.; BRITO, A.G.H. Effect of pulping process on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching. *Appita Journal, Carlton*, v.52, n.5, p.368-374, 1999.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D.V.C.; BRITO, A.S.C.H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: *INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. Proceedings...* Orlando: Tappi, 1996. p.1 15.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D.V.C.; BRITO, A.S.C.H.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. *O Papel, São Paulo*, v.56, n.9, p.40-49,1995.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. The effect of kraft pulp composition on its bleachability. In: *INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. Proceedings...* Portland: The Hilton Portland, 2002. p.195-213.

DAHLMAN, O.; MORCK, R.; LARSSON, P.T. Effects of TCF-bleaching on hemicelluloses. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washinton: Tappi, 1996. p.371-376.

EIRAS, K.M.M.; MOUNTEER, A.H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Efecto del contenido de hexasy de lignina lixiviable en la performance de la fase-O de uma pasta. **El Papel**, Palafrugell, v.107, n.10, p.2003.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, São Paulo, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

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

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Test methods. Atlanta: 1998-999. paginação irregular.

WHITE, B. Carbon dioxide on pulp during washing in the minimum impact mill. In: TAPPI PULPING WASHING SYMPOSIUM, 1996. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1996. p.53-56.

