Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Avaliação do processo *Compact Cooking*[™] com o uso de aditivos para a polpação kraft de eucalipto

Laura Sabbatini Trebbi

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

Laura Sabbatini Trebbi Engenheira Florestal

Avaliação do processo *Compact Cooking*[™] com o uso de aditivos para a polpação kraft de eucalipto

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

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

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

Trebbi, Laura Sabbatini

Avaliação do processo *Compact Cooking*TM com o uso de aditivos para a polpação kraft de eucalipto / Laura Sabbatini Trebbi.- - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.

89 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Celulose 2. Processo modificado 3. Fibra curta 4. Qualidade da polpa I. Título

CDD 676.126 T784a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - O autor"

DEDICATÓRIA

A todos que acompanharam de perto, mesmo estando longe, mais essa importante etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde, família e amigos.

Aos meus pais, Nilde e Humberto, pelo constante apoio e incentivo nos estudos e por todo o amor e companheirismo da vida toda. Ao meu irmão, Pedro, por sempre me encorajar e me lembrar de levar a vida com alegria acima de tudo.

Aos verdadeiros amigos, de Mogi e Brasília, por conseguirem me acompanhar e permitirem que eu os acompanhe, mesmo com a distância (física).

Às amigas ganhadas na ESALQ, mas que vão para a vida toda, Paula e Saly, pelos ótimos momentos de distração, alegria, incentivo e apoio. Aos amigos-vizinhos do Residencial Imperial, pelos momentos de risadas e muito bate papo.

Ao professor Francides, pela orientação, ensinamentos e por ter me permitido enorme crescimento profissional e pessoal durante esse período.

Aos "LQCEanos", atuais ou ex, que estiveram presentes durante a realização deste trabalho. Em especial ao Magnos e ao Tiago, por estarem sempre tão dispostos a ensinar e ao Zé, pela enorme disponibilidade em ajudar.

Ao professor Mario Tomazello, à Maria, ao Aparecido e toda a equipe do Laboratório de Anatomia da Madeira por permitir e auxiliar na análise morfológica. À professora Sandra Cruz e sua equipe, por permitir as análises em seu laboratório.

À Suzano Papel e Celulose (unidade Imperatriz) pelo fornecimento do material utilizado nesta pesquisa; especialmente ao Jônatas, responsável pela chegada da madeira até o LQCE. À equipe de Pesquisa e Desenvolvimento da Suzano Papel e Celulose (unidade Suzano) pela ótima recepção e ensinamentos durante a realização da parte final dos meus experimentos. Em especial, ao Milanez, por suas valiosas explicações e discussões.

À CAPES, pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

"E lembre-se: você é seu próprio general.

Então, tome agora a iniciativa,

planeje e marche decidido

para a vitória."

Sun Tzu

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	17
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Produção de polpa celulósica no Brasil	21
2.2 A madeira como matéria prima na produção de celulose e papel	23
2.2.1 Composição química da madeira	23
2.2.2 Densidade básica da madeira	26
2.3 Processo kraft de polpação	27
2.3.1 Cozimento modificado <i>Compact Cooking</i> TM	29
2.4 Aditivos de polpação	30
2.4.1 9,10-antraquinona	31
2.4.2 2-etil-antraquinona e 2-metil-antraquinona	32
2.4.3 Xilenossulfonato de sódio	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 Madeira – recebimento e preparo inicial	37
3.2 Densidade básica e aparente dos cavacos	38
3.3 Caracterização química dos cavacos	38
3.4 Morfologia das fibras	39
3.5 Polpação	
3.5.1 Cozimentos modificados <i>Compact Cooking</i> TM	40
3.5.2 Parâmetros determinados na polpa	41
3.5.3 Parâmetros determinados no licor negro	42
3.5.4 Perfil alcalino do processo	43
3.6 Refino e testes físicos-mecânicos da polpa marrom	43
3.7 Análises estatísticas	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Madeira utilizada na pesquisa	45
4.1.1 Densidade básica e aparente	45
4.1.2 Composição química	46

4.1.3 Morfologia das fibras	48
4.2 Polpação kraft	49
4.2.1 Resultados do cozimento <i>Compact Cooking</i> ™	49
4.2.2 Análise do licor	53
4.2.3 Perfil alcalino	54
4.3 Refino e testes físico-mecânicos da polpa marrom	55
5 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICES	75
ANEXOS	81

RESUMO

Avaliação do processo *Compact Cooking*[™] com o uso de aditivos para a polpação kraft de eucalipto

O Brasil ocupa a quarta colocação no ranking mundial de produção de celulose, sendo que quase 90% da matéria prima é madeira de fibra curta, especificamente do gênero Eucalyptus. O processo de produção de celulose mais utilizado pela grande maioria das indústrias do mundo todo é o químico e, entre os processos químicos modificados está o Compact CookingTM, que é reconhecido por gerar polpas de alta resistência físico-mecânica e boa branqueabilidade. Aditivos de cozimento são amplamente utilizados no processo de fabricação da celulose, pois permitem melhores rendimento e qualidade do produto obtido. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de quatro aditivos na polpação kraft de eucalipto através do processo Compact CookingTM, buscando melhorias no rendimento do processo e ganhos na qualidade da polpa produzida. Os cozimentos foram conduzidos em digestor laboratorial da marca TSI com bomba dosadora acoplada. O tempo total de cozimento foi de 457 minutos, com temperatura máxima de 165° C, resultando em um perfil de cozimento com fator H de 2100. Os aditivos testados antraguinona. 2-etil-antraquinona. 2-metil-antraquinona foram xilenossulfonato de sódio, todos aplicados em forma de pó. Os aditivos quinônicos foram aplicados em carga de 0,05% (base madeira) e o xilenossulfonato de sódio foi testado em três cargas: 2, 4 e 8 kg.ton-1 (base madeira). Os resultados obtidos mostraram que o uso do xilenossulfonato de sódio como aditivo na polpação kraft. levando em consideração as especificidades desta pesquisa, não gerou benefícios ao processo e, por isso, o mesmo não foi utilizado nos passos seguintes deste estudo. A antraquinona possibilitou a redução de um ponto percentual de álcali ativo aplicado e consequente ganho de rendimento de 1,6% em relação ao tratamento sem aditivo. Tanto para o 2-etil-AQ quanto para o 2-metil-AQ foi possível alcançar o mesmo grau de deslignificação (número kappa 17 ± 05) com redução de cinco pontos percentuais de álcali ativo aplicado em relação ao tratamento testemunha, gerando ganho de 2,3 e 2,4% em rendimento. A viscosidade das polpas com os aditivos quinônicos também aumentou de maneira significativa se comparada à polpa sem aditivo, sendo os melhores resultados alcançados nos tratamentos com 2etil e 2-metil-AQ; tais aditivos também possibilitaram a maior queda nos valores de consumo específico de madeira e teor de sólidos gerados. Quando testadas em relação a propriedades físico-mecânicas, as polpas produzidas com a utilização dos aditivos 2-etil e 2-metil-antraquinona apresentaram as melhores performances, com maiores benefícios na tração, estouro e resistência à passagem de ar. É possível concluir que, para a madeira e processo de polpação utilizados neste trabalho, os aditivos 2-etil e 2-metil-antraquinona se mostraram bastante superiores à antraquinona. Assim, fica a sugestão para que mais trabalhos e estudos sejam desenvolvidos com estes produtos, buscando o melhor conhecimento dos mesmos e a comprovação de tal desempenho para a produção de polpa celulósica.

Palavras-chave: Celulose; Processo modificado; Fibra curta; Qualidade da polpa

ABSTRACT

Evaluation of *Compact Cooking*TM process with additives for kraft pulping of Eucalyptus

Brazil occupies the fourth place in global pulp production ranking and almost 90% of the raw material used for the national production is hardwood, specifically Eucalyptus. The most used process for pulp production by industries worldwide is the chemical pulping and among the modified chemical processes, there is Compact CookingTM. This one is recognized for producing pulps with high resistance and good bleachability. Additives are widely used in the pulp production process, as they allow better yield and quality of the final product. This study aimed at evaluating the effectiveness of four additives in Eucalyptus kraft pulping, by using Compact CookingTM process, seeking for improvements in process yield and in the pulp quality. The pulp simulation was conducted in laboratory digester that had a pump coupled in it. The total cooking time was 457 minutes, with maximum temperature of 165° C, resulting in a cooking profile with H factor value equal to 2100. The additives used were anthraquinone, 2-ethyl-anthraquinone, 2-methylanthraquinone and sodium xylenesulphonate. The quinones additives were applied in 0.05% wood base and sodium xylenesulphonate was tested in three loads: 2, 4 and 8 kg.ton⁻¹ (wood base). The results showed that the use of sodium xylenesulphonate as an additive in kraft pulping, considering the specific case of this research, didn't generated benefits in the process and, because of this, it was eliminated from the next steps of this research project. Anthraguinone allowed the reduction of 1% in alkali applied and consequent 1.6% yield gain compared to treatment without additive. For both 2-ethyl-AQ and 2-methyl-AQ, it was possible to achieve the same delignification level (kappa number 17 ± 0.5) by reducing 5% of alkali applied in comparison to the control treatment and this allowed yield gain of 2.3 and 2.4%. The viscosity of the pulp produced by using the guinones additives increased significantly compared to the pulp without the chemicals, and better results were achieved for treatments with 2-ethyl and 2-methyl-AQ; with these additives the pulping process reached the lowest values on wood specific consumption and generated solids. When tested for the physical and mechanical properties, the pulps produced with 2ethyl and 2-methyl-anthraquinone showed the better performances, with higher benefits in tensile index, burst index and resistance to air flow. Therefore, it was possible to conclude that, for the wood and the pulping process used in this study, 2ethyl and 2-methyl-anthraquinone showed better results than anthraquinone. The suggestion is that more studies must be developed with these two chemical products, with the objective of reaffirming such good performance in the pulp production.

Keywords: Wood pulp; Modified process; Hardwood; Pulp quality

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição da área de árvores plantadas por segmento	21
Figura 2 - Produção brasileira mensal de celulose em 2014 e início de 2015	22
Figura 3 - Esquema de funcionamento do cozimento Compact Cooking TM	30
Figura 4 - Fórmulas estruturais da antraquinona e antrahidroquinona	31
Figura 5 - Mecanismo de ação da antraquinona e antrahidroquinona	32
Figura 6 - Fórmula estrutural do 2-etil-antraquinona.	33
Figura 7 - Fórmula estrutural do 2-metil-antraquinona.	33
Figura 8 - Fórmula estrutural do xilenossulfonato de sódio.	34
Figura 9 - Localização do município de Vila Nova dos Martírios/MA	37
Figura 10 - Perfil dos cozimentos Compact Cooking TM	41
Figura 11 - Perfil alcalino dos cozimentos Compact Cooking TM	55
Figura 12 - Drenabilidade das polpas em função do número de revoluções	56
Figura 13 - Densidade aparente das polpas em função do grau Schopper Rigler	57
Figura 14 - Volume específico das polpas em função do grau Schopper Rigler	58
Figura 15 - Resistência à passagem de ar das polpas em função do grau Schop	per
Rigler	59
Figura 16 - Índice de tração das polpas em função do grau Schopper Rigler	60
Figura 17 - Índice de estouro das polpas em função do grau Schopper Rigler	61
Figura 18 - Índice de rasgo das polpas em função do grau Schopper Rigler	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições utilizadas no processo de polpação Compact Cooking'''	.41
Tabela 2 - Parâmetros determinados no processo de polpação	.42
Tabela 3 - Parâmetros determinados no licor negro residual	.43
Tabela 4 - Testes físicos e mecânicos e respectivas normas	.44
Tabela 5 - Densidades básica e aparente da madeira de Eucalyptus urograndis	.45
Tabela 6 - Composição química da madeira de Eucalyptus urograndis	.47
Tabela 7 - Caracterização morfológica das fibras de Eucalyptus urograndis	.48
Tabela 8 - Resultados para os cozimentos com os aditivos nas condições "origina	ais"
	.50
Tabela 9 - Parâmetros determinados para o processo de polpação	.51
Tabela 10 - Parâmetros determinados no licor negro residual	.53
Tabela 11 - Equações geradas por regressão para a densidade aparente	.57
Tabela 12 - Equações geradas por regressão para volume específico	.58
Tabela 13 - Equações geradas por regressão para resistência à passagem de ar	.59
Tabela 14 - Equações geradas por regressão para índice de tração	.60
Tabela 15 - Equações geradas por regressão para índice de estouro	.61
Tabela 16 - Equações geradas por regressão para índice de rasgo	.62
Tabela 17 - Parâmetros físicos e mecânicos calculados para grau Schopper Riç	gler
igual a 30	.63
Tabela 18 - Análise de variância para o rendimento depurado	.83
Tabela 19 - Teste de comparação de médias para o rendimento depurado	.83
Tabela 20 - Análise de variância para a viscosidade	.83
Tabela 21 - Teste de comparação de médias para a viscosidade	.83
Tabela 22 - Análise de variância para ácidos hexenurônicos	.83
Tabela 23 - Teste de comparação de médias para ácidos hexenurônicos	.84
Tabela 24 - Análise de variância para consumo específico de madeira	.84
Tabela 25 - Teste de comparação de médias para consumo específico de madeira	184
Tabela 26 - Análise de variância para tss-adt	.84
Tabela 27 - Teste de comparação de médias para tss-adt	.84
Tabela 28 - Análise de variância para densidade aparente sem aditivo	.85
Tabela 29 - Análise de variância para densidade aparente com antraquinona	.85
Tabela 30 - Análise de variância para densidade aparente com 2-etil-antraquinona	ı 85

Tabela 31 - Análise de variância para densidade aparente com 2-metil-antraquinona
85
Tabela 32 - Análise de variância para volume específico sem aditivo85
Tabela 33 - Análise de variância para volume específico com antraquinona 86
Tabela 34 - Análise de variância para volume específico com 2-etil-antraquinona 86
Tabela 35 - Análise de variância para volume específico com 2-metil-antraquinona 86
Tabela 36 - Análise de variância para resistência à passagem de ar sem aditivo 86
Tabela 37- Análise de variância para resistência à passagem de ar com
antraquinona86
Tabela 38 - Análise de variância para resistência à passagem de ar com 2-etil-
antraquinona87
Tabela 39 - Análise de variância para resistência à passagem de ar com 2-metil-
antraquinona87
Tabela 40 - Análise de variância para índice de tração sem aditivo87
Tabela 41 - Análise de variância para índice de tração com antraquinona87
Tabela 42 - Análise de variância para índice de tração com 2-etil-antraquinona 87
Tabela 43 - Análise de variância para índice de tração com 2-metil-antraquinona 88
Tabela 44 - Análise de variância para índice de estouro sem aditivo88
Tabela 45 - Análise de variância para índice de estouro com antraquinona
Tabela 46 - Análise de variância para índice de estouro com 2-etil-antraquinona 88
Tabela 47 - Análise de variância para índice de estouro com 2-metil-antraquinona. 88
Tabela 48 - Análise de variância para índice de rasgo sem aditivo89
Tabela 49 - Análise de variância para índice de rasgo com antraquinona
Tabela 50 - Análise de variância para índice de rasgo com 2-etil-antraquinona 89
Tabela 51 - Análise de variância para índice de rasgo com 2-metil-antraquinona 89

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa o quarto lugar no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose e atingiu, em 2014, uma produção de 16,46 milhões de toneladas. O primeiro lugar no ranking é dos Estados Unidos, seguido da China e do Canadá. Entre os primeiros colocados, o Brasil ganha destaque por suas práticas sustentáveis de produção.

A indústria brasileira de celulose e papel está fundamentada, principalmente, na produção de celulose de fibra curta e utiliza espécies do gênero *Eucalyptus* para tal produção. Essas espécies se adaptaram muito bem no país, apresentando florestas com altas produtividades e matéria prima com características adequadas para esse fim.

Segundo Barrichelo e Brito (1979), todos os processos existentes para a produção de celulose, também chamados de processos de polpação, visam a transformação da madeira em uma forma desfibrada ou desintegrada, com a remoção parcial da lignina. A madeira assim transformada recebe o nome de polpa ou pasta. De acordo com Carrion (2011), o processo de polpação mais utilizado pela grande maioria das indústrias de celulose no mundo é o químico, que promove a transformação da madeira em polpa celulósica através de seu cozimento em meio alcalino com a utilização de altas temperatura e pressão.

Buchert et al. (1995) explicam que, entre os processos químicos existentes, o mais utilizado para a produção de polpa celulósica é o processo kraft. Segura (2012) complementa que algumas caracteristicas que conferem vantagens a este processo são a produção de polpa de excelente qualidade, a grande flexibilidade em relação as espécies de madeira utilizadas e a autossuficiência na produção de energia.

De maneira resumida, o processo kraft consiste no cozimento da madeira, em forma de cavacos, em um licor formado pela combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Como resultado, obtém-se a dissolução da lignina presente na lamela média e ocorre a individualização das fibras, formando a polpa celulósica (CARREIRO, 2009).

A necessidade de aumentar a eficiência de deslignificação no processo e produção de celulose levou ao desenvolvimento dos conceitos de polpação conhecidos como cozimentos modificados. Estes, por sua vez, são baseados em

uma melhor distribuição de carga alcalina ao longo do processo de polpação (SILVA JR., 1997).

De acordo com Sousa e Soares (2010), os sistemas mais recentes de cozimento modificado disponíveis comercialmente são o Lo-Solids® e o *Compact Cooking*TM, sendo estes reconhecidos por serem dotados de tecnologias capazes de otimizar a performance do cozimento kraft, além de preservar ou melhorar a qualidade da polpa produzida em relação aos processos convencionais de cozimento.

O cozimento modificado *Compact Cooking*TM, desenvolvido em 1997 por pesquisadores da Kvaerner, é favorecido pelo fato de apresentar um vaso exclusivo para a impregnação dos cavacos, o que possibilita a manutenção de um fator H uniforme durante o processo de polpação, tendo como resultado polpas com elevadas propriedades físico-mecânicas e branqueabilidade (ALMEIDA, 2003). Além disso, esse processo modificado é baseado na impregnação dos cavacos com licor negro, sendo parte do licor de cozimento extraído do digestor e recirculada no vaso de impregnação (LAAKSO, 2008).

Além do desenvolvimento da engenharia dos equipamentos utilizados para a polpação, outras melhorias no processo de obtenção da celulose vêm sendo alcançadas com o uso de produtos químicos adicionados ao processo, chamados de aditivos. O uso destes vem ocasionando maior eficiência das reações de polpação, permitindo a diminuição da carga alcalina e melhorias da polpa gerada e, por isso, seu uso é uma alternativa bastante viável para as indústrias do mundo todo.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de quatro aditivos na polpação kraft de eucalipto através do processo *Compact Cooking*TM, buscando melhorias no rendimento do processo e ganho na qualidade da polpa produzida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de polpa celulósica no Brasil

Em 2014, o Brasil alcançou 7,74 milhões de hectares de árvores plantadas para fins industriais, o que representou um aumento de 1,8% em relação a 2013. Esse total corresponde a apenas 0,9% do território nacional. Os plantios de eucalipto ocupam 5,56 milhões de hectares da área de floresta plantada do país, representando 71,9% do total (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ, 2015a).

O sucesso global da indústria brasileira de base florestal é resultado da alta produtividade das árvores plantadas no país. Por exemplo, no Brasil, a área florestal necessária para a produção de 1,5 milhão de toneladas de celulose por ano é de 140 mil hectares, que equivale a um quinto da área necessária para a mesma produção na Escandinávia. Em 2014, o Brasil manteve mais uma vez a liderança no ranking global de produtividade florestal, tendo a produtividade média dos plantios brasileiros de eucalipto atingido 39m³/ha.ano.

Do total de 7,74 milhões de hectares de árvores plantadas no país, 34% pertencem a empresas do segmento de celulose e papel, ocupando o primeiro lugar entre todos os segmentos. A Figura 1 ilustra a composição da área de árvores plantadas por segmento, com dados de 2014 divulgados pela Indústria Brasileira de Árvores.

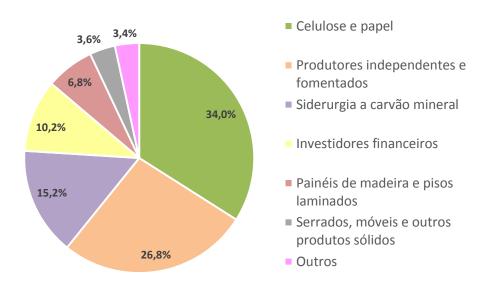


Figura 1 - Composição da área de árvores plantadas por segmento

A produção nacional de celulose e papel em 2014, considerando-se fibra curta (eucalipto), longa (pinus) e pasta de alto rendimento, foi de 16,46 milhões de toneladas, representando um aumento de 8,8% em relação a 2013. Com esse resultado, o Brasil continua ocupando o quarto lugar no ranking dos países produtores de celulose de todos os tipos e o primeiro lugar como produtor mundial de celulose de eucalipto. O volume exportado totalizou 10,61 milhões de toneladas, enquanto o volume consumido no mercado interno cresceu 2,2% em relação ao ano anterior.

Entre os primeiros colocados, o Brasil ganha destaque por suas práticas sustentáveis de produção, sendo seu principal diferencial o fato de toda a produção ser proveniente de madeira de florestas plantadas (BRACELPA, 2014).

A produção brasileira de celulose de janeiro a maio de 2015 apresentou variação positiva de 4,3% em relação ao mesmo período de 2014, atingindo quase 7.000 mil toneladas produzidas nestes primeiros meses do ano. A Figura 2 ilustra a produção mensal de celulose durante todo o ano de 2014 e dos primeiros meses de 2015 (IBÁ, 2015b).

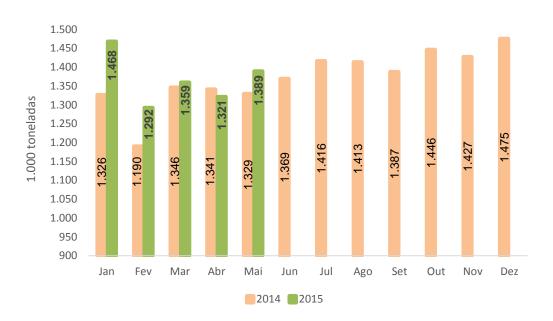


Figura 2 - Produção brasileira mensal de celulose em 2014 e início de 2015

Em relação à produção brasileira de papel, em 2014 o país totalizou 10,40 milhões de toneladas produzidas, ocupando o nono lugar no ranking global e mantendo-se praticamente estável em relação a 2013. As razões que explicam esse desempenho são a retração do consumo doméstico, que em 2014 atingiu 9,81

milhões de toneladas (-0,4% em relação a 2013) e a queda das exportações para 1,84 milhão de toneladas (-1,1% em relação ao ano anterior).

2.2 A madeira como matéria prima na produção de celulose e papel

A indústria brasileira de celulose e papel é baseada, principalmente, na utilização de madeira de eucalipto, já que o grande desenvolvimento da silvicultura permitiu que, além de maiores produtividades, a matéria prima aqui desenvolvida apresentasse, em geral, características químicas, físicas e anatômicas bastante adequadas a esse uso. Todos esses fatores permitiram ao Brasil ser reconhecido como um dos maiores exportadores mundiais de polpa celulósica de fibra curta, sendo algumas espécies do gênero *Eucalyptus* as principais fontes de matéria prima para a produção de celulose de fibra curta no país (DUARTE, 2007).

O gênero *Eucalyptus*, pertencente à família *Myrtacea*, subfamília *Leptospermoidae*, possui mais de 700 espécies sendo, a maioria delas, nativa da Austrália. As espécies deste gênero possuem grande importância econômica em vários países do mundo e sua madeira é utilizada para diversos fins, dentre os quais se destacam a produção de celulose e papel, chapas, lâminas, aglomerados, madeira serrada, móveis, dormentes e outros (SEGURA, 2012).

No Brasil, as principais espécies de *Eucalyptus* cultivadas são: *Eucalyptus grandis, Eucalyptus saligna, Eucalyptus urophylla, Eucalyptus viminalis,* os híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus camaldulensis*. (CI FLORESTAS, 2015).

2.2.1 Composição química da madeira

O conhecimento da composição química da madeira destinada à produção de celulose é de extrema importância, já que é capaz de fornecer informações importantes para que sejam estabelecidos os parâmetros a serem utilizados no processo de polpação, como quantidade de reagentes, além de permitir que se tenha ideia de como será o rendimento do processo, a quantidade de sólidos gerados e o potencial de produção industrial (SANTOS, 2000).

Klock et al. (2005) explicam que os principais constituintes macromoleculares da parede celular são a celulose, as hemiceluloses e a lignina,

estando estes presentes em todas as madeiras. Já os componentes minoritários e de baixa massa molar, como os extrativos e as substâncias minerais, são relacionados a madeira de determinadas espécies, tanto no tipo quanto na quantidade. No geral, as madeiras de folhosas são compostas por 70% de carboidratos, 25 a 30% de lignina e 3 a 4% de extrativos (GOMES, 2007).

O componente majoritário de todas as madeiras é a celulose, que compõe aproximadamente a metade da massa de madeira em base seca. A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β-Dglucose, ligados entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Assim, a unidade repetitiva da celulose é composta de duas moléculas de glicose eterificadas β-1,4-glicosídicas (celobiose), contendo seis grupos hidrogenados que, por sua vez, estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Em função dessas ligações de hidrogênio, a celulose possui a forte tendência de formar cristais, tornando-a completamente insolúvel em água e, também, na maioria dos solventes orgânicos (MORAES, 2010).

Sob o ponto de vista técnico, o termo celulose é empregado para definir o resíduo fibroso resultante da deslignificação parcial ou total da matéria prima vegetal utilizada no processo de produção da polpa celulósica, sendo, por sua vez, o principal constituinte desta polpa. Associada às hemiceluloses, é ela que determina as características da polpa celulósica, em termos de rendimento e de resistência (GOMES, 2007).

A hemicelulose é definida como uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, possuindo estreita associação com a celulose na parede celular. A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo os de cinco carbonos (xilose e arabinose) e os carboidratos de seis carbonos (galactose, glucoses e manose). Tem como características o fato de ser hidrofílica, apresentar alto grau de ramificação entre suas cadeias e grau de polimerização que varia entre 100 e 200 (SJÖSTRÖM, 1981).

De acordo com Costa (2011), as hemiceluloses são constituintes desejáveis no processo de polpação, uma vez que contribuem para o rendimento do processo e apresentam efeitos benéficos na ligação interfibras e na resistência da polpa obtida. Por conta de suas qualidades positivas, a maior parte dos processos de obtenção da polpa celulósica visa remover o mínimo possível de hemiceluloses (GOMES, 2007). Almeida et al. (2000) completa que as hemiceluloses ainda

facilitam o refino das fibras e a interação de produtos químicos adicionados ao processo de fabricação do papel.

Klock et al. (2005) explica que a terceira substância macromolecular que compõe a madeira é a lignina, que possui moléculas diferentes dos polissacarídeos por ser constituída por um sistema aromático formado por unidades de fenilpropano. Segundo Moraes (2010), a lignina é responsável por conferir rigidez à parede celular, agindo como um agente de ligação entre as células, tornando a estrutura resistente à impactos, compressão e dobra. Associada à celulose e à hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, a lignina possui característica hidrofóbica, é altamente ramificada e pode ser classificada como um polifenol. Vivian (2015) complementa que, do ponto de vista morfológico, a lignina é uma substancia amorfa situada na lamela média composta e na parede secundária. Durante a formação das células, a lignina é o último componente a ser incorporado na parede celular, interpenetrando as fibrilas e, assim, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares.

A remoção da maior parte possível da lignina da madeira é o alvo das operações de cozimento e branqueamento, porém, é necessário que esta remoção ocorra de maneira a não causar dano apreciável às fibras da madeira (KIYOHARA; REDKO, 1997; RODRIGUES et al., 1997; COSTA, 2011). Alencar (2002) explica que madeiras com alto teor de lignina tendem a exigir maior carga de produtos químicos durante a deslignificação e isso, por sua vez, implica em maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, que resulta em redução do rendimento, queda de viscosidade e da resistência física da polpa produzida.

Entre os componentes não estruturais da madeira, ou seja, componentes que não pertencem à parede celular das fibras, estão os extrativos. Estes são componentes de baixo peso molecular e possuem efeito sobre as propriedades físicas da madeira, como cheiro, cor e resistência a microorganismos (SJÖSTRÖM, 1981; KLOCK et al., 2005; CASTRO, 2011; VIVIAN, 2015). A composição e a quantidade de extrativos presentes em uma madeira dependem de fatores como espécie, idade e região de procedência. Tal componente tem como funções agir como intermediário no metabolismo das árvores, reserva de energia e, também, como mecanismo de defesa (KLOCK et al., 2005).

Indesejáveis no processo de polpação, os extrativos consomem álcali e podem causar problemas de incrustações nos equipamentos industriais e, também, na polpa celulósica produzida, gerando os chamados depósitos de pitch (BARBOSA et al., 2005).

Além dos compostos orgânicos já apresentados (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos), a madeira apresenta, também, uma parte inorgânica formada por minerais, mais conhecidos como cinzas. Estas compreendem minerais como o cálcio, o potássio e o magnésio e perfazem, aproximadamente, de 0,2 a 0,5% da composição química da madeira (VIVIAN, 2015).

2.2.2 Densidade básica da madeira

Definida como a relação entre o peso absolutamente seco da madeira e seu volume saturado, a densidade básica é de extrema importância para o processo de polpação, pois está relacionada aos aspectos econômicos do processo, como consumo específico da madeira e, além disso, exerce influência nas variáveis do processo de polpação e nas características da polpa celulósica (SILVA JÚNIOR, 2005). Barrichelo e Brito (1979) complementam dizendo que, além de estar relacionada a outras características da madeira, a densidade é fator determinante na velocidade de impregnação dos cavacos, na refinação da celulose e nas propriedades da polpa e do papel produzidos.

Por ser uma característica de fácil determinação e por estar diretamente ligada às características do produto final, a densidade básica é tida como sendo um dos mais importantes parâmetros para a determinação da qualidade da madeira voltada para a produção de celulose (FOELKEL et al., 1990). No entanto, os mesmos autores explicam que tal parâmetro deve ser analisado com certo critério para que erros ou exageros sejam evitados, já que, devido as variações dentro e entre árvores, fica fácil concluir que "mesma densidade básica não significa mesma qualidade de madeira".

De acordo com Gomes et al. (1998), a densidade básica ideal para a produção de polpa celulósica é aquela que envolve o equilíbrio entre a capacidade produtiva do digestor e da caldeira, além de depender da tecnologia dos equipamentos utilizados pela empresa e da qualidade da madeira a ser utilizada.

Os mesmos autores listam algumas vantagens de densidades baixas e altas para a produção de polpa celulósica. No caso da baixa densidade (0,400 a 0,480 g.cm⁻³), alguns pontos positivos são o menor consumo de facas no picador, a maior facilidade de impregnação dos cavacos, o menor consumo de álcali, o maior rendimento e uma menor energia necessária para o refino. Já as madeiras de alta densidade básica (0,480 a 0,560 g.cm⁻³) apresentam como vantagens o menor custo com o transporte, o menor consumo específico de madeira, maior volume específico, maior índice de rasgo e maior porosidade do papel.

Segundo Assis (1996), madeiras com densidade menor apresentam fibras com menor espessura de parede, originando polpa celulósica mais adequada para a produção de papéis de imprimir e escrever. Por outro lado, a polpa proveniente de madeiras mais densas é mais adequada para o abastecimento de indústrias que fabricam papéis absorventes.

Silva (2011) salienta que a variação da densidade básica da madeira causa alterações no processo de produção e, por essa razão, é importante um planejamento adequado do abastecimento de madeira na fábrica, afim de se evitar problemas que vão desde a transformação da madeira em cavacos até a impregnação da madeira pelo licor de cozimento.

2.3 Processo kraft de polpação

Criado em 1879, na Alemanha, pelo químico Dahl, o processo kraft de polpação é, atualmente, o mais utilizado no mundo para a produção de polpa celulósica (SEGURA, 2012). Vasconcelos (2005) explica que, querendo encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na₂CO₃) no ciclo de recuperação química do processo soda - até então utilizado -, o químico alemão introduziu o sulfato de sódio (Na₂SO₄) que, por sua vez, foi reduzido a sulfeto de sódio (Na₂S) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação, sendo, então, introduzido no sistema de polpação. De acordo com Smook (2002), Dahl descobriu que a adição do sulfeto no licor de cozimento acelerava significativamente as reações de deslignificação e gerava polpa com maior resistência.

O principal objetivo do processo kraft é individualizar as fibras pela dissolução da lignina presente, principalmente, na lamela média das madeiras e, para tanto, os dois reagentes químicos utilizados no processo são o hidróxido de

sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) (GOMIDE, 1979). O mesmo autor ainda explica que os dois reagentes são eletrolíticos e, em solução aquosa, dissociam-se gerando os íons Na⁺, OH⁻, HS⁻ e S²⁻, sendo os três últimos os únicos ativos nas reações de polpação.

Tais reagentes ativos apresentam, durante a polpação, diferentes especificidades em relação aos constituintes da madeira. Os ânions HS e S² atuam de forma específica nas reações que degradam a lignina, não atacando os carboidratos. Já o OH provoca a degradação tanto da lignina quanto dos carboidratos. Ao longo do cozimento kraft ocorre uma situação tida como ideal, ou seja, à medida que o cozimento progride e os carboidratos se tornam mais expostos ao licor de cozimento, as concentrações de S² e de OH decrescem, enquanto a de HS aumenta até um ponto máximo, permanecendo constante até o final do cozimento (COLODETTE; GOMES, 2015).

De acordo com Bassa (2002), a remoção de hemiceluloses e de lignina durante o processo kraft favorece a difusão dos reagentes para o interior da parede das fibras até chegar a lamela média; porém, tal acesso provoca alterações estruturais que afetam a resistência intrínseca e a conformidade das fibras. Silva (2011) complementa que o fato de o processo não ser seletivo e degradar, também, a celulose e as hemiceluloses, é o que causa a perda de rendimento da polpação química em relação aos outros tipos de polpação existentes.

Apesar destas desvantagens, o processo kraft é reconhecidamente vantajoso quando comparado com outros existentes pelo fato de (1) produzir polpas de alta qualidade e branqueabilidade; (2) ser adaptável à praticamente todos os tipos de madeira e (3) possuir um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE et al., 1980).

A qualidade da polpa resultante do processo é avaliada, basicamente, pelo teor de lignina residual (número kappa), pelo grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e pelas propriedades físico-mecânicas da mesma, sendo que tais características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis empregadas no processo como, por exemplo, carga alcalina aplicada, tempo e temperatura de cozimento (SILVA JR., 1994).

Em 1998, Courchene explicou que muitas tentativas estavam sendo feitas visando a diminuição da degradação e perda dos carboidratos causada durante o processo kraft, o que proporcionaria ganho em rendimento e melhorias na

resistência da polpa produzida. Bassa (2006) explica que, visando tais ganhos, os processos de polpação sofreram várias modificações ao longo dos anos, tendo como base uma melhor distribuição de energia e da carga alcalina, além de prover a utilização de aditivos que atuam sobre a cinética da deslignificação.

De maneira resumida, as modificações propostas para o processo kraft buscaram modificar a química do processo de polpação, de forma a melhorar a seletividade em relação à remoção da lignina e, assim, não promover significativa degradação de carboidratos (VASCONCELOS, 2005). As modificações de engenharia dos equipamentos utilizados originaram patentes de processos que ficaram conhecidos como cozimentos modificados (BASSA, 2006). Entre estes, está o cozimento *Compact Cooking*TM.

2.3.1 Cozimento modificado Compact CookingTM

Em 1997, pesquisadores da Kvaerner desenvolveram o conceito de cozimento *Compact Cooking*TM, possibilitando a operação do digestor com relação licor/madeira de até 6:1, favorecido pelo fato da nova tecnologia utilizar um vaso exclusivo para a impregnação dos cavacos e, como resultado positivo, tal modificação permitiu a produção de polpas com elevadas propriedades físico-mecânicas e branqueabilidade (ALMEIDA, 2003).

O processo *Compact Cooking*[™] é baseado na impregnação com licor negro, em que parte deste licor é extraída do digestor e reintroduzido ao vaso de impregnação (LAAKSO, 2008). O mesmo autor complementa que a configuração usual para esta tecnologia de cozimento é apresentada em um sistema com dois vasos, sendo um exclusivo para a impregnação, e que o digestor normalmente possui duas seções de peneiras, de onde o licor é extraído.

Paoliello (2010) lista algumas características do cozimento *Compact Cooking*TM, sendo elas: (1) é um processo baseado na maior permanência de íons HS⁻ (hidrossulfeto) e OH⁻ (hidroxila) com a polpa, com longos tempos de impregnação e de cozimento; (2) o cozimento é todo conduzido em concorrente, sendo todo o digestor utilizado para o processo, exceto a zona abaixo das peneiras inferiores; (3) o licor de lavagem é introduzido no fundo do digestor, formando um fluxo ascendente contracorrente até as peneiras de extração inferiores e, o mesmo licor, é responsável por resfriar a polpa antes de a mesma ser enviada à estocagem;

(4) não há circulações com aquecimento no digestor, sendo que as circulações ocorrem entre o digestor e o vaso de impregnação atmosférico, conhecido como *Impbin* e (5) a integração térmica do sistema, com pouca perda de calor, resulta em economia de vapor.

A Figura 3 ilustra o esquema de funcionamento do cozimento modificado tipo $Compact\ Cooking^{TM}$.

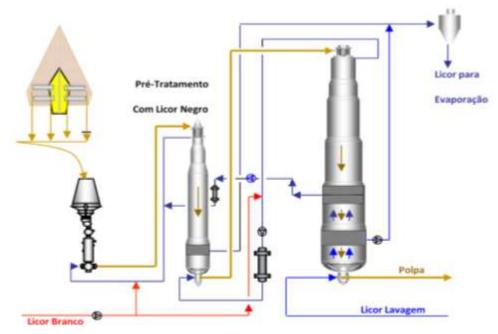


Figura 3 - Esquema de funcionamento do cozimento *Compact Cooking*[™] Fonte: Moraes (2010)

2.4 Aditivos de polpação

O processo kraft possui rendimento considerado baixo, cerca de 50%, dependendo da madeira e das condições de cozimento utilizados. Este baixo rendimento está principalmente relacionado às reações de hidrólise alcalina e de despolimerização terminal que ocorrem durante o processo de polpação (VASCONCELOS, 2005).

Para atingir caracteristicas adequadas da polpa, com o mínimo possível de degradação dos carboidratos, bem como redução da poluição gerada pela fábrica, aditivos estão sendo utilizados na polpação para que resultados satisfatórios sejam alcançados (CARASCHI et al., 2007). Os mesmos autores afirmam que a antraquinona tem sido bastante utilizada como aditivo para auxiliar na polpação de madeiras.

2.4.1 9,10-antraquinona

A antraquinona (AQ) é uma substância orgânica de massa molar igual a 208,2 g.mol⁻¹; de coloração amarelada; de estrutura cristalina em agulhas rombiformes; com temperaturas de fusão e de ebulição de 286 e 379,8° C, respectivamente; densidade de 1,438 g.cm⁻³ e fórmula molecular C₁₄H₈O₂ (GOMIDE, 1980). De acordo com IFA (2015) o produto 9,10-antraquinona está registrado sob o número CAS 84-65-1.

As fórmulas estruturais da antraquinona e de sua forma reduzida, a antrahidroquinona, estão ilustradas na Figura 4.

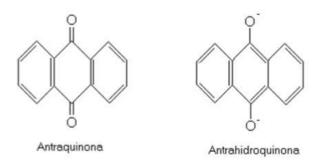


Figura 4 - Fórmulas estruturais da antraquinona e antrahidroquinona Fonte: Vasconcelos (2005)

Estabelecido por Landucci (1980), o princípio de atuação da AQ no processo de polpação está relacionado ao fato do produto contribuir na preservação dos carboidratos e, também, no fracionamento da lignina. De acordo com Gomide e Oliveira (1979), a antraquinona basicamente promove a oxidação dos polissacarídeos da madeira e a hidrólise de ligações éteres da lignina. De forma mais detalhada, Jerônimo et al. (2000) explica que (1) a AQ provoca a oxidação do grupo redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal, o que resulta na proteção dos mesmos contra a degradação e solubilização, o que gera ganho de rendimento e (2), em relação à lignina, a ação da AQ se explica pela reação de hidrolise das ligações β-éter, fragmentando a lignina em pedaços de menor massa molecular, que podem ser mais facilmente removidos.

A Figura 5 ilustra o mecanismo de ação da antraquinona e de sua forma reduzida (antrahidroquinona) na madeira.

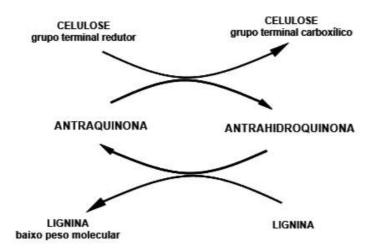


Figura 5 - Mecanismo de ação da antraquinona e antrahidroquinona

Fonte: Vasconcelos (2005)

Nesse mecanismo de atuação, primeiramente a AQ é reduzida no licor de cozimento pelos açucares nele presentes e, assim, ocorre a formação da antrahidroquinona que, em condições alcalinas, é facilmente solubilizada. Em conjunto com os compostos inorgânicos presentes no licor, a antrahidroquinona penetra na estrutura da madeira, acelerando a quebra das ligações éter e melhorando a solubilidade dos fragmentos formados, impedindo sua condensação. Na sequência, a antrahidroquinona é reoxidada para antraquinona, que oxida os grupos terminais redutores da molécula de celulose, tornando-os estáveis (JERÔNIMO et al., 2000b). Assim, é novamente iniciado o ciclo de reações de oxiredução (BUSNARDO et al., 1982, citado em VIVIAN, 2015).

Um dos aspectos mais importantes da AQ, que tem de fato contribuído para seu sucesso, é o fato de a mesma poder ser caracterizada como agente flexibilizador do processo de polpação, uma vez que apresenta vários efeitos que podem ser explorados industrialmente, entre os quais se destacam a redução da carga alcalina, o aumento do rendimento e o aumento de produção da indústria (SILVA JÚNIOR; BARRICHELO, 2005).

2.4.2 2-etil-antraquinona e 2-metil-antraquinona

O mercado de aditivos de cozimento evoluiu muito e, por isso, tem sido alto o investimento em pesquisa e produção de novas formulações para a produção de antraquinonas e, também, outros produtos (ALMEIDA, 2014).

Apresentando o mesmo princípio ativo (quinona) da antraquinona e, diferindo desta apenas por seus grupos radicais (2-etil; 2-metil), os produtos 2-etil-antraquinona e 2-metil-antraquinona são pouco explorados nas pesquisas da área de celulose e papel.

O 2-etil-antraquinona é um composto orgânico derivado da antraquinona, com massa molar de 236,27 g.mol⁻¹ e fórmula molecular C₁₆H₁₂O₂ (IFA, 2015). Possui coloração amarelada e é industrialmente utilizado na produção de peróxido de hidrogênio. A Figura 6 ilustra sua fórmula estrutural.

Figura 6 - Fórmula estrutural do 2-etil-antraquinona

Fonte: Institut Für Arbeitsschutz Der Deutschen Gezetzlichen Unfallversicherung - IFA (2015)

Registrado sob o número CAS 84-51-5 (IFA, 2015), não foi encontrada literatura que remeta ao uso do 2-etil-antraquinona em pesquisas na área de produção de celulose e papel.

O 2-metil-antraquinona (número CAS 84-54-8) possui coloração marrom, massa molar 222,24 g.mol $^{-1}$ e fórmula molecular igual a $C_{15}H_{10}O_2$, conforme ilustrado na Figura 7 (SIGMA-ALDRICH,2015).

Figura 7 - Fórmula estrutural do 2-metil-antraquinona

Fonte: Sigma-Aldrich (2015)

Francis et al. (2006) realizaram um estudo com o objetivo de comparar a qualidade das polpas produzidas pelo processo kraft (sem aditivo) e pelo processo soda com a adição de antraquinona e de 2-metil-antraquinona para o caso de duas espécies de folhosas plantadas nos Estados Unidos. Em relação ao uso do 2-metil-antraquinona no processo soda, os autores reportaram que o produto permite alcançar menor número kappa e maior rendimento se comparado com o uso da

antraquinona. Além disso, os autores afirmam que uma planta que produza antraquinona pode passar a produzir 2-metil-antraquinona com praticamente o mesmo custo.

Biswas et al. (2011) estudaram o efeito da adição de 2-metil-AQ na polpação kraft de *Anthocephalus chinensis* e encontraram que o produto permitiu aumento de rendimento do processo. No entanto, nesta mesma pesquisa, os autores encontraram que os índices de estouro e de tração foram menores no caso da adição do 2-metil-antraquinona.

2.4.3 Xilenossulfonato de sódio

Segundo Andelin (1989), o xilenossulfonato de sódio é uma solução aquosa salina pertencente ao grupo das soluções hidrotrópicas, reconhecidas por permitirem melhorias na solubilidade de substâncias pouco solúveis como, por exemplo, a lignina. Com fórmula molecular C₈H₉NaO₃S (Figura 8), massa molar igual a 208,21 g.mol⁻¹, tal produto é registrado sob o número CAS 1300-72-7 (K-APEX, 2014).

Figura 8 - Fórmula estrutural do xilenossulfonato de sódio

Fonte: Adaptado de Arantes (2009)

A aplicação de compostos hidrotrópicos em reações de deslignificação ainda é pouco explorada na literatura. A adição de tais produtos pode ocorrer tanto em processos de polpação (polpação hidrotrópica) como, também, em forma de prétratamento da polpação; neste último caso, o objetivo é a remoção inicial da lignina, facilitando, assim, o processo de deslignificação (ARANTES, 2009; VIVIAN, 2015).

De acordo com Arantes (2009), o processo de polpação hidrotrópica possui mecanismo de atuação semelhante aos métodos tradicionais, fragmentando a lignina e, em seguida, solubilizando tais fragmentos formados. A mesma autora

ainda explica que, de maneira geral, os agentes hidrotrópicos são formados por grupos polares e apolares que permitem dissolver a lignina através da formação de fortes interações intermoleculares (íon-dipolo) com a água e, também, com a lignina.

Entre os compostos hidrotrópicos existentes, o xilenossulfonato de sódio ganha destaque por apresentar as seguintes características: não é incrustante ou corrosivo; é isento de mau odores; apresenta baixa volatilidade e é biodegradável (KORPINEN; FARDIM, 2009).

Não foi encontrado na literatura nenhuma pesquisa utilizando o xilenossulfonato de sódio como aditivo para a polpação kraft.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Madeira – recebimento e preparo inicial

Para a realização desta pesquisa foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com idade aproximada de 14 anos.

As árvores foram obtidas de um povoamento localizado em uma fazenda pertencente ao município de Vila Nova dos Martírios, no oeste do Estado do Maranhão, distante, aproximadamente, 90 km de Imperatriz. A Figura 9 mostra a localização da cidade.



Figura 9 - Localização do município de Vila Nova dos Martírios/MA Fonte: Wikipedia (2015)

O clima no Estado do Maranhão é caracterizado por apresentar altas temperaturas médias anuais (superiores a 24° C) e regime pluviométrico dividido em duas estações bem definidas: período seco e período chuvoso (CORREIA FILHO et al., 2011).

Os cavacos recebidos no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE – ESALQ/USP) foram classificados em peneiras com barras, sendo utilizados os que passaram pela peneira de 6 mm e ficaram retidos na de 4 mm, indicando o intervalo de espessura utilizado no trabalho.

Em seguida, o material classificado foi submetido à secagem ao ar até que o teor seco atingisse, aproximadamente, 88%. Atingindo tal condição, os

cavacos foram armazenados em sacos de polietileno, bem fechados, para que as próximas etapas fossem conduzidas.

3.2 Densidade básica e aparente dos cavacos

Utilizando o método do máximo teor de umidade, descrito pela norma NBR 11941 (2003) – Equação 1, a densidade básica dos cavacos foi determinada, sendo considerado o valor médio de dez repetições.

$$Db = \frac{1}{\frac{mu}{ms} - 0,346}$$
 (Equação 1)

Onde: Db = densidade básica (g.cm⁻³); mu = massa úmida (g); ms = massa seca (g).

A densidade aparente, também obtida a partir de dez repetições, foi determinada utilizando-se o método volumétrico, através do qual é considerada a massa seca de cavacos necessária para completar um volume conhecido. Para tanto, foi utilizado um béquer de dois litros e os cavacos foram "lançados" de certa altura até que atingissem a marcação máxima deste béquer. A Equação 2 foi utilizada para o cálculo da densidade aparente.

$$Da = \frac{ms}{Va}$$
 (Equação 2)

Onde: Da = densidade aparente (g.cm⁻³); ms = massa seca (g); Va = volume aparente (cm³).

3.3 Caracterização química dos cavacos

O material utilizado foi quimicamente caracterizado em relação a seus teores de extrativos totais e lignina klason, solúvel e insolúvel, seguindo a metodologia utilizada no LQCE (Apêndice A). O teor de cinzas foi determinado seguindo as recomendações da norma TAPPI T 211 om-02 e o teor de holocelulose (celulose mais hemicelulose) foi determinado a partir da Equação 3.

$$Hc = 100 - (Ex + Lt)$$
 (Equação 3)

Onde: Hc = holocelulose (%); Ex = extrativos (%); Lt = lignina total (%)

A serragem dos cavacos de madeira, necessária para a caracterização química, foi obtida em moinho laboratorial e classificada em um conjunto de peneira com malha de 40 a 60 mesh. As análises foram feitas em cinco repetições.

3.4 Morfologia das fibras

Para a caracterização morfológica do material utilizado, fragmentos dos cavacos foram retirados, no sentido das fibras, para maceração. Tais fragmentos foram transferidos para tubos de ensaio contendo solução de peróxido de hidrogênio e ácido acético (proporção 1:1) e mantidos em estufa a 60° C durante 48 horas, para que as fibras se individualizassem. Após esse período, houve a remoção da solução macerante e a lavagem do material com água destilada e, sem seguida, as lâminas foram montadas, com a adição de uma gota de safranina, uma gota de glicerina e uma gota de água.

As lâminas montadas foram levadas à microscópio óptico com câmera digital acoplada e software específico para a obtenção de imagens. Em seguida, com auxílio do software ImageProPlus, um total de cem fibras foram medidas, sendo, em cada uma, observados (1) o comprimento; (2) a largura e (3) o diâmetro do lúmen.

Com as medições feitas foi possível calcular, para cada fibra, os parâmetros e as relações descritos pelas Equações 4, 5 e 6.

$$E = \left(\frac{L - DL}{2}\right)$$
 (Equação 4)

$$FP = \left(\frac{2 x E}{L}\right) x 100$$
 (Equação 5)

$$IR = \left(\frac{2 \times E}{DL}\right)$$
 (Equação 6)

Onde: E = espessura da parede celular (μ m); L = largura da fibra (μ m); DL = diâmetro do lúmen (μ m); FP = fração parede (%); IR = índice de Runkel.

3.5 Polpação

3.5.1 Cozimentos modificados Compact Cooking[™]

Os cozimentos modificados *Compact Cooking*TM foram realizados, em triplicata, em digestor de circulação forçada e aquecimento elétrico da marca Technological Solutions Integrated, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de dez litros cada. Apenas um vaso foi utilizado, no qual foi acoplada uma bomba dosadora de alta pressão e precisão, de maneira a permitir a extração e injeção de licores negro e branco nos momentos necessários. Além da bomba, um condutivímetro foi instalado neste vaso e todo o sistema foi integrado a um software desenvolvido especificamente para o controle do processo.

O objetivo do processo foi atingir o kappa 17 ± 0,5 sendo apenas a carga alcalina aplicada (Álcali Ativo (%) – base NaOH) o fator variável entre os tratamentos. A massa seca de cavacos utilizada para os cozimentos foi de 1000 gramas e a relação licor/madeira variou ao longo do processo sendo, para tanto, realizadas extrações e/ou injeções de licor nos momentos estipulados.

O licor branco foi confeccionado a partir da mistura laboratorial de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), em concentração de 50 g.L⁻¹ e sulfidez igual a 32%. Antes de se iniciar o processo, o licor branco foi pré-aquecido a 80° C, para que os cavacos fossem colocados em contato com o reagente em temperatura mais próxima das reações se iniciarem.

Nos tratamentos com aditivo a carga aplicada para os casos dos produtos quinônicos foi de 0,05% (base seca de madeira); para o xilenossulfonato de sódio, três cargas foram testadas: 2, 4 e 8 kg.ton⁻¹ (base madeira). Em todos os casos os aditivos foram utilizados na forma de pó e foram repostos no momento de injeção de licor branco.

O resumo das condições utilizadas para a condução do processo modificado de polpação pode ser visto na Tabela 1. O perfil de cozimento gerado pela combinação de tempo e temperatura listados na mesma Tabela, bem como os momentos de injeção e/ou retirada de água, licor branco ou licor negro durante o processo pode ser visualizado na Figura 10.

	Rampa	Impbin	1ª Zona de Cozimento	2ª Zona de Cozimento
Temperatura (°C)	80 a 105	105	150	165
Tempo aquecimento (min)	14	0	30	5
Tempo patamar (min)	0	120	108	180
Tempo total (min)	14	120	138	185
Relação L/M (L.kg ⁻¹)	4	4,5	4,5	2,5
Alkali split (%)	50	0	50	0

Tabela 1 - Condições utilizadas no processo de polpação Compact Cooking™

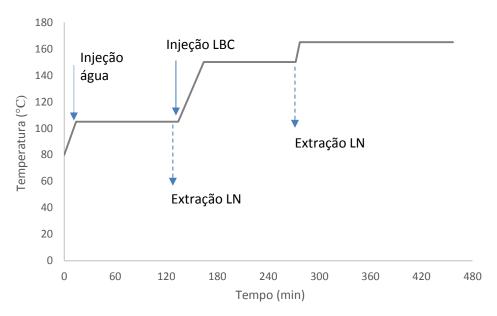


Figura 10 - Perfil dos cozimentos *Compact Cooking*[™]

LBC = licor branco de cozimento; LN = licor negro

Após os cozimentos, o cavaco cozido foi lavado em água corrente até que todo o licor negro residual fosse visualmente removido e, em seguida, foi passado em moinho para desagregar o material, transformando-o em polpa. Foi então feita a depuração e dado sequência aos procedimentos necessários para caracterizar o material obtido, conforme descrito nos passos seguintes.

3.5.2 Parâmetros determinados na polpa

Os parâmetros determinados na polpa marrom obtida dos cozimentos estão listados na Tabela 2, bem como as respectivas normas ou procedimentos utilizados.

Tabela 2 - Parâmetros determinados no processo de polpação

Parâmetro	Norma/Cálculo
Rendimento bruto (%)	Relação entre peso seco de polpa e peso seco de madeira
Teor de Rejeitos (%)	Relação entre peso seco de rejeito* e peso seco de madeira
Rendimento depurado (%)	Rendimento bruto menos teor de rejeito
Número kappa	TAPPI Methods T 236 om-99
Viscosidade (cm³.g ⁻¹)	TAPPI Methods T 230 om-04
Ácidos hexenurônicos (µmol.g ⁻¹)	TAPPI Methods T 282 pm-07

^{*} rejeito = material retido em peneira com fenda de 0,2 mm de depurador laboratorial

Com tais parâmetros calculados, além de informações referente à madeira utilizada, foi possível determinar o consumo específico de madeira e o teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida. As Equações 7 e 8 foram utilizadas para estes cálculos.

$$CEm = \left(\frac{1}{Db \, x \, RD}\right) x \, 0.9$$
 (Equação 7)

Onde: CEm = consumo específico de madeira (m³.tsa⁻¹); Db = densidade básica (g.cm⁻³); RD= rendimento depurado (decimal); 0,9 = fator de conversão para tonelada seca ao ar (considerando polpa com 10% de umidade).

$$tss/adt = \frac{(1-RB)+AA}{RD} \times 0.9$$
 (Equação 8)

Onde: RB = rendimento bruto (decimal); AA = álcali ativo aplicado (decimal); RD = rendimento depurado (decimal); 0,9 = fator de conversão para tonelada seca ao ar (considerando polpa com 10% de umidade).

Todos estes parâmetros serviram para avaliar o desempenho do material frente ao processo de polpação, bem como para comparar a melhor ou pior atuação de cada aditivo utilizado, se comparado ao tratamento sem aditivo, também chamado de testemunha.

3.5.3 Parâmetros determinados no licor negro

O licor negro residual do processo de cozimento modificado *Compact Cooking*TM, sem e com aditivos foi analisado conforme o método e as normas listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros determinados no licor negro residual

Parâmetro	Método/Norma
Álcali ativo residual-base NaOH (g.L ⁻¹) e pH	Apêndice B*
Teor de sólidos totais (%)	TAPPI Methods T 650 om-89
Teor de sólidos orgânicos (%)	TAPPI Methods T 625 cm-85
Teor de sólidos inorgânicos (%)	TAPPI Methods T 625 cm-85
* model de conite men Comune (2012)	

^{*} método descrito por Segura (2012).

3.5.4 Perfil alcalino do processo

Ao longo do cozimento, pequenas amostras de licor foram coletadas para que fossem analisados em relação ao álcali ativo residual (conforme método citado na Tabela 3). Tal análise permitiu a criação de perfis alcalinos para cada cozimento, a partir da relação entre condutividade (medida pelo aparelho instalado no digestor e registrada pelo software que acompanhava o processo) e álcali ativo residual determinado.

3.6 Refino e testes físicos-mecânicos da polpa marrom

Essa parte da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Suzano Papel e Celulose – unidade Suzano.

As polpas produzidas foram refinadas em moinho PFI, seguindo a norma NBR 14345 (2004) em quatro níveis de revolução: zero, 750, 1500 e 3000. Foi utilizado o equivalente a 30 gramas seca da polpa, a 10% de consistência.

Após o refino, folhas de 60 g.m $^{-2}$ foram formadas em formador de folha laboratorial sendo, em seguida, levadas para sala climatizada (23 ± 1 $^{\circ}$ C e 50 ± 1 % de UR) por um período mínimo de 12 horas. Após climatização foram realizados os ensaios físicos-mecânicos das folhas, de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Testes físicos e mecânicos e respectivas normas

Propriedade	Parâmetro	Norma
	Drenabilidade (°SR)	ISO 5267-1
Γίοἰοο	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	IS0 534
Física	Volume específico (cm³.g ⁻¹)	IS0 534
	Resistência ao ar (s.100mL ⁻¹)	IS0 5636-5
	Índice de tração (Nm.g ⁻¹)	IS0 1924-3
Mecânica	Índice de estouro (KPam².g-1)	IS0 2758
	Índice de rasgo (mNm².g ⁻¹)	IS0 1974

3.7 Análises estatísticas

Todos os resultados obtidos durante a pesquisa foram organizados no programa Excel, permitindo que tudo fosse analisado eletronicamente. O mesmo programa foi também utilizado para a confecção dos gráficos e tabelas apresentados.

Os resultados referentes ao processo de polpação (rendimento, viscosidade, ácidos hexenurônicos, consumo específico de madeira e teor de sólidos gerados por tonelada de celulose) foram submetidos à análise de variância e tiveram suas médias comparadas a partir do teste de Tukey, no nível de 5% de significância (95% de confiança). Para tanto, foi utilizado o software Minitab 16.

Os resultados obtidos após o refino e o teste físico-mecânico da polpa marrom foram todos colocados em função do grau Schopper Rigler (° SR). Em seguida, com o auxílio do software Statgraphics XVII, foram feitas análises de regressões sendo escolhido, para cada parâmetro, o modelo com maior coeficiente de determinação (R²). A partir das equações ajustadas por regressão, cada parâmetro foi calculado, em relação a todos os tratamentos, para um mesmo grau Schopper Rigler (° SR = 30), permitindo a observação do impacto gerado por cada aditivo utilizado na polpação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Madeira utilizada na pesquisa

A madeira utilizada nesta pesquisa, por apresentar idade aproximada de 14 anos, foge dos padrões do que é normalmente utilizado pela indústria brasileira para a produção de celulose e papel. No entanto, trata-se da realidade de abastecimento da unidade industrial que forneceu o material.

A maioria das pesquisas conduzidas na área de celulose e papel utilizam madeira de no máximo 8 anos de idade. Os resultados apresentados nesta pesquisa são comparados com os valores encontrados na literatura sobre o assunto.

4.1.1 Densidade básica e aparente

Os resultados de densidade básica e aparente obtidos para os cavacos do híbrido de *Eucalyptus urograndis* utilizados nesta pesquisa são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Densidades básica e aparente da madeira de Eucalyptus urograndis

Parâmetro	Valor
Densidade básica (g.cm ⁻³)	0,521
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,199

Gomide et al. (2005), caracterizando os melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil pelas principais indústrias nacionais de celulose e papel, encontraram valores de densidade básica variando de 0,465 a 0,510 g.cm⁻³.

É grande a discussão entre a preferência por densidades básicas baixas ou altas para a madeira destinada à produção de celulose e papel. Gomide et al. (2005) afirmam que novos projetos de ampliação da capacidade de produção das fábricas existentes e, de implementação de novas unidades produtoras no Brasil, têm priorizado a utilização de matéria prima com densidade próxima de 0,500 g.cm⁻³. No entanto, os mesmos autores mostraram que 60% das madeiras caracterizadas em um estudo envolvendo dez empresas brasileiras de celulose e papel apresentaram densidade variando de 0,465 a 0,490 g.cm⁻³ e, a partir destes

resultados, estes autores afirmam que as empresas nacionais tendem a selecionar material com densidade ligeiramente inferiores ao valor tido como preferido (0,500 g.cm⁻³).

Estudos realizados com madeiras de clones de *Eucalyptus* vem demonstrando que existem vantagens na utilização de madeiras com densidades básicas mais baixas, já que tal característica corresponde à utilização de menores cargas alcalinas, o que reflete de maneira favorável no rendimento do processo, na maior viscosidade da polpa obtida e em menor quantidade de sólidos gerados para o processo de recuperação (LANNA et al., 2001; GOMIDE et al., 2005).

Por outro lado, densidades básicas mais elevadas apresentam a vantagem de proporcionarem maior rendimento volumétrico do digestor, menor consumo específico de madeira e menor área florestal plantada para uma tonelada de celulose (DIOGO, 2014).

Vale ressaltar que, os resultados encontrados por Gomide et al. (2010) permitiram aos autores afirmarem que a densidade básica da madeira demonstrou não estar significativamente correlacionada com o rendimento da polpação, mas apresentou correlação significativa com o consumo específico da madeira para a produção de celulose.

A densidade aparente dos cavacos é outro parâmetro bastante utilizado na indústria de celulose e depende, além da espécie de madeira, do tamanho dos cavacos e da distribuição do tamanho destes (DIOGO, 2014). A mesma autora explica que a densidade aparente dos cavacos é muito utilizada na indústria para converter volume de cavacos alimentados ao digestor em massa para os cálculos da carga alcalina a ser aplicada nos cozimentos da madeira.

A densidade aparente encontrada para a madeira desta pesquisa (Tabela 5) é ligeiramente maior à encontrada por Diogo (2014) para árvores de *Eucalyptus urograndis*, que foi de 0,184 g.cm⁻³.

4.1.2 Composição química

A caracterização química da madeira de *Eucalyptus urograndis* utilizada nesta pesquisa pode ser vista na Tabela 6.

Tabala C Cama	:				T	
Taneia n - Com	กกรเกลก	annmica c	ia maneira.	α	FINCAN/NTITE	HIMONIANNIS
Tabela 6 - Com	DOSIQUO	quiiiioa c	ad illuduciid	ac	Lucuryptuc	arogranaio

Componente		Valor
Holocelulose (%)		65,59
Lignina Klason:	Total (%)	28,75
	Insolúvel (%)	25,76
	Solúvel (%)	2,99
Extrativos totais (%)		5,66
Cinzas (%)		0,19

Os valores de holocelulose estão relacionados ao rendimento do processo, enquanto os teores de lignina e extrativos totais (constituintes indesejáveis no processo de produção de celulose) se relacionam à quantidade de sólidos gerados e à demanda de carga alcalina necessária para que o nível de deslignificação desejado seja alcançado (COSTA, 2011).

Para o teor de holocelulose, o valor encontrado nesta pesquisa está próximo do encontrado por Gomide et al. (2005) que, trabalhando com clones comerciais de *Eucalyptus*, encontraram valores variando de 64,5 e 70,2%. Costa (2011) encontrou teor médio de holocelulose igual a 64,77% para madeira do híbrido *Eucalyptus urograndis* com 6 anos de idade, valor que também se aproxima do encontrado neste estudo.

Em relação ao teor de lignina total, o valor encontrado (28,75%) está próximo do que é visto na literatura. Bassa (2006) encontrou para a madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* valor de 28,54%. Gomide et al. (2010), estudando clones de eucalipto, encontraram teor médio de lignina igual a 27,3%, sendo o valor máximo observado igual a 30,9%.

O que mais chama a atenção na caracterização química da madeira utilizada para a condução desta pesquisa é o teor de extrativos solúvel em álcool/tolueno, que atingiu valor médio de 5,66%. Este valor, bastante alto se comparado ao que normalmente é encontrado para madeira de folhosas, é resultado da idade da madeira e das condições de clima do local de plantação.

Colodette et al. (2004) estudaram a madeira de *Eucalyptus urograndis* de 4 a 11 anos e encontraram valores de extrativos em etanol/tolueno variando de 1,3 a 2,7%. Gomide et al. (2005) encontraram valor médio de extrativos igual a 3,00% para os clones utilizados por dez empresas brasileiras do segmento de celulose e papel.

Conforme explicado por Gomes (2007), a presença de extrativos resulta em maior demanda de reagentes químicos para a polpação, o que implica em redução de rendimento. Além disso, o mesmo autor diz que tais compostos inibem as reações ocorridas no processo e provocam incrustações de materiais tanto na polpa quanto nos equipamentos.

Gomide et al. (2010) afirmam que tanto o teor de extrativos quanto o teor de lignina afetam de maneira significativa o rendimento do processo de polpação sendo, portanto, duas características de qualidade da madeira que devem ser levadas em consideração pelas indústrias de celulose e papel para a seleção do material a ser utilizado para abastecer a fábrica.

O valor de cinzas encontrado para o material utilizado neste estudo (0,19%) está dentro do que é esperado para a composição química da madeira que, de acordo com Vivian (2015), gira em torno de 0,2 a 0,5%.

4.1.3 Morfologia das fibras

Conhecer a morfologia das fibras da matéria prima destinada à produção de celulose e papel é bastante importante, já que haverá influência destas sobre as propriedades físico-mecânicas do produto final. Na Tabela 7 podem ser observados os valores encontrados para as medições das fibras da madeira de *Eucalyptus urograndis* utilizada nesta pesquisa, bem como a relação encontrado a partir de suas dimensões.

Tabela 7 - Caracterização morfológica das fibras de Eucalyptus urograndis

Dimensão/Relação	Valor
Comprimento (mm)	0,90
Largura (µm)	14,11
Diâmetro do lúmen (µm)	6,91
Espessura da parede (µm)	3,60
Fração parede (%)	51,23
Índice de Runkel	1,04

O comprimento encontrado para a fibra da madeira utilizada no presente estudo (0,90 mm) está próximo do que mostra a literatura para espécies de eucalipto. Vivian (2015) encontrou para o híbrido *Eucalyptus urograndis* valor de

1,01 mm; Segura (2012) encontrou, também para o híbrido *E. urograndis*, valor de 1.04 mm.

Para a largura, os valores encontrados são ligeiramente menores que os encontrados por Vivian (2015), de 16,57 e por Duarte (2007), com valores variando de 17,72 a 18,78 mm.

De acordo com Shimoyama (1990), fibras de eucalipto apresentam, no geral, diâmetro do lúmen entre 6 e 10µm e espessura da parede variando de 2,5 a 6,0 µm e; os valores encontrados nesta pesquisa (Tabela 7) estão dentro destes intervalos citados na literatura.

Em relação à fração parede, Mogollón e Aguilera (2002), citados por Costa (2011) explicam que, valores abaixo de 40% indicam boa flexibilidade das fibras. No geral, admite-se que para os casos de valor de fração parede superior a 40%, é considerado que as fibras são mais rígidas, pouco flexíveis e, por isso, haverá dificuldade na interligação das mesmas.

Apesar de alto, o valor de fração parede obtido no presente estudo, igual a 51,23% encontra-se dentro do limite de até 60% recomendado por Foelkel et al. (1978) para a produção de polpa celulósica de boa qualidade.

Em relação ao Índice de Runkel, este é utilizado para avaliar o grau de colapso das fibras durante o processo de produção de papel. Índices menores significam maior grau de colapso das fibras, permitindo maior superfície de contato entre elas, que aumenta a capacidade de interligações e, consequentemente, a resistência do produto (COSTA, 2011).

Considerando-se a classificação de Runkel (VASCONCELOS, 2005), o material utilizado neste estudo, que atingiu igual a 1,04 pode ser classificado como regular para a produção de papel.

4.2 Polpação kraft

4.2.1 Resultados do cozimento *Compact Cooking*™

As especificações de tempo e temperatura utilizados na polpação Compact CookingTM (Tabela 1 – Material e Métodos) resultaram em um cozimento de 457 minutos e temperatura máxima - 2ª Zona de Cozimento – igual a 165° C, resultando em um fator H de 2100.

O fator H é uma variável que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento. De acordo com Bugajer et al., citado por Silva Júnior (1994), o fator H foi desenvolvido por Vroom em 1957, sendo, desde então, utilizado pelas indústrias de produção de celulose. Seu valor representa a área sob a curva obtida pela velocidade relativa de reação da deslignificação em função do tempo.

O valor de fator H necessário nesta pesquisa (resultante das altas temperaturas e do longo tempo de cozimento) é bastante alto se comparado ao que é normalmente utilizado em ensaios laboratoriais de produção de polpa celulósica, mostrando o quão difícil foi alcançar, para a madeira utilizada, o grau de deslignificação estipulado. De acordo com AForsk (2011), a temperatura máxima de cozimento utilizada para o processo de produção de polpa celulósica a partir de matéria prima do tipo "hardwood" (eucalipto) através do processo *Compact Cooking*TM gira em torno de 138º C, valor bem menor do que foi necessário para a madeira desta pesquisa atingir o número kappa alvo.

Tendo encontrado a quantidade de álcali ativo necessária para atingir o número kappa alvo (17 ± 0,5) no tratamento referência, os aditivos foram testados nesta mesma condição, chamada de "original". Assim, foi possível visualizar o impacto de cada aditivo na diminuição, ou não, do número kappa e a consequente interferência no rendimento do processo. Esta observação tornou possível a tomada de decisão de ajuste de álcali a ser aplicado nos tratamentos com aditivos. A Tabela 8 mostra os resultados de kappa e rendimento para o tratamento referência e com os aditivos nas condições "originais", ou seja, álcali ativo de 25,4% (base NaOH).

Tabela 8	- Resu	Itados para	os cozimentos	com os	s aditivos na	s condições	"originais"
----------	--------	-------------	---------------	--------	---------------	-------------	-------------

Tratamento	Carga	Álcali Ativo (%)	Kappa	Rendimento (%)
Sem Aditivo	-	25,4	17,4	49,8
Xilenossulfonato de sódio	2 kg.ton ⁻¹	25,4	16,6	49,2
Xilenossulfonato de sódio	4 kg/ton ⁻¹	25,4	16,8	49,6
Xilenossulfonato de sódio	8 kg/ton ⁻¹	25,4	17,2	49,0
Antraquinona	0,05%	25,4	15,5	48,3
2-etil-antraquinona	0,05%	25,4	14,0	47,2
2-metil-antraquinona	0,05%	25,4	14,4	47,4

Como pode ser observado, nas três doses em que o xilenossulfonato de sódio foi testado, nenhuma diminuição expressiva de número kappa foi

observada em relação ao tratamento sem aditivo, estando todos os resultados dentro da margem aceitável de kappa alvo. Por esse motivo, o xilenossulfonato foi classificado como não sendo adequado para ser utilizado como aditivo sendo, portanto, eliminado das demais etapas contidas neste estudo. Assim, os resultados apresentados a partir deste ponto não englobarão mais este produto.

Todos os aditivos quinônicos apresentaram resultados positivos e expressivos em relação à diminuição do número kappa, com consequente impacto no rendimento do processo. A partir desta observação inicial, ficou perceptível que tais aditivos permitiriam a diminuição da quantidade de reagente necessária para a produção de polpas com a mesma deslignificação, resultando em maiores rendimentos e menores valores de consumo específico de madeira e teor de sólidos gerado; tudo constituindo ganhos para a indústria de celulose e papel.

Os resultados de kappa, álcali ativo necessário para atingir o nível de deslignificação estipulado (kappa 17± 0,5), rendimento do processo, viscosidade da polpa, ácidos hexenurônicos, consumo específico de madeira e teor de sólidos gerados por tonelada de celulose estão listados na Tabela 9, que mostra tais valores para cada tratamento.

Tabela 9 - Parâmetros determinados para o processo de polpação

Parâmetro/Variável/Resultados	Tratamento					
Taramento, variavo, resultados	Sem Aditivo	AQ	2-etil-AQ	2-metil-AQ		
Карра	17,4	16,7	17,1	16,7		
Álcali ativo (%) - base NaOH	25,4	24,4	20,4	20,4		
Rendimento depurado (%)	49,8 c	51,4 b	52,1 a	52,2 a		
Viscosidade (g.cm ⁻³)	901 c	1005 b	1092 a	1068 a		
Ácidos hexenurônicos (µmol.g ⁻¹)	33,2 c	36,5 b	44,0 a	45,2 a		
Consumo específico de madeira (m³.tsa ⁻¹)	3,466 a	3,360 b	3,313 c	3,312 c		
Teor de sólidos gerados (tss/adt)	1,365 a	1,277 b	1,178 c	1,177 c		

O álcali ativo necessário para o tratamento testemunha (sem aditivo) foi bastante alto (25,4%), mostrando que além de elevada temperatura, a madeira demandou grande quantidade de reagente para atingir a deslignificação estipulada. Mantendo todos os outros fatores constantes (tempo e temperatura), o cozimento com antraquinona permitiu redução de 1% de álcali ativo aplicado se comparado ao tratamento sem aditivo. No caso dos cozimentos com 2-etil e com 2-metil-AQ, foi

possível alcançar a mesma deslignificação com 5% a menos de álcali ativo, que é uma redução bastante expressiva e representa economia com custo de reagente.

Os valores de rendimento obtidos no trabalho são todos expressos como rendimento depurado, já que este foi igual ao total, uma vez que o longo tempo de cozimento resultou na inexistência de rejeitos no processo de polpação. Tal inexistência também é um indício de que as condições de álcali aplicados foram suficientes para assegurar o completo cozimento da matéria prima, não existindo o risco de ter faltado reagente para o processo.

Os rendimentos alcançados com os aditivos 2-etil e 2-metil-AQ foram significativamente maiores em relação ao sem aditivo, alcançando 2,3 e 2,4 pontos percentuais a mais que o tratamento testemunha, respectivamente. O rendimento com AQ foi 1,6% maior que sem aditivo, valor também significativo, porém menor que os observados para os outros dois aditivos.

Em relação aos ácidos hexenurônicos, é possível observar que os maiores valores, 44,0 e 45,2 μmol.g⁻¹ foram encontrados para os tratamentos com 2-etil e 2-metil-AQ, respectivamente. Se comparados aos valores da polpa testemunha, observa-se que a polpa tratada com 2-etil-AQ apresenta quantidade de ácidos hexenurônicos 32,5% maior, enquanto a tratada com 2-metil-AQ apresenta aumento de 36,1% em relação a este parâmetro. Entre os ganhos proporcionados por esses dois aditivos, não houve diferença significativa. A quantidade dos ácidos no tratamento com antraquinona foi 9,9% maior que no tratamento sem aditivo.

Quando se observa os valores de ácidos hexenurônicos por tratamento nota-se que tal parâmetro apresenta o mesmo comportamento que o rendimento e este fato pode ser justificado pelo fato de que tais componentes protegem a celulose da degradação a que ela está sujeita durante o processo de deslignificação.

Para a viscosidade das polpas, novamente os aditivos 2-etil e 2-metil-AQ apresentaram os melhores resultados. O maior ganho foi conseguido com o uso do 2-etil-AQ, alcançando valor de viscosidade 21,2% maior que o tratamento sem aditivo. O ganho com 2-metil-AQ, apesar de um pouco menor em valores absolutos, é estatisticamente igual ao ganho com 2-etil-AQ. A antraquinona novamente apresenta um ganho intermediário entre o tratamento sem aditivo e os tratamentos com os outros dois aditivos utilizados.

O consumo especifico de madeira apresentou os menores valores para os casos em que o 2-etil e o 2-metil-AQ foram utilizados, apresentando diferença

estatística se comparados com o tratamento testemunha e o tratamento com AQ. O teor de sólidos gerados também foi significativamente menor para estes dois aditivos, mostrando que a caldeira de recuperação pode trabalhar melhor no caso em que estes forem empregados.

De maneira geral, pode se dizer que o uso dos aditivos quinônicos influenciou de maneira positiva todas as variáveis analisadas para a polpação, sendo que os melhores resultados foram sempre encontrados para os casos de uso do 2-etil e do 2-metil-AQ, que não apresentaram resultados com diferenças estatística entre si.

4.2.2 Análise do licor

Os parâmetros determinados para o licor negro residual dos cozimentos *Compact Cooking*TM estão listados na Tabela 10.

	Tratamento				
	Sem Aditivo	AQ	2-etil-AQ	2-metil-AQ	
Álcali ativo residual (g.L ⁻¹)	12,9	12,7	10,0	10,6	
рН	12,6	12,1	11,5	11,6	
Teor de sólidos:					
Total (%)	15,3	12,8	13,0	12,7	
Orgânico (%)	10,1	8,6	9,0	9,0	
Inorgânico (%)	5,2	4,2	4.0	3,7	

Tabela 10 - Parâmetros determinados no licor negro residual

O álcali residual dos tratamentos com aditivos foi menor que o sem aditivo, já que as cargas alcalinas aplicadas foram menores. Observa-se que os tratamentos com 2-etil e 2-metil apresentam os menores valores, já que as menores cargas alcalinas foram possíveis no caso dos cozimentos com estes dois aditivos.

Lombardo e Padilha (1998) explicam que os níveis de álcali residual devem ser mantidos entre 5 e 13 g/L, pois tal valor não deve cair a níveis muito baixos para que não haja problemas de reprecipitação da lignina. Os valores de álcali ativo apresentados na Tabela 10 estão de acordo com o que o autor diz.

Em relação ao pH final do licor negro, Santos (2005) explica que o mesmo deve se manter acima de 11, pois uma quantidade de álcali deve

permanecer como resíduo para que não ocorra a reprecipitação da lignina sobre as fibras, o que as tornaria mais hidrofóbicas. Os valores de pH encontrados em todos os tratamentos estão dentro da faixa considerada aceita.

O teor de sólidos quantificados no licor negro pode ser dividido em teor de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos. De acordo com Vivian (2015), os componentes da madeira dissolvidos durante o processo de polpação representam a principal fonte de componentes orgânicos presentes no licor negro. Sobre esse ponto, pode se observar que os teores de sólidos orgânicos apresentados na Tabela 10 são próximos entre os tratamentos, sendo um pouco maior no caso do tratamento sem aditivo.

Sobre os componentes inorgânicos que compõe o licor negro residual, Duarte (2007) explica que a carga de álcali é a principal fonte deste tipo de componente presente no licor e este, por sua vez, apresenta efeito direto sobre a quantidade de sólidos gerados na polpação. De fato, conforme observado na Tabela 10, os maiores resultados de sólidos inorgânicos foram encontrados para os licores do tratamento sem aditivo, no qual foi necessário a aplicação da maior carga de álcali; este também foi o tratamento que gerou o maior teor de sólidos gerados por tonelada de celulose (Tabela 9).

4.2.3 Perfil alcalino

A partir da relação obtida entre condutividade (medida pelo equipamento acoplado ao digestor) e álcali ativo residual (determinado conforme metodologia utilizada), foi possível montar um perfil alcalino para os cozimentos *Compact Cooking*TM. O resultado pode ser visto na Figura 11.

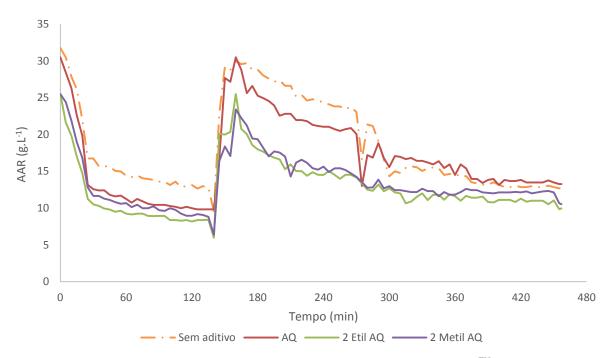


Figura 11 - Perfil alcalino dos cozimentos Compact Cooking[™]

O perfil alcalino dos cozimentos mostra claramente o momento de injeção de licor branco (próximo de 140 minutos), com um pico de álcali ativo. Além disso, é possível acompanhar o declínio de álcali ativo residual em função do tempo decorrido, ilustrando o consumo de reagentes durante a deslignificação da madeira.

Para os cozimentos com 2-etil e 2-metil-AQ, os valores de álcali ativo residual seguem, desde o início, um patamar mais baixo porque demandaram menor quantidade de reagente para alcançar o mesmo nível de deslignificação.

4.3 Refino e testes físico-mecânicos da polpa marrom

As polpas obtidas foram refinadas em quatro níveis: zero, 750, 1500 e 3000 número de revoluções; em seguida, foram avaliadas em relação a suas propriedades físicas e mecânicas.

A drenabilidade da polpa celulósica, que mede o escoamento da água pela polpa, é indicada pelo grau Shopper Riegler (° SR). Maior drenabilidade significa menor escoamento, sendo este um importante indicativo do grau de entrelaçamento que as fibras atingiram durante o refino.

A Figura 12 ilustra a drenabilidade (° SR) das polpas celulósicas em função do número de revoluções.

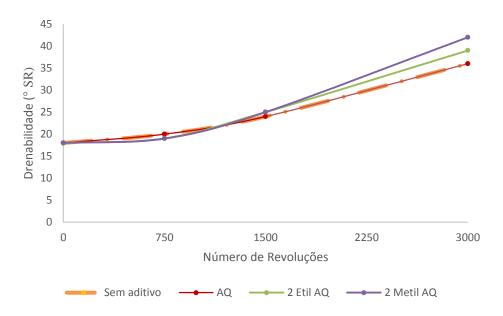


Figura 12 - Drenabilidade das polpas em função do número de revoluções

Conforme o esperado, a drenabilidade para todos os tratamentos aumentou com o aumento do número de revoluções (ou intensidade de refino). A adição de antraquinona não alterou a drenabilidade da polpa, apresentando exatamente os mesmos resultados que a polpa referência (sem aditivo).

As polpas provenientes da polpação com os aditivos 2-etil e 2-metil-antraquinona apresentaram drenabilidade superiores às demais a partir de 1500 revoluções, sendo que a polpa com 2-metil alcançou os maiores valores. Assim, fica possível perceber que as polpas com os aditivos 2-etil e 2-metil-AQ podem atingir o mesmo grau de drenabilidade com menor número de revoluções, o que implica em menor quantidade de energia necessária para o refino, constituindo ganho importante para a indústria.

Como a drenabilidade foi diferente para cada tratamento, os parâmetros de resistência física e mecânica das polpas testadas foram todos colocados em função do grau Schopper Rigler, tornando possível a comparação de cada parâmetro a um mesmo grau Schopper Rigler (° SR = 30) e permitindo, então, a observação da influência de cada aditivo em cada propriedade. Os resultados calculados serão apresentados mais adiante.

As Equações utilizadas para gerar os gráficos foram obtidas com análise de regressão, sendo os valores dos coeficientes de determinação (R²) levados em consideração para a escolha do melhor modelo.

A Tabela 11 mostra as equações ajustadas para a densidade aparente (D.A. – kg.m⁻³) e, na Figura 13 é possível observar o comportamento das polpas obtidas nesta pesquisa em relação a este parâmetro.

Tabela 11 - Equações geradas por regressão para a densidade aparente

	Equação	R ² (%)
Sem Aditivo	D.A. = sqrt (682861 - 7,39257E6/SR)	90,51
AQ	D.A. = sqrt (698699 - 7,53659E6/SR)	92,03
2-etil-AQ	D.A. = sqrt (688983 - 7,06669E6/SR)	94,09
2-metil-AQ	D.A. = sqrt (709795 - 7,18104E6/SR)	93,95

D.A. = Densidade Aparente (kg.m⁻³); SR = grau Schopper Rigler

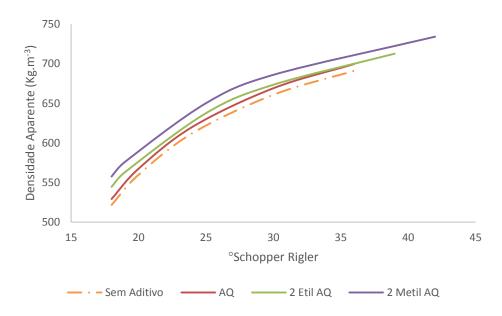


Figura 13 - Densidade aparente das polpas em função do grau Schopper Rigler

As polpas com aditivos apresentaram maior densidade aparente quando comparadas com a polpa sem aditivo, indicando possível melhora na resistência a esforços mecânicos. A polpa tratada com 2-metil-AQ apresenta os valores mais elevados.

Os valores de volume específico (V.E. - cm³.g⁻¹) das polpas se apresentam de maneira oposta à densidade aparente, e seu comportamento em função do grau Schopper Rigler pode ser observado na Figura 14.

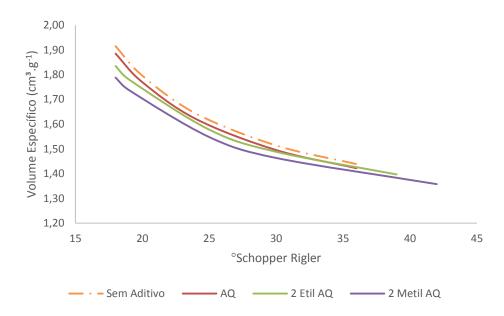


Figura 14 - Volume específico das polpas em função do grau Schopper Rigler

Maiores valores de volume específico são importantes na fabricação de papéis tissue, pois indicam maior absorção e maciez do produto final (MENEGAZZO, 2012; VIVIAN, 2015). Assim, os resultados encontrados neste trabalho apontam que a polpa sem aditivo seria a mais indicada para esse fim.

As equações de volume específico para os tratamentos foram ajustadas de acordo com os modelos mostrados na Tabela 12.

- · · · · - ~		~	
Tabela 12 - Equações	apradae nor	rantaccan nara	Volume agracition
Tabela 12 - Luuacues	uciauas poi	Tediessau para	VOIGITIE ESPECITION

	Equação	R ² (%)
Sem Aditivo	V.E. = 1/(0,867978 - 6,22204/SR)	88,15
AQ	V.E. = 1/(0,875909 - 6,21516/SR)	90,50
2-etil-AQ	V.E. = 1/(0,862355 - 5,71261/SR)	92,18
2-metil-AQ	V.E. = 1/(0,869596 - 5,58683/SR)	92,33

V.E. = Volume Específico (cm³.g⁻¹); SR = grau Schopper Rigler

O parâmetro resistência à passagem de ar indica o quão difícil é a passagem do ar pela folha de celulose, fato que depende do número, da forma e da distribuição dos poros no papel (D'ALMEIDA et al., 2004). Segura (2012) explica que tal propriedade exerce influência em algumas operações necessárias para a conversão da celulose em papel, como a secagem, impregnação e revestimento.

Para o caso da resistência à passagem de ar (R.A. - s.100mL⁻¹), as equações geradas para cada tratamento estão mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Equações geradas por regressão para resistência à passagem de ar

	Equação	R ² (%)
Sem Aditivo	R.A. = (0,305361 + 0,00347413*SR^2)^2	99,41
AQ	R.A. = (0,234621 + 0,00355486*SR^2)^2	99,59
2-etil-AQ	R.A. = (-0,189759 + 0,00443206*SR^2)^2	99,12
2-metil-AQ	R.A. = (-0,227691 + 0,00490699*SR^2)^2	99,40

R.A. = Resistência à Passagem de Ar (s.100mL⁻¹); SR = grau Schopper Rigler

Na Figura 15 pode ser observado o comportamento das polpas em relação a suas resistências à passagem de ar.

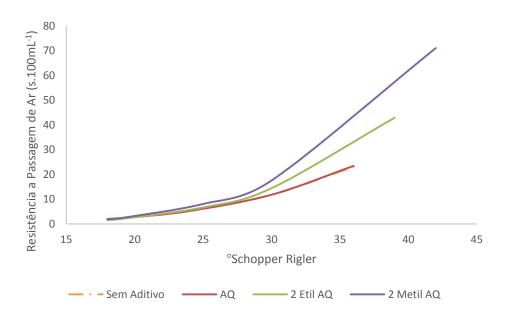


Figura 15 - Resistência à passagem de ar das polpas em função do grau Schopper Rigler

Fica nítido o grande aumento dessa propriedade a partir do grau Schopper Rigler igual a, aproximadamente, 28, especialmente para a polpa com 2-metil-antraquinona, que a partir deste ponto apresenta valores de resistência à passagem de ar bastante elevados em relação aos outros tratamentos.

Quando se refere a propriedades de resistência mecânica da polpa, o índice de tração (I.T.) é bastante importante quando se tem como objetivo a fabricação de papel pois, segundo Vivian (2015), indica a probabilidade de quebra

da folha durante seu processo de produção, bem como no seu posterior processamento.

As equações ajustadas por regressão para este parâmetro em cada tratamento estão mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 -	Equações	geradas por	regressão r	oara índice	de tração
Tabbia 14	Lquaçocs	geradas por	regressae p	Jaia illuicc	ac naçao

	Equação	R² (%)
Sem Aditivo	I.T. = sqrt (17293,1 - 247296/SR)	77,96
AQ	I.T. = sqrt (17486 - 250911/SR)	96,24
2-etil-AQ	I.T. = sqrt (17395,3 - 243084/SR)	88,12
2-metil-AQ	I.T. = sqrt (20762,9 - 304340/SR)	92,43

I.T. = Índice de Tração (Nm.g⁻¹); SR = grau Schopper Rigler

Na Figura 16 pode ser observado o comportamento das polpas em função do grau Schopper Rigler em relação ao índice de tração.

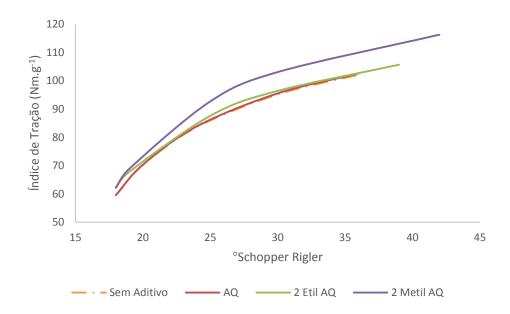


Figura 16 - Índice de tração das polpas em função do grau Schopper Rigler

Para este parâmetro, os tratamentos sem aditivo, com antraquinona e com 2-etil-antraquinona mostraram comportamento bastante semelhante, enquanto o tratamento com 2-metil-antraquinona mostrou superioridade desde os níveis mais baixos de grau Schopper Rigler.

Outra propriedade mecânica referente à polpa celulósica é o índice de estouro. Silva (2011) o define como a pressão necessária para produzir o arrebentamento da folha de celulose a partir da aplicação de uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular.

Na Tabela 15 podem ser observadas as equações para o índice de estouro geradas pela análise de regressão para as polpas produzidas nesta pesquisa.

Tabela 15 - Equações geradas por regressão para índice de estouro

	Equação	R ² (%)
Sem Aditivo	I.E. = sqrt (50,8524 - 855,701/SR)	99,56
AQ	I.E. = sqrt (56,1533 - 956,007/SR)	99,77
2-etil-AQ	I.E. = sqrt (73,8626 - 1273,59/SR)	98,68
2-metil-AQ	I.E. = sqrt (71,8019 - 1219,73/SR)	97,11

I.E. = Índice de Estouro (KPa².g⁻¹); SR = grau Schopper Rigler.

O comportamento das polpas frente à indução do estouro pode ser visto na Figura 17.

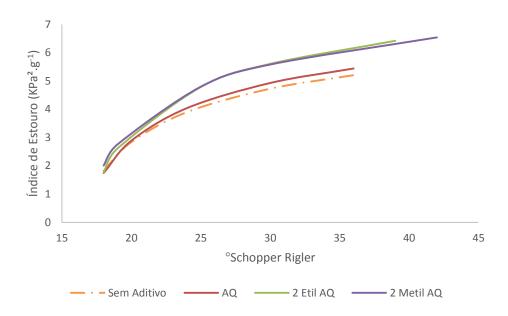


Figura 17 - Índice de estouro das polpas em função do grau Schopper Rigler

Para esta propriedade, os aditivos 2-etil e 2-metil-AQ apresentaram comportamento quase idênticos, superiores aos tratamentos com antraquinona e

sem aditivo, sendo observado um aumento maior a partir de grau Schopper Rigler de, aproximadamente, 23.

O último parâmetro de resistência mecânica avaliado nas polpas produzidas foi o índice de rasgo (I.R.) que, segundo D'Almeida et al. (2004) representa a força necessária para continuar o rasgo a partir de um corte inicial produzido em uma folha de papel. O comprimento, a orientação e a resistência das fibras influenciam a resistência do papel ao rasgo (VIVIAN, 2015). As equações geradas para esta propriedade estão listadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Equações geradas por regressão para índice de rasgo.

	Equação	R² (%)
Sem Aditivo	I.R. = sqrt (176,614 - 2509,66/SR)	93,52
AQ	I.R. = sqrt (167,262 - 2268,3/SR)	95,63
2-etil-AQ	I.R. = sqrt (169,669 - 2296,37/SR)	84,69
2-metil-AQ	I.R. = sqrt (170,324 - 2284,4/SR)	78,07

I.R. = Índice de Rasgo (mNm².g⁻¹); SR = grau Schopper Rigler

Na Figura 18 pode ser observado o comportamento do índice de rasgo das polpas testadas.

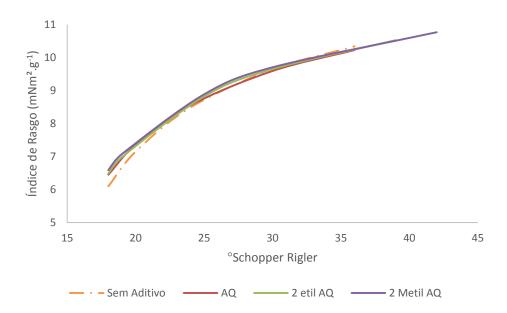


Figura 18 - Índice de rasgo das polpas em função do grau Schopper Rigler

Para este parâmetro, quase não houve melhora perceptível nos tratamentos com aditivos em relação ao tratamento sem aditivo, sendo observado um comportamento bem semelhante em todos os casos, com ligeira superioridade dos tratamentos com aditivos.

Para a comparação dos ganhos proporcionados por cada aditivo utilizado, os parâmetros de resistências física e mecânica das polpas foram calculados levando em consideração um mesmo valor de grau Schopper Rigler (° SR = 30). Os valores encontrados podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros físicos e mecânicos calculados para grau Schopper Rigler igual a 30

Parâmetro	Sem Aditivo	AQ	2 Etil AQ	2 Metil AQ
D.A. (kg.m ⁻³)	661	669	673	686
V.E. (cm³.g ⁻¹)	1,51	1,50	1,49	1,46
R.A. (s.100mL ⁻¹)	11,8	11,8	14,4	17,5
I.T. (Nm.g ⁻¹)	95,1	95,5	96,4	103,0
I.E. (KPa².g ⁻¹)	4,7	4,9	5,6	5,6
I.R. (mNm².g ⁻¹)	9,6	9,6	9,7	9,7

D.A. = Densidade Aparente; V.E. = Volume Específico; R.A. = Resistência à Passagem de Ar; I.T. = Índice de Tração; I.E. = Índice de Estouro; I.R. = Índice de Rasgo

O maior ganho de densidade aparente foi para o caso do aditivo 2-metil-antraquinona, que apresentou aumento de 3,8% em relação ao tratamento testemunha. As polpas provenientes dos cozimentos com antraquinona e com 2-etil-antraquinona apresentaram, respectivamente, aumento de 1,2 e 1,8% em relação à polpa sem aditivo.

Para o volume específico, as quedas de valores observadas em relação ao tratamento testemunha foram de 0,7% para a antraquinona; 1,3% para o 2-etil-AQ e 3,3% para o 2-metil-antraquinona.

A resistência a passagem de ar foi o parâmetro mais influenciado pelo uso de aditivos e, neste caso, a polpa tratada com 2-metil-AQ apresentou valor 48,3% maior em relação à polpa sem aditivo. Para o tratamento com 2-etil-AQ o aumento foi de 22%, enquanto a polpa produzida com antraquinona não apresentou diferença em relação à polpa testemunha.

O índice de tração quase não apresentou melhora no tratamento com antraquinona, com aumento de apenas 0,42% nesta propriedade. O tratamento com 2-etil-AQ resultou aumento de 1,37% em relação ao testemunha, enquanto o maior

ganho de tração foi proporcionado pelo tratamento com 2-metil-AQ, que mostrou resultado 8,3% maior que o tratamento sem aditivo. Tal melhora permite melhor classificação do produto final gerado com o uso do 2-metil-antraquinona.

Para o caso do índice de estouro, pode se observar que o uso dos aditivos 2-etil-AQ e 2-metil-AQ proporcionou o mesmo ganho nesta propriedade, apresentando valor 19,2% maior que a polpa sem aditivo. A adição de antraquinona representou ganho bem menor se comparado aos outros dois aditivos, com valor 4,3% superior em relação ao tratamento testemunha.

Para o índice de rasgo, a adição de antraquinona não representou nenhuma melhora em relação ao tratamento sem aditivo. Nos tratamentos com os aditivos 2-etil-AQ e 2-metil-AQ, o ganho gerado nesta variável em relação ao tratamento testemunha foi de 1,0% para ambos os casos.

De maneira geral, é possível perceber que os aditivos 2-etil e 2-metil-AQ influenciaram de maneira positiva todos os parâmetros que avaliam a resistência física e mecânica das polpas obtidas, enquanto a antraquinona permitiu melhorias em alguns parâmetros, mas com valores sempre inferiores aos encontrados para os outros dois aditivos quinônicos.

A resistência à passagem de ar foi o parâmetro mais afetado pelo uso dos aditivos, o que certamente apresentará influencia na operação de secagem na indústria. O ganho em tração, beneficiado em maior proporção pelo uso do 2-metilantraquinona permite melhor classificação do produto final e, além disso, representa queda de problemas na máquina formadora de papel.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

- 1 A madeira do híbrido Eucalyptus urograndis utilizada nesta pesquisa pode ser considerada uma matéria-prima difícil de alcançar a deslignificação estipulada, necessitando de altas temperaturas e carga de reagentes. Tal dificuldade pode ser atribuída ao fato do alto teor de extrativos presente na madeira estudada, resultado da idade e do local de plantio das árvores de eucalipto;
- 2 O uso do xilenossulfonato de sódio como aditivo de polpação kraft, nas três cargas em que ele foi testado e considerando as especificidades desta pesquisa, não proporcionou bons resultados durante a polpação. Por esse motivo, o produto não foi utilizado nos passos seguintes desta pesquisa;
- 3 O uso dos aditivos quinônicos proporcionou diminuição de álcali ativo necessário para a mesma deslignificação, representando economia no processo. Os maiores ganhos de economia de álcali foram conseguidos para 2-etil e 2-metil-antraquinona;
- 4 No caso dos parâmetros avaliados no processo de polpação (rendimento, viscosidade, ácidos hexenurônicos, consumo específico de madeira e teor de sólidos gerados), os três aditivos quinônicos apresentaram resultados significativamente melhores que o tratamento testemunha, mas em nenhum momento o uso da antraquinona alcançou os resultados proporcionados por 2-etil-AQ e 2-metil-AQ;
- 5 A performance dos aditivos 2-etil e 2-metil-antraquinona para as variáveis avaliadas no processo de polpação é bem parecida, sendo os resultados gerados por tais produtos estatisticamente iguais;
- 6 Em relação aos testes físicos-mecânicos, a antraquinona nem sempre proporcionou melhorias, mas o 2-etil-AQ e o 2-metil-AQ sim;
- 7 O parâmetro mais influenciado pelo uso de aditivos foi a resistência
 à passagem de ar, que alcançou o maior resultado no tratamento com 2-metil-antraquinona;
- 8 O maior ganho em tração foi proporcionado pelo uso do 2-metilantraquinona, mostrando que a qualidade do produto final obtido será superior;

9 – De maneira geral, sem fazer análise de custos e, levando em consideração a madeira e o processo de polpação utilizados nesta pesquisa, fica a indicação do produto 2-metil-antraquinona como sendo o melhor em questão de ganhos e melhorias da polpa produzida.

A partir dos resultados e conclusões obtidos, fica a sugestão para que mais trabalhos sejam feitos utilizando os aditivos 2-etil e 2-metil-antraquinona, que mostraram ser superiores à antraquinona, podendo representar bons substitutos para o produto atualmente utilizado.

REFERÊNCIAS

AFORSK ENGINEERING AB. Market Area Forest Industry. **Energy consumption in the pulp and paper industry:** model mills 2010. Estocolmo, 2011. 63 p.

ALENCAR, G.S.B. Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada a precocidade na seleção de um híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. 2002. 73 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escolha Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

ALMEIDA, D.P. **Polpação soda com aditivos e cinética da deslignificação kraft.** 2014. 44p. 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 madeiras de eucalipto. 2003. 115 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, J.M.; GOMIDE, J.L.; SILVA, D.J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.

ANDELIN, J. **Technologies for reducing dioxin in the manufacture of bleached wood pulp:** background paper. Washington: U.S. Congress, Office of Technology Assesment, 1989. 79 p.

ARANTES, T.M. Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açucar. 2009. 147p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.

ASSIS, T.F. Melhoramento genético do eucalipto. **Informações Agropecuárias,** Belo Horizonte, v. 8, n. 185, p. 40-51, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941:** madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

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

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

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A utilização da madeira na produção de celulose. Piracicaba: IPEF, 1979. 12 p. (Circular Técnica, 68).

- BASSA, A. Processos de polpação kraft convencional e modificado de madeira de *E. grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*). 2002. 103 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- BASSA, A.G.M.C. **Mistura de madeira de Eucalyptus gradis x Eucalyptus urophylla, Eucalyptus globulus e Pinus taeda para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®.** 2006. 169 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- BRACELPA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL Disponível em: http://www.bracelpa.org.br. Acesso em 28 mar. 2015.
- BISWAS, D.; MISBAHUDDIN, M.; ROY, U.; FRANCIS, R.C.; BOSE, S.K. Effect of additives on fiber yield improvement for kraft pulping of kadam (*Antrocephalus chinensis*). **Bioresource Technology**, Clayton, n. 102, p. 1284-1288, 2011.
- BUCHERT, J.; KANTELINEN, A.; SUURNÃKKI, A.; VIRARI, L.; JANSON, J. Evaluation of the effects of hemicellulases on the bleachability of sulfite pulps. **Holzforschung**, v. 49, n. 5, p. 439-444. 1995.
- CARREIRO, M.R.M. **Análise energética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel.** 2009. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2009.
- CARRION, L.M. Isolamento de leveduras fermentadoras de pentoses e suas aplicações na produção de xilitol e etanol a partir do licor negro proveniente do processo kraft de extração de celulose. 2011. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2011.
- CASTRO, A.F.N.M. Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal. 2011. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2011.
- CENTRO DE INTELIGÊNCIA EM FLORESTAS. Disponível em http://www.ciflorestas.com.br. Acesso em: 30 mar. 2015.
- COLODETTE, J.L.; GOMES, F.J.B. (Ed.). **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: Ed. UFV, 2015. 816 p.
- COLODETTE, J.L.; MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. **Journal of Tianjin**. University of Science and Technology, Tianjin, v.19, p.71-80. 2004.

- CORREIA FILHO, F.L.; GOMES, E.R.; NUNES, O.O.; LOPES FILHO, J.B. **Projeto** Cadastro de Fontes de Abastecimento por água subterrânea, estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de Imperatriz. Teresina: CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 2011. 31 p.
- COSTA, J.A. Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no **Distrito Federal**, para produção de celulose kraft. 2011. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- COURCHENE, C.E. **The tried, the true and the new getting more pulp from chips modifications to the kraft process for increased yield.** Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1998. 14 p. (Technical Paper Series, 698).
- D'ALMEIDA, M.L.O.; TAKAHASHI, R.C.T.; KOGA, M.E.T. **Propriedades do papel e controle de qualidade.** São Paulo: IPT, 2004. 113 p.
- DIOGO, F.A. Qualidade da madeira e da celulose e clones de *Eucalyptus* spp. de diferentes densidades. 2014. 39 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2014.
- 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. 107 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCHELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6, 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 1990. p. 719-728.
- FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.R.; KATO, J.; MEDEIROS, J. Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 11., 1978, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1978. p. 5.12.
- FRANCIS, R.C.; SHIN, S.J.; OMORI, S.; AMIDON, T.E.; BLAIN, T.J. Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones. **Journal of Wood Chemistry and Technology,** Philadelphia, v. 26, n. 2, p. 141-152, 2006.
- GOMES, A.F. Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva. 2007. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- GOMES, I.M.B.; PEREIRA, A.M.; YODOVAL, P. Mix de madeiras: a busca do melhor desempenho global. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 31., 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1998. p. 403-415.

- GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira durante a polpação alcalina. **O Papel,** São Paulo, v. 40, n. 11, p. 119-128, 1979.
- _____. **Antraquinona:** um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras. 27 p. Viçosa: UFV, 1980. 27 p. (Boletim Técnico, 6).
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore,** Viçosa, v. 3, n. 2, p. 208-220. 1979.
- GOMIDE, J.L.; FANTUZZI, N.H.; REGAZZI, A.J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2, p.203-214, 1980.
- GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Estatísticas da indústria brasileira de árvores. Disponível em: http://www.iba.org. Acesso em: 13 jul. 2015a.
- _____. **Relatório IBÁ 2015.** Disponível em: http://www.iba.org. Acesso em: 13 jul. 2015b.
- INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GEZETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG. Disponível em: http://www.dguv.de/ifa/index.jsp. Acesso em: 25 ago. 2015.
- JERÔNIMO, L.H.; FOELKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000a.
- _____. Utilização de antraquinona na produção de polpa sulfato de *Eucalyptus saligna* e seus efeitos no branqueamento. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL, 1., 2000, Puerto Iguazú. **Proceedings...** Puerto Iguazú, 2000b. 24 p.
- K-APEX INTERNATIONAL. **Ficha de dados de segurança.** Disponível em: http://ptdocz.com/doc/103566/ficha-de-dados-de-seguran%C3%A7a---k-apex. Acesso em: 25 ago. 2015.
- KIYOHARA, P.K.; REDKO, B.V.P. Comparação de características de clones de *Eucalyptus* spp plantado em regiões diferentes por espectroscopia eletrônica de varredura. A. caracterização e comparação da camada S2 das fibras do broto terminal e da camada externa do DAP da árvore. In: IUFRO CONFERENCE ON SILVICULTURE AND IMPROVEMENT OF EUCALYPTUS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Colombo: EMBRAPA, CNPF, 1997. p. 69-73.

- KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da madeira.** 3. ed. Curitiba: 2005. 86 p.
- KORPINEN, R.; FARDIM, P. Extração de lignina de biomassa de madeira mediante uma solução hidrotrópica. **O Papel,** São Paulo, v. 70, n. 5, p. 69-82, 2009.
- LAAKSO, S. Modeling of chip bed packing in a continuous kraft Cooking digester. 2008. 142 p. Thesis (Doctor in Science and Technology) Helsinki University of Technology, Espoo, 2008.
- LANDUCCI, L.L. Quinones in alcaline pulping: characterization of an anthrahydroquinone quinone methide intermediate. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 63, n. 7, p. 95-99, 1980.
- LANNA, A.E.; COSTA, M.M.; FONSECA, M.J.O.; MACHADO, S.F.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood suplly. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTES, 7, 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Belo Horizonte, 2001. p. 159-167.
- LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico prático de conversíon química de la madera y química ambiental.** Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Florestales y Ambientales, 1998. 55 p.
- MENEGAZZO, M.L. Características morfológicas de celuloses branqueadas de *Pinus* e *Eucalyptus* em analisador óptico automático de fibras. 2012. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2012.
- MORAES, F.A.B. Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel. 2010. 214 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Produção) Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2010.
- PAOLIELLO, F.A. Corrosão de digestores contínuos: influência dos processos de cozimento e análise das tecnologias protetoras. 2010. 122 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of extractives and particle size on the FTIR lignin content determination in eucalypt wood. In: IUFRO CONFERENCE ON SILVICULTURE AND IMPROVEMENT OF EUCALYPTUS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Colombo: EMBRAPA, CNPF, 1996. p. 242-245.
- SANTOS, C.R. Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa Kraft-AQ. 2000. 117 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

- SANTOS, S.R. Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa. 2005. 160p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- 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. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.
- SHIMOYAMA, V.R.S. Variação da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira de *Eucalyptus* spp. 1990. 93 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: ">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/65800?lang=pt®ion=BR>">http://www.sigmaaldrich/gtalog/ptw.sigmaaldrich/gta

SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de** *Eucalyptus* **destinada à produção de polpa celulósica branqueada.** 2011. 95 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SILVA JÚNIOR, F.G. Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9,10-dihidroxi antraceno) para madeira de eucalipto. 1994. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos
e surfactante. 1997. 184 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade
de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.
. Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos
modificados de polpação para <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Populus tremuloides.</i>
2005, 144 p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de

SILVA JÚNIOR, F.G.; BARRICHELO, L.E.G. Conversion of the kraft process in sodadda (disodium salt of 1,4-dihydro-9,10-dihidroxy anthracene) for *Eucalyptus*. In: PULPING CONFERENCE, 6., 1995, Chicago. **Proceedings...** Chicago, 1995. p. 757-763.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry. New York: Academic Press, 1981. 235 p.

Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SMOOK, G.A. Handbook for pulp & paper technologists. 3^{rd} ed. Vancouver: Angus Wild Publ., 2002. 425 p.

SOUSA, G.D.A.; SOARES, B.I.G. Estudos avançados de cozimento kraft da madeira de *Eucalyptus globulus*. In: ENCONTRO NACIONAL DA TECNICELPA, 11.; CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 6., 2010, Lisboa. **Proceedings...** Lisboa, 2010. 8 p.

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

VASCONCELOS, F.S.B. **Avaliação do processo SuperBatch[™] de polpação de** *Pinus taeda.* 2005. 106 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VIVIAN, M.A. Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré-tratamento de cavacos de madeira de eucalipto. 2015. 125 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

APÊNDICES

Apêndice A – Determinação dos teores de extrativos totais e lignina da madeira

- Extrativos totais:

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

$$E.T.(\%) = (1 - massa\ a.s.serragem)x\ 100$$

Onde:

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

- Lignina:

- 13. Pesar 300 mg da serragem livre de extrativos seca e transferir para erlenmeyer de 250 mL:
- 14. Adicionar 3 mL de H₂SO₄ 72% resfriado a 10-12° C;
- 15. Manter em banho-maria a $30 \pm 2^{\circ}$ C durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastonete:
- 16. Retirar do banho-maria e adicionar 84 mL de água destilada quente, transformando o H₂SO₄ 72% em H₂SO₄ 3%;
- 17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, a 118º C (27 psi) durante 60 minutos;

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

L.R. (%) =
$$\left(\frac{massa\ a.s.final}{\frac{0.3}{1 - \frac{E.T.}{100}}} \right) x\ 100$$

Onde:

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

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

$$L.S. (\%) = \left[\frac{4,53 \times L215 - L280}{300 \times \left(\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}} \right)} \right] \times 100$$

$$L.T.(\%) = L.R.(\%) + L.S.(\%)$$

Onde:

L215 = leitura no comprimento 215nm; L280 = leitura no comprimento 280nm.

Apêndice B - Determinação do álcali ativo em licores brancos e licores negros

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

$$NaOH(g/L) = (2 \times Volume A - Volume B) \times 8 \times N HCl$$

$$Na_2S(g/L) = 2 x (Volume B - Volume A)x 8 x N HCl$$

Onde:

N HCI = normalidade do ácido clorídrico.

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

Álcali Ativo
$$(g/L) = NaOH + Na_2S$$

Álcali Efetivo
$$(g/L) = NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$$

$$Sulfidez (\%) = \frac{Na_2S}{\text{Álcali Ativo}}$$

ANEXOS

Anexo A – Teste de comparação de médias para os parâmetros da polpação

Tabela 18 - Análise de variância para o rendimento depurado

Fonte	GL	SQ	QM	F
Rendimento	3	10,7687	3,5896	103,47
Resíduo	8	0,2775	0,0347	
Total	11	11,0462		

Tabela 19 - Teste de comparação de médias para o rendimento depurado

Rendimento	
Sem Aditivo	49,8 C
Antraquinona	51,4 B
2-etil-antraquinona	52,1 A
2-metil-antraquinona	52,2 A

^{*} Médias com mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de confiança

Tabela 20 - Análise de variância para a viscosidade

Fonte	GL	SQ	QM	F
Viscosidade	3	65533	21844	60,86
Resíduo	8	2871	359	
Total	11	68404		

Tabela 21 - Teste de comparação de médias para a viscosidade

Viscosidade	
Sem Aditivo	901 C
Antraquinona	1005 B
2-etil-antraquinona	1092 A
2-metil-antraquinona	1068 A

^{*} Médias com mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de confiança

Tabela 22 - Análise de variância para ácidos hexenurônicos

Fonte	GL	SQ	QM	F
Ac.Hexenurônicos	3	304,127	101,376	362,06
Resíduo	8	2,24	0,28	
Total	11	306,36		_

Tabela 23 - Teste de comparação de médias para ácidos hexenurônicos

Ácidos Hexenurônicos	
Sem Aditivo	33,2 C
Antraquinona	36,5 B
2-etil-antraquinona	44,0 A
2-metil-antraquinona	45,2 A

^{*} Médias com mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de confiança

Tabela 24 - Análise de variância para consumo específico de madeira

Fonte	GL	SQ	QM	F
CEm	3	0,0476	0,0158	103,27
Resíduo	8	0,0012	0,00015	
Total	11	0,0488		_

Tabela 25 - Teste de comparação de médias para consumo específico de madeira

Consumo Específico de Madeira				
Sem Aditivo	3,466 A			
Antraquinona	3,360 B			
2-etil-antraquinona	3,313 C			
2-metil-antraquinona	3,312 C			

^{*} Médias com mesma letra não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de confiança

Tabela 26 - Análise de variância para tss-adt

Fonte	GL	SQ	QM	F
tss-adt	3	0,0731	0,02437	377,11
Resíduo	8	0,0005	0,00006	
Total	11	0,0736		_

Tabela 27 - Teste de comparação de médias para tss-adt

tss-adt	
Sem Aditivo	1,365 A
Antraquinona	1,277 B
2-etil-antraquinona	1,178 C
2-metil-antraquinona	1,177 C

Anexo B – Análise de variância para os parâmetros dos testes físico-mecânicos

Tabela 28 - Análise de variância para densidade aparente sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1,91E+11	1,91E+11	285,98 *
Resíduo	30	2,00E+10	6,69E+08	
Total	31	2,11E+11		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 29 - Análise de variância para densidade aparente com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1,98E+11	1,98E+11	346,29 *
Resíduo	30	1,72E+10	5,74E+08	
Total	31	2,16E+11		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 30 - Análise de variância para densidade aparente com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	2,23E+11	2,23E+11	477,33 *
Resíduo	30	1,40E+10	4,68E+08	
Total	31	2,37E+11		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 31 - Análise de variância para densidade aparente com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	2,58E+11	2,58E+11	465,65 *
Resíduo	30	1,66E+10	5,56E+08	
Total	31			

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 32 - Análise de variância para volume específico sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	0,1356	0,1356	223,17 *
Resíduo	30	0,0180	0,0006	
Total	31	0,1538		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 33 - Análise de variância para volume específico com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	0,1353	0,1353	285,68 *
Resíduo	30	0,0142	0,0004	
Total	31	0,1495		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 34 - Análise de variância para volume específico com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	0,1461	0,1461	353,69 *
Resíduo	30	0,0123	0,0004	
Total	31	0,1585		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 35 - Análise de variância para volume específico com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	0,1567	0,1567	361,21 *
Resíduo	30	0,013	0,0004	
Total	31	0,1697		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 36 - Análise de variância para resistência à passagem de ar sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	46,3409	46,3409	4731 *
Resíduo	28	0,27426	0,00979	
Total	29	46,6152		_

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 37- Análise de variância para resistência à passagem de ar com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	48,5196	48,5196	6884 *
Resíduo	28	0,19791	0,00706	
Total	29	48,7175		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 38 - Análise de variância para resistência à passagem de ar com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	87,6546	87,6546	2924 *
Resíduo	26	0,77942	0,02998	
Total	27	88,434		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 39 - Análise de variância para resistência à passagem de ar com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	185,919	185,919	4450,98 *
Resíduo	27	1,1278	0,04177	
Total	28	187,047		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 40 - Análise de variância para índice de tração sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	9,92E+07	9,92E+07	56,60 *
Resíduo	16	2,80E+07	1,75E+06	
Total	17	1,27E+08		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 41 - Análise de variância para índice de tração com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1,10E+08	1,10E+08	357,96 *
Resíduo	14	4,31E+06	3,08E+05	
Total	15	1,14E+08		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 42 - Análise de variância para índice de tração com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1,69E+08	1,69E+08	140,93 *
Resíduo	19	2,28E+07	1,20E+06	
Total	20	1,92E+08		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 43 - Análise de variância para índice de tração com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	2,64E+08	2,64E+08	207,62 *
Resíduo	17	2,16E+07	1,27E+06	
Total	18	2,86E+08		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 44 - Análise de variância para índice de estouro sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1440,46	1440,46	4558,07 *
Resíduo	20	6,32048	0,316024	
Total	21	1446,78		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 45 - Análise de variância para índice de estouro com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	1310,2	1310,2	7279,52 *
Resíduo	17	3,05974	0,179985	
Total	18	1313,26		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 46 - Análise de variância para índice de estouro com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	5549,48	5549,48	1648,90 *
Resíduo	22	74,0424	3,36556	
Total	23	5623,52		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 47 - Análise de variância para índice de estouro com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	6905,07	6905,07	973,70 *
Resíduo	29	205,656	7,09159	
Total	30	7110,73		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 48 - Análise de variância para índice de rasgo sem aditivo

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	14625,9	14625,9	274,27 *
Resíduo	19	1013,2	53,3261	
Total	20	15639,1		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 49 - Análise de variância para índice de rasgo com antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	8469,43	8469,43	284,17 *
Resíduo	13	387,451	29,804	
Total	14	8856,88		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 50 - Análise de variância para índice de rasgo com 2-etil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	15870,1	15870,1	110,65 *
Resíduo	20	2868,65	143,433	
Total	21	18738,8		_

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança

Tabela 51 - Análise de variância para índice de rasgo com 2-metil-antraquinona

Fonte	GL	SQ	QM	F
Modelo	1	16422,5	16422,5	67,65 *
Resíduo	19	4612,69	242,773	
Total	20	21035,2		

^{*} significativo ao nível de 95% de confiança