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

Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação

Regina Maria Gomes

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

Piracicaba
2019

Regina Maria Gomes
Engenheiro Florestal

Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JUNIOR**

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

Piracicaba
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Gomes, Regina Maria

Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação / Regina Maria
Gomes. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011.
- - Piracicaba, 2019.

72 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz".

1. Sulfeto de sódio 2. Obtenção de celulose 3. Celulose kraft 4. Processo
soda I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus por sempre ser meu guia e força em todos os momentos.

Aos meus pais, Edimar e Dinair, por todo o incentivo e amor. Ao meu irmão, Edinaldo, por sempre estar ao meu lado e ao lado dos nossos pais. Sem vocês eu nada seria.

Ao meu avô, senhor José Gomes, por me ensinar que o recomeço pode ser doloroso, mas a vida não pode parar. E meu agradecimento especial, *in memoriam*, à dona Regina e dona Nadir, minhas avós, com quem tive a oportunidade de conviver grande parte da minha vida.

Aos familiares que sempre me acolheram e estiveram na torcida para que eu conseguisse chegar ao final desta batalha.

Aos meus professores, com os quais muito aprendi. Em especial, ao professor Francides Gomes da Silva Júnior pela orientação ao longo do doutorado.

Aos membros da banca pela colaboração com este trabalho.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, principalmente ao Departamento de Ciências Florestais e todos os seus funcionários por terem me fornecido todo suporte necessário.

Aos velhos e novos amigos que dividiram comigo os momentos de alegria e tristeza. Em especial, dona Eva e o senhor Manoel que se tornaram minha família pircacicabana.

À coordenação do programa de pós-graduação em Recursos Florestais, especialmente o professor Demóstenes e a Giovana, pela amizade e pela concessão da bolsa de estudo, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos, que de alguma contribuíram e torceram por mim, o meu muito obrigada.

EPÍGRAFE

“A felicidade está em resolver problemas.

Repare que a palavra-chave é ‘resolver’.

Se você evita os problemas ou acha que não tem nenhum,

Está no caminho da infelicidade.

Se acha que não consegue resolver seus problemas,

Estará no mesmo caminho.

O segredo está em resolver os problemas,

E não em não ter problemas. ”

Mark Manson

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Qualidade da madeira para a obtenção de polpa celulósica	13
2.2. Processos alcalinos de polpação	14
2.3. Impactos do sulfeto de sódio nos processos alcalinos de polpação	17
2.4. Parâmetros de controle do processo de polpação	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Material	25
3.2. Caracterização tecnológica do material	25
3.2.1. Densidade básica e aparente dos cavacos	25
3.2.2. Caracterização química	26
3.2.3. Dimensões de fibras e relações	26
3.3. Processos de polpação	27
3.3.1. Análises da polpa	28
3.3.2. Análises do licor negro	29
3.4. Análise de dados	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Caracterização tecnológica do material	33
4.1.1. Densidade básica e aparente dos cavacos	33
4.1.2. Caracterização química	33
4.1.3. Dimensões de fibras e relações	34
4.2. Processos de polpação	35
4.3. Análise do impacto da concentração de sulfeto de sódio no processo de polpação	53
5. CONCLUSÕES	57
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	61
APÊNDICES	67

RESUMO

Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da sulfidez do licor branco sobre a eficiência do processo kraft de polpação e qualidade da polpa celulósica obtida, bem como determinar as condições ótimas de processo. Para realização deste trabalho utilizou-se cavacos industriais de *Eucalyptus* spp., que foram caracterizados tecnologicamente quanto à densidade básica e aparente, composição química e dimensões de fibras. O material foi submetido ao processo de polpação laboratorial com níveis de sulfidez variáveis, em condições previamente otimizadas, visando a obtenção de polpa com número kappa $18 \pm 0,9$ e álcali efetivo residual entre 9 e 12 g.L⁻¹. Foram avaliados nove níveis de sulfidez (tratamentos), a saber: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%. Todos os cozimentos foram realizados em triplicata. Visando atingir o nível de deslignificação especificado (expresso como número kappa), para cada nível de sulfidez, ajustou-se a temperatura máxima e a carga de álcali efetivo. Para cada cozimento foram determinados os rendimentos bruto e depurado, teor de rejeitos, número kappa, teor de ácidos hexenurônicos e viscosidade da polpa; no licor negro determinou-se o pH, as concentrações residuais de álcali efetivo, sulfidez e os teores de sólidos orgânicos, inorgânicos e totais dissolvidos. Com bases nos resultados obtidos calculou-se o número kappa corrigido, seletividade do processo de polpação, consumo específico de madeira, concentrações de álcali efetivo e sulfeto de sódio consumido, consumo específico de álcali efetivo e teor de sólidos gerados por tonelada de polpa produzida. Os resultados foram analisados estatisticamente visando a obtenção de modelos matemáticos (regressões) de forma a determinar o nível ótimo de sulfidez para o processo kraft de polpação de eucalipto. Todos os cozimentos atenderam as premissas propostas. Ao final de todos os cozimentos obteve-se o mesmo grau de deslignificação (número kappa $18 \pm 0,9$) e o álcali efetivo residual se manteve na faixa pré-estabelecida (9 a 12 g.L⁻¹). A variação de sulfidez no licor branco influenciou desde as condições de polpação empregadas até os resultados obtidos. O consumo específico de madeira apresentou comportamento distinto para as regiões de baixa ($S \leq 19,52\%$) e de alta sulfidez ($S > 19,52\%$) e para se atingir as premissas deste trabalho, tornou-se necessário o emprego de condições de polpação variáveis. Sendo que, dentre todos os tratamentos, a condição $S=0\%$ exigiu o maior fator H (1645) e o emprego de maior carga de álcali efetivo (20% como NaOH), o que resultou na menor seletividade (47,4). Nos tratamentos em que se empregou baixa sulfidez no licor branco todo o sulfeto de sódio foi consumido durante o processo de polpação, apresentando maior consumo específico de álcali efetivo. Os tratamentos com maior teor de sulfidez inicial apresentaram maior concentração de ácidos hexenurônicos na polpa marrom. A geração de sólidos por tonelada de polpa produzida manteve-se praticamente constante na região de alta sulfidez ($1,12 \pm 0,1$ tss. t as⁻¹) e apresentou comportamento decrescente nos processos de baixa sulfidez, sendo a maior geração de sólidos (1,34 tss. t as⁻¹) obtida na condição $S=0\%$. Pode-se dizer que para a obtenção de polpa celulósica de eucalipto deve-se utilizar em torno 20% de sulfidez no licor branco, tendo o consumo específico de madeira como parâmetro de definição.

Palavras-chave: Sulfeto de sódio, Obtenção de celulose, Celulose kraft, Processo soda

ABSTRACT

Influence of sulfidity on kraft pulping process

The present work aimed to evaluate the influence of sulfidity of white liquor on the pulping process and pulp quality, as well as to determine the ideal pulp conditions. To perform this work, industrial chips from *Eucalyptus* spp. were used and technologically characterized in terms of basic and apparent density, chemical composition and fiber dimensions. The material was submitted to laboratorial pulping processes with different sulfidity levels under optimized conditions to a kappa number of 18 ± 0.9 and residual effective alkali between 9 and 12 g.L⁻¹. Nine sulfidity levels (treatments) were specified, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40%. All cooks were performed in triplicate. In order to achieve the specified delignification level (expressed as kappa number), for each sulfidity level, the maximum temperature and the effective alkali charge were adjusted. For each cooking process were determined the pulp yield, rejects content, kappa number, hexenuronic acids content and pulp viscosity; in the black liquor it was determined the pH, residual alkali content, sulfidity and residual content of organic, inorganic and total solids. Based on the results obtained, the corrected kappa number, the pulping process selectivity, the specific wood consumption, concentration of effective alkali and sulfidity, and solids generated were calculated per ton of pulp produced. The results were statistically analyzed using mathematical models (regressions) to determine the optimum sulfidity level for the eucalyptus pulping kraft process. All cookings met the proposed premises. At the end of all selected cooks the same degree of delignification (kappa number 18 ± 0.9) and residual effective alkali was kept in the targeted range of 9 to 12g.L⁻¹). The variation of sulfidity in white liquor influenced the pulping conditions employed to the obtained results. The specific wood consumption presented a distinct behavior for regions of low ($S \leq 19.52\%$) and high sulfidity ($S > 19.52\%$) and to reach the premises of this work, it was necessary to use variable pulping conditions. Among all the cooks, the condition of $S = 0\%$ represented the highest factor H (1645) and the use of the highest effective alkali charge (20% as NaOH) resulted in the lowest selectivity (47.4). In the pulping treatments procedures that were used low sulfidity in white liquor, all sodium sulfide was consumed during pulping processes, being considered the largest specific effective alkali consumption. The treatments with the highest initial sulfidity levels resulted in high hexenuronic acid content in brown pulp. The generation of solids content per ton of pulp remained practically constant in the high sulfidity region ($1,12 \pm 0,1$ tss. t as⁻¹) and shows a decreasing behavior in the low sulfidity process, being the largest solids generation ($1,34$ tss. t as⁻¹), in the condition of $S = 0\%$. It can be stated that to obtain eucalyptus pulp should be used around 20% of sulfidity in white liquor, having the specific wood consumption as a defining parameter.

Keywords: Sodium sulfide, Pulping process, Pulp kraft, Soda process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reações de dissociação do sulfeto de sódio	15
Figura 2. Relação entre rendimento depurado e consumo específico de madeira - CEm	39
Figura 3. Consumo específico de madeira em função do nível de sulfidez do licor branco	40
Figura 4. Carga de álcali efetivo aplicado em função do nível de sulfidez do licor branco	42
FIGURA 5. Fator H em função do nível de sulfidez do licor branco	42
Figura 6. Relação entre álcali efetivo consumido- AEC e consumo específico de álcali - AEC'	44
Figura 7. Sulfidez residual em função do nível de sulfidez do licor branco	45
Figura 8. Consumo específico de álcali efetivo – AEC' em função do nível de sulfidez do licor branco.....	46
Figura 9. Concentração de ácidos hexenurônicos – AHex's em função do nível de sulfidez do licor branco.....	47
Figura 10. Número kappa corrigido em função do nível de sulfidez do licor branco	48
Figura 11. Seletividade em função do nível de sulfidez do licor branco	49
Figura 12. Teor de sólidos gerados por tonelada de polpa em função do nível de sulfidez do licor	50
Figura 13. Teor de sólidos totais em função do nível de sulfidez do licor	51
Figura 14. Teor de sólidos orgânicos em função do nível de sulfidez do licor.....	52
Figura 15. Teor de sólidos inorgânicos em função do nível de sulfidez do licor.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais compostos reduzidos de enxofre gerados pelas indústrias de celulose e papel e limites de percepção olfativa	19
Tabela 2. Parâmetros determinados nos licores coletados.....	30
Tabela 3. Densidade básica e aparente dos cavacos de <i>Eucalyptus</i> spp.	33
Tabela 4. Composição química dos cavacos de <i>Eucalyptus</i> spp.	33
Tabela 5. Dimensões das fibras de <i>Eucalyptus</i> spp.....	34
Tabela 6. Média dos resultados obtidos nos cozimentos e resumo da análise de variância ..	37
Tabela 7. Modelos ajustados para consumo específico de madeira, com os parâmetros a e b, os resultados de correlação obtidos e das análises de variância em cada intervalo estudado	39
Tabela 8. Modelos ajustados para carga de álcali efetivo aplicado e fator H, com os parâmetros a e b e os resultados de correlação obtidos	41
Tabela 9. Modelos ajustados para consumo específico de madeira, com os parâmetros a e b, e os resultados de correlação obtidos	45
Tabela 10. Modelos ajustados para concentração de ácidos hexenurônicos, com os parâmetros a, b e c, e os resultados de correlação obtidos	47
Tabela 11. Modelo ajustado para seletividade e sólidos gerados, com os parâmetros a e b e os resultados de correlação obtidos	49
Tabela 12. Modelo ajustado para teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos, com os parâmetros a e b e o resultado de correlação obtido	51

1. INTRODUÇÃO

A obtenção da polpa celulósica a partir de materiais lignocelulósicos pode ser realizada utilizando diferentes tipos de energia e processos. Nos processos químicos de polpação a individualização das fibras é alcançada mediante o emprego de energia química, em condições específicas de tempo, temperatura, pressão e concentração dos reagentes. Dentre os processos químicos, destaca-se o processo kraft, que atualmente é dominante no mundo. O processo kraft de polpação foi patenteado no final do século XIX e utiliza como reagentes químicos o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. De forma geral, o sulfeto de sódio presente no licor de cozimento acelera as reações de deslignificação e produz polpa celulósica mais resistente, quando comparado aos demais processos de polpação.

O processo kraft apresenta como vantagens a elevada qualidade da polpa celulósica produzida, especialmente no que tange à sua branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas. Entretanto, as características da polpa celulósica podem se alterar em função de algumas variáveis do processo, tais como: carga alcalina aplicada, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros. Além disso, o processo kraft de polpação se destaca dos demais por ser aplicável a praticamente todos os tipos de madeira, proporcionar a obtenção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistência físico-mecânica e por apresentar um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia.

O baixo rendimento, o elevado investimento para implantação de unidades de produção de polpa celulósica e a geração de gases com odor desagradável em função da utilização do sulfeto de sódio, são as principais desvantagens do processo kraft, quando comparado aos demais processos de polpação.

Os aspectos relacionados às emissões de Enxofre Reduzido Total - ERT tem sido fonte de elevados investimentos bem como de restrições à implantação de novas unidades produtivas e de operação e ampliação das já existentes, especialmente quando próximas a centros urbanos.

A geração de compostos reduzidos de enxofre está diretamente relacionada à sulfidez do licor de cozimento e ao tempo e/ou da temperatura de cozimento. Mudanças no processo de polpação focadas na redução da sulfidez do licor de cozimento podem representar uma alternativa para a redução da emissão de ERT e a consequente redução do impacto ambiental de unidades de produção de polpa celulósica.

Entre as estratégias para minimizar a formação de compostos malcheirosos no processo kraft de polpação está a remoção do sulfeto de sódio e dos compostos de enxofre do licor de cozimento, o que o resultaria no processo soda, que foi o processo precursor do processo kraft.

O processo soda, industrialmente, foi substituído pelo processo kraft por apresentar como desvantagens baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica obtida. Porém, no contexto atual de biorrefinaria, tem ganhado destaque novamente, por possibilitar a obtenção de licor negro livres de enxofre, que por sua vez pode ser utilizado para produção de lignina kraft recuperada sem enxofre.

A lignina oriunda do processo kraft apresenta como principais desvantagens: alto teor de enxofre residual e de elementos inorgânicos como sódio, presença de compostos voláteis e de hemiceluloses, o que impossibilita alguns usos mais nobres para este subproduto da polpação, como por exemplo para a confecção de fibras de carbono. Assim sendo, processos de polpação com baixo nível de sulfidez ou sem a adição do sulfeto de sódio podem se apresentar como uma alternativa interessante para a obtenção de lignina com baixo teor de enxofre.

Desta forma, o presente estudo tem por objetivo avaliar a influência da sulfidez do licor branco sobre a eficiência do processo de polpação e qualidade da polpa, bem como determinar as condições ótimas de processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Qualidade da madeira para a obtenção de polpa celulósica

Vários parâmetros podem ser utilizados para se determinar a qualidade da madeira a ser empregada nos processos de obtenção de celulose. A espécie de madeira a ser empregada no processo de polpação é a variável mais importante, pois ela implica em grandes diferenças na qualidade e nas propriedades da polpa celulósica obtida. No Brasil, o gênero *Eucalyptus* spp. É o mais importante no cenário de florestas plantadas. Plantios florestais com espécies deste gênero ocuparam uma área de 5,67 milhões de hectares em 2018, o que representa aproximadamente 72,4% de toda a área nacional ocupada por florestas plantadas, sendo o setor de celulose e papel detentor de 36% deste total (IBÁ, 2019).

Segundo Fantuzzi Neto (2012), vários parâmetros podem ser empregados para a caracterização da madeira visando sua utilização na obtenção de polpa celulósica, o autor relata que os principais são fatores físicos, químicos e anatômicos.

Dentre os fatores físicos da madeira destaca-se a densidade, que segundo Burger e Richer (1991), é um dos parâmetros mais importantes na avaliação da sua qualidade e utilização, pois se relaciona com os outros fatores. Existem diversas formas de se expressar a densidade da madeira, visto que este material é muito heterogêneo e poroso, sendo as densidades básica e aparente as formas mais empregadas pelo setor de celulose.

Kolmann e Côte (1986), definem a densidade básica como sendo um índice calculado pela relação entre a massa de madeira seca pelo volume da madeira completamente saturada.

Gomide et al. (2005), afirmaram que as indústrias de celulose nacionais priorizam clones com densidades básicas próximas a $0,500 \text{ g.cm}^{-3}$, o que é confirmado pelo trabalho de Gouvea et al. (2012), que observaram densidade básica média de $0,508 \text{ g.cm}^{-3}$, trabalhando com 3 clones de eucalipto plantados em 2 sítios diferentes.

A densidade aparente dos cavacos, por sua vez, é definida por Skaar (1984) como a relação entre a unidade de massa e volume nas mesmas condições de umidade. Segundo Segura (2012), a densidade aparente dos cavacos é um parâmetro de simples determinação e se relaciona diretamente com a capacidade produtiva de uma fábrica de celulose e tal determinação está diretamente relacionada com as dimensões dos cavacos (VIVIAN, 2015).

Os principais componentes químicos da madeira são: celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas. A composição química da madeira exerce grande influência no processo de polpação, afetando parâmetros como consumo de álcali, rendimento do processo e qualidade da polpa produzida (SEGURA, 2015). Segundo Segura (2012), os componentes mais indesejáveis para

o processo de polpação são a lignina e os extrativos, visto que estes influenciam negativamente o consumo de reagentes e o rendimento de polpa celulósica. O teor de carboidratos (celulose e hemiceluloses) presentes na madeira é comumente expresso pelo termo “holocelulose”, sendo que teores superiores de carboidratos afetam positivamente o rendimento dos processos de polpação (SILVA, 2011; SEGURA, 2012). Fantuzzi Neto (2012), em estudo com 75 clones de *Eucalyptus* spp., com idade entre 5 a 7 anos, observou os seguintes teores médios: 3,08% de extrativos, 27,3% de lignina e 69,62% de holocelulose.

As dimensões das fibras são parâmetros muito importantes para a avaliação tecnológica da matéria-prima destinada à produção de polpa celulósica pois são um indicativo das propriedades dos papéis oriundos deste material (GOMIDE et al., 2005; SILVA, 2011).

Os parâmetros anatômicos mais intensamente estudados são comprimento e largura das fibras, espessura da parede celular e diâmetro do lume, bem como a análise de seus índices e relações (BARRICHELO; BRITO, 1976; SILVA JÚNIOR, 1997; ALVES et al., 2011; SILVA, 2011).

No estudo realizado por Gomide et al. (2005) para caracterização dos clones de eucalipto utilizados pelas indústrias de celulose e papel no Brasil, os autores observaram os valores médios de 0,99 mm de comprimento das fibras, 4,88 μm de espessura da parede, 18,16 μm de largura da fibra e 8,4 μm de diâmetro do lume.

Em relação aos índices morfológicos que são calculados, tem-se os coeficientes de flexibilidade e de enfeltramento, além do índice de Runkel. Segundo Moreschi (1975), o coeficiente de flexibilidade das fibras fornece indícios das resistências à tração e ao estouro do papel, já o coeficiente de enfeltramento, é um indicador da resistência ao rasgo da polpa obtida. Em relação ao índice de Runkel, madeiras com valores entre 0,50 e 1,0 apresentam boas características para a fabricação de papel, visto que este índice avalia o grau de colapso das fibras durante o processo de produção (VASCONCELOS, 2005).

2.2. Processos alcalinos de polpação

O processo de polpação ou cozimento pode ser definido como a etapa de separação das fibras que compõem a madeira, obtendo-se uma massa fibrosa chamada de polpa celulósica. Tal separação é possível empregando-se uma fonte de energia, que pode ser mecânica ou química, ou uma combinação destas (TOUCINI, 2013).

Nos processos químicos de polpação, o objetivo básico é a produção de polpas celulósicas mediante a dissolução da lignina, com o menor dano possível aos carboidratos e ao rendimento do

processo (GOMIDE, 1979). Tais processos são classificados quanto ao pH, e podendo ser ácidos ou alcalinos.

Os processos químicos alcalinos consistem no cozimento dos cavacos de madeira com uma solução alcalina forte, geralmente chamada de licor branco. Dentre estes, tem-se os processos soda e kraft, sendo o último o mais utilizado pelas fábricas do setor de celulose desde a década de 1930 (GOMIDE, 1979; SILVA JÚNIOR, 1994; SILVA, 2001; TOUCINI, 2013; ALMEIDA, 2014).

No processo de polpação soda o reagente químico empregado como agente deslignificante é o hidróxido de sódio (NaOH), comercialmente conhecido como soda caustica (GRACE; LEOPOLD; MALCOLM, 1989). Este processo já foi bastante utilizado no passado e acabou sendo substituído pelo processo kraft, o qual consiste em uma modificação do processo soda, adicionando-se sulfeto de sódio (Na₂S) ao licor de cozimento, além do hidróxido de sódio, resultando em uma polpa com melhores propriedades de resistência que o seu precursor (GOMIDE; VIVONE; MARQUES, 1987).

Segundo Gomide (1979), os principais reagentes químicos presentes no licor branco são eletrólitos e em solução aquosa dissociam-se formando os íons Na⁺, HS⁻, OH⁻ e S²⁻ e destes somente os três últimos íons atuam de forma ativa durante as reações de polpação.

A dissociação do sulfeto de sódio é descrita de acordo com as seguintes reações químicas apresentadas na Figura 1 (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979).

Figura 1. Reações de dissociação do sulfeto de sódio

Fonte: (Adaptado de Rydholm, 1965; Gomide, 1979)

Em função da elevada carga de álcali, o pH no início do cozimento kraft é aproximadamente 14, sendo que mais da metade do enxofre está no estado ionizado como S²⁻, porém no decorrer do processo, o íon OH⁻ é gradativamente consumido pelos componentes da madeira e o S²⁻ é hidrolisado em HS⁻ e OH⁻, os quais também vão reagir com a madeira. Assim, no final do cozimento quase todo S²⁻ é hidrolisado a hidrossulfeto (HS⁻) e hidroxila (OH⁻) (RYDHOLM, 1965), portanto é desejável que ao final do cozimento, o pH do licor negro esteja entre 10 e 12 (VASCONCELOS, 2005).

De forma genérica, todos os reagentes do processo kraft podem atuar como agente deslignificante, o que conceitualmente é definido por Rydholm (1965) como álcali ativo ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$). Porém, durante a etapa de polpação, a reação 2 apresentada na Figura 1 é completa e a reação 3 praticamente não ocorre. Desta forma, nem todo o sulfeto de sódio presente no licor encontra-se disponível para atuar como agente deslignificante e a quantidade de álcali disponível para as reações deve ser expressa como álcali efetivo ($\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$) (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979).

Os processos de polpação são influenciados, além da concentração dos reagentes, por fatores como tempo e temperatura empregada (TOUCINI, 2013). A duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se deseja atingir, o qual normalmente é expresso como número kappa.

A remoção da lignina e preservação dos polissacarídeos são as metas principais dos processos de polpação, e este objetivo só é alcançado conhecendo-se a cinética de degradação dos constituintes químicos da matéria-prima durante o cozimento (SILVA JÚNIOR, 2005; ALMEIDA, 2014).

Durante o processo de polpação, a remoção da lignina e de hemiceluloses favorece a difusão dos íons para o interior da parede celular das fibras e, em consequência, o acesso destes à lamela média, provocando a individualização das fibras e dos compostos químicos que constituem a madeira. O maior percentual dos reagentes empregados nos processos químicos alcalinos de polpação é consumido em reações de neutralização de compostos ácidos orgânicos formados durante as reações de degradação dos carboidratos (GOMIDE, 1979).

No cozimento kraft, as estruturas de lignina reagem com o sulfeto formando tioligninas, estruturas solúveis no licor de cozimento (GOMIDE, 1979). A cinética de remoção da lignina no processo kraft pode ser dividida em três etapas, a saber: fase inicial, fase principal e fase final. A fase inicial compreende o período de elevação da temperatura e é onde ocorre dissolução de cerca de 20 a 25% da lignina. A etapa principal caracteriza-se como a fase onde a deslignificação é intensificada, cerca de 60% da lignina presente na madeira é removida nesta fase. E na etapa final, remove-se entre 10 e 13% da lignina original (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979; GRACE; LEOPOLD; MALCOLM, 1989; DUARTE, 2007).

Entre as principais vantagens do processo kraft está a elevada qualidade da polpa celulósica produzida, especialmente no que tange à sua branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas. Entretanto, as características da polpa celulósica podem se alterar em função de algumas variáveis do processo, tais como: carga alcalina aplicada, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros (SILVA JÚNIOR, 1994).

O processo kraft também se destaca dos demais por: ser aplicável a praticamente todos os tipos de madeira, proporcionar a obtenção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistência e por apresentar um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE; OLIVEIRA; COLODETTE, 1980).

Entretanto, o processo kraft de polpação apresenta algumas desvantagens, dentre as quais vale destacar o baixo rendimento (conversão de madeira em polpa celulósica), elevado investimento para implantação de unidades de produção de polpa celulósica, elevado custo de produção e ainda a geração de gases odoríferos; esta última, por sua vez, se caracteriza como um importante impacto ambiental de unidades kraft de produção de polpa celulósica, sendo a minimização deste impacto fonte de elevados investimentos e ainda de restrições a implantação de novas unidades produtivas e operação, e ampliação das já existentes, especialmente quando próximas a centros urbanos (GOMIDE; VIVONE; MARQUES, 1987; SILVA JÚNIOR, 1994, 1997; ALMEIDA, 2014).

2.3. Impactos do sulfeto de sódio nos processos alcalinos de polpação

A presença do sulfeto de sódio no licor kraft acelera o processo de deslignificação, possibilitando menor tempo de exposição dos cavacos ao álcali que no processo soda, o que resulta em polpas com resistências mais elevadas (GOMIDE, 1979; SMOOK, 1994). As vantagens da adição do sulfeto de sódio no processo foram tão positivas que até fábricas que utilizavam o processo soda começaram a incorporar pelo menos uma pequena quantidade de enxofre elementar ao licor de cozimento com a finalidade de se produzir polpas mais resistentes (CASEY, 1960; citado por GOMIDE, 1979).

Segundo Rydholm (1965), no processo kraft o sulfeto de sódio é obtido pela transformação, na caldeira de recuperação, do sulfato de sódio, que é adicionado ao licor negro para recompor a carga alcalina do processo. Daí originou-se o nome do processo, que além de kraft, é também conhecido como processo sulfato.

A concentração de sulfeto de sódio presente no licor de cozimento é expressa como sulfidez, que é a relação entre a concentração do sulfeto de sódio e álcali ativo empregado (TOUCINI, 2013). Segundo Carvalho (1999), vários estudos mostram que em indústrias que utilizam eucalipto, emprega-se de 20 a 30% de sulfidez, sendo este valor muito influenciado por fatores como matéria-prima utilizada, condições de cozimento e custos da recuperação do licor negro. Phaneuf et al. (1998), citado por Silva (2001), relatam que redução da carga de sulfeto de sódio na faixa de 20 a 0%, resulta em significativo decréscimo da viscosidade da polpa.

A participação do sulfeto de sódio na cinética do processo de polpação kraft é muito complexa, mas sabe-se que ele atua de forma seletiva, reagindo somente com as estruturas de lignina, formando tioligninas, que são solúveis no licor (GOMIDE, 1979). Porém, em experimentos onde se emprega sulfidez variável, é preciso se atentar para o fato de que a concentração de íons hidroxilas (OH^-) deve permanecer constante para não mascarar o efeito da sulfidez, portanto a prática mais comum é se trabalhar com álcali efetivo (SILVA, 2001).

Outro ponto positivo da introdução do sulfeto de sódio ao licor de cozimento é a melhoria da eficiência do sistema de recuperação dos reagentes químicos e geração de energia do processo (GOMIDE; OLIVEIRA; COLODETTE, 1980). Segundo Carvalho (1999), mantendo-se fixa a carga de álcali efetivo, licores com maior sulfidez reduzem os custos de recuperação dos reagentes.

Para o setor de recuperação química, o emprego de alta sulfidez no licor branco é positivo por apresentar menor demanda sobre a área de caustificação e os fornos de cal, favorecer a fluidez do *smelt* e reduzir o teor de cloreto no ciclo do licor, porém aumenta-se a corrosividade do licor, torna maior a emissão de gases malcheirosos e ocorre a redução da produção de vapor nas caldeiras de recuperação (TRAN; VILLARROEL, 2015).

Apesar dos efeitos positivos descritos, a presença do sulfeto de sódio acelera de forma significativa as reações de deslignificação quando comparado aos demais processos de polpação, durante a realização de cozimentos kraft ocorre a formação de compostos de Enxofre Reduzido Total – ERT (GOMIDE; VIVONE; MARQUES, 1987).

Os principais compostos reduzidos de enxofre gerados pelas indústrias de celulose e papel são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), a metilmercaptana (CH_3SH), o dimetilssulfeto ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) e o dimetildissulfeto ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) (FOGLIO, 1991; SILVA et al., 2002; CONAMA, 382/ 2006; SCHIRMER et al., 2009; CONAMA, 436/2011; CETESB, 133/ 2017).

Os compostos de enxofre reduzido total são corrosivos e possuem um mau odor perceptíveis a concentrações bem pequenas, sendo os responsáveis pelo odor característico da indústria de obtenção de celulose pelo processo kraft, o que pode acarretar sérios problemas de desconforto as comunidades adjacentes às fábricas de celulose (FOGLIO, 1991; LE CLOIREC et al. 1995 citado por VIEIRA, 2013). A Tabela 1 apresenta os principais compostos reduzidos de enxofre gerados pelas indústrias de celulose e papel e limites de percepção olfativa.

Tabela 1. Principais compostos reduzidos de enxofre gerados pelas indústrias de celulose e papel e limites de percepção olfativa

Composto	Fórmula química	Limite de percepção olfativa, mg.Nm ⁻³
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	0,0001 – 0,03
Metilmercaptana	CH ₃ SH	0,0005 – 0,08
Dimetilssulfeto	(CH ₃) ₂ S	0,0025 – 0,65
Dimetildissulfeto	(CH ₃) ₂ S ₂	0,003 – 0,014

Fonte: Le Cloirec et al. (1995) citado por Vieira (2013)

Os compostos de enxofre são formados pela reação entre os íons hidrossulfeto (HS⁻) presentes no licor de cozimento e os grupos metoxílicos da lignina (DOUGLAS; PRICE, 1966; GIERER J., 1985). Aumentos na sulfidez do licor de cozimento e do tempo e/ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de ERT. Além disso, as energias de ativação para formação de (CH₃SH) e (CH₃)₂S são menores que as das reações de deslignificação o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento (SARKANEN et al., 1970).

Nos últimos anos, várias inovações estão sendo introduzidas nas indústrias produtoras de celulose, embora os processos de polpação modificados mais modernos não eliminem as emissões de ERT (SILVA et al., 2002), já é comum o emprego de caldeiras de recuperação mais eficientes resultando em aumento na geração de vapor, estabilidade de combustão e baixa emissão de gases poluentes (TRAN; VAKKILAINEN, 2016).

Outra alternativa para a redução da emissão de ERT seriam mudanças no processo de polpação focadas na redução da sulfidez do licor de cozimento. As vantagens do emprego de sulfidez a partir de 20% são marginais para madeiras de fibra curta (GRACE; LEOPOLD; MALCOLM, 1989).

No entanto são raras as publicações relatando a correlação entre a diminuição do nível de sulfidez empregada no processo e a redução de emissões atmosféricas. Blain (1993), é um dos poucos autores que relata que ocorreu redução de emissão de compostos reduzidos de enxofre mediante reduções da sulfidez. Existem trabalhos que ressaltam o emprego de aditivos como a antraquinona (AQ) pela indústria de celulose visando reduzir o nível de sulfidez empregada no cozimento e consequentemente, aumentar o rendimento do processo, reduzir a geração de sólidos no licor negro e do número kappa da polpa gerada (BIASCA, 1998).

Lima et al. (1993), utilizando eucalipto e acácia como matérias prima, relatam que uma redução na sulfidez de 16-18% para cerca de 8% com adição de antraquinona possibilitou reduzir as emissões totais de ERT na caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal em até

50%. Segundo Chai et al. (2000), citado por Silva (2001), utilizando-se baixos níveis de sulfidez foi possível reduzir as concentrações de CH_3SH no licor kraft e, também a adição de antraquinona reduziu significativamente a formação de (CH_3SH) e $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ para um dado número kappa devido à aceleração na taxa de deslignificação.

O melhor método de eliminação dos compostos malcheirosos seria a completa remoção dos compostos de enxofre do processo kraft, o que o transformaria no processo soda (KAWASAKI KASEI CHEMICAL, 1979 citado por SILVA JÚNIOR, 1994; ALMEIDA, 2014).

O processo soda apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft. Essas desvantagens são atribuídas ao tempo de deslignificação excessivamente longo, altas temperaturas e altas concentrações de soda necessárias, para a produção de polpas que possam ser branqueadas (ALMEIDA, 2014). Porém, esse processo seria uma excelente solução de substituição ao kraft, caso fossem obtidas melhorias na taxa de deslignificação, no rendimento e na qualidade da polpa.

Em experimento laboratorial utilizando cavacos industriais de *Eucalyptus* spp., Silva (2001), realizou cozimentos convencionais variando a sulfidez de 20 a 35%, empregando tempo de cozimento de 90+100 minutos, temperatura máxima de 160°C e 16,3% de álcali efetivo. O autor relata que não conseguiu alcançar o mesmo grau de deslignificação ao variar somente a sulfidez e manter as demais condições de polpação fixas, o número kappa obtido variou de 16,9 (S=35%) a 20,9 (S=20%). O autor ainda relata que alta sulfidez ou a adição de antraquinona são essenciais na seletividade do cozimento kraft, pois os íons HS^- protegem os carboidratos e favorecem a degradação da lignina.

Rahmati; Navace-Ardeh; Aminian (2007), em estudo realizado com cavacos industriais de *Eucalyptus camaldulensis*, observaram que diferentes condições químicas empregadas no processo de polpação afetam significativamente propriedades como rendimento, número kappa, viscosidade e alvura. No estudo em questão os autores realizaram cozimento convencional com 400 g secas de madeira e empregaram condições variáveis de sulfidez (de 20 a 40%) e de álcali ativo (19 a 25%), as demais condições de polpação foram mantidas constantes, e obtiveram número kappa variando entre 20 e 34,4 e rendimento bruto entre 44,3 e 47,9%.

Almeida (2014), em estudo com cavacos industriais de eucalipto realizou cozimentos Lo-Solids® com tempo total de 150 minutos e dois níveis de sulfidez (S=0 e S=30%), ambos visando número kappa $18 \pm 0,9$. Para o processo soda (S=0%), o autor relata o emprego do Fator H de 2070 e álcali efetivo de 25%, que resultou em rendimento bruto de 49,6% e teor de rejeito de 0,1%. Em relação ao cozimento kraft com sulfidez de 30%, foi relatado fator H de 635, álcali efetivo de 20%, resultando em rendimento bruto de 53,5% e teor de rejeito de 0,1.

Estudos visando a completa remoção do sulfeto de sódio do licor de cozimento tem ganhado interesse na área de celulose novamente, devido à possibilidade de se gerar uma lignina recuperada de maior valor agregado. De acordo com Foelkel (2016), a lignina obtida a partir do licor negro kraft não é pura, pois contém contaminações como enxofre, o que ainda inviabiliza sua aplicação para produtos nobres e valiosos, como a fibra de carbono. Segundo Nali; Ribeiro; Hora (2016), as ligninas com baixo grau de pureza dominam o mercado e são comercializadas por valores duas vezes maiores que o da polpa celulósica. Diante disto, o processo soda apresenta-se como uma alternativa viável para as unidades industriais que desejam obter polpa e/ou licor negro livre de enxofre, podendo ser economicamente viável, mesmo penalizando as propriedades da celulose produzida.

2.4. Parâmetros de controle do processo de polpação

Processos de polpação bem controlados necessitam de parâmetros de monitoramento eficazes; no caso dos processos de obtenção de celulose, a qualidade da polpa celulósica produzida está diretamente relacionada à composição química da matéria prima e às condições empregadas durante o processo de polpação (RYDHOLM, 1965; GOMIDE, 1979; GRACE; LEOPOLD; MALCOLM, 1989; SILVA JÚNIOR, 2005; DUARTE, 2007; FANTUZZI NETO, 2012).

Para melhor compreensão do processo de polpação, pode-se empregar parâmetros de qualidade relacionados à polpa obtida e também em relação ao licor negro gerado (SILVA JÚNIOR, 2005).

Determinações de propriedades como o conteúdo de lignina residual presente na polpa produzida, uniformidade e rendimento do cozimento, estimativa da degradação dos carboidratos permitem um bom controle e podem ser empregados como métodos preditivos de qualidade do processo de polpação (TOUCINI, 2013).

O grau de deslignificação atingido em um processo de polpação é quantificado pelo teor de lignina residual presente na polpa, que normalmente é expresso pela determinação do número kappa (SILVA JÚNIOR, 2005).

O número kappa por definição é o volume, em mililitros, de uma solução 0,1N de permanganato de potássio (KMnO_4) necessário para reagir com a lignina presente em um grama seco de polpa celulósica (TAPPI T 236 om-99). Estima-se que ao final do processo de polpação aproximadamente 90% da lignina original da madeira seja removida, o que corresponde a um número kappa entre 14 a 20 para polpas celulósicas de folhosas (SILVA JÚNIOR, 2005).

Para uma mesma matéria-prima, a redução do número kappa das polpas provoca redução do rendimento de polpação. Como o processo de cozimento não é completamente seletivo, além das reações de deslignificação também são observadas reações de degradação dos carboidratos, prejudicando assim o rendimento do processo (CARVALHO, 1999; ALMEIDA, 2003; SILVA JÚNIOR, 2005; SEGURA, 2015).

Dentre as reações que ocorrem com os carboidratos durante a polpação alcalina, vale destacar a formação dos ácidos hexenurônicos (AHex's), que são gerados pela modificação de ácidos 4-O metilglucurônicos presentes nas xilanas. Costa; Mounterr; Colodette (2001), relatam que a formação de tais ácidos é influenciada pelas condições de cozimento, principalmente pela carga de álcali aplicada, temperatura e sulfidez.

A formação destes ácidos durante o processo de cozimento diminui a despolimerização terminal que ocorre nas hemiceluloses, preservando de forma substancial o rendimento do processo (CHAI et al., 2001; DA COSTA; MOUNTEER; COLODETTE, 2001; MAGATON et al., 2011). Embora, se verifique este aumento no rendimento, os ácidos hexenurônicos influenciam de forma negativa o processo de branqueamento da polpa celulósica, pois além de consumirem maior quantidade de reagente, eles contribuem para aumentar a reversão de alvura no final do processo (CHAI et al., 2001; VENTORIM G.; COLODETTE J. L., 2006).

Segundo Li; Gellerstedt (1997), os ácidos hexenurônicos reagem com o permanganato de potássio influenciando no número kappa da polpa. Tais autores propuseram a determinação do chamado “número kappa corrigido”, ou seja, exclui-se a interferência dos ácidos hexenurônicos sobre o número kappa.

Outra variável importante para o controle do processo de polpação é o rendimento, que é definido por Toucini (2013), como a relação entre a massa de polpa produzida e a massa de madeira alimentada. O rendimento do processo de polpação é diretamente influenciado pelas condições empregadas (SILVA, 2001; ALMEIDA, 2003; RAHMATI; NAVACE-ARDEH; AMINIAN, 2007; SILVA JÚNIOR, 2005). No entanto, durante o processo de polpação pode-se ter o desfibramento incompleto da madeira, gerando-se os chamados rejeitos (SMOOK, 1994).

De acordo com Foelkel (2009), uma boa impregnação favorece, entre outros pontos, uma diminuição no teor de rejeitos. Além disso, empregando-se tempos longos de cozimentos podem garantir a não geração de rejeitos, maiores rendimentos do processo e polpas com maiores resistências à tração (MARQUES et al., 1979, citados por FERREIRA, 2000).

Outro fator importante a ser considerado nos processos de polpação é o consumo específico de madeira - CEm, que é obtido pela relação entre a densidade básica do material e o rendimento depurado do processo de polpação (SEGURA, 2015). De acordo com Silva Júnior

(2005), ao se realizar cozimento de folhosas deve-se atingir o número kappa estabelecido, mantendo-se o rendimento o mais alto possível, pois este parâmetro está diretamente ligado ao consumo específico de madeira.

O consumo específico de madeira se correlaciona melhor com a produção mássica de polpa por volume de madeira empregado no processo, sendo um parâmetro de suma importância para a determinação da produtividade do digestor, na realidade industrial (FANTUZZI NETO, 2012). Segura (2015) relata consumo específico de madeira de $3,70 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ ($\approx 4,11 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1} \text{ as}^{-1}$) em cozimento Lo-Solids® com cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, obtendo polpa com número kappa $18 \pm 0,9$, empregando-se 32% de sulfidez e 16,8% de álcali efetivo.

A qualidade da polpa celulósica também pode ser avaliada pela determinação de sua viscosidade, que por sua vez, se relacionada com o grau de polimerização dos carboidratos (VAALER, 2008). Phaneuf et al. (1998), citado por Silva (2001), relatam que redução da carga de sulfeto de sódio na faixa de 20 a 0%, resulta em significativo decréscimo da viscosidade da polpa. Almeida (2014), realizando cozimento Lo-solids® de cavacos industriais de eucalipto, obteve viscosidade de 862 e 1231 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ao empregar 0 e 30% de sulfidez, respectivamente.

Os parâmetros viscosidade da polpa e rendimento do processo de polpação podem ser conjugados e expressos como uma única variável, que é a seletividade do processo. Tal parâmetro indica a capacidade do processo em manter a integridade dos carboidratos, aliado à preservação do rendimento, pois é determinada pela relação entre a viscosidade da polpa e o número kappa (SJÖBLOM *et al.*, 1983, citado por SILVA JÚNIOR, 2005; SEGURA, 2015).

Silva Júnior (2005), relata que aumentos da carga alcalina ocasionam redução significativa no rendimento do cozimento, causando impacto negativo na seletividade e no consumo específico de madeira. Silva (2001), relata que alta sulfidez ou a adição de antraquinona são essenciais na seletividade do cozimento kraft, pois os íons HS^- protegem os carboidratos e favorecem a degradação da lignina.

Além da análise da polpa, a análise das características do licor gerado ao final de cada cozimento é de suma importância, pois colabora para melhor compreensão do processo de polpação (SILVA JÚNIOR, 2005).

A quantificação da carga de álcali residual presente no licor negro é importante a fim de se evitar problemas como a reprecipitação da lignina sobre a polpa, além de exercer influência na degradação excessiva dos carboidratos. O álcali residual deve se mantido entre 5 e 13 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (LOMBARDO; PADILLA (1998), citados por BONFATTI JÚNIOR, 2014).

Outro parâmetro que permite controlar ou tentar minimizar a degradação excessiva das cadeias de carboidratos é o consumo de álcali ao longo do processo. Gomes (2009), afirma que o

consumo alcalino é maior em condições de maior concentração alcalina. E segundo Ferreira (2000), quanto maior a temperatura empregada, maior será o consumo de álcali durante a polpação.

Em fábricas de celulose, o consumo de álcali é um fator de importância em diversas áreas e deve ser relativizado. Na realidade, o consumo específico de álcali é um parâmetro que pode influenciar no processo de polpação e ainda, impactar diretamente na área de caustificação da indústria, local onde é produzido o licor branco (SEGURA, 2015).

Quanto menor for a carga de álcali demandada para atingir um determinado grau de deslignificação, melhor será para o processo, pois menor será a sobrecarga nos fornos de cal e na caustificação (FOELKEL, 2009). Segura (2015), relata consumo de 204 kg de álcali por tonelada seca ao ar ($\approx 227 \text{ kg. t as}^{-1}$), em cozimento Lo-Solids® laboratorial, com cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, aos 6 anos e empregando-se 32% de sulfidez e 16,8% de álcali efetivo.

O pH final do licor negro é outro parâmetro que deve ser controlado com a finalidade de se evitar reprecipitação de lignina sobre as fibras ao término do processo de polpação. De acordo com Duarte (2007), ao se produzir polpa celulósica branqueável é recomendado que o pH final do cozimento seja superior a 12,5, para se evitar problemas na etapa de branqueamento.

Outra variável importante para o controle do processo é a análise do teor de sólidos presentes no licor negro, sendo que podem ser expressos como sólidos totais, orgânicos e inorgânicos (VIVIAN; SILVA JUNIOR, 2018). Conforme relatado por Duarte (2007), a principal fonte de componentes orgânicos presentes no licor negro é a dissolução de componentes da madeira e a carga de álcali é a principal fonte de componentes inorgânicos.

O teor de sólidos gerados no processo de polpação se relaciona diretamente com a capacidade máxima de produção de uma indústria de celulose, sendo expresso como o teor de sólidos gerados por tonelada de polpa produzida, que engloba todos os sólidos gerados no processo, sejam eles provenientes da madeira ou do licor de cozimento (SEGURA, 2015).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Para a realização do presente estudo utilizou-se cavacos de *Eucalyptus* spp. coletados na pilha de cavacos da unidade industrial, os quais foram secos ao ar e posteriormente selecionados em conjunto de peneiras de barras. Para a condução do experimento laboratorial foram utilizados os cavacos que passaram pela peneira com distância entre as barras de 6 mm e ficaram retidos na de 4 mm; estes cavacos foram armazenados em sacos de polietileno.

3.2. Caracterização tecnológica do material

3.2.1. Densidade básica e aparente dos cavacos

Foram determinadas as densidades básica e aparente dos cavacos. A determinação da densidade básica dos cavacos seguiu o método do máximo teor de umidade (NBR 11941:2003), onde os cavacos foram previamente imersos em água até a completa saturação e após foram tomadas 3 amostras de aproximadamente 100 g cada, onde cada amostra representou uma repetição; o resultado foi expresso como a média aritmética das repetições. A densidade foi obtida utilizando a equação 1.

$$DB = \frac{1}{\left(\frac{mu}{ms}\right) - 0,346} \quad (1)$$

Onde:

DB = densidade básica dos cavacos, g.cm⁻³;

ms = massa seca dos cavacos, g;

m_u = massa úmida dos cavacos, g.

A densidade aparente dos cavacos foi determinada com a utilização de 3 amostras de cavacos pelo método volumétrico, pesando-se a massa seca de cavacos necessária para completar o volume de um béquer de dois litros. O resultado da densidade aparente é apresentado como sendo a média aritmética das repetições.

A densidade aparente foi calculada de acordo com a equação 2.

$$DA = \frac{ms}{Va} \quad (2)$$

Onde:

DA = densidade aparente; g.cm⁻³;

ma = massa seca dos cavacos; g;

Va = volume aparente dos cavacos secos, cm⁻³.

3.2.2. Caracterização química

Para a realização da caracterização química, os cavacos foram amostrados e preparados segundo a norma TAPPI T 257 cm 85. Determinou-se os teores de cinzas (TAPPI T211 om-91), extrativos (TAPPI T264 cm-97) e lignina total, que foi obtido pela soma dos teores de lignina insolúvel (GOMIDE; DEMUNER, 1986) e solúvel (GOLDSCHMIDT, 1971). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Além destes parâmetros, calculou-se o teor de holocelulose pela equação 3.

$$Hc = 100 - (Ex + Lt) \quad (3)$$

Onde:

Hc = Teor de holocelulose, %;

Ex = Teor de extrativos totais, %;

Lt = Teor de lignina total, %.

3.2.3. Dimensões de fibras e relações

A determinação das dimensões das fibras foi realizada com fragmentos de cerca de 50 g de cavacos, os quais foram submetidos à maceração com ácido acético e peróxido de hidrogênio na proporção 1:1, em estufa à 60°C, por 48 horas para a individualização das fibras. Após a maceração, as fibras foram lavadas com água destilada e foram utilizadas na montagem das lâminas histológicas temporárias, com a adição de uma gota de safranina, uma gota de glicerina e uma gota de água.

Preparou-se 10 lâminas histológicas, das quais foram obtidas imagens em microscópio óptico dotado do programa de análise de imagem, onde foram realizadas as medições de 100 fibras

referentes aos seguintes parâmetros: comprimento, largura e diâmetro do lume. Com base na média das dimensões das fibras, foram calculados espessura de parede, fração parede, coeficiente de flexibilidade, índice de enfieltramento e índice de Runkel conforme as equações a seguir:

$$E = \frac{L - DL}{2} \quad (4)$$

$$FP = \frac{2 \cdot E}{L} \cdot 100 \quad (5)$$

$$CF = \frac{DL}{L} \cdot 100 \quad (6)$$

$$IE = \frac{C}{L/1000} \quad (7)$$

$$IR = \frac{2 \cdot E}{DL} \quad (8)$$

Onde:

E = Espessura da parede celular, μm ;

L = Largura da fibra, μm ;

C = Comprimento da fibra, mm;

DL = Diâmetro do lume, μm ;

FP = Fração parede, %;

CF = Coeficiente de flexibilidade, %;

IE = Índice de enfieltramento;

IR = Índice de Runkel.

3.3. Processos de polpação

Os cozimentos convencionais foram realizados em triplicata em autoclave rotativa, com capacidade de 20 litros, contendo 8 cápsulas de aço inoxidável individualizadas, com capacidade de 450 mL cada.

Realizou-se cozimentos convencionais com tempo total de 240 minutos, sendo 60 minutos até atingir a temperatura máxima de cozimento e 180 minutos na temperatura máxima. A

carga alcalina e a temperatura máxima foram ajustadas visando a obtenção de polpa com número kappa $18 \pm 0,9$ e licor negro com álcali efetivo residual entre 9 - 12 g.L⁻¹ (como NaOH). No Apêndice A, podem ser observados os valores médios obtidos em todos os testes de otimização das condições de cozimento.

Foram considerados 9 níveis de sulfidez diferentes, a saber: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%. Em cada cozimento utilizou-se massa de cavacos equivalente a 65 gramas seca e a relação licor/madeira empregada foi de 4:1.

Ao final de cada cozimento, coletou-se o licor de cada cápsula e a polpa foi lavada em água corrente.

3.3.1. Análises da polpa

Após a lavagem, a polpa foi desagregada em “hidrapulper” laboratorial, acondicionada em sacos de microfibras, centrifugada, transferida para sacos de polietileno e pesada, para a determinação do rendimento bruto do processo de polpação pela equação 9. Em seguida, depurou-se a mesma em depurador laboratorial com fenda de 0,2 mm. Após esta etapa, os rejeitos foram coletados na superfície da tela e secos em estufa a 103 ± 2 °C; para então determinar-se o rendimento depurado e o teor de rejeito, respectivamente pelas equações 10 e 11.

$$RB = \frac{MSp}{MSm} \cdot 100 \quad (9)$$

$$RD = \frac{MSd}{MSm} \cdot 100 \quad (10)$$

$$TR = \frac{MSr}{MSm} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

RB = Rendimento Bruto, %;

RD = Rendimento Depurado, %;

TR = Teor de rejeito, %;

MSm = Massa seca de madeira utilizada, g;

MSp = Massa seca de polpa produzida, g;

MSd = Massa seca de polpa depurada, g;

MSr = Massa seca de rejeito, g.

Posterior à depuração, a polpa celulósica foi centrifugada, armazenada sob refrigeração em sacos de polietileno para determinação dos seguintes parâmetros: número kappa (TAPPI T 236 om-99), viscosidade (TAPPI T 230 om-94) e teor ácidos hexenurônicos (TAPPI T 282 pm-07).

A partir dos parâmetros descritos anteriormente, calculou-se o número kappa corrigido (LI; GELLERSTEDT, 1997), a seletividade do processo de polpação e o consumo específico de madeira, utilizando-se as equações de 12 a 14.

a) Número kappa corrigido da polpa celulósica (KC):

$$KC = K - \frac{H}{11,6} \quad (12)$$

Onde:

K = número kappa da polpa celulósica;

H = teor de ácidos hexenurônicos da polpa celulósica, $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

b) Seletividade do processo de polpação (Sel):

$$Sel = \frac{Visc}{K} \quad (13)$$

Onde:

Visc = viscosidade da polpa celulósica, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;

K = número kappa da polpa celulósica.

c) Consumo específico de madeira (CEm), $\text{m}^3 \cdot \text{tas}^{-1}$:

$$CEm = \frac{1}{DB \cdot RD} \quad (14)$$

Onde:

DB = densidade básica, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

RD = rendimento depurado, em decimal.

3.3.2. Análises do licor negro

O licor negro coletado ao final de cada cozimento foi analisado quanto aos parâmetros listados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros determinados nos licores coletados

Parâmetro	Metodologia
pH final	SCAN N 33:94
Álcali efetivo residual, g.L ⁻¹ base NaOH	SCAN N 33:94
Sulfidez residual, %	SCAN N 33:94
Sulfeto de sódio residual, g.L ⁻¹	SCAN N 33:94
Teor de sólidos totais, %	TAPPI T650 om-89
Teor de matéria orgânica, %	TAPPI T625 cm-85
Teor de matéria inorgânica, %	TAPPI T625 cm-85

A partir dos resultados obtidos durante o processo de polpação e das análises dos licores negros, calculou-se o álcali efetivo consumido no processo de polpação, o álcali efetivo consumido por tonelada de celulose produzida e o teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida, conforme equações 15 a 17.

a) Álcali efetivo consumido por cozimento (AEC), g.L⁻¹ base NaOH:

$$AEC = AEA - AER \quad (15)$$

Onde:

AEA = álcali efetivo aplicado, g.L⁻¹ base NaOH;

AER = álcali efetivo residual, g.L⁻¹ base NaOH.

b) Álcali efetivo consumido por tonelada de celulose (AEC'), kg.t as⁻¹:

$$AEC' = \frac{AEC \cdot LM}{RD} \quad (16)$$

Onde:

LM = relação licor: madeira, L. kg⁻¹;

RD = rendimento depurado, em decimal.

c) Tonelada de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica (tss/tas), t.t as⁻¹:

$$tss/tas = \frac{(1 - RB) + AA}{RD} \quad (17)$$

Onde:

RD = rendimento depurado, em decimal;

RB = rendimento bruto, em decimal;

AA = álcali ativo aplicado, em decimal.

A concentração de Na₂S consumida no processo de polpação, foi obtida conforme a equações 18.

$$SSC = SSA - SSR \quad (18)$$

Onde:

SSC = Concentração de sulfeto de sódio consumido por cozimento, g.L⁻¹ base NaOH;

SSA = Concentração de sulfeto de sódio aplicado, g.L⁻¹ base NaOH;

SSR = Concentração de sulfeto de sódio residual, g.L⁻¹ base NaOH.

3.4. Análise de dados

Os resultados apresentados de caracterização tecnológica do material representam as médias aritméticas de cada parâmetro, bem como seus desvios padrões e coeficientes de variação.

As variáveis relacionadas aos processos de polpação foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e análise de regressão polinomial quando pertinente, sendo que o melhor modelo para cada variável foi escolhido por meio das estatísticas de coeficiente de determinação (R²).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização tecnológica do material

4.1.1. Densidade básica e aparente dos cavacos

Os resultados de densidade básica e aparente do material utilizado na realização do presente trabalho podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Densidade básica e aparente dos cavacos de *Eucalyptus* spp.

Parâmetro	Média, g.cm ⁻³	DP, g.cm ⁻³	CV, %
Densidade básica	0,477	0,004	0,84
Densidade aparente	0,176	0,001	0,53

Onde: DP, g.cm⁻³ - desvio padrão amostral, g.cm⁻³; CV - coeficiente de variação, %

O valor de densidade básica obtido para o material de *Eucalyptus* spp., que foi utilizado no presente trabalho se encontra dentro da faixa de densidade adotada pelas indústrias de celulose brasileiras, que segundo Gomide et al. (2005), têm priorizado clones com densidades básicas próximas a 0,500 g.cm⁻³, com tendência para densidades ligeiramente inferiores. Os cavacos utilizados neste trabalho apresentaram resultados de densidade básica próximos aos relatados por Segura (2012), que foi de 0,469 g.cm⁻³ para o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* aos 6 anos.

Em relação à densidade aparente, o resultado obtido neste trabalho é coerente com que é relatado por outros autores. Vivian (2015), em estudo com híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 5 anos, relata 0,167 g.cm⁻³ de densidade aparente e Bonfatti Jr. (2014) encontrou 0,183 g.cm⁻³ de densidade aparente, para híbrido das mesmas espécies aos 6 anos.

4.1.2. Caracterização química

Na Tabela 4 observa-se a composição química da madeira de *Eucalyptus* spp.

Tabela 4. Composição química da madeira de *Eucalyptus* spp.

Componente	Teor, %	DP, %	CV, %
Extrativos totais	3,53	0,205	5,80
Lignina total	26,35	0,453	1,72
Holocelulose	70,12	0,367	0,52
Cinzas	0,27	0,033	12,22

Onde: DP, %- desvio padrão amostral, %; CV - coeficiente de variação, %

Os valores de extrativos totais, lignina total e holocelulose observados no presente estudo condizem com os citados na literatura, entre os quais estão os descritos por Fantuzzi Neto (2012), que em estudo realizado com 75 clones de *Eucalyptus* spp. em idade comercial de corte, observou teor médio de extrativos de 3,08%, teor médio de lignina de 27,3% e em média 69,62% de holocelulose. Gomide et al. (2005), trabalhando com 10 amostras de clones de eucalipto, em idade de corte e oriundas de diferentes partes do Brasil, observaram teor de extrativos entre 3,0 e 4,5%, teor de lignina total entre 27,5 e 30,5% e teor de holocelulose entre 64,9 e 69,9%.

Em relação às cinzas, o material em estudo apresentou teor inferior ao citado por Fengel e Wegener (1989), que afirmam que este gira em torno de 0,5% na madeira. Já quando comparado com os valores obtidos por Vivian (2015) e Segura (2012), que utilizaram árvores com 5 e 6 anos de idade, respectivamente, os mesmos situam-se próximos, 0,21 e 0,25%.

4.1.3. Dimensões de fibras e relações

Os resultados das dimensões das fibras da madeira de *Eucalyptus* spp. são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Dimensões das fibras da madeira de *Eucalyptus* spp.

Parâmetro morfológico	Valor
Comprimento das fibras, mm	1,04
Largura das fibras, μm	18,41
Diâmetro do lume, μm	11,46
Espessura da parede celular, μm	3,47
Fração parede, %	38
Coefficiente de flexibilidade, %	62
Índice de enfieltramento	56,62
Índice de Runkel	0,61

De acordo com os valores observados na Tabela 5, as dimensões das fibras do material utilizado no presente estudo estão consoantes com os valores obtidos por Fantuzzi Neto (2012), em estudo com clone de *Eucalyptus* spp. de baixa densidade e em idade comercial de corte; bem como os resultados observados por Segura (2015), em trabalho com híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 6 anos.

Belini et al.(2008), em estudo desenvolvido com madeiras de *E. grandis* aos 6,9 anos, de diferentes procedências do estado de São Paulo, observaram que o comprimento médio das fibras foi de 1,00 mm, já a largura da fibra e o diâmetro do lume mantiveram-se entre 19,37 a 19,99 μm e 11,66 a 12,27 μm , respectivamente. A espessura de parede observada no presente estudo é levemente inferior aos valores citados pelos autores, que observaram valores variando de 3,86 a 4,14 μm .

O valor obtido para fração parede no presente estudo foi de 38%, situando-se entre os valores citados por Segura (2012) e Belini et al.(2008), que foram respectivamente, de 36 e 40%.

Em relação aos índices calculados, tem-se o coeficiente de enfieltramento e índice de Runkel. Com base na classificação proposta por Runkel a madeira analisada neste estudo apresenta boa qualidade para a produção de papel. Quanto ao índice de enfieltramento, o valor encontrado neste trabalho (56,62) encontra-se próximo aos encontrados por Almeida (2003), em estudo desenvolvido com híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla*, com 7 anos de idade, que obteve valor médio de 51,50.

Com base nas análises dos resultados de caracterização tecnológica observa-se que o material utilizado neste trabalho pode ser considerado representativo entre os materiais utilizados em escala industrial no Brasil visando a produção de polpa celulósica branqueada de eucalipto.

4.2. Processos de polpação

A Tabela 6 apresenta as médias dos resultados dos cozimentos e o resultado da análise de variância (significativo ou não). As tabelas com os resultados da análise de variância para cada parâmetro são apresentadas no Apêndice B.

Tabela 6. Média dos resultados obtidos nos cozimentos e resumo da análise de variância

Parâmetro	Sulfidez, %								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Número kappa ^{ns}	18,5	18,1	17,9	18,3	18,4	18,2	18,4	18,0	18,5
Temperatura máxima, °C *	165	160	156	154	153	152	151	151	150
Álcali efetivo aplicado, % base NaOH *	20,0	19,5	18,5	17,0	17,0	16,5	16,5	16,5	16,5
Fator H *	1645	1270	900	755	691	632	580	580	530
Rendimento bruto, % *	51,4	53,5	53,3	55,2	56,4	56,2	56,7	56,7	56,8
Teor de rejeitos, %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rendimento depurado, % *	51,4	53,5	53,3	55,2	56,4	56,2	56,7	56,7	56,8
Ácidos hexenurônicos, µmol.g ⁻¹ *	49,4	49,0	57,6	59,6	77,3	85,7	87,6	87,4	62,6
Número kappa corrigido *	14,2	13,9	12,9	13,2	11,7	10,8	10,8	10,5	13,1
Viscosidade, cm ³ . g ⁻¹ *	875	1026	1109	1126	1200	1200	1276	1331	1208
Seletividade, viscosidade/#kappa *	47,4	56,6	62,1	61,5	65,2	66,1	69,4	73,9	65,4
Consumo específico de madeira, m ³ . t as ⁻¹ *	4,08	3,92	3,93	3,80	3,72	3,73	3,70	3,70	3,69
Álcali efetivo residual, g. L ⁻¹ base NaOH *	9,3	11,1	10,6	10,9	9,4	9,4	10,7	10,9	11,5
Álcali efetivo consumido, g. L ⁻¹ base NaOH *	23,2	20,5	19,5	16,8	18,2	17,5	16,1	15,9	15,3
Consumo específico de álcali efetivo, kg.t as ⁻¹ *	181	153	146	121	129	124	114	112	108
pH final *	12,6	12,7	12,6	12,6	12,5	12,6	12,5	12,3	12,7
Sulfidez residual, % *	0,0	0,0	0,0	0,0	15,9	16,9	46,1	57,9	49,8
Sulfeto de sódio residual, g. L ⁻¹ base NaOH *	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,8	6,5	8,9	7,8
Sulfeto de sódio consumido, g. L ⁻¹ base NaOH *	0,0	1,6	3,2	4,5	4,5	5,9	2,9	2,5	5,6
Teor de sólidos totais, % *	13,3	13,7	13,6	13,2	13,6	13,2	13,6	14,0	14,5
Teor de sólidos orgânicos, % *	10,2	10,2	10,3	9,5	9,8	9,4	9,4	9,4	9,6
Teor de sólidos inorgânicos, % *	3,1	3,5	3,3	3,7	3,8	3,8	4,2	4,6	4,9
Sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica, tss. t as ⁻¹ *	1,34	1,24	1,24	1,14	1,11	1,11	1,11	1,12	1,13

Onde: * - significativo ao nível de 1% de probabilidade (p<0,01); ^{ns} - não significativo (p≥0,01)

Dentre os resultados apresentados na Tabela 6, vale ressaltar que as premissas adotadas para a realização deste trabalho, obtenção de polpas com número kappa $18 \pm 0,9$ e álcali efetivo residual entre 9 e 12 g.L^{-1} , foram seguidas em todos os tratamentos analisados.

A análise de variância para o número kappa não apresentou diferença significativa, ou seja, os resultados obtidos ratificam o erro analítico admitido pela norma, que é de 5% (TAPPI T 236 om-99). O grau de deslignificação atingido ao final do cozimento influencia diversas propriedades, dentre elas a resistência da polpa obtida e o rendimento do processo (RYDHOLM, 1965; CARVALHO, 1999), portanto, é importante que este parâmetro seja mantido constante entre os diferentes tratamentos a fim de se garantir que as demais variáveis analisadas não sejam influenciadas pela intensidade de deslignificação (número kappa).

Em relação à concentração de álcali efetivo residual, observa-se que a análise de variância foi significativa ao nível de 1% de probabilidade, uma vez na norma SCAN N 33:94, método empregado neste estudo para a determinação de tal parâmetro, o erro analítico é de 4,8%. No presente trabalho, adotou-se a faixa de 9 a 12 g.L^{-1} , que reflete a realidade industrial, e obteve-se 8,1% de coeficiente de variação entre os resultados de álcali efetivo residual.

Carvalho (1999), afirma que ao final do cozimento a carga de álcali presente no licor negro deve ser suficiente para manter o pH acima de 12. Neste estudo observou-se valor médio de pH de $12,54 \pm 0,14$, evitando-se assim problemas com reprecipitação da lignina sobre a polpa.

Ao se atender as premissas propostas para a realização deste trabalho, empregou-se condições de polpação variáveis para cada tratamento, o que refletiu de forma direta no rendimento do processo de polpação. Vale ressaltar que em todos os tratamentos não se obteve a geração de rejeitos, portanto o rendimento bruto e o depurado são iguais (Tabela 6).

O rendimento da polpação influencia outros parâmetros, como por exemplo, o consumo específico de madeira – CEm, que neste trabalho, foi obtido levando-se em consideração somente o rendimento obtido em cada cozimento, assim como foi realizado por Segura (2015), desconsiderando-se as perdas nos processos subsequentes. Diante do exposto, foi investigada a relação entre o rendimento depurado do processo de polpação e o consumo específico de madeira (Figura 2).

Figura 2. Relação entre rendimento depurado e consumo específico de madeira - CEm

Pelo gráfico apresentado, é possível observar que o consumo específico de madeira se relaciona de forma inversamente proporcional ao rendimento depurado, uma vez que este parâmetro é obtido pela relação entre a densidade básica do material e o rendimento do processo. Como, neste trabalho, o material utilizado foi o mesmo em todos os tratamentos, a densidade básica da madeira não foi uma variável, ou seja, a variação observada de consumo específico de madeira observada foi decorrente exclusivamente da variação do rendimento depurado. Desta forma, neste trabalho, o consumo específico de madeira foi o parâmetro utilizado para a análise e discussão do rendimento de cada processo de polpação.

Como o resultado da análise de variância para o consumo específico de madeira apresentou-se significativo ao nível de 1% de probabilidade (Tabela 6), ajustou-se os modelos matemáticos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Modelos ajustados para consumo específico de madeira, com os parâmetros a e b, os resultados de correlação obtidos e das análises de variância em cada intervalo estudado

Parâmetro	Modelo Ajustado	x	a	b	R ²
CEm	$Y = a + bx$	$0 \leq x \leq 20$	4,058	-0,0169333	0,9067*
		$20 \leq x \leq 40$	3,76178	-0,00175556	0,1753 ^{ns}

Onde: Y - parâmetro a ser estimado e x - sulfidez do licor branco, %; CEm - consumo específico de madeira, m³.t as⁻¹; * análise de variância significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns análise de variância não significativa ($p \geq 0,01$)

Os resultados apresentados na Tabela 7 representam os modelos apresentados na figura a seguir, onde é possível investigar o impacto do nível de sulfidez sobre o consumo específico de madeira (Figura 3).

Figura 3. Consumo específico de madeira em função do nível de sulfidez do licor branco

Pela Figura 3 nota-se que o consumo específico de madeira apresenta duas tendências, comportando-se de forma diferente entre os processos de baixa (0 a 20%) e alta sulfidez (20 a 40%). Embora a análise de variância dos dados de alta sulfidez não tenham sido significativa a 1% de probabilidade (Tabela 7), ajustou-se o modelo com a finalidade de se obter o ponto de intercessão das retas, sendo este 19,52% de sulfidez, o que equivale ao consumo específico de 3,73 m³ de madeira para a obtenção de 1 tonelada seca de polpa celulósica. Tal resultado confirma a observação de Grace, Leopold e Malcolm (1989), que para folhosas, o emprego de sulfidez no licor branco superior a 20% pode resultar em ganhos insignificantes.

Nos tratamentos onde empregou-se níveis de sulfidez inferiores a 20%, o maior consumo específico de madeira (4,08 m³.t.as⁻¹) foi obtido no tratamento sem adição do sulfeto de sódio no licor branco (S=0%), sendo este o maior consumo específico de madeira obtido neste estudo. Na região de 20 a 40% de sulfidez, observou-se a média de consumo de 3,71±0,03 m³ de madeira para cada tonelada absolutamente seca de polpa produzida.

Assim sendo, os resultados obtidos no presente trabalho permitem confirmar que ao se reduzir o percentual de sulfeto de sódio do licor de cozimento para níveis inferiores a 19,52%, visando atingir um mesmo grau de deslignificação, o consumo específico de madeira é penalizado,

o que pode resultar em aumentos nos custos de produção industrial, devido à maior demanda de madeira para produzir a mesma quantidade de polpa.

A estratégia adotada neste trabalho para atingir os patamares estabelecidos de número kappa e álcali efetivo residual segue os padrões industriais, os quais correspondem a alteração na carga alcalina aplicada e/ou na temperatura máxima de cozimento, visto que a alteração da sulfidez do licor branco altera a cinética de deslignificação kraft. Silva (2001), afirmou que não foi possível atingir o mesmo grau de deslignificação ao variar somente a sulfidez do licor. O autor relatou em seu estudo número kappa variando de 16,9 a 20,9, ao se empregar, respectivamente, 35 e 20% de sulfidez e mantendo fixas as demais condições de polpação. Esse comportamento se deve, sobretudo, à variação da cinética das reações de polpação, pois a presença do sulfeto de sódio no cozimento acelera a deslignificação.

A variação da temperatura de cozimento reflete de forma direta no fator H necessário em cada tratamento, uma vez que este é uma relação entre o tempo e a temperatura do cozimento. Como no presente estudo os tempos de cozimentos foram mantidos constantes para todos os tratamentos, a variação do fator H observada é decorrente unicamente da variação da temperatura máxima empregada. Desta forma, neste trabalho, o fator H foi o parâmetro adotado para a definição da temperatura máxima utilizada em cada processo de polpação.

Os resultados da análise de variância dos parâmetros carga de álcali aplicada e fator H mostraram-se significativas a 1% de probabilidade (Tabela 6) e, portanto, ajustou-se modelos matemáticos para se investigar o comportamento destes parâmetros ao se variar a sulfidez do licor branco.

A Tabela 8 apresenta os modelos ajustados para álcali efetivo aplicado e fator H. Para propiciar uma melhor análise dos dados, os modelos gerados são apresentados nas Figuras 4 e 5.

Tabela 8. Modelos ajustados para carga de álcali efetivo aplicado e fator H, com os parâmetros a e b e os resultados de correlação obtidos

Parâmetro	Modelo Ajustado	a	b	R ²
AEA	$Y = \sqrt{a + bx^2}$	406,785	-0,239039	0,8930
Fator H	$Y = \exp(a + b\sqrt{x})$	7,43266	-0,18997	0,9712

Onde: Y - parâmetro a ser estimado, x – sulfidez do licor branco, %; AEA - álcali efetivo aplicado, % base NaOH

Figura 4. Carga de álcali efetivo aplicado em função do nível de sulfidez do licor branco

Figura 5. Fator H em função do nível de sulfidez do licor branco

Pelos modelos gerados, nota-se que os níveis de álcali aplicado e fator H tendem a apresentar menor variação a partir de 20% de sulfidez. E dentre os níveis de sulfidez avaliados, o processo soda ($S=0\%$) foi o tratamento que demandou a maior carga alcalina (20%) e maior fator H (1645) para atingir o nível de deslignificação pretendido (número kappa $18 \pm 0,9$).

Utilizando-se as equações apresentadas na Tabela 8 é possível se estimar que o ponto de sulfidez otimizado anteriormente para o parâmetro consumo específico de madeira ($S=19,52\%$), exigiria 17,8% base NaOH de álcali efetivo e fator H de 730, para atingir as premissas adotadas neste trabalho.

O percentual de sulfidez a ser empregado no licor branco é um parâmetro determinado pelo projeto industrial, sendo variável conforme o produto desejado, as restrições ambientais sobre emissões de enxofre reduzido total da região onde a fábrica está instalada ou até mesmo a capacidade de reposição de sulfato de sódio; nas indústrias de celulose do Brasil, o nível de sulfidez do licor branco varia de 25 a 35% (LOMBARDI; LUIZ, 2017).

A redução da sulfidez para níveis inferiores aos definidos nas especificações do projeto de unidades industriais pode resultar em impactos negativos na área de recuperação química e utilidades de uma fábrica de celulose, uma vez que o considerável aumento de fator H pode resultar em maior consumo de vapor para favorecer o aumento da temperatura exigido e a maior demanda de álcali pode gerar sobrecarga na etapa de caustificação do licor branco.

O nível de sulfidez a ser empregado na operação de cozimento reflete diretamente nos custos de recuperação do licor negro, visto que, ao se manter a carga de álcali efetivo constante, licores com maior sulfidez reduzem os custos da caustificação, embora aumentem a carga inorgânica que circula no sistema (GRACE; LEOPOLD; MALCOLM, 1989; CARVALHO, 1999). De forma geral, menor nível de sulfidez inicial resulta em maior quantidade de hidróxido de sódio no licor branco, o que pode demandar maior sobrecarga do sistema de caustificação do licor branco.

A caustificação é a etapa do processo onde se recupera o hidróxido de sódio do licor branco, através da queima da lama de cal nos fornos (TRAN; VAKKILAINEN, 2016). Segundo Lombardi e Luiz (2017), a sulfidez do processo se relaciona de forma direta com a produção da lama de cal, pois menor sulfidez implica em maior teor de carbonato de sódio no licor verde e maior consumo de óleo nos fornos de cal. Além disso, menor teor de sulfidez no licor branco, resulta em maior tendência a formação de incrustações no sistema de recuperação, devido ao aumento na concentração de cloreto, pois torna-se necessário maior reposição de sódio via hidróxido de sódio, sendo este reagente a maior fonte de admissão de cloretos no sistema (TRAN; VILLAROEL, 2015).

A mudança da cinética do processo de polpação, expressa pela necessidade de variação das condições de polpação (temperatura/fator H e carga de álcali) em cada nível de sulfidez do licor branco, pode ser confirmada pela análise do perfil do consumo de reagentes químicos ao longo dos cozimentos. Pelo fato do presente trabalho se tratar de um estudo sobre o efeito da variação de sulfidez no licor branco, torna-se necessário avaliar o consumo de sulfeto de sódio, além do consumo de álcali efetivo.

Neste trabalho, o consumo de sulfeto de sódio nos processos de polpação é discutido tomando como base o percentual de sulfidez restante no licor negro, uma vez que tal parâmetro se

relaciona diretamente às concentrações de sulfeto de sódio consumido e residual em cada tratamento.

Na realidade industrial, o consumo de álcali durante o processo de polpação é uma variável muito importante, sendo o consumo específico de álcali a forma mais usual de se analisar tal parâmetro. Desta forma, verificou-se a relação entre a concentração de álcali efetivo consumido e o consumo específico de álcali efetivo (Figura 6).

Figura 6. Relação entre álcali efetivo consumido- AEC e consumo específico de álcali - AEC'

Pela análise do gráfico, nota-se que a concentração de álcali efetivo consumido nos processos de polpação é diretamente proporcional ao consumo específico de álcali, uma vez que o último é obtido pela relação direta com o primeiro. Sendo assim, no presente estudo, o consumo específico de álcali efetivo foi o parâmetro utilizado para discussão do consumo de reagentes alcalinos ao longo dos tratamentos.

A análise de variância das variáveis sulfidez residual e consumo específico de álcali apresentaram resultados significativos a 1% de probabilidade (Tabela 6) sendo necessário se investigar o comportamento destes parâmetros ao se variar a sulfidez do licor de cozimento.

Na Tabela 9 são apresentados os modelos ajustados para teor de sulfidez no licor negro e consumo específico de álcali efetivo. As representações gráficas dos modelos gerados são apresentadas nas Figuras 7 e 8.

Tabela 9. Modelos ajustados para consumo específico de madeira, com os parâmetros a e b, e os resultados de correlação obtidos

Parâmetro	Modelo Ajustado	a	b	R ²
Sr	$Y = (a + bx^2)^2$	0,171988	0,00542	0,8262
AEC'	$Y = a + b\sqrt{x}$	178,888	-11,5610	0,9442

Onde: Y - parâmetro a ser estimado e x – sulfidez do licor branco, %; Sr – sulfidez residual, %; AEC' – consumo específico de álcali, kg.t as⁻¹

Figura 7. Sulfidez residual em função do nível de sulfidez do licor branco

Como pode ser verificado pela Figura 7 e pelos resultados da Tabela 6, nos tratamentos com 0, 5, 10 e 15 de sulfidez inicial todo o sulfeto de sódio fornecido foi consumido ao longo dos processos de polpação, resultando em 0% de sulfidez no licor negro.

Figura 8. Consumo específico de álcali efetivo – AEC' em função do nível de sulfidez do licor branco

O consumo específico de álcali efetivo foi acentuado para os tratamentos com baixos níveis de sulfidez do licor branco ($S < 19,52\%$), assim como o teor de sulfidez residual.

O modelo gerado para consumo específico de álcali (Tabela 9), possibilita observar que, ao se utilizar licor branco com 19,52% de sulfidez, se consumirá de 128 kg de álcali efetivo para se obter 1 tonelada de polpa com número kappa $18 \pm 0,9$ e álcali efetivo residual entre 9 e 12 g.L⁻¹. Ao se empregar sulfidez no licor branco abaixo deste valor, observa-se a tendência de aumento expressivo do consumo de álcali efetivo, visto que o tratamento sem a adição de sulfeto de sódio no licor branco ($S=0\%$), resultou no maior consumo específico de álcali efetivo (181 kg.t as⁻¹) dentre todos os tratamentos estudados. Conforme relatado anteriormente, processos de polpação onde se empregam baixos níveis de sulfidez no licor de cozimento, podem sobrecarregar a área da caustificação do licor e os fornos de cal, devido ao maior consumo específico de álcali efetivo.

A alteração da cinética do processo de polpação observada pelas mudanças de consumo específico de álcali e de madeira, podem refletir diretamente na preservação das hemiceluloses, tal tendência pode ser verificada pela concentração de ácidos hexenurônicos e pelo grau de integridade dos carboidratos nas polpas marrons (RAHMATI; NAVACE-ARDEH; AMINIAN, 2007).

O teor de ácidos hexenurônicos presente na polpa não branqueada influencia também na determinação do número kappa, visto que estes reagem com o permanganato de potássio, principal reagente utilizado para a determinação do teor de lignina residual da polpa (LI; GELLERSTEDT, 1997). Como a concentração de tais ácidos apresentou diferença entre os tratamentos realizados neste estudo, torna-se necessário o cálculo do número kappa corrigido e, para os quais ajustou-se modelos matemáticos apresentados na Tabela 10 para se investigar o comportamento destes

parâmetros ao se variar a sulfidez do licor branco. E com o intuito de propiciar melhor visualização e análise dos dados, os modelos gerados são apresentados nas Figuras 9 e 10.

Tabela 10. Modelos ajustados para concentração de ácidos hexenurônicos, com os parâmetros a, b e c, e os resultados de correlação obtidos

Parâmetro	Modelo Ajustado	a	b	c	R ²
AHex's	$Y = a + bx + cx^2$	40,5109	2,73253	-0,047130	0,6408
KC	$Y = a + bx + cx^2$	14,7991	-0,248328	0,00443	0,6257

Onde: Y - parâmetro a ser estimado e x – sulfidez do licor branco, %; AHex's – ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$; KC – número kappa corrigido

Figura 9. Concentração de ácidos hexenurônicos – AHex's em função do nível de sulfidez do licor branco

O teor de ácidos hexenurônicos obtido ao se variar o percentual de sulfidez do licor branco segue uma tendência quadrática, similar ao que foi observado por Almeida (2003). Pela análise do modelo gerado (Figura 9), observa-se que o ponto máximo de formação de ácidos hexenurônicos no nível de 28,99% de sulfidez do licor branco, o qual corresponde a concentração de 80,18 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de ácido hexenurônico.

Na região de baixa sulfidez ($S < 19,52\%$), vale a pena ressaltar que as condições de 0 e 5% de sulfidez correspondem ao menor teor de ácidos hexenurônicos, provavelmente devido à maior degradação das hemiceluloses, principalmente das xilanas presentes nas madeiras de folhosas. A utilização de licores com sulfidez inicial abaixo de 19,52%, pode resultar em polpas com melhor estabilidade de alvura após o processo de branqueamento, visto que os ácidos hexenurônicos são os principais constituintes químicos da polpa branqueada que contribuem para a reversão de alvura.

Processos onde se empregue altos níveis de sulfidez no licor de cozimento ($S > 19,52\%$) poderão exigir a inclusão de um estágio ácido de branqueamento com a finalidade de remover os ácidos hexenurônicos e se minimizar sua influência sobre a estabilidade de alvura.

Figura 10. Número kappa corrigido em função do nível de sulfidez do licor branco

Apesar de todos os tratamentos apresentarem número kappa na mesma faixa ($18 \pm 0,9$), os tratamentos apresentaram número kappa corrigido diferente, devido à concentração de ácido hexenurônicos ter sido diferente entre eles. Da análise dos resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que, pelo modelo gerado o ponto mínimo de número kappa corrigido (11,3) foi obtido ao se empregar 28,03% de sulfidez do licor branco.

Pelos resultados obtidos é possível notar que, o número kappa corrigido na região de baixa sulfidez ($S < 19,52\%$), correspondem aos maiores valores observados neste estudo, sendo as polpas geradas nos tratamentos 0 e 5% de sulfidez as que possuem a maior quantidade de lignina residual ($14,1 \pm 0,4$), o que pode ocasionar maior consumo de reagentes químicos durante a etapa de branqueamento destas polpas resultando assim em maior custo nesta etapa.

Conforme relatado anteriormente, o consumo específico de madeira e de álcali entre os tratamentos empregados neste trabalho apresentaram diferenças significativas, o que reflete diretamente na degradação dos carboidratos. Como em todos os tratamentos o número kappa manteve-se dentro da faixa pré-estabelecida, a variação da seletividade observada na Tabela 6 deve-se unicamente à viscosidade das polpas.

A integridade dos carboidratos, se relaciona também com o teor de sólidos gerados no licor negro, uma vez que, quanto maior for a degradação dos carboidratos ao longo do processo

de polpação, maior será a quantidade de matéria orgânica presente no licor negro e consequentemente maior teor de sólidos serão enviados à caldeira de recuperação.

Diante do exposto, ajustou-se modelos matemáticos para se verificar o efeito da variação da sulfidez no licor negro sobre a seletividade do processo de polpação e sobre o teor de sólidos gerados no licor negro. As equações obtidas são apresentadas na Tabela 11, e as Figuras 11 e 12 representam o comportamento gráfico da seletividade e do teor de sólidos, respectivamente.

Tabela 11. Modelo ajustado para seletividade e sólidos gerados, com os parâmetros a e b e os resultados de correlação obtidos

Parâmetro	Modelo Ajustado	a	b	R ²
Seletividade	$Y = \exp(a + b\sqrt{x})$	3,89821	0,0596136	0,8275
tss.tas ⁻¹	$Y = (a + b\sqrt{x})^{1/2}$	1,74624	-0,0916334	0,8455

Onde: Y - parâmetro a ser estimado e x – sulfidez do licor branco, %; tss.tas⁻¹ – sólidos gerados por tonelada de polpa, tss.tas⁻¹

Figura 11. Seletividade em função do nível de sulfidez do licor branco

O modelo gerado para seletividade, possibilita observar que, ao se utilizar um licor branco com 19,52% de sulfidez, o processo apresentará uma seletividade em torno de 64,2 para atender a premissa (número kappa $18 \pm 0,9$ e álcali efetivo entre 9 e 12 g.L⁻¹).

O tratamento sem a adição de sulfeto de sódio no licor branco (S=0%), apresentou-se como o menos seletivo dentre todos os tratamentos avaliados neste estudo, apresentando seletividade de 47,4. Como a seletividade é um parâmetro calculado a partir da viscosidade,

observou-se que a completa remoção do sulfeto de sódio do licor branco pode prejudicar a integridade dos carboidratos, podendo resultar em polpas com menor resistência físico-mecânica, quando comparadas aos demais tratamentos.

Figura 12. Teor de sólidos gerados por tonelada de polpa em função do nível de sulfidez do licor

Como a geração de sólidos se relaciona com o rendimento do processo de polpação e com carga alcalina aplicada, o processo de polpação sem adição do sulfeto de sódio ($S=0\%$) foi o que resultou em maior quantidade de sólidos para se obter uma tonelada de polpa celulósica marrom ($1,34 \text{ tss. ta}^{-1}$), uma vez que nesse caso empregou-se a maior carga de álcali e obteve-se o menor rendimento dentre todos os cozimentos realizados neste trabalho. Já os cozimentos com altos níveis de sulfidez inicial ($S > 19,52\%$), que demandaram menor carga de álcali e apresentaram os rendimentos mais elevados, geraram menor quantidade de sólidos.

Ao se reduzir a sulfidez do licor branco para níveis inferiores aos que uma fábrica kraft foi dimensionada, a caldeira de recuperação será impactada, podendo até se transformar em um gargalo de produção. Conforme afirmou Segura (2015), ao receber uma maior quantidade de sólidos dissolvidos a caldeira de recuperação pode prejudicar a capacidade de produção de uma indústria caso a quantidade de sólidos gerados exceda o limite de queima da caldeira.

A análise do teor de sólidos presentes no licor negro é de suma importância, sendo que podem ser expressos como sólidos totais - ST, orgânicos - SO e inorgânicos - SI (VIVIAN; SILVA JÚNIOR, 2018). No presente estudo, ajustou-se modelos matemáticos para se verificar o efeito do nível de sulfidez no licor negro sobre os teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos e as

equações obtidas são apresentadas na Tabela 12 e o modelo gerado para o teor de sólidos totais é apresentado na Figura 13.

Tabela 12. Modelo ajustado para teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos, com os parâmetros a e b e o resultado de correlação obtido

Parâmetro	Modelo Ajustado	a	b	c	R ²
ST	$Y = a + bx + cx^2$	13,5757	-0,037756	0,00142641	0,5937
SO	$Y = a + bx + cx^2$	10,3305	-0,048158	0,000649784	0,6617
SI	$Y = a + bx + cx^2$	3,24059	0,0107535	0,000771717	0,8932

Onde: Y - parâmetro a ser estimado e x – sulfidez do licor branco, %; ST – teor de sólidos totais, %; SO – teor de sólidos orgânicos, %; SI – teor de sólidos inorgânicos, %

Figura 13. Teor de sólidos totais em função do nível de sulfidez do licor

O licor negro na saída do digestor é normalmente denominado como licor negro fraco e normalmente apresenta em torno de 17% de sólidos totais dissolvidos (CARVALHO, 1999). No presente trabalho, em todos os tratamentos realizados é possível notar que os teores de sólidos totais foram inferiores aos relatados pela autora acima citada, pois variaram entre 13,3 e 14,5%, sendo a condição de 40% de sulfidez a que apresentou o maior valor. Licores negros com baixos teores de sólidos dissolvidos demandam maior energia na etapa de evaporação, onde estes serão concentrados a níveis entre 65 e 85% para a sua posterior queima na caldeira (SEGURA, 2015; TRAN; VAKKILAINEN, 2016).

A utilização do licor negro depois de concentrado é uma das grandes vantagens do processo kraft de polpação, uma vez que pela sua queima na caldeira, recupera-se os componentes

inorgânicos e a parte orgânica se transforma em vapor/energia para o sistema (TRAN; VILLAROEL, 2015). Os modelos gerados com os dados obtidos no presente trabalho para os teores de sólidos orgânicos e inorgânicos são apresentados nas figuras a seguir (Figuras 14 e 15).

Figura 14. Teor de sólidos orgânicos em função do nível de sulfidez do licor

Figura 15. Teor de sólidos inorgânicos em função do nível de sulfidez do licor

Segundo Almeida (2003), os materiais orgânicos dissolvidos no licor negro são em grande parte devido à dissolução dos constituintes químicos da madeira durante o processo de deslignificação. Os teores de sólidos orgânicos obtidos neste estudo variaram entre 9,4 e 10,3%.

Pelo modelo gerado na Figura 14 é possível estimar que o emprego de 37,06% de sulfidez no licor branco propiciará a menor geração de sólidos orgânicos no licor negro ($SO = 9,4\%$).

De forma geral, licor negro com menor teor de sólidos orgânicos resulta em menor geração de vapor/energia, uma vez que a queima na caldeira de recuperação dos componentes orgânicos presentes no licor negro serve como combustível para a produção de vapor, o qual, em sua grande maioria, é convertido em energia elétrica (TRAN; VAKKILAINEN, 2016). Vale a pena evidenciar que as condições de 0 a 10% de sulfidez apresentaram os maiores teores de sólidos orgânicos. No entanto, deve-se salientar que a redução da sulfidez do licor branco para níveis inferiores aos estipulados no projeto da unidade industrial, pode resultar em impactos negativos na caldeira de recuperação e/ou caustificação, conforme relatado anteriormente.

Em relação ao teor de sólidos inorgânicos, observa-se pela Figura 15 que os tratamentos realizados neste trabalho apresentaram valores entre 3,1 e 4,9%, sendo este obtidos respectivamente, nas condições de 0 e 40% de sulfidez. Segundo Carvalho (1999), o emprego de níveis mais elevados de sulfidez no licor branco resulta em maior carga inorgânica circulando no sistema.

4.3. Análise do impacto da concentração de sulfeto de sódio no processo de polpação

No presente trabalho verificou-se a influência da variação da concentração do sulfeto de sódio presente no licor branco sobre diversos parâmetros importantes para o processo de polpação. Assim sendo, optou-se por analisar o impacto da sulfidez em três realidades, a saber: 1) $S=0\%$, que compreende a completa retirada do sulfeto de sódio do licor de cozimento, ou seja, processo soda de polpação; 2) $S=19,52\%$, nível de sulfidez otimizado neste trabalho para o consumo específico de madeira; 3) $S=32\%$, percentual de sulfidez característico das indústrias modernas de celulose brasileiras.

A Tabela 13 apresenta os valores estimados a partir das equações geradas neste estudo para os parâmetros analisados.

Tabela 13. Valores estimados para cada parâmetro estudado

Parâmetro	Sulfidez, %		
	0,00	19,52	32,00
Consumo específico de madeira, t.t as ⁻¹	4,06	3,73	3,71
Álcali efetivo aplicado, % base NaOH	20,2	17,8	12,7

Fator H	1690	730	577
Sulfidez residual, %	0,0	5,0	32,7
Álcali efetivo consumido, kg. t as ⁻¹	179	128	113
Ácidos hexenurônicos, µmol.g ⁻¹	40,5	75,9	79,7
Número kappa corrigido	14,8	10,1	7,3
Seletividade	49,3	64,2	69,3
Sólidos gerados por tonelada de polpa, tss.tas ⁻¹	1,30	1,16	1,11
Sólidos totais, %	13,6	13,4	13,8
Sólidos orgânicos, %	10,3	9,6	9,5
Sólidos inorgânicos, %	3,2	3,7	4,4

A ausência do sulfeto de sódio no licor branco gera alterações significativas no processo e na qualidade da polpa produzida. Além de se destacar como uma alternativa mais viável, visando processos de produção com baixa ou até nenhuma emissão atmosférica de compostos reduzidos de enxofre (ERT). O presente estudo, embora não tenha analisado as propriedades da lignina recuperada a partir do licor negro, nem quantificado as emissões de compostos de enxofre, abre caminho para tal discussão em trabalhos futuros.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 13, é possível observar que os parâmetros mais afetados com a eliminação do sulfeto de sódio do licor branco (sulfidez 0%) serão fator H (129,9%), teor de lignina residual na polpa (número kappa corrigido, 102,7%), álcali efetivo aplicado (59,1%), consumo específico de álcali (58,45), caso deseje-se remover completamente o sulfeto de sódio do licor de cozimento de uma indústria que foi projetada para atuar com 32% de sulfidez.

Conforme relatado anteriormente, o aumento da sulfidez do licor branco acima de 19,52% não incorre em impacto significativo sobre o consumo específico de madeira. Desta forma, em localidades onde ocorrem restrições ambientais sobre a emissão de ERT's, a redução da sulfidez do licor de cozimento pode ser apresentada como uma possibilidade operacional. Pelos resultados obtidos neste estudo, nota-se que a diminuição da sulfidez do licor branco, por exemplo, de 32 para 19,52% resulta em 84,7% a menos de sulfidez residual no licor negro.

Ao se analisar o impacto da redução da sulfidez de uma fábrica que foi projetada para empregar 32% de sulfidez para 19,52%, observa-se, pelos resultados obtidos neste trabalho, que parâmetros como teor de ácidos hexenurônicos, sólidos gerados, sólidos totais e sólidos orgânicos no licor negro não serão afetados. Porém o processo de polpação será 7,4% menos seletivo e o teor de lignina residual na polpa marrom será 38,4% maior, o que poderá resultar em maiores

custos na etapa de branqueamento e em uma polpa com menor viscosidade final. Além disso, poderá ocorrer sobrecarga nas etapas de caustificação e recuperação química, pois o processo demandará a aplicação de 40,2% a mais de álcali efetivo, fator H 26,52% maior, e consumirá 13,3% a mais de álcali efetivo.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo se apresenta como pioneiro no quesito quantitativo sobre o efeito da variação do impacto do sulfeto de sódio nos processos alcalinos de polpação para madeira de eucalipto e abre oportunidade para estudos futuros. Desta forma, os resultados obtidos permitem concluir que:

- a variação de sulfidez no licor branco influencia o processo de polpação como um todo, desde as condições empregadas até os resultados obtidos;
- a ausência de sulfeto de sódio no licor branco exigiu o maior fator H (1645) e o emprego de maior carga de álcali efetivo (20% como NaOH);
- dentre todos os tratamentos, a condição de 0% de sulfidez foi a que demandou maior consumo específico de madeira ($4,08 \text{ m}^3 \cdot \text{t as}^{-1}$) para atingir as premissas propostas neste estudo e ao se empregar 19,52% de sulfidez no licor branco obtém-se o menor consumo de madeira ($3,73 \text{ m}^3 \cdot \text{t as}^{-1}$);
- o consumo específico de madeira apresentou comportamento distinto para as regiões de baixa ($S \leq 19,52\%$) e de alta sulfidez ($S > 19,52\%$) e foi muito penalizado na região de baixa sulfidez;
- os tratamentos com baixo teor de sulfidez no licor branco ($S \leq 19,52\%$) apresentaram maior consumo específico de álcali efetivo, sendo a condição $S=0\%$ a que apresentou o maior valor ($181 \text{ kg} \cdot \text{t as}^{-1}$);
- a condição sem adição de sulfeto de sódio no licor ($S=0\%$) foi a que apresentou maior geração de sólidos por tonelada de polpa produzida ($1,34 \text{ tss} \cdot \text{t as}^{-1}$) e manteve-se praticamente constante na região de alta sulfidez ($1,12 \pm 0,1 \text{ tss} \cdot \text{t as}^{-1}$);
- o tratamento $S=0\%$ foi o menos seletivo dos processos estudados (47,4);
- a faixa estabelecida de álcali efetivo residual (9 a $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) apresentou coeficiente de variação entre os resultados de 8,1%, valor superior ao admitido pela norma SCAN N 33:94, que é 4,8%;
- o pH final dos licores negros de todos os cozimentos situaram-se acima de 12,0; sendo o valor médio de $12,54 \pm 0,14$;
- nos processos onde se empregou baixo nível de sulfidez, todo o sulfeto de sódio foi consumido durante os processos de polpação, resultando em 0% de sulfidez residual nos licores coletados ao final dos cozimentos;

- os tratamentos onde se empregou maior teor de sulfidez inicial ($S > 19,52\%$) resultaram em polpas com maior teor de ácidos hexenurônicos, sendo o ponto máximo obtido com 28,99% de sulfidez ($80,18 \mu\text{mol.g}^{-1}$);
- os maiores valores de lignina residual na polpa foram obtidos nas condições 0 e 5% de sulfidez (número kappa corrigido $14,1 \pm 0,4$) e, como era de se esperar, os menores valores foram obtidos onde foram observados os maiores teores de ácidos hexenurônicos, $25 \leq S \leq 35\%$ de sulfidez, que resultaram em número kappa corrigido $10,7 \pm 0,7$;
- os teores de sólidos totais obtidos variaram entre 13,3 e 14,5%, valores inferiores ao que normalmente é obtido na realidade industrial para o licor negro fraco, que gira em torno de 17%;
- os teores de sólidos orgânicos variaram de 9,4 a 10,3, sendo os maiores teores obtidos nas condições de 0 a 10% de sulfidez;
- os teores de sólidos inorgânicos variaram de 3,1 a 4,9%, sendo obtidos respectivamente, nas condições de 0 e 40% de sulfidez;

Com base nos resultados deste trabalho, pode-se afirmar que o nível de sulfidez ótimo para a produção de polpa celulósica branqueada de eucalipto deve ser em torno de 20% tendo o consumo específico de madeira como o parâmetro de definição.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos que empreguem variação da concentração do sulfeto de sódio no processo de polpação, sugere-se:

- avaliar o impacto da mudança da sulfidez sobre o processo de branqueamento;
- avaliar as propriedades físicas, mecânicas e óticas das polpas marrons e branqueadas;
- avaliar a influência desta variação sobre a recuperação química do licor negro;
- determinação do teor de carboidratos nas polpas oriundas dos diferentes níveis de sulfidez, principalmente as xilanas;
- avaliação do tipo de lignina residual na polpa;
- avaliação da lignina dissolvida no licor;
- analisar a dinâmica do sulfeto de sódio ao longo do processo de polpação, principalmente para níveis de sulfidez menores que 20%;
- avaliar a possibilidade da criação de modelos multivariáveis, incluindo sulfidez, temperatura e carga de álcali, principalmente para níveis de sulfidez acima de 25%;
- quantificação dos compostos reduzidos de enxofre ao longo dos cozimentos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. P. **Polpação soda com aditivos e cinética de deslignificação kraft**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeira de eucalipto**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALVES, I. C. N.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, H. D. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167–174, 2011. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/2759>>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941:2003 Madeira: determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato branqueada. **IPEF**, Piracicaba, n. 3, p. 9–38, 1976. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr13/cap01.pdf>>.
- BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CHAGAS, M. P.; DIAS, C. T. S. Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfológica de cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de painéis de MDF. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 707–713, 2008.
- BIASCA, K. L. A survey of pulp mill use of anthraquinone. **Tappi Journal**, v. 81, n. 1, p. 78–79, 1998.
- BLAIN, T. J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. **Tappi Journal**, v. 3, p. 137–146, 1993.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Portaria no 383, de 26 de dezembro de 2006**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Portaria no 436, de 22 de dezembro de 2011**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007.
- BONFATTI JÚNIOR, E. A. **Deslignificação com oxigênio para polpa kraft com alto número kappa**. 2014. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.
- BURGER, M. L.; RITCHER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.
- CARVALHO, M. das G. V. S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.
- 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.

- COSTA, M. M.; MOUNTERR, A. H.; COLODETTE, J. L. Ácidos hexenurônicos. Parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 62, n. 5, p. 75–85, 2001.
- DOUGLAS, I. B.; PRICE, L. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfide formation in kraft pulping. **Tappi Journal**, v. 49, n. 8, p. 335–342, 1966.
- DUARTE, F. A. S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft**. 2007. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- FERREIRA, C. R. S. **Otimização do perfil de temperatura na polpação RDH de *Eucalyptus* sp.** 2000. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.
- FOELKEL, C. E. B. Propriedades das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, p. 111 p, 2009. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf>.
- FOELKEL, C. E. B. As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, p. 270, 2016. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT29_BiorrefinariasCelulosePapel.pdf>.
- FOGLIO, D. Novas tecnologias em fábricas de celulose de tipo kraft. In: 24 CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1011-1020. **Anais...** 1011-1020: ABTCP, 1991.
- GIERER J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**, v. 19, p. 289–312, 1985.
- GOLDSCHMIDT, O. Ultraviolet Spectra Lignin: occurrence, formation, structure and reactions. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241–266.
- GOMES, F. A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. 2009. dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa, 1979.
- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. de; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129–137, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/rarv/v29n1/24242.pdf>>.
- 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.
- GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 203–214, 1980.

- GOMIDE, J. L.; VIVONE, R. R.; MARQUES, A. R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1987.
- GOUVEA, A. G.; GOMES, C. M.; MATOS, L. M.; SOUZA, T. A.; KUMABE, F. J. B.; BENITES, P. K. R. M. Efeito do sítio nas características tecnológicas da madeira de *Eucalyptus* para produção de celulose kraft. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 03, n. 02, p. 102–115, 2012. Disponível em: <<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/cienciadamadeira/article/view/4041>>.
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Inciso I da Decisão de Diretoria nº 133/2017/C, de 26 de abril de 2017.
- GRACE, T. M.; LEOPOLD, B.; MALCOLM, E. W. (ed.). **Pulp and paper manufacture – Alkaline pulping**. Atlanta & Montreal: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry of the United States and Canada, 1989.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual IBÁ 2019**, 2019. . Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>.
- KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology: solid wood**. New York: Springer Verlag, 1986.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. On the structural significance of Kappa number measurement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEMICAL, Montreal. **Anais...** Montreal: TAPPI, 1997.
- LIMA, A. F.; TURQUETTI, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J. W.; SILVEIRA, P. R. P. Antraquinona para redução das emissões de TRS – a experiência da Riocell. (26º, Ed.) In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993.
- LOMBARDI, L. R.; LUIZ, A. C. Avaliação da sulfidez do licor branco na qualidade da celulose kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 78, n. 7, p. 76 – 80, 2017.
- MAGATON, A. S.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; GOMIDE, J. L. Behavior of eucalyptus wood xylans across kraft cooking. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 31, n. 1, p. 58–72, 2011.
- MORESCHI, J. C. **Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de Pinus elliotti nos estados do Sul do Brasil**. 1975. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1975. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/28873/D_JOAO_CARLOS_MORESCHI.pdf?sequence=1>.
- NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, v. 45, p. 257–294, 2016. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9434/2/BS43_corrigido_P_BD.pdf>.

- RAHMATI, H.; NAVACE-ARDEH, S.; AMINIAN, H. Influence of sulfidity and active alkali on the properties of pulp produced from *Eucalyptus camaldulensis*. **Journal of Plant Sciences**, v. 2, n. 6, p. 600–606, 2007.
- RYDHOLM, S.A. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965. 1269 p.
- SARKANEN, K. V.; HRUTFIORD, B. F.; JOHANSON, L. N.; GARDNER, H. S. Kraft odor. **Tappi Journal**, v. 53, n. 5, p. 766–783, 1970.
- SCAN N 33:94 SCANDINAVIAN STANDARD. **SCAN N 33:94, Residual alkali (Hydroxide ion content), in black liquor** Stockholm Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, , 1994. .
- SCHIRMER, W.N.; BELI, T. J.; KAWANO, M.; NOGUEIRA, J. C. B.; BALBINOT, R. Avaliação da dispersão atmosférica de compostos odorantes emitidos na indústria papelaria. **Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul**, v. 13, n. 1, p. 05–11, 2009.
- SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.
- SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada**. 2015. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- SILVA, F.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA FILHO, A. C. Efeito da redução da sulfidez com adição de antraquinona nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. **O papel**, São Paulo, p. 77–87, 2002.
- SILVA, F. J. **Impactos da sulfidez e adição de antraquinona nas emissões de metilmercaptana, nas características e na branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus***. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- SILVA JÚNIOR, F. G. **Conversão do processo Kraft em soda DDA (sal disódico de 1,4-di-hidro-9-10-di-hidroxiantraceno) para madeira de eucalipto**. 1994. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.
- SILVA JÚNIOR, F. G. **Polpação kraft do eucalipto com adição de Antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- SILVA JÚNIOR, F. G. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides***. 2005. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- SILVA, M. G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de polpa celulósica ranqueada**. 2011. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

- SKAAR, C. Wood water relationships. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemistry Society, 1984. p. 127–172.
- SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publ., 1994.
- TAPPI TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods.TAPPI Press**Atlanta2 v., , 2007.
- TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: **Celulose/SENAI - SP**. São Paulo: Senai -SP Editora, 2013. p. 59–126.
- TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. **The kraft chemical recovery process**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/267565045>>.
- TRAN, H.; VILLARROEL, R. Operational challenges in energy and chemical recovery in kraft pulp mills. In: 7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp, , Vitória, Espírito Santo, Brazil. **Anais...** Vitória, Espírito Santo, Brazil.: UFV, 2015.
- VAAALER, D. A. G. **Yield-increasing additives in kraft pulping: Effect on carbohydrate retention, composition and handsheet properties**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences, Trondheim, 2008. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/52103431.pdf>>.
- VASCONCELOS, F. S. B. **Avaliação do processo SuperBatch TM de polpação de *Pinus taeda***. 2005. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- VENTORIM G.; COLODETTE J. L. Efeito dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da ozonólise, em diferentes pHs da reação. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 922–925, 2006.
- VIEIRA, M. M. **Abordagem de procedimentos legais para o controle de incômodos olfativos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- VIVIAN, M. A. **Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré-tratamento de cavacos de madeira de eucalipto**. 2015. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- VIVIAN, M. A.; SILVA JUNIOR, F. G. Effect of eucalyptus wood chips pretreatment with sodium xylenesulphonate (SXS) in the kraft cellulosic pulp quality. **Scientia Forestalis, Piracicaba**, v. 46, n. 118, p. 261–269, 2018.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Médias dos testes de otimização das condições de polpação, visando polpa com número kappa entre $18 \pm 0,9$ e AER entre 9 e 12 g.L.

S	T	AEA	AER	Sr	pH final	RB	RD	TR	K
40	150	16.5	11.5	49.8	12.65	56.8	56.8	0.00	18.5
35	150	16.5	11.6	45.9	12.71	56.2	56.2	0.00	19.3
35	151	16.5	10.9	57.9	12.27	56.7	56.7	0.00	18.0
30	151	16.5	10.7	46.1	12.45	56.7	56.7	0.00	18.4
25	151	16.5	10.9	36.5	12.57	56.3	56.3	0.00	19.1
25	152	16.5	9.4	16.9	12.58	56.2	56.2	0.00	18.2
20	152	16.5	10.8	16.1	12.72	56.5	56.5	0.00	20.0
20	153	16.5	7.7	16.9	12.35	57.0	57.0	0.10	20.1
20	153	17.0	9.4	15.9	12.45	56.4	56.4	0.00	18.4
15	153	17.0	9.8	0.0	12.47	56.4	56.4	0.00	20.7
15	154	17.0	10.9	0.0	12.56	55.2	55.2	0.00	18.3
10	154	17.5	8.7	2.1	12.63	55.9	55.9	0.00	21.0
10	154	18.0	10.0	0.0	12.71	54.8	54.8	0.00	22.3
10	155	18.0	9.4	0.0	12.54	54.6	54.6	0.00	21.7
10	156	18.0	8.5	0.0	12.61	54.2	54.2	0.00	19.6
10	156	18.5	10.6	0.0	12.63	53.3	53.3	0.00	17.9
5	156	18.5	8.7	0.0	12.63	54.3	54.3	0.00	24.2
5	158	19.0	10.1	0.0	12.69	54.3	54.3	0.00	21.7
5	160	19.0	8.2	0.0	12.62	54.6	54.6	0.00	19.1
5	160	19.5	11.1	0.0	12.66	53.5	53.5	0.00	18.1
0	160	19.5	10.4	0.0	12.62	56.0	56.0	0.00	27.7
0	163	19.5	8.4	0.0	12.66	53.4	53.4	0.00	23.9
0	163	20.0	9.5	0.0	12.58	52.5	52.5	0.00	22.6
0	165	20.0	9.3	0.0	12.58	51.4	51.4	0.00	18.5

Onde: S - sulfidez do licor branco, %; T - temperatura, °C, AEA - álcali efetivo aplicado, % base NaOH, AER - álcali efetivo residual, g.L⁻¹; Sr - sulfidez residual, %; RB - rendimento bruto, RD - rendimento depurado, %, TR - teor de rejeito, % e K - número kappa

APÊNDICE B. Análises de variância**Tabela 14.** Análise de variância para número kappa

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	1,14432	0,14304	0,85	0,5739 ^{ns}
Resíduo	18	3,03293	0,168496		
Total	26	4,17725			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 15. Análise de variância para temperatura máxima de cozimento

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	588,0	73,5	-	- *
Resíduo	18	0	0		
Total	26	588,0			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 16. Análise de variância para álcali efetivo aplicado

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	47,1667	5,89583	-	- *
Resíduo	18	0	0		
Total	26	47,1667			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 17. Análise de variância para fator H

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	3,42137E6	427671,0	-	- *
Resíduo	18	0	0		
Total	26	3,42137E6			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 18. Análise de variância para rendimento

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	90,503	11,3129	84,63	0,0000 *
Resíduo	18	2,40613	0,133674		
Total	26	92,9092			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 19. Análise de variância para ácidos hexenurônicos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	6223,55	77,943	26,49	0,0000 *
Resíduo	18	528,566	29,3643		
Total	26	6752,11			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 20. Análise de variância para número kappa corrigido

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	48,1893	6,02366	17,14	0,0000 *
Resíduo	18	6,3248	0,351378		
Total	26	54,5141			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 21. Análise de variância para viscosidade

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	449116,0	56139,5	87,60	0,0000 *
Resíduo	18	11536,1	640,897		
Total	26	46,0652,0			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 22. Análise de variância para seletividade

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	1385,94	173,243	47,97	0,0000 *
Resíduo	18	65,0123	3,61179		
Total	26	1450,96			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 23. Análise de variância para consumo específico de madeira ($0\% \leq S \leq 40\%$)

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	0,45785	0,0571981	90,84	0,0000 *
Resíduo	18	0,0113333	0,00062963		
Total	26	0,468919			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 24. Análise de variância para consumo específico de madeira ($0\% \leq S \leq 20\%$)

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	4	0,232307	0,0580767	119,34	0,0000 *
Resíduo	10	0,00486667	0,000486667		
Total	14	0,237173			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 25. Análise de variância para consumo específico de madeira ($20\% \leq S \leq 40\%$)

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	4	0,00270667	0,000676667	0,92	0,4881 ^{ns}
Resíduo	10	0,00733333	0,000733333		
Total	14	0,010004			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 26. Análise de variância para álcali efetivo residual

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	17,0871	2,13588	13,78	0,0000 *
Resíduo	18	2,7896	0,154978	0	
Total	26	19,8767			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 27. Análise de variância para álcali efetivo consumido

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	158,51	19,8137	127,85	0,0000 *
Resíduo	18	2,7896	0,154978		
Total	26	161,299			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 28. Análise de variância para consumo específico de álcali efetivo

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	13564,5	1695,56	208,98	0,0000 *
Resíduo	18	146,04	8,11334		
Total	26	13710,5			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 29. Análise de variância para pH

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	0,374267	0,0467833	5,85	0,0009 *
Resíduo	18	0,144	0,008		
Total	26	0,518267			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 30. Análise de variância para sulfidez residual

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	13888,3	1736,03	2723	0,0000 *
Resíduo	18	1147,44	63,7469		
Total	26	15035,7			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 31. Análise de variância para sulfeto de sódio consumido

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	87,4022	10,9253	7,43	0,0002 *
Resíduo	18	26,4693	1,47051		
Total	26	113,871			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 32. Análise de variância para sulfeto de sódio residual

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	328,746	41,0932	27,94	0,0000 *
Resíduo	18	26,4693	1,47051		
Total	26	355,215			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ns não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 33. Análise de variância para teor de sólidos totais

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	4,1622	0,520275	14,62	0,0000 *
Resíduo	18	0,640467	0,0355815		
Total	26	4,80267			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 34. Análise de variância para teor de sólidos orgânicos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	3,303	0,412875	18,26	0,0000 *
Resíduo	18	0,407067	0,0226148		
Total	26	3,71007			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 35. Análise de variância para teor de sólidos inorgânicos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	8,65743	1,08218	42,74	0,0000 *
Resíduo	18	0,455733	0,0253185		
Total	26	9,11316			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)

Tabela 36. Análise de variância para teor de sólidos gerados

FV	GL	SQ	QM	F	P
Tratamento	8	0,160867	0,0201083	87,57	0,0000 *
Resíduo	18	0,00413333	0,00022963		
Total	26	0,165			

Em que: * significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$); ^{ns} não significativo ($p \geq 0,01$)