



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1100723-0 A2



(22) Data de Depósito: 27/01/2011
(43) Data da Publicação: 30/04/2013
(RPI 2208)

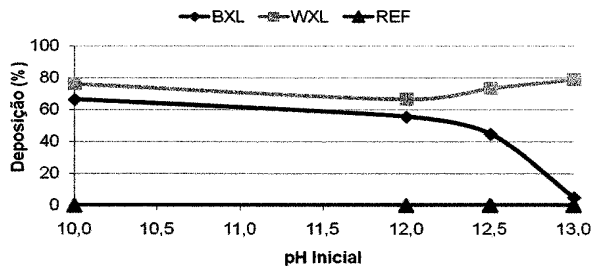
(51) Int.Cl.:
D21H 17/24

(54) **Título:** PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE XILANAS DURANTE O PRÉ-BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA

(73) **Titular(es):** Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, Universidade Federal de Viçosa

(72) **Inventor(es):** Cristiane Pedrazzi, Jorge Luiz Colodette, Marcelo Coelho dos Santos Muguet Soares

(57) **Resumo:** PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE XILANAS DURANTE O PRÉ-BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA. Compreende um processo no qual xilanas são extraídas com álcali de diferentes fontes fibrosas e este extrato é adicionado ao estágio de pré-branqueamento de polpa celulósica, chamado de deslignificação com oxigênio, resultando em ganhos expressivos de rendimento na linha de fibras, diminuição no consumo de energia para refino da polpa e ganho em propriedades físico-mecânicas de papéis dela resultante. O processo tem aplicação em indústrias de polpa celulósica kraft branqueada e semibranqueada, que operam com madeiras de fibras longas e de fibras curtas.



“PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE XILANAS DURANTE O PRÉ-BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA”

Setor Técnico

A presente invenção refere-se a um processo para aumentar o rendimento da linha de fibras de indústrias de polpa celulósica, por meio da extração de xilanas (hemiceluloses) de materiais fibrosos de baixo valor agregado e subsequente deposição destas xilanas à polpa celulósica kraft durante o seu pré-branqueamento, aqui designado de deslignificação com oxigênio. O processo têm aplicação em indústrias de polpa celulósica kraft branqueada e semibranqueada, que operam com madeiras de fibras longas (ex: *Pinus spp*), de fibras curtas (ex: *Eucalyptus spp*) ou com qualquer outro tipo de material fibroso.

Estado da Técnica

Polpas celulósicas branqueadas são utilizadas principalmente para a fabricação de papéis sanitários (*tissue*) e de impressão e escrita (P&W = *Printing and Writing*). As demandas de qualidade desses dois tipos de papéis são diferentes, sendo a natureza das polpas que lhes dão origem um fator determinante. As polpas destinadas aos papéis de P&W, de maior interesse para essa invenção, são refinadas antes de serem convertidas em papel e o custo desta operação tem impacto significativo no custo total de fabricação. O consumo de energia durante a refinação é muito influenciado pela qualidade da polpa, especialmente no que tange a morfologia e constituição química das suas fibras. Por exemplo, polpas compostas de fibras mais delgadas (morfologia) e de maior teor de hemiceluloses (química) consomem menos energia durante a operação de refino.

A influência das hemiceluloses no processo de produção de polpa celulósica e nas propriedades do papel dela proveniente tem sido muito estudada (PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. S. Alternativas tecnológicas para a produção de polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. 43º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel. Anais, São Paulo, 2009; SJÖBERG, J.; KLEEN, M.; DAHLMAN, O.;

AGNEMO, R.; SUNDVALL, H. Analysis of carbohydrate and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking process. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. v. 17, p. 295-301, 2002; SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.;
 5 BUCHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. *Holzforschung* v. 55, p. 639-644, 2001; SIHTOLA, H.; BLOMBERG, L. Hemicelluloses precipitated from steeping liquor in the viscose process as additives in papermaking. *Cellul. Chem. and Technol.* v. 9, n. 5, p. 555-560, 1975). Além de aumentar o rendimento da linha de fibras, as hemiceluloses
 10 facilitam o refino da polpa e aumentam a quantidade de ligações entre fibras, resultando em ganhos de propriedades físicas e mecânicas do papel.

Muitos estudos têm sido realizados visando aumentar o conteúdo de hemiceluloses, principalmente de xilanas, das polpas celulósicas (DANIELSSON, S. Xylan reactions in kraft cooking – Process and product considerations.
 15 Doctorate Thesis. Royal Institute of Technology – Sweden, 2007; HANSSON, J. A. AND N. HARTLER (1969). Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. i. sorption of xylans. *Svensk Papperstidning* 72 (17), 521-530; AURELL, R. (1965). Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses. *Tappi Journal* 48 (2), 80-84). Estudos mostram que as xilanas dissolvidas no licor negro podem
 20 reprecipitar e serem reabsorvidas durante a fase final do cozimento, porém isto já é conhecido há muitas décadas (YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 1, *Svensk Papperstidning*, v. 59, n. 6, p. 229, 1956) Estudos também promovem a
 25 reabsorção de xilanas em polpas já branqueadas (HANNUKSELA T, TENKANEN M, HOLMBOM B (2002) Sorption of dissolved galactoglucomannans and galactomannans to bleached kraft pulp. *Cellulose* 9(3/4):251–261; HANNUKSELA T, FARDIM, P., HOLMBOM B (2003) Sorption of spruce O-acetylated galactoglucomannans onto different pulp fibres. *Cellulose* 10: 317–324; KÖHNKE, T., PUJOLRAS, C., ROUBROEKS, J. P., GATENHOLM. The effect of barley husk
 30 arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. *Cellulose*, 15: 537-546, 2008), porém nenhum estudo e nenhuma patente relata a deposição de xilanas na linha de fibras, especialmente na deslignificação com oxigênio.

Os processos existentes para deposição de xilanas em polpa celulósica apresentam problemas técnicos que ainda não foram resolvidos. No caso da deposição de xilanas durante o processo de polpação da madeira, i.e., no digestor, os ganhos de rendimentos são muito baixos, alcançando valores de no máximo 2% e a polpa resultante apresenta baixa branqueabilidade, i.e., consome muito reagente químico para ser branqueada. Por outro lado, o processo de deposição de xilanas em polpa já branqueada é efetivo na deposição de quantidades maiores de xilanas, porém a polpa resultante apresenta alta tendência ao amarelecimento, i.e., baixa estabilidade de alvura. Além disso, as xilanas depositadas na polpa branqueada apresentam baixo índice de retenção na fibra.

O processo relativo ao presente pedido de patente resolve os quatro problemas acima descritos, a saber: (1) a deposição de xilanas no pré-branqueamento, conforme o processo desta invenção, i.e., na deslignificação com oxigênio, é realizado em condições operacionais de temperatura, alcalinidade e pressão muito apropriadas ao fenômeno de adsorção, sendo as xilanas depositadas nestas condições, firmemente aderidas às cadeias de celulose, o que implica em alta retenção do material adsorvido; (2) de acordo com o processo proposto neste pedido de patente é possível depositar até 7% de xilanas às fibras com aumentos de rendimento da mesma magnitude; (3) as xilanas depositadas de acordo com o processo desta invenção passam por um processo de branqueamento nos estágios subseqüentes à deslignificação com oxigênio e, por isso, os traços de lignina e de ácidos hexenurônicos ligados quimicamente às xilanas são removidos, assim não causando os problemas típicos de amarelecimento da polpa que ocorrem nos outros procedimentos de deposição já descritos (na polpação e na polpa branqueada); (4) as xilanas depositadas conforme o processo desta invenção não perturbam a branqueabilidade da polpa, já que no próprio processo de deslignificação com oxigênio, onde elas são depositadas, ocorre o ataque químico pelo oxigênio e seus derivados aos complexos lignina-xilana, liberando a lignina que é lavada e retirada nesta mesma etapa, assim não influenciando o branqueamento subseqüente.

O objetivo deste processo, objeto de pedido de patente, é proporcionar um novo modo para a deposição de xilanas à polpa Kraft de eucalipto, na etapa

de deslignificação com oxigênio. Nesta etapa, é possível controlar as principais variáveis que influenciam a adsorção de xilanas em polpas, que são pH, temperatura, tempo de reação e teor de xilanas. O processo proposto é de fácil implementação em escala industrial, pois a maioria da infra-estrutura necessária à sua implementação já existe na maioria das fábricas de polpa kraft. O processo tem potencial para aumentar o teor de hemiceluloses da polpa e o rendimento da linha de fibras em até 7%, sem prejuízos das propriedades óticas, já que a deposição das xilanas ocorre previamente ao branqueamento da polpa.

O presente pedido de patente de invenção atende a dois grandes objetivos sempre almejados pela indústria de celulose e papel que são: (1) o aumento do rendimento da linha de fibras e (2) a melhoria da qualidade do produto acabado. Neste processo, objeto de pedido de patente, várias matérias fibrosas de baixo valor agregado são tratadas com álcali para remoção de xilanas. As xilanas são as principais hemiceluloses das madeiras de folhosas e das gramíneas. Estas são facilmente removidas na presença de álcali, devido a sua alta solubilidade nesse meio. No processo referente ao pedido de patente, as xilanas são removidas de materiais fibrosos baratos gerando um extrato alcalino, sendo este extrato utilizado no estágio de pré-branqueamento da polpa, também chamado de deslignificação com oxigênio. Esse extrato contendo álcali e xilanas substitui a soda e/ou o licor branco oxidado, que são os reagentes convencionalmente utilizados como fonte de álcali na deslignificação com oxigênio. Este processo de deposição de xilanas é de simples implantação e tem a vantagem de não exigir qualquer purificação das xilanas extraídas. As xilanas estão covalentemente ligadas à lignina, componente de alta coloração. Após a deslignificação com oxigênio, a polpa ainda recebe tratamento químico em diversos estágios até ser branqueada, de acordo com as especificações de mercado. As xilanas depositadas conforme o processo atual, também receberá tais tratamentos. As xilanas depositadas necessitam ser estáveis durante todo o processo, inclusive no produto final. Como resultado desse processo, até 7% de aumento no rendimento da linha de fibras é alcançado, com alta estabilidade das xilanas e diminuição em torno de 60% da energia de refino. O processo, objeto de pedido de patente, é mais eficiente para licores contendo alto teor de xilanas, sendo que não existe nenhuma restrição quanto às características da polpa que as receberá.

Descrição das Figuras

Figura 1: Gráfico que evidencia o efeito das condições operacionais na quantidade final de xilanas na polpa de eucalipto.

5 **Figura 2:** Gráfico que evidencia o efeito do pH inicial na deposição de xilanas para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa a marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência, sem adição de xilanas (REF).

10 **Figura 3:** Gráfico que evidencia níveis de deposição de xilanas para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência, sem adição de xilanas (REF).

Figura 4: Gráfico que evidencia estabilidade das xilanas depositadas durante todo o processo de fabricação de papel.

15 **Figura 5:** Gráfico que evidencia conteúdo de xilanas versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

Figura 6.1: Gráfico que evidencia a propriedade de densidade da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

20 **Figura 6.2:** Gráfico que evidencia a propriedade de energia de deformação da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

Figura 6.3: Gráfico que evidencia a propriedade de índice de rasgo da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

25 **Figura 6.4:** Gráfico que evidencia a propriedade de módulo de elasticidade da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

Figura 6.5: Gráfico que evidencia a propriedade de ligações interfibras da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

5 **Figura 6.6:** Gráfico que evidencia a propriedade de índice de tração da folha de papel versus consumo de energia para o processo com adição de xilanas extraídas de polpa marrom (BXL), polpa branqueada (WXL) e referência.

Breve descrição da invenção

10 As indústrias de polpa celulósica constantemente buscam aumento de produção, sem perda de qualidade do produto acabado. Por outro lado, há muitas perdas durante o processo, como fibras e rejeitos fibrosos. A presente invenção visa retirar maior valor destes rejeitos ou de fontes fibrosas baratas, removendo parcialmente suas xilanas e adicionando-as à polpa kraft na linha de fibras. O presente processo, objeto do pedido de patente, visa retirar xilanas de fontes alternativas, como polpa celulósica, fibras recicladas, bagaço-de-cana, medula de
15 bagaço-de-cana, bambu, capim elefante, palhas de cereais, rejeitos fibrosos da linha de fibra, entre outros e adicioná-las de modo eficiente à polpa kraft na linha de fibras, mais especificamente, na etapa de pré-branqueamento da polpa.

Descrição detalhada da invenção

20 A presente invenção compreende o tratamento alcalino de diversas fontes fibrosas (polpa, papéis reciclados, bambu, bagaço-de-cana, capim elefante, palhas de cereais, rejeitos fibrosos, etc.) em um reator simples. As condições ideais são: temperatura de 15-100 °C, consistência 5-40%, 30 a 60 minutos de reação, carga alcalina de 100 a 800 kg de NaOH por tonelada de polpa seca. A dosagem de álcali varia de acordo com a quantidade de xilanas que se deseja
25 remover. Quanto maior a carga alcalina, maior a remoção de xilanas. A concentração de xilanas é quantificada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), de acordo com normas já estabelecidas para polpas celulósicas. A polpa não é lavada enquanto não se separa o licor. Após a separação do licor, o resíduo sólido remanescente pode ser utilizado, por exemplo, para a indústria de

papéis reciclados ou serem queimados para a geração de energia, numa caldeira de biomassa.

Em seguida ao tratamento, o extrato alcalino contendo xilanas, separado da fração fibrosa por centrifugação ou prensagem, é armazenado para ser utilizado no processo subsequente de deposição de xilanas. Este licor segue então para o reator convencionalmente utilizado no processo de deslignificação com oxigênio. Esse licor é misturado com a polpa kraft não branqueada advinda do digestor, é feita a adição de oxigênio e o sistema é pressurizado. As condições ideais para o tratamento são: temperatura de 55-155 °C, idealmente entre 85 e 115 °C, consistência de reação entre 5-50%, idealmente entre 8-30%, tempo de reação entre 15-180 minutos, idealmente entre 30 e 90 minutos, pressão de reação entre 100 e 1000 kPa, idealmente entre 400 e 800 kPa, carga de O₂ entre 5 e 50 kg por tonelada de polpa seca, idealmente entre 15 e 35 kg por tonelada de polpa seca, carga de álcali proveniente do extrato alcalino contendo xilanas de 10-100 kg de NaOH por tonelada de polpa, idealmente 15-30 kg de NaOH por tonelada de polpa. A carga de álcali é controlada de tal forma a manter um pH de reação na faixa de 9-13, idealmente na faixa de 11,5 e 12,5 . Após a deslignificação com oxigênio, a polpa é lavada, e o licor de lavagem segue normalmente para o ciclo de recuperação química do processo kraft. A polpa segue para a operação de branqueamento, onde tanto a polpa quanto as xilanas depositadas serão branqueadas. Após o branqueamento, no caso de indústrias integradas, a polpa segue diretamente para o setor de fabricação de papel. Após a preparação de massa, a polpa segue para o refino. É dito que hemiceluloses, pelo fato de serem altamente hidrofílicas, ajudam na redução do consumo de energia de refino. Tal energia pode ser reduzida para 60% do consumo atual, visando um mesmo coeficiente de resistência a drenagem. Após a deposição de xilanas, as propriedades físicas e mecânicas tendem a aumentar, oferecendo produtos de melhor qualidade para a indústria de papéis de imprimir e escrever.

As maiores vantagens do processo de deposição de xilanas na deslignificação com oxigênio são: (1) Não há necessidade de elevado capital para implantação ou modificação na atual linha de fibras das fábricas de celulose. (2) Maior valor agregado a produtos anteriormente sem valor, como rejeitos fibrosos, papéis reciclados, bagaço-de-cana, etc. (3) Diminuição no consumo de energia

durante o refino, que compreende alta fatia do consumo de energia das fábricas de papel. (4) Papéis com maiores valores de propriedades físicas e mecânicas.

Portanto, a diferença entre este novo processo, objeto de pedido de patente, e o presente no estado da técnica é o aumento de rendimento na linha de fibras, acoplado a diminuição no gasto de energia, sem elevados custos de implantação e/ou modificação nas atuais linhas de fibra.

Em resumo, a presente invenção consiste do tratamento de diversas fontes fibrosas com álcali visando a remoção de xilanas, que subseqüentemente serão adicionadas a uma nova polpa, recém advinda do processo de cozimento kraft. Os níveis de deposição são elevados nas condições normais de deslignificação com oxigênio, dando então flexibilidade ao processo.

A seguir são apresentadas diversas alternativas e condições para a realização do processo objeto desta invenção. O tratamento alcalino para extração das xilanas pode ser realizado em vasos atmosféricos ou pressurizados, preferencialmente atmosféricos. O álcali usado pode ser de diversas origens, incluindo hidróxido de sódio, licor branco oxidado, ou licor branco não oxidado.

Experimentos de Demonstração

Para a confirmação da eficiência do presente processo, objeto de pedido de patente, e um melhor entendimento, diferentes polpas foram submetidas ao processo de remoção de xilanas com álcali e os licores provenientes foram utilizados para a deslignificação com oxigênio, em diversas condições. A comparação entre o processo convencional e o processo desta invenção é baseada em valores de rendimento, queda de kappa, ganho de alvura e propriedades. Os valores foram medidos de acordo com normas técnicas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), sendo que os valores apresentados são médios de pelo menos duas leituras.

Materiais

Polpas kraft industriais de *Eucalyptus spp* foram utilizadas. Duas polpas marrons (A e B) e uma branqueada pela seqüência O/O-D(EP)DP (C) foram utilizadas. As polpas A e C foram usadas como material para os estudos de extração de xilanas. Em vez dessas polpas poderiam também ter sido utilizados

outras fontes fibrosas tais como papéis reciclados, rejeitos fibrosos, fibras de gramíneas, etc. A polpa B foi utilizada como base para os estudos de deposição de xilanas. A caracterização inicial das polpas está mostrada na tabela 1.

Tabela 1: Características iniciais das polpas utilizadas

Características	A	B	C
Número Kappa	14,0	13,9	0,9
Viscosidade (kg/dm³)	1106	1318	858
Alvura (%ISO)	39,5	42,9	90,0
Xilanas (% base polpa)	16,5	14,0	16,5
Ácidos Hexenurônicos (mmol/kg)	52,2	51,9	9,3

Exemplo 1: Extração das xilanas a serem usadas no processo de deposição

5 As polpas A e C foram utilizadas como fontes de xilanas. Uma carga de 240 g de hidróxido de sódio foi aplicada a 300 g seca de polpa, à 10% de consistência. O estágio ocorreu durante 30 minutos, a 25°C. Em seguida, o licor foi separado das fibras usando uma centrífuga e coletado em um recipiente próprio. O licor separado da polpa marrom (A) será doravante designado de BXL, enquanto o retirado da polpa branca (C) será designado de WXL. A Tabela 2 mostra que o tratamento foi mais eficaz na remoção de xilanas da polpa branqueada (amostra C) que da polpa marrom (amostra A). Pode-se observar que 95,3% das xilanas foram retiradas da polpa branqueada (C), enquanto apenas 85,3% foram retiradas da polpa marrom (A). Esse resultado é corroborado pela maior concentração de xilanas (Tabela 3) encontrado no licor extraído da polpa branqueada (WXL), em comparação ao extraído da polpa marrom (BXL). Isto pode ser explicado pela existência de complexos xilana-lignina (XLC) na polpa marrom. Enquanto xilanas e lignina são altamente solúveis em álcali, XLC são menos solúveis. Assim, a remoção das xilanas ligadas à lignina é mais desafiadora que a das xilanas isoladas. O tratamento alcalino removeu quantidades significativas de lignina da polpa marrom. O valor de 0,75% de lignina encontrado no extrato BXL é equivalente à remoção de 5 unidades de kappa (Tabela 3). A amostra A perdeu 10 unidades de kappa no tratamento de extração com álcali, baixando de 14 para 4,5. Uma vez que apenas 5 unidades

10

15

20

de kappa originaram da lignina, o restante é atribuído aos ácidos hexenurônicos e aos complexos xilana-lignina (XLC). A redução de quatro unidades de kappa foi derivada da remoção de ácidos hexenurônicos, que caiu de 52,2 mmol/kg (5,2 unidades de kappa) para 10,3 (~1 unidade de kappa). Assim, a unidade faltante de número kappa foi provavelmente derivada dos chamados XLC.

As xilanas isoladas do WXL apresentaram menor peso molecular ponderal (Mw) e menos ácidos urônicos que as isoladas do BXL (Tabela 3). O menor Mw de xilanas extraídas de polpa branqueada é explicado por efeitos oxidativos que ocorrem durante o branqueamento, especialmente na fase de deslignificação com oxigênio. O menor teor de lignina do WXL era óbvio pois a polpa a partir da qual foram extraídas as xilanas havia sido previamente branqueada. A menor quantidade de ácidos urônicos (AU) também era esperada, pois alguns estágios de branqueamento efetivamente os removem. Por outro lado, xilanas isoladas do BXL só foram modificadas pelo processo de polpação.

Tabela 2: Características das polpas A e C após a extração alcalina

Características	A	C
Número Kappa	4,5	0,1
Xilanas (% base polpa)	2,7	0,9
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	10,3	0,9
Rendimento de Extração (%)	85,3	95,3

Tabela 3: Caracterização das xilanas e licores obtidos

Resultados	Carboidratos			Lignina		Propriedades		Extrato	
	Glicanas (%)	Xilanas (%)	AU (%)	Klason (%)	Sol. (%)	UA/Xilana (%)	mW (KDa)	Lign. (g/L)	Xilana (g/L)
BXL	1,00	78,4	14,2	2,25	4,10	0,181	19,1	0,92	15,82
WXL	1,76	92,2	5,68	0,00	0,33	0,062	15,2	0,00	17,47

Exemplo 2: Deposição de xilanas na deslignificação com oxigênio

Os extratos obtidos conforme exemplo 1 tiveram o pH ajustado para a faixa de 10 a 13. Em seguida, estes extratos foram adicionados num reator misturador junto com a polpa base (B) para realizar a deslignificação com oxigênio. 1500 mL de cada licor foram adicionados a 250 g secas da polpa B, até atingir uma consistência de 10%. As condições operacionais fixas foram às seguintes: consistência 10%, 500 kPa de pressão, 20 kg de oxigênio por tonelada de polpa seca. A temperatura foi variada entre 85 a 105°C, e o tempo de reação entre 30 e 60 minutos. A referência foi realizada com as mesmas condições operacionais, exceto que solução alcalina pura de hidróxido de sódio foi utilizada em vez dos licores WXL e BXL.

Efeito da temperatura e tempo de reação

A Figura 1 mostra o efeito do tempo de reação e temperatura na eficiência de deposição de xilanas (WXL) na etapa de deslignificação com oxigênio. A temperatura de reação teve pequeno efeito sobre a deposição de xilanas, sendo o seu efeito irregular e dependente de outras variáveis. Houve aumento da deposição com o aumento do tempo de reação na faixa de 30-60 min, para a temperatura de 85 °C. Para as temperaturas de 95 e 105 °C, o aumento do tempo de reação não teve qualquer efeito ou efeito negativo sobre a deposição de xilanas. O maior valor de deposição de xilanas (6,9%) foi alcançado na condição de 105 °C, 10 kg NaOH por tonelada de polpa e 30 min de reação, enquanto o menor valor foi obtido na condição de 85 °C, 10 kg NaOH por tonelada de polpa e 30 min de reação (5,2%). Para a dosagem de 30 kg NaOH por tonelada de polpa, a menor deposição de xilanas ocorreu na temperatura de 105 °C e a maior na de 85 °C.

É interessante notar que os efeitos observados de tempo e temperatura na deposição de xilanas são geralmente pequenos dentro do intervalo de valores investigado. É possível que efeitos mais significativos tivessem sido observados se valores mais elásticos destas variáveis tivessem sido avaliados, mas isto não seria relevante, dada a estreita faixa de tempo e temperatura com que se pode trabalhar na etapa de deslignificação com oxigênio.

Efeito do pH de reação

A deposição de xilanas ocorreu em menor ou maior extensão em todas as condições operacionais investigadas (Fig. 2). Diferentes tendências foram observadas para deposição com os extratos BXL e WXL. Em baixa concentração do eletrólito a adsorção das xilanas é favorecida se a afinidade química do polímero pela superfície for elevada. Esse comportamento foi observado para a deposição de BXL, que foi influenciada pelo pH de reação. Por outro lado, o pH do meio não afetou a deposição de xilanas WXL. A presença de lignina no licor BXL aparentemente perturbou a deposição de xilanas, na faixa de pH mais elevado (> 12). Com a diminuição do pH, as xilanas e a lignina solúvel tendem a se ligar, formando agregados que, em seguida, começam a se precipitar sobre as fibras. Por outro lado, não há lignina ligada as xilanas do WXL. Assim, estas xilanas tendem a se auto ligar, independentemente do valor de pH no intervalo de 10-13.

A relação ácido urônico / xilana aparentemente afeta a deposição de xilanas. De fato, nesse exemplo pode ser visto que xilanas com menor conteúdo de ácidos urônicos (WXL) depositaram mais intensamente.

Xilanas de menor massa molar (Mw) tendem a depositar mais eficientemente nas fibras devido à alta entropia. Moléculas menores tendem a ter melhor conformação, assim, fixam-se melhor umas as outras, formando agregados maiores e, em seguida, depositando-se em maior quantidade. As xilanas isoladas de WXL tinham Mw inferior, e depositaram de forma mais eficaz. Os valores quantitativos de deposição são mostrados na Figura 3. A deposição de WXL ocorreu em maior extensão, independentemente do valor do pH. As diferenças de concentração e de estrutura química das xilanas nos extratos BXL e WXL (Tabela 3) explicam esses resultados.

Efeito da deposição de xilanas no desempenho da deslignificação com oxigênio

O desempenho da deslignificação com oxigênio efetuada com os licores WXL e BXL não é expressivamente alterado, quando comparado à forma convencional em que se utiliza soda ou licor branco oxidado (Tabela 4). Isso indica que as reações entre as xilanas e os reagentes químicos presentes (NaOH e O₂) são mínimas. A alta queda de viscosidade é exclusivamente devida às

xilanas depositadas, que possuem cadeias de menor comprimento em relação à celulose, o que reduz a viscosidade média.

Tabela 4: Comparação entre a deslignificação com oxigênio realizada com solução pura de hidróxido de sódio e com o WXL

Resultados	Deslignificação com O ₂ utilizando NaOH	Deslignificação com O ₂ utilizando WXL
Kappa entrada	13,9	13,9
Viscosidade entrada, kg/dm ³	1318	1318
Alvura entrada, % ISO	42,9	42,9
Carga alcalina, % NaOH	2,0	2,0
Carga oxigênio, % O ₂	2,0	2,0
Temperatura, °C	105	105
Tempo, min	60	60
Consistência, %	10	10
Pressão, kPa	408	408
Kappa saída	9,7	9,9
Viscosidade saída, kg/dm ³	1194	1015
Alvura saída, %ISO	53,3	52,9
pH Final	11,4	9,7
Xilanas depositadas, %	0,0	6,1
Ganho em rendimento, %	0,0	6,1
Queda de kappa, %	30,2	28,6
Queda de viscosidade, %	9,4	23,0
Ganho de Alvura, % ISO	10,4	10,0
Seletividade, Queda Kappa/Queda Viscosidade	3,20	1,25

Desempenho do Branqueamento

5 Todas as polpas foram branqueadas pela seqüência D(EP)D, visando uma alvura de 90±0,5% ISO. Um resumo das quantidades dos reagentes necessárias para atingir este nível de alvura é apresentado na tabela 5.

Tabela 5: Resumo do Branqueamento da referência, WXL e BXL

Reagentes	BXL	WXL	REF
ClO ₂ , % como Cl ₂	1,52	1,40	1,42
H ₂ O ₂ , %	0,15	0,15	0,15
O ₂ , %	2,00	2,00	2,00
NaOH, %	0,80	0,80	0,80
H ₂ SO ₄ , %	2,20	2,25	2,25
¹ Cloro Ativo Total, %	1,83	1,71	1,73
Alvura, % ISO	89,9	90,5	90,3
Reversão de Alvura, % ISO	2,0	2,5	2,3
Viscosidade Final, kg/dm ³	444	625	653

$$^1\text{Cloro Ativo Total} = (\text{ClO}_2 \cdot 2,63 + \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2,09)$$

A quantidade de reagentes necessários para branquear até 90±0,5% ISO a polpa referência e a polpa tratada com o licor WXL foram similares, com ligeiramente menor quantidade de dióxido de cloro para aquela tratada com WXL. A amostra BXL consumiu maiores quantidades de cloro ativo para chegar a alvura alvo do que as outras duas amostras. Esse resultado era esperado uma vez que o extrato BXL continha quantidades consideráveis de lignina, que contaminou a polpa durante o estágio de deslignificação com oxigênio a um ponto que o número kappa pós-oxigênio era uma unidade maior para esta amostra do que para as outras duas. Esta lignina adicional consumiu parte do álcali e do oxigênio necessários para a reação.

Estabilidade das xilanas depositadas

A estabilidade das xilanas depositadas é alta. Cadeias menores e menos substituídas tendem a se aderir melhor às fibras (WXL), assim resistindo mais às operações de branqueamento e as forças mecânicas durante o refino (Fig. 4).

Efeito das xilanas depositadas no refino

Foi verificada uma redução de 60% da energia necessária para o refino da polpa tratada com WXL, quando comparada com polpas obtidas pelo método convencional de deslignificação com oxigênio, visando um índice de tração de 60 N.m/g (Fig. 5).

As xilanas são muito hidrofílicas, levando a um maior inchamento das fibras, facilitando assim as operações de refino, consumindo conseqüentemente menos energia.

Efeito das xilanas depositadas nas propriedades do papel

5 Entre os componentes da madeira, xilanas e glicomananas são responsáveis pelo aumento da resistência de papéis feitos a partir de polpas kraft. Um alto conteúdo de xilanas na polpa kraft aumenta a resistência a tração e as ligações interfibras de papéis dela derivados. As xilanas introduzem novos grupos carboxílicos nas fibras. Fibras com maiores conteúdos de grupos ácidos
10 têm melhor inchamento, expondo assim maiores superfícies com mais sítios disponíveis com potencial reativo. O aumento na flexibilidade e conformabilidade aumentam as ligações interfibras. As hemiceluloses agem como uma matriz de transferência de stress, e podem perder essa habilidade com molhamento.

15 Nos experimentos de demonstração, o efeito positivo da deposição de xilanas na polpa nas propriedades dos papéis dela derivados foi evidenciado para as propriedades de densidade (Fig. 6.1), energia de deformação (Fig. 6.2.), índice de rasgo (Fig. 6.3), módulo de elasticidade (Fig. 6.4), ligações interfibras (Fig. 6.5) e índice de tração (Fig. 6.6).

20 Em resumo, o processo, objeto de pedido de patente, permite produzir polpa branqueada de eucalipto com teor de xilanas até 7% superior ao processo kraft convencional aqui considerado como o estado da técnica. Esse aumento no teor de xilanas da polpa branqueada tem como conseqüência um aumento de igual valor no rendimento da linha de fibras, em relação ao estado da técnica, resultando numa economia de até 14% no consumo de madeira, mantendo-se os
25 mesmos níveis de produção da linha de fibras. Alternativamente, pode se aumentar a produção da linha de fibras em até 7%, mantendo-se o mesmo consumo de madeira. Adicionalmente, o processo, objeto de pedido de patente, produz polpa branqueada mais fácil de ser refinada, resultando em redução de 60% da demanda de energia para refinação da polpa até um índice de resistência
30 a tração similar ao que pode ser obtido com o processo do estado da técnica. O atual processo resulta em polpas branqueadas com maiores resistências físico-mecânicas que as obtidas no processo do estado da técnica, especialmente

aquelas resistências fortemente influenciadas pelas ligações entre fibras tais como índice de tração, energia de deformação, módulo de elasticidade, entre outros.

REIVINDICAÇÕES

1. **“PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE XILANAS DURANTE O PRÉ-BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA”**, caracterizado por compreender as etapas:

- 5 Tratamento alcalino de fontes fibrosas para remoção das xilanas;
Submissão do extrato alcalino à centrifugação ou prensagem para separação da fração fibrosa;
Mistura do dito extrato alcalino contendo xilanas com polpa kraft não branqueada adicionando oxigênio e promovendo a pressurização da mistura;
- 10 Lavagem da dita mistura pressurizada para continuar com o processo de branqueamento da polpa contendo xilanas depositadas;
Branqueamento da polpa contendo xilanas depositadas;

2. **Processo de deposição de xilanas de acordo com a reivindicação 1**, caracterizado pelo tratamento alcalino de fontes fibrosas, sendo estas polpa
15 celulósica, fibras recicladas, bagaço-de-cana, medula de bagaço-de-cana, bambu, capim elefante, palhas de cereais ou rejeitos fibrosos, não se restringindo a estas;

3. **Processo de deposição de xilanas de acordo com as reivindicações 1 e 2**, caracterizado pelo tratamento alcalino de fontes fibrosas para remoção das
20 xilanas apresentar as condições de temperatura 15-100 °C, consistência 5-40%, 30 a 60 minutos de reação e carga alcalina de 100 a 800 kg de NaOH por tonelada de polpa seca;

4. **Processo de deposição de xilanas de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3**, caracterizado pelo tratamento alcalino de fontes fibrosas para remoção das
25 xilanas poder ser realizado em vasos atmosféricos ou pressurizados;

5. **Processo de deposição de xilanas de acordo com a reivindicação 1**, caracterizado por misturar o extrato alcalino, não lavado e contendo xilanas, separado da fração fibrosa por centrifugação ou prensagem, à polpa kraft não branqueada, adicionando oxigênio e promovendo a pressurização da mistura nas

condições de temperatura de 55-155 °C, consistência de reação entre 5-50%, tempo de reação entre 15-180 minutos, pressão de reação entre 100 e 1000 kPa, carga de O₂ entre 5 e 50 kg por tonelada de polpa seca e carga de álcali proveniente do extrato alcalino contendo xilanas de 10-100 kg de NaOH por
5 tonelada de polpa;

6. Processo de deposição de xilanas de acordo com a reivindicação 1 e 5, caracterizado pela carga de álcali proveniente do extrato alcalino contendo xilanas ser controlada para manter um pH de reação na faixa de 9-13;

7. Processo de deposição de xilanas de acordo com a reivindicação 1 a 6,
10 caracterizado por lavar a mistura pressurizada para continuar com o processo de branqueamento da polpa contendo xilanas depositadas;

8. Processo de deposição de xilanas de acordo com a reivindicação 1 a 6, caracterizado por produzir papéis com altos valores de propriedades físicas e mecânicas.

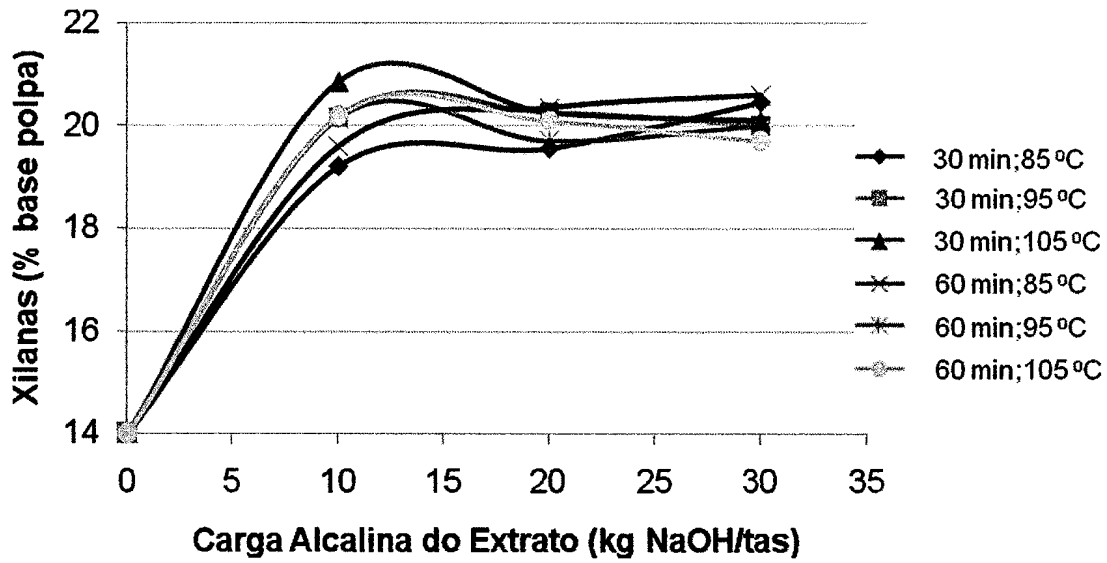


Fig. 1

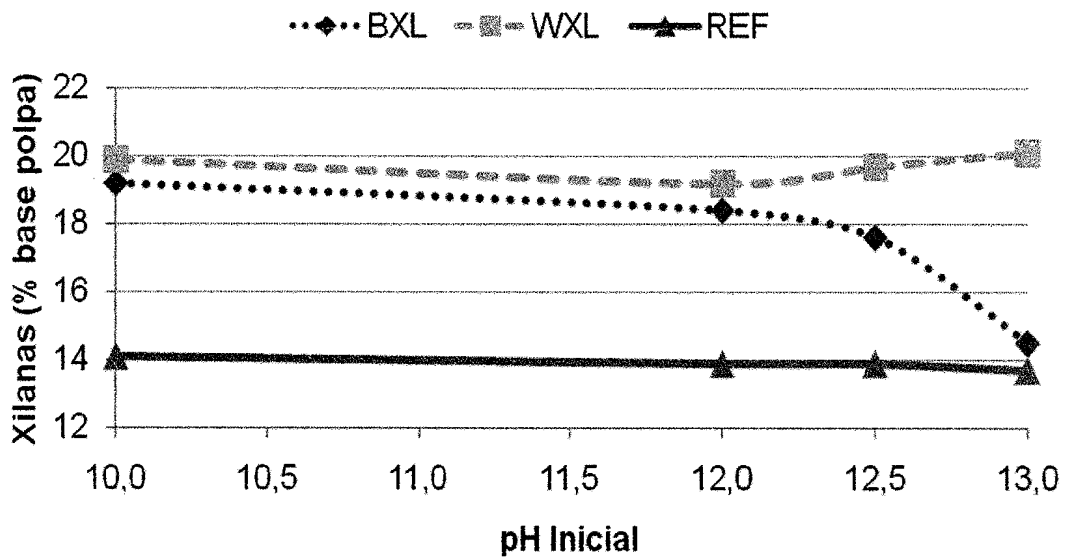


Fig. 2

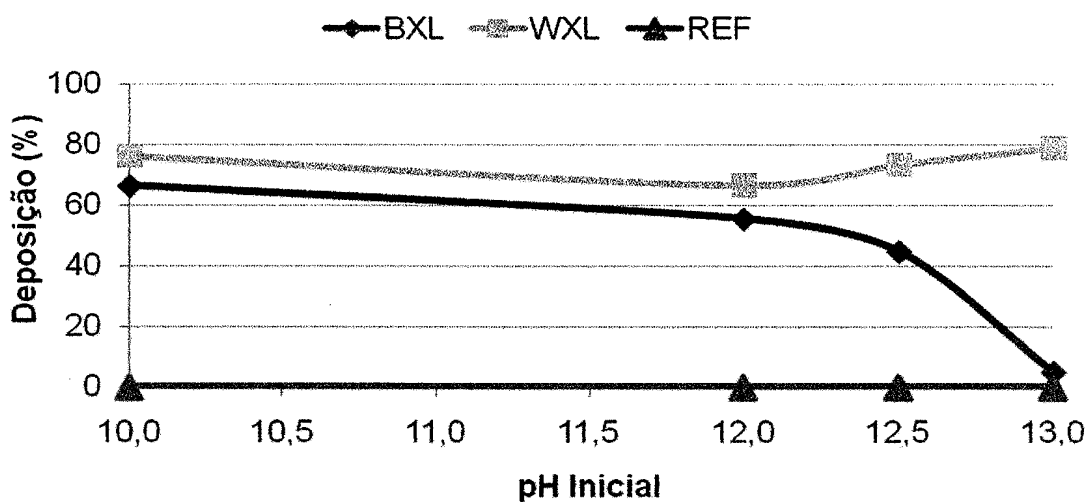


Fig. 3

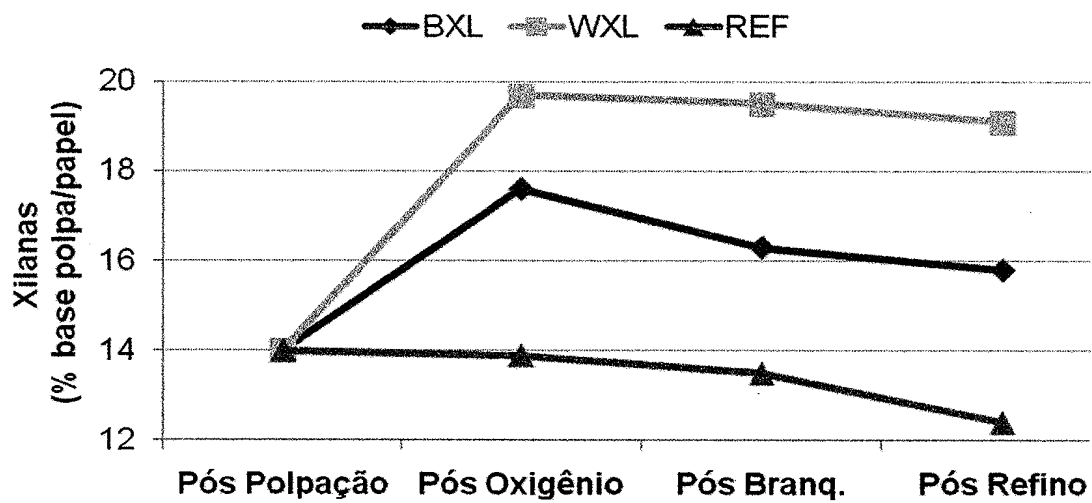


Fig.4

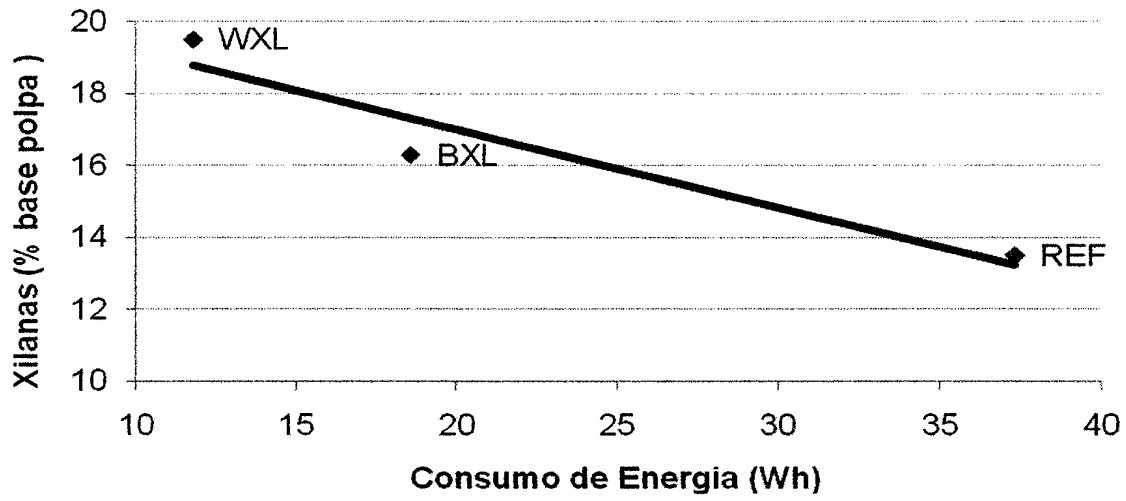


Fig. 5

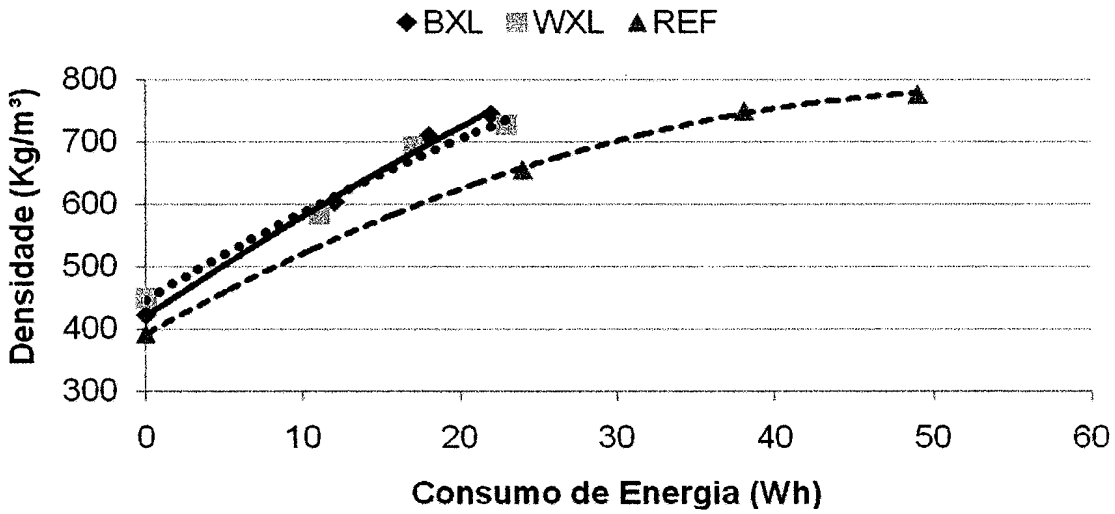


Fig. 6.1

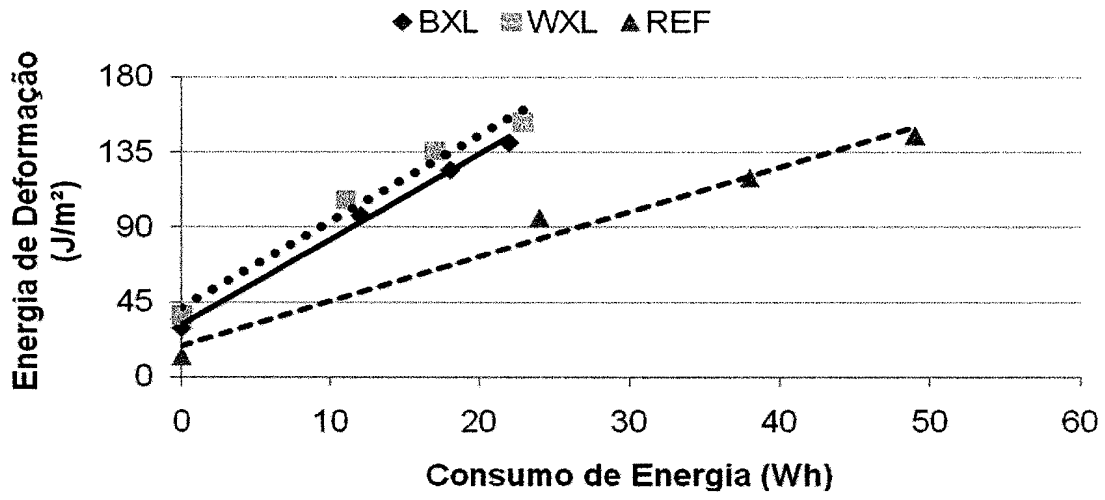


Fig. 6.2

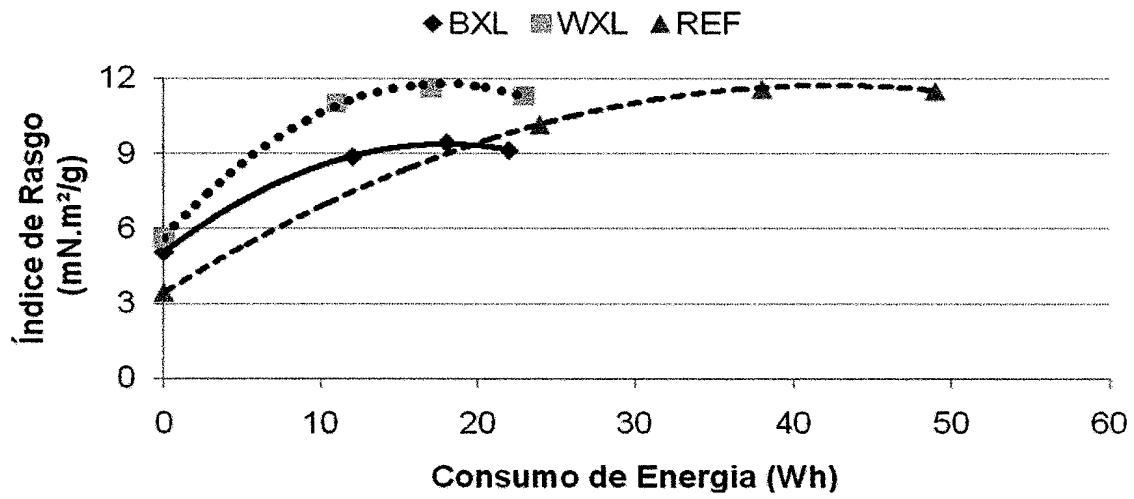


Fig. 6.3

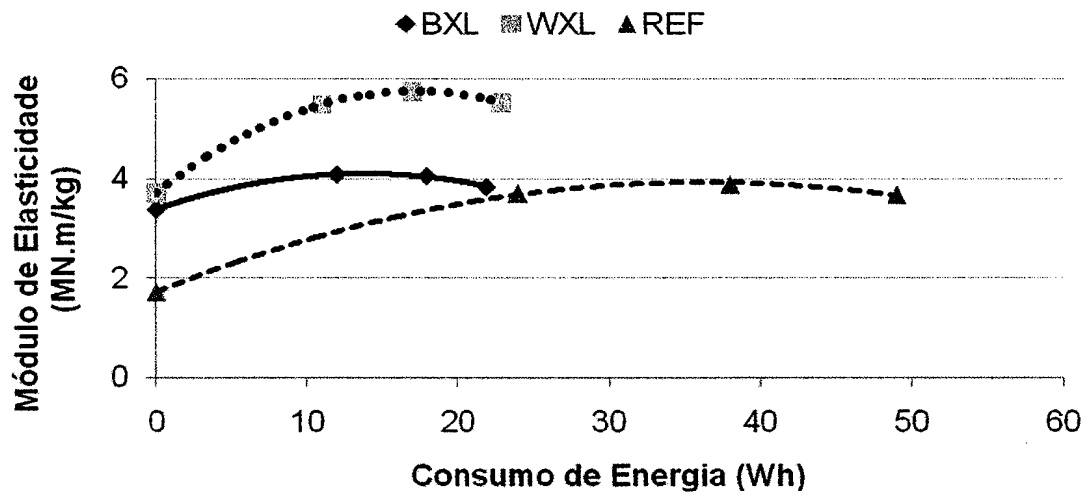


Fig. 6.4

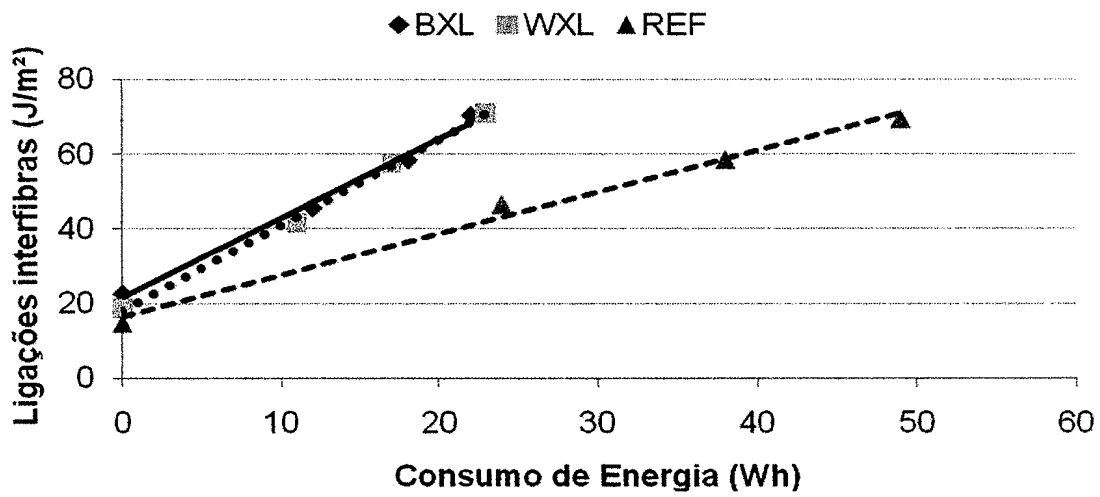


Fig. 6.5

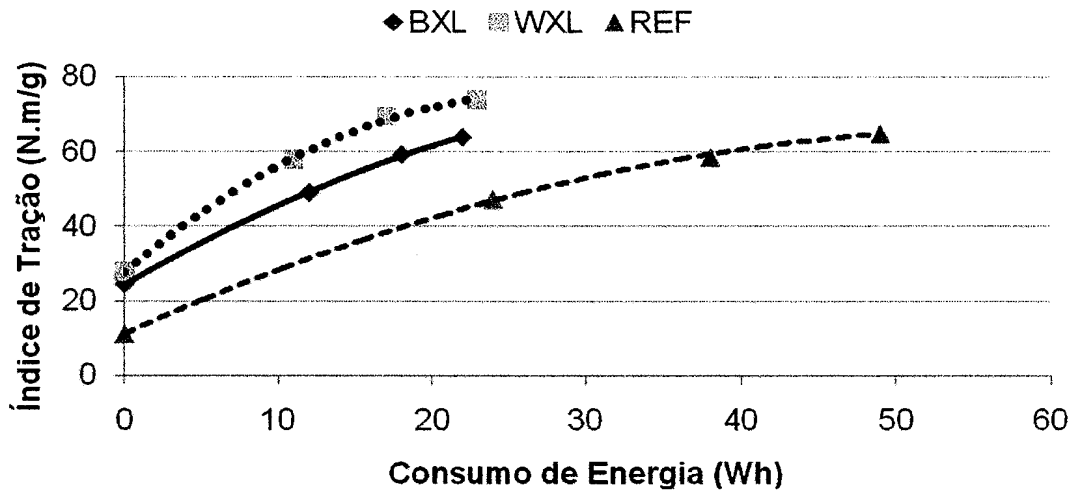


Fig. 6.6

RESUMO

“PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE XILANAS DURANTE O PRÉ-BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA”. Compreende um processo no qual xilanas são extraídas com álcali de diferentes fontes fibrosas e este extrato é adicionado ao estágio de pré-branqueamento de polpa celulósica, chamado de deslignificação com oxigênio, resultando em ganhos expressivos de rendimento na linha de fibras, diminuição no consumo de energia para refino da polpa e ganho em propriedades físico-mecânicas de papéis dela resultante. O processo tem aplicação em indústrias de polpa celulósica kraft branqueada e semibranqueada, que operam com madeiras de fibras longas e de fibras curtas.