

Algumas observações práticas sobre a polpação alcalina de matérias-primas Escandinavas

Some practical observations on the alkaline pulping of Scandinavian feedstocks

Autores/Authors*: Hannu Pakkanen¹
Raimo Alén¹

Palavras-chave: Dimensões das fibras, grupos ácidos, grupos de ácido hexenurônico, polpação alcalina, viscosidade

RESUMO

Matérias-primas derivadas e não-derivadas de madeira (pinheiro comum, abeto escandinavo, choupo tremedor, bétula prateada/branca e palha de trigo) foram deslignificadas em escala laboratorial mediante polpação kraft convencional e/ou com soda-AQ (antraquinona). Alterações do número kappa, da viscosidade e dos teores totais de lignina da polpa, grupos de ácido carboxílico (AGs) e grupos de ácido hexenurônico (HexAs), assim como das dimensões das fibras das matérias-primas, foram monitoradas em função do fator H. A natureza diversa dessas matérias-primas se refletiu tanto nos parâmetros químicos quanto nos físicos durante a deslignificação. Foram detectadas, por exemplo, claras diferenças na redução gradual do teor de AGs (ao final dos cozimentos de madeiras de fibra curta e de fibra longa, 110-145 e 75-90 µeq/g de polpa, respectivamente). O teor mais alto (30-40 µeq/g de polpa) de HexAs foi medido em polpas de choupo tremedor (cerca de 30% de AGs), onde esses grupos também apresentaram o efeito mais significativo (aumento de 18%-19%) no número kappa. O choupo atingiu rendimento mais alto, em comparação a outras

Keywords: Acidic groups, alkaline pulping, fiber dimensions, hexenuronic acid groups, viscosity

ABSTRACT

Wood and non-wood feedstocks (Scots pine, Norway spruce, aspen, silver/white birch, and wheat straw) were delignified on a laboratory-scale by conventional kraft and/or soda-AQ pulping. Changes in kappa number, viscosity, and the total contents of the pulp lignin, carboxylic acid groups (AGs), and hexenuronic acid groups (HexAs) as well as the feedstock fiber dimensions were monitored as a function of H-factor. The diverse nature of these raw materials was reflected in both the chemical and physical parameters during delignification. For example, clear differences in the gradual decrease in the content of AGs (at the end of the hardwood and softwood cooks 110-145 and 75-90 µeq/g pulp, respectively) were detected. The highest content (30-40 µeq/g pulp) of HexAs was measured for aspen pulps (about 30% of AGs), where these groups also showed the most significant effect (increase 18%-19%) on kappa number. Aspen attained a higher yield compared to that of

*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - Laboratório de Química Aplicada, Universidade de Jyväskylä, P.O. Box 35, FI-40014, Universidade de Jyväskylä - Finlândia -
E-mails: hapakka@jyu.fi e ralen@jyu.fi

1 - Laboratory of Applied Chemistry, University of Jyväskylä, P.O. Box 35, FI-40014 - University of Jyväskylä - Finland -
E-mails: hapakka@jyu.fi e/and ralen@jyu.fi

matérias-primas, principalmente quando foi cozido até baixos números kappa. Também foram observadas algumas mudanças sistemáticas nas dimensões das fibras entre as diferentes matérias-primas durante a deslignificação.

INTRODUÇÃO

As propriedades originais das fibras nativas, aliadas às condições de processo adotadas, exercem influência crucial nos parâmetros da qualidade da polpa final. Matérias-primas à base de madeira, com fibras de alta qualidade, são predominantes na Escandinávia, enquanto em muitos outros países diferentes resíduos agrícolas também são interessantes como fontes potenciais de fibras. Conseqüentemente, a crescente procura por novas fontes de fibras está levando globalmente a uma situação em que, por um lado, matérias-primas convencionais derivadas de madeira estão sendo exploradas mais eficientemente e, por outro lado, o uso de resíduos agrícolas (p.ex., palhas de trigo e arroz) está aumentando. Por sua vez, matérias-primas novas não-derivadas de madeira, tais como capim-amarelo e 'switchgrass' (*Panicum virgatum*), têm sido introduzidas para uso industrial.

Polpas químicas de fibras longas, feitas a partir do pinheiro comum (*Pinus sylvestris*) e do abeto escandinavo (*Picea abies*), desempenham função importante como polpas de reforço de qualidade em papéis versáteis, feitas, por exemplo, utilizando-se polpas de bétula (*Betula sp.*) compostas de fibras curtas. Além destas espécies de madeira, comuns ao hemisfério setentrional, são os álamos (*Populus sp.*) que provavelmente apresentam o maior potencial como uma nova matéria-prima de madeira de fibra curta para polpação em regiões setentrionais, onde o crescimento de madeira de fibra curta será estimulado em grau sempre crescente em conseqüência do aquecimento global. As propriedades benéficas de álamos, tais como os choupos tremedores, residem em sua taxa de crescimento rápido, na adequabilidade para polpação mecânica tanto quanto química, e nas boas propriedades da polpa [Myers *et al.*, 1996]. Além disso, o rendimento relativamente alto do choupo na polpação química [Senior *et al.*, 1998], proporciona um benefício adicional, uma vez que o rendimento da polpa tem impacto significativo na competitividade global de fábricas de celulose. O uso de fibras não-derivadas da madeira para a fabricação de papel, pelo contrário, se tem tradicionalmente difundido somente em países que carecem de um suprimento adequado de fibras de madeira [Young, 1997]. Em geral, polpas à base de matérias-primas outras que não a madeira são itens de produtos especiais, sendo normalmente usadas para a fabricação de papéis com propriedades singulares.

Foram realizados muitos estudos quanto ao comportamento dos ácidos urônicos durante a polpação kraft desde a já antiga observação de Clayton [1963], que procurou isolar a 4-O-metil-D-glicuronoxilana em condições alcalinas a 170°C e propôs um mecanismo de reação que incluía a formação do

other feedstocks, especially when it was cooked to low kappa numbers. Some systematic changes in fiber dimensions between different raw materials during delignification were also observed.

INTRODUCTION

*The original properties of native fibers together with the selected process conditions have a crucial influence on the quality parameters of the final pulp. Wood-based feedstocks with high quality fiber are predominant in Scandinavia, while in many other countries different agricultural waste materials are also attracting as potential sources of fiber. As a result, the increasing demand for new fiber sources is globally leading to a situation in which, on the one hand, conventional wood-derived feedstocks are being exploited more effectively and, on the other hand, the use of agricultural wastes (e.g., wheat and rice straws) is increasing and novel non-wood-derived raw materials such as reed canary grass and switchgrass (*Panicum virgatum*) have been introduced for industrial use.*

*Long fiber-containing chemical pulps made from Scots pine (*Pinus sylvestris*) and Norway spruce (*Picea abies*) have an important role as reinforcement pulps in versatile paper grades made, for example, using short fiber-containing birch (*Betula sp.*) pulps. Besides these wood species common to the northern hemisphere, poplar trees (*Populus sp.*) probably have the most potential as a novel hardwood raw material for pulping in northern regions, where the hardwood growth will be stimulated to an ever-increasing degree as a result of global warming. The beneficial properties of poplars, such as aspens, lie in their fast growth rate, suitability for both mechanical and chemical pulping, and good pulp properties [Myers *et al.*, 1996]. In addition, the relatively high yield of aspen in chemical pulping [Senior *et al.*, 1998], brings a further benefit, since pulp yield has a significant impact on the overall competitiveness of a pulp mill. In contrast, the use of non-wood fibers for papermaking has traditionally been widespread only in countries lacking an adequate supply of wood fibers [Young, 1997]. In general, non-wood-based pulps are specialty items and are quite regularly used to manufacture papers with unusual properties.*

Many studies of the behavior of uronic acids during kraft pulping have been conducted since the early observation of Clayton [1963], who treated isolate 4-O-methyl-D-glicuronoxylan in alkaline conditions at 170°C, and proposed a reaction mechanism including the formation of the unsaturated hexemuronic

ácido hexenurônico insaturado (HexA). A proposta de Clayton foi posteriormente confirmada em experimentos modelo por Johansson e Samuelson [1977a], e o produto insaturado, formado em seu trabalho, se decompôs ao cabo de um tratamento prolongado. Contudo, verificou-se que a velocidade de reação para a formação de HexA era significativamente mais alta do que a correspondente à sua decomposição, levando à conclusão de que porções de HexA estão presentes em polpas alcalinas [Johansson e Samuelson 1977b]. A formação de grupos de HexA (HexAs) despertou um novo interesse em anos recentes, ao ser demonstrado que o estágio de deslignificação alcalina por oxigênio era insuficiente para removê-los de polpas kraft. Todavia, os valores apresentados na literatura permanecem um tanto quanto dispersos, não tendo sido obtido consenso sobre o montante que eles representam em polpas feitas a partir de matérias-primas diferentes [Sjöström, 2006].

O estudo aqui relatado é parte de um projeto mais amplo, que visa a utilização mais eficiente de fontes potenciais de fibras comumente disponíveis na Escandinávia. O nosso trabalho abrange as propriedades básicas das fibras durante a polpação, assim como a caracterização detalhada da composição do licor negro, objetivando um controle mais sofisticado da regeneração. Neste artigo, a ênfase especial da pesquisa foi dada à formação de vários grupos ácidos em polpas durante a deslignificação alcalina. Para tal finalidade, matérias-primas compostas de madeiras de fibra longa (mistura de pinho e abeto escandinavo e de só abeto escandinavo) e de madeira de fibra curta (bétula e choupo tremedor), juntamente com palha de trigo, foram deslignificadas principalmente mediante polpação kraft. As polpas foram caracterizadas em termos de número kappa, viscosidade e teores de lignina e de grupos de ácido carboxílico (AGs). O efeito dos parâmetros de cozimento (principalmente o tempo de cozimento, o álcali efetivo e a sulfidez) nas propriedades da polpa foi monitorado em função do fator H, que também é, tradicionalmente, uma ferramenta básica para o controle da polpação [Kerr, 1976]. Além disso, alterações nas dimensões das fibras dos resíduos de polpação/polpas também foram monitoradas durante a deslignificação.

MÉTODOS E MATERIAIS

Matéria-prima

Mistura de cavacos de madeira de fibra longa (75% de pinheiro comum (*Pinus sylvestris*) e 25% de abeto escandinavo (*Picea abies*)), abeto escandinavo, bétula prateada /bétula branca (*Betula pendula/Betula pubescens*), choupo tremedor (*Populus tremula*) e palha de trigo de cultivo (*Triticum aestivum*) foram deslignificados por polpação kraft e com soda-AQ. Todas as matérias-primas eram de origem finlandesa. Os cavacos usados para a polpação foram classificados em laboratório de acordo com a norma SCAN-CM 40:94. Cavacos com nós e resíduos de casca também foram eliminados. A palha de trigo

acid (HexA). Clayton's proposal was later confirmed in model experiments by Johansson and Samuelson [1977a] and the unsaturated product formed in their work was degraded upon prolonged treatment. However, the reaction rate for the formation of HexA was found to be significantly higher than that for its decomposition, leading to the conclusion that HexA moieties are present in alkaline pulps [Johansson and Samuelson, 1977b]. The formation of HexA groups (HexAs) has attracted new interest in recent years as the alkaline oxygen delignification stage has proved to be insufficient to remove them from kraft pulps. However, the values presented in the literature remain somewhat scattered and no consensus has been reached on the amount they represent in pulps made from different feedstocks [Sjöström, 2006].

The study reported here is part of a larger project aiming at the more effective utilization of potential fiber sources commonly available in Scandinavia. Our work is covering the basic fiber properties during pulping and also detailed characterization of the black liquor composition aiming at a more sophisticated regeneration control. The special research emphasis in this paper has been put on the formation of various acidic groups in pulps during alkaline delignification. For the present purpose, softwood (pine/spruce mix and spruce) and hardwood (birch and aspen) feedstocks together with wheat straw were delignified mainly by kraft pulping. The pulps were characterized in terms of kappa number, viscosity, and the contents of lignin and carboxylic acid groups (AGs). The effect of cooking parameters (mainly cooking time, effective alkali, and sulfidity) on pulp properties was monitored as a function of H-factor, which is also traditionally a basic tool for the control of pulping [Kerr, 1976]. In addition, changes in the fiber dimensions of the pulping residues/pulps were monitored during delignification.

MATERIALS AND METHODS

Raw material

*A softwood chip mixture (75% of Scots pine (*Pinus sylvestris*) and 25% of Norway spruce (*Picea abies*)), Norway spruce, silver/white birch (*Betula pendula/Betula pubescens*), aspen (*Populus tremula*), and cultivated wheat (*Triticum aestivum*) straw were delignified by kraft and soda-AQ pulping. All the raw materials were of Finnish origin. The chips used for pulping were laboratory-screened according to standard SCAN-CM 40:94. Chips with knots and bark residues were also eliminated. Wheat straw was cut*

foi cortada para uma distribuição de comprimentos de 3 a 5 cm, tendo sido removidos tanto os nós quanto as folhas.

Polpação

Uma polpação alcalina convencional foi realizada num digestor de banho de óleo de escala laboratorial (CRS CAS 420), equipado com autoclaves rotativas de aço inoxidável, de 1,25 litro, mediante a utilização de seis reatores em cada lote de cozimento. Os parâmetros adotados (álcali efetivo (AE), sulfidez, relação entre o licor e a matéria-prima, temperatura de cozimento e faixa do fator H) e alguns dados sobre as polpas e licores negros (número kappa final, faixa de rendimento total e faixa de álcali residual) destas séries de cozimento são apresentados na Tabela 1. A quantidade de antraquinona (AQ) adicionada à polpação da palha de trigo com soda foi de 0,05% sobre a palha abs. seca.

to a length distribution of 3 to 5 cm and both knots and leaves were removed.

Pulping

Conventional alkaline pulping was performed in a laboratory-scale oil bath digester (CRS CAS 420) equipped with 1.25-liter rotating stainless steel autoclaves, using six reactors in each cooking batch. The parameters used (effective alkali (EA), sulfidity, liquor-to-feedstock ratio, cooking temperature, and H-factor range) and some data on the pulps and black liquors (final kappa number, total yield range, and residual alkali range) in these cooking series are presented in Table 1. The amount of anthraquinone (AQ) added in the soda pulping of wheat was 0.05% on o.d. wheat straw.

Tabela 1. Dados dos cozimentos

Table 1. Cooking data

PARÂMETRO PARAMETER	MISTURA DE MADEIRAS DE FIBRA LONGA SOFTWOODS MIXTURE	ABETO ESCANDINAVO NORWAY SPRUCE	BÉTULA BIRCH		CHOUPO TREMADOR ASPEN		TRIGO WHEAT	
AE sobre matéria-prima abs. seca (como NaOH) [%] <i>EA on o.d. feedstock (as NaOH) [%]</i>	19 19	19 19	19 19	21 21	19 19	20 20	15 15	15 15
Sulfidez [%] <i>Sulfidity [%]</i>	35 35	35 35	35 35	35 35	35 35	35 35	30 30	0 0
Relação entre licor e matéria-prima [L/kg] <i>Liquor-to-feedstock ratio [L/kg]</i>	4,5 4.5	4,5 4.5	4,5 4.5	4,5 4.5	4,5 4.5	4,5 4.5	5 5	5 5
Máxima temperatura de cozimento [°C] <i>Maximum cooking temperature [°C]</i>	170 170	170 170	162 162	165 165	155 155	160 160	145 145	145 145
Faixa do fator H <i>H-factor range</i>	7-2500 7-2500	7-2500 7-2500	4-1030 4-1030	2-1640 2-1640	2-697 2-697	4-1010 4-1010	1-97 1-97	1-97 1-97
Número kappa final <i>Final kappa number</i>	20 20	24 24	18 18	16 16	20 20	14,5 14.5	11,5 11.5	14 14
Faixa de rendimento total [%] <i>Total yield range [%]</i>	78→43 78→43	70→43 70→43	82→51 82→51	82→49 82→49	78→53 78→53	77→52 77→52	56→45 56→45	56→47 56→47
Faixa de álcali residual [g de NaOH/L] <i>Residual alkali range [g NaOH/L]</i>	22→9 22→9	23→10 23→10	21→9 21→9	26→6 26→6	21→10 21→10	23→8,5 23→8.5	13→7,5 13→7.5	14,5→10 14.5→10

O material composto por resíduos de fibras foi lavado meticulosamente sob um chuveiro de água após a separação do licor negro. Em seguida, foi desaguado numa centrífuga e homogeneizado. Amostras submetidas à polpação foram adicionalmente desagregadas e depuradas em peneira vibratória plana, com fendas de 0,2 mm de largura. Algumas amostras de madeira, que foram submetidas a um cozimento de curta duração, (fator H < 200 para madeiras de fibra curta e fator H < 400 para madeiras de fibra longa) não estavam suficientemente desagregadas e, assim sendo, não foram depuradas.

Análise das polpas

O cálculo do rendimento total e do depurado se baseou no teor de sólidos secos dos cavacos e das polpas. O número kappa e a viscosidade intrínseca das polpas foram determinados de acordo com os métodos de ensaio padrão SCAN-C 1:00 e SCAN-CM 15:99 respectivamente. Estes parâmetros não puderam ser determinados para amostras à base de madeira procedentes do estágio de cozimento inicial, uma vez que essas amostras não estavam suficientemente desagregadas. A análise dimensional das fibras foi realizada por analisador Kajaani Fiberlab, em amostras meticulosamente lavadas após a sua maceração com mistura de 1:1 (peso/peso) de ácido acético glacial e 30% de peróxido de hidrogênio.

O teor de lignina foi determinado como soma da lignina Klason insolúvel em ácido e da lignina solúvel em ácido (TAPPI T-222 om 98).

O teor de AGs foi determinado de acordo com o método de sorção de azul de metileno [Davidson, 1948], que pode ser aplicado a polpas químicas, quimo-mecânicas e mecânicas. Este método é bem simples de ser realizado e também sua repetibilidade tem sido considerada como boa [Fardim *et al.*, 2002]. A determinação de HexAs foi feita de acordo com o método TKK (Universidade de Tecnologia de Helsinque) modificado [Tenkanen *et al.*, 1999], mediante hidrólise ácida seletiva em tampão de formiato de sódio sob refluxo. A absorvância foi medida por um espectrômetro UV a 245 nm, tendo sido adotado nos cálculos um coeficiente de absorção molar de 8700 L/(mol·cm). A contribuição de HexAs na determinação do número kappa foi calculada como sendo de uma unidade kappa por 11,6 µmol de HexAs em 1 grama de polpa [Li e Gellerstedt, 1997].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A julgar pelos dados analíticos, a polpação de cada matéria-prima ocorreu tipicamente a uma velocidade bastante diferente e, a este respeito, foram encontrados três grupos principais, isto é, polpas de madeira de fibra longa, de madeira de fibra curta e de palha de trigo. Este comportamento pode ser explicado, em parte, por diferenças na composição química destas matérias-primas. No entanto, as propriedades

The residue fiber material was washed thoroughly under a water shower after separation of the black liquor. It was then dewatered in a centrifuge and homogenized. Pulped samples were further disintegrated and screened on a vibrating flat screen with 0.2 mm-wide slots. Some wood samples, which had a short cooking time (H-factor < 200 for hardwoods and H-factor < 400 for softwoods), were not sufficiently pulped and thus were not screened.

Analysis of the pulps

Calculation of total and screened yield was based on the dry solids content of the chips and the pulps. Kappa number and intrinsic viscosity of the pulps were determined according to the respective standard test methods SCAN-C 1:00 and SCAN-CM 15:99. These parameters could not be determined for wood-based samples from the early cooking stage since these samples were not sufficiently pulped. Fiber dimensional analysis was performed by a Kajaani Fiberlab analyzer for thoroughly washed samples after their maceration with a 1:1 (w/w) mixture of glacial acetic acid and 30% hydrogen peroxide.

Lignin content was determined as a sum of acid-insoluble Klason lignin and acid-soluble lignin (TAPPI T-222 om 98).

*The content of AGs was determined according to the methylene blue sorption method [Davidson, 1948], which can be applied to chemical, chemimechanical and mechanical pulps. This method is quite simple to perform and its repeatability has also been found to be good [Fardim *et al.*, 2002]. Determination of HexAs was done according to the modified TKK (Helsinki University of Technology) method [Tenkanen *et al.*, 1999] by selective acid hydrolysis in sodium formate buffer under refluxing. The absorbance was measured by a UV spectrometer at 245 nm and a molar absorption coefficient of 8700 L/(mol·cm) was used in the calculations. The contribution of HexAs in the kappa number determination was calculated to be one kappa unit per 11.6 µmol HexAs in 1 gram of pulp [Li and Gellerstedt, 1997].*

RESULTS AND DISCUSSION

As judged from the analytical data each raw material typically pulped in a rather different rate and with this respect three major groups were found; i.e., softwood, hardwood, and wheat straw pulps. This behavior can be partly explained by differences in the chemical composition of these feedstocks. However, the mass transfer properties (the basis for delignifica-

de transferência de massa (a base para a deslignificação) se baseiam principalmente na estrutura física das matérias-primas. Assim, a alta velocidade de deslignificação da palha de trigo poderia ser explicada pela estrutura fina e de pequeno tamanho dos pedaços de palha usados na polpação, possibilitando uma dissolução rápida da lignina. O teor de lignina e o número kappa das polpas, em função do fator H, estão indicados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Madeiras de fibra curta demonstraram ter rendimento total mais alto em comparação ao de madeiras de fibra longa e do trigo (Figura 3). O rendimento total do choupo foi cerca de 55% a nível de número kappa 30, e um rendimento particularmente alto, comparativamente a outras matérias-primas, foi atingido quando a polpação prosseguiu até número kappa 20 ou abaixo disso. O elevado rendimento da polpa, associado a um número kappa baixo, tem impacto significativo na competitividade global da fábrica de celulose. Este fato, aliado a taxa de crescimento razoavelmente rápido, faz do choupo uma das matérias-primas industriais de fibra curta mais promissoras nos países nórdicos.

De modo geral, as viscosidades intrínsecas das polpas a base de madeira se reduziram após o estágio de cozimento inicial acompanhado de deslignificação adicional (Figura 4). Os valores indicados corresponderam somente a polpas que foram desfibradas satisfatoriamente (fator H de madeira de fibra curta >300 e fator H de madeira de fibra longa >800, correspondendo a um número kappa <50) e, portanto, o efeito inibidor da lignina relativamente à dissolução de polímeros de carboidratos na solução CED (cuproetilenodiamina) foi secundário, e as fibras foram totalmente dissolvidas para a determinação da viscosidade intrínseca. Contudo, no caso de polpas de trigo, estes valores foram tipicamente mais

tion) are based mainly on the physical structure of the feedstocks. The fast delignification rate of wheat could thus be explained with a thin and a small-sized structure of the straw pieces used for pulping enabling a fast dissolution of lignin. The lignin content and kappa number of the pulps as a function of H-factor are shown in Figures 1 and 2, respectively.

Hardwoods proved to have a higher total yield compared to that of softwoods and wheat (Figure 3). The total yield of aspen was about 55% at a kappa number level of 30 and a particular high yield compared to other raw materials was attained when pulping was carried on to the kappa number of 20 or below. The high pulp yield connected to a low kappa number has a significant impact on the overall competitiveness of the pulp mill. This fact together with a fairly fast growth rate makes aspen one of the most promising short-fiber industrial raw material in the Northern countries.

In general, the intrinsic viscosities of wood-based pulps decreased after the initial cooking stage along with further delignification (Figure 4). The values shown were only for pulps which were clearly defibrated (hardwood H-factor >300 and softwood H-factor >800, corresponding to kappa number <50) and thus the hindering effect of lignin on dissolution of carbohydrate polymers in the CED solution was minor and fibers were totally dissolved for the determination of intrinsic viscosity. However, in case of wheat pulps, these values were typically higher at lower kappa numbers (at higher H-factor values) than at higher kappa numbers, as indicated

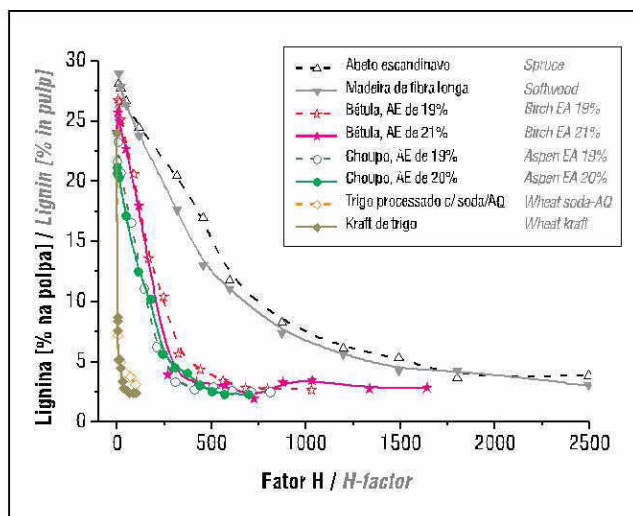


Figura 1. Teor de lignina das polpas em relação ao fator H, para todos os cozimentos estudados
Figure 1. Lignin content of pulps vs. H-factor for all the cooks studied

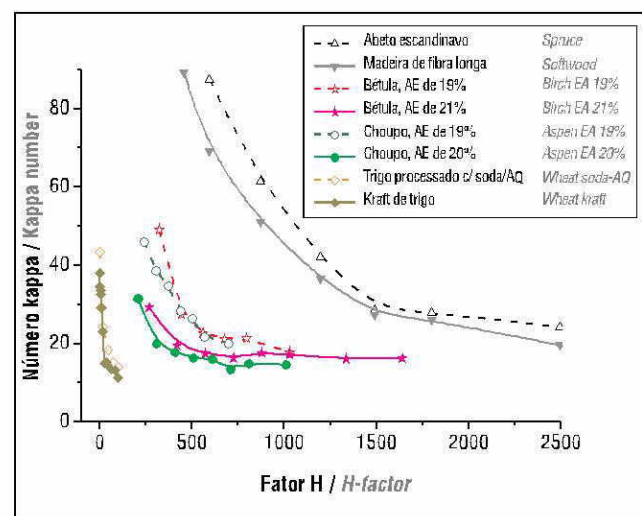


Figura 2. Número kappa em relação ao fator H, para todos os cozimentos estudados
Figure 2. Kappa number vs. H-factor for all the cooks studied

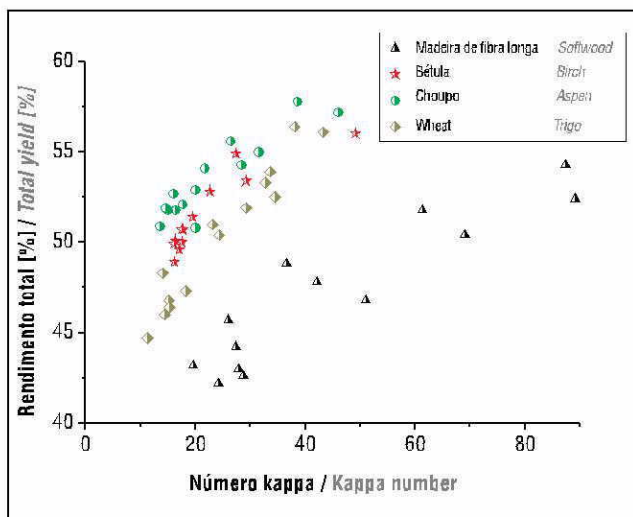


Figura 3. Rendimento total em relação ao número kappa, para todos os cozimentos estudados
Figure 3. Total yield vs. kappa number for all the cooks studied

altos com números kappa mais baixos (a valores mais altos do fator H) do que com números kappa mais altos, conforme indicado anteriormente para algumas polpas não-derivadas de madeira [Feng e Alén, 2001a; 2001b].

Hemiceluloses normalmente representam 15% a 35% do peso da polpa e apresentam um DP (grau de polimerização) que é uma ordem de grandeza inferior ao da celulose. A presença de um polímero de baixa massa molecular influencia grandemente a viscosidade intrínseca e, em função disso, o valor aparente calculado do DP da celulose [da Silva Perez e van Heiningen, 2002]. É preciso assinalar que nível de número kappa inferior a 40 já foi obtido a valor de fator H de 1 na polpação kraft de palha de trigo. Isto significa que a presença de hemiceluloses de cadeia curta, em polpas de trigo com cozimentos de curta duração, resultou em baixos valores de viscosidade intrínseca, produzindo um perfil de viscosidade claramente diferente quando comparado ao de polpas derivadas de madeira. Na Figura 5, as viscosidades intrínsecas são apresentadas em função do número kappa. Também, aqui se pode ver claramente o comportamento extraordinário de polpas de trigo. É notável o fato de que polpas de choupo, cozidas em condições mais severas (AE de 20%, 160°C), mantiveram as suas viscosidades intrínsecas em nível elevado (aprox. 1400 cm³/g) até um valor de número kappa de 16.

O teor total de AGs na polpa depende primordialmente da matéria-prima e das reações químicas que ocorrem durante a deslignificação alcalina, bem como do grau de dissolução de resíduos de hemiceluloses que contém grupos ácidos e do teor de lignina residual que contém grupos ácidos [Buchert *et al.*, 1995; Fardim *et al.*, 2002]. No nosso estudo, o teor total de AGs nas polpas diminuiu durante a polpação, estando, por exemplo, na faixa de fator H de 250 a 1020,

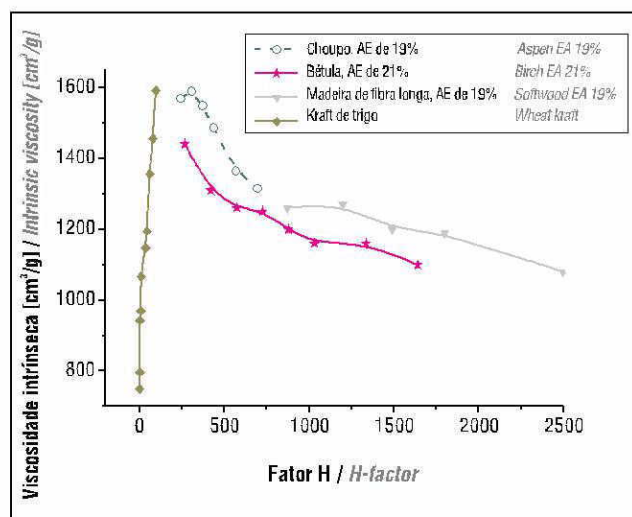


Figura 4. Alteração da viscosidade intrínseca de polpas kraft selecionadas, durante a deslignificação
Figure 4. Change in intrinsic viscosity of selected kraft pulps during delignification

earlier for some non-wood pulps [Feng and Alén, 2001a; 2001b].

Hemicelluloses normally represent 15% to 35% of the pulp weight and have a DP (the degree of polymerization) which is an order of magnitude lower than that of cellulose. The presence of a low-molecular-mass polymer strongly influences the intrinsic viscosity and thereby the calculated apparent value of the DP of cellulose [da Silva Perez and van Heiningen, 2002]. It should be pointed out that kappa number level under 40 was already obtained with the H-factor value of 1 in wheat straw kraft pulping. This means that the presence of short-chain hemicelluloses in wheat pulps with short cooking times led to low intrinsic viscosity values causing a clearly different viscosity profile compared to that of wood-derived pulps. In Figure 5, the intrinsic viscosities are presented as a function of kappa number. Also, here the extraordinary behavior of wheat pulps can be clearly seen. It is also notable that aspen pulps cooked in more severe conditions (EA 20%, 160°C) maintained their intrinsic viscosities at a high level (ca. 1400 cm³/g) up to a kappa number level of 16.

*The total content of AGs in pulp depends primarily on the raw material and on the chemical reactions taking place during alkaline delignification as well as on the dissolution degree of acid groups-containing hemicellulose residues and the content of acid groups-containing residual lignin [Buchert *et al.*, 1995; Fardim *et al.*, 2002]. In our study, the total content of AGs in pulps decreased during pulping*

entre 160 e 145 $\mu\text{eq/g}$ de polpa e entre 150 e 115 $\mu\text{eq/g}$ de polpa no caso de polpas de bétula deslignificadas com AE de 19% e AE de 21%, respectivamente (Figura 6). Polpas de choupo apresentaram um comportamento muito semelhante ao de polpas de bétula, mas polpas de trigo se comportaram de maneira diversa. O teor de AGs em polpas de trigo era de cerca de 100 $\mu\text{eq/g}$ de polpa no início do cozimento, diminuindo depois disso (fator H > 10) bem rapidamente para níveis de 60 $\mu\text{eq/g}$ de polpa, em polpas kraft, e de 40 $\mu\text{eq/g}$ de polpa, em polpas processadas com soda/AQ. O teor de AGs em polpas de madeira de fibra longa era, ao final do cozimento, de cerca de 75 $\mu\text{eq/g}$ de polpa.

Conforme esperado, devido ao alto teor de xilana contendo grupos de ácido urônico em madeira de fibra curta [Alén, 2000], o teor de HexAs era claramente mais alto em polpas de madeira de fibra curta do que em polpas de madeira de fibra longa. Os teores de HexAs em polpas de choupo (polpa com AE de 19% a fator H de cerca de 700), de bétula (AE de 19% a fator H de cerca de 1050) e de madeira de fibra longa (a fator H de cerca de 1750) eram de aprox. 40, 30, e 15 $\mu\text{eq/g}$ de polpa, respectivamente, correspondendo aproximadamente a 30%, 20% e 15% de AGs. Em estudo recente [Malinen e Saha, 2006], os teores de HexAs relatados para *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* e madeira de fibra longa escandinava, eram de cerca de 70, 50 e 40 $\mu\text{eq/g}$ de polpa, respectivamente.

Tem sido informado que o conteúdo de HexAs em polpas kraft de pinho se reduz em função do aumento da alcalinidade, da temperatura e da duração do cozimento. [Buchert *et al.*, 1995]. Tendências semelhantes também foram detectadas para os nossos cozimentos, embora o perfil de formação de

being, for example, in the H-factor range 250-1020, between 160 and 145 $\mu\text{eq/g}$ pulp and 150 and 115 $\mu\text{eq/g}$ pulp for birch pulps delignified at EA 19% and EA 21%, respectively (Figure 6). Aspen pulps showed very similar behavior to that of birch pulps, but wheat pulps behaved in a different way. The content of AGs in wheat pulps was about 100 $\mu\text{eq/g}$ pulp in the beginning of the cook, thereafter (H-factor > 10) quite rapidly decreasing to levels of 60 $\mu\text{eq/g}$ pulp in kraft pulps and 40 $\mu\text{eq/g}$ pulp in soda-AQ pulps. The content of AGs in softwood pulps at the end of the cook was about 75 $\mu\text{eq/g}$ pulp.

As expected, due to the high content of uronic acid groups-containing xylan in hardwoods [Alén, 2000], the content of HexAs was clearly higher in hardwood pulps than in softwood pulps. The contents of HexAs in aspen (EA 19% pulp at H-factor about 700), birch (EA 19% at H-factor about 1050), and softwood pulps (at H-factor about 1750) were about 40, 30 and 15 $\mu\text{eq/g}$ pulp, respectively, corresponding approximately to 30%, 20%, and 15% AGs. In a recent study [Malinen and Saha, 2006] the contents of HexAs reported for *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium*, and Scandinavian softwood were ca. 70, 50, and 40 $\mu\text{eq/g}$ pulp, respectively.

The content of HexAs in pine kraft pulps has been reported to decrease as a function of increasing alkalinity, temperature, and duration of the cook [Buchert *et al.*, 1995]. Similar trends were also detected for our cooks, although the formation pro-

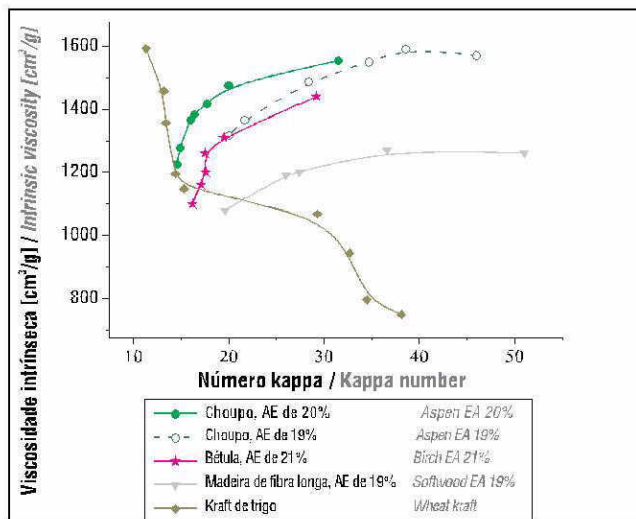


Figura 5. Viscosidade intrínseca em relação ao número kappa de polpas kraft selecionadas, durante a deslignificação
Figure 5. Intrinsic viscosity vs. kappa number of selected kraft pulps during delignification

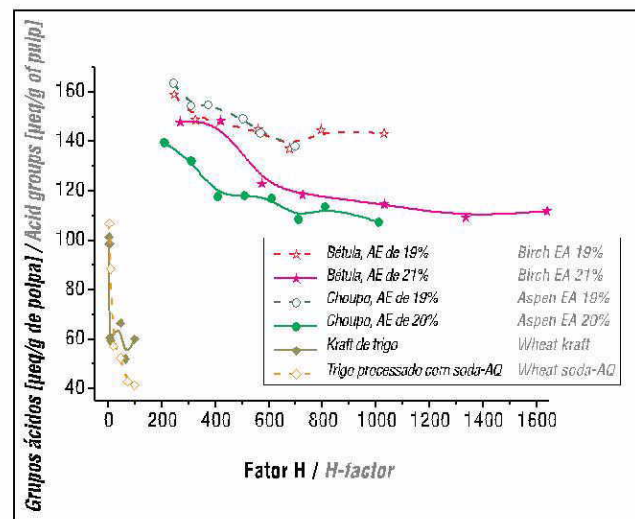


Figura 6. O teor de AGs nas polpas estudadas de madeira de fibra curta e de trigo
Figure 6. The content of AGs in the hardwood and wheat pulps studied

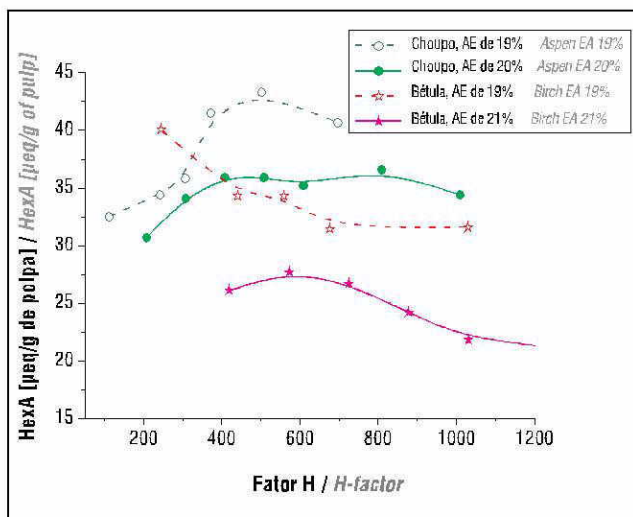


Figura 7. Influência da carga de álcali sobre a quantidade de HexAs nas polpas kraft de madeira de fibra curta durante a deslignificação

Figure 7. Influence of alkali charge on the amount of HexAs in the hardwood kraft pulps during delignification

HexAs tenha variado significativamente, dependendo da origem da polpa, conforme relatado anteriormente [Chai *et al.*, 2001]. Uma carga mais alta de AE e temperatura mais elevada reduzem claramente a quantidade de HexAs em polpas de madeira de fibra curta (Figura 7). Por outro lado, esses parâmetros de cozimento também tiveram efeito sobre o formato da curva do teor de HexAs durante a deslignificação, resultante das diferentes taxas de formação e de decomposição dos HexAs sob condições de cozimento dissimilares. A influência dos HexAs no número kappa variou significativamente, dependendo da matéria-prima (Figura 8). No caso de polpas de madeira de fibra curta, esta proporção foi de 10%-18%, e de cerca de 5% para polpa de madeira de fibra longa. Chakar *et al.*, [2000] informaram que num caso de polpas kraft de madeira de fibra curta norte-americanas (número kappa na faixa de 11 a 15) HexAs são responsáveis por 20% a 55% do número kappa.

Exemplos de alterações das dimensões das fibras durante a deslignificação são fornecidos nas Figuras 9 e 10. Conforme se pode ver, em todos os casos o comprimento das fibras diminuiu gradualmente próximo do final dos cozimentos.

A redução da espessura relativa da parede celular (a relação entre a espessura da parede celular das fibras e a espessura inicial da parede celular da matéria-prima específica) foi mais rápida em fibras de madeira de fibra curta do que em fibras de madeira de fibra longa. Embora a deslignificação tenha ocorrido rapidamente na polpação alcalina de trigo, as dimensões das fibras praticamente não foram afetadas em relação ao cozimento de curta duração e à temperatura de cozimento mais branda. Devido a fortes condições alcalinas, também ocorreu

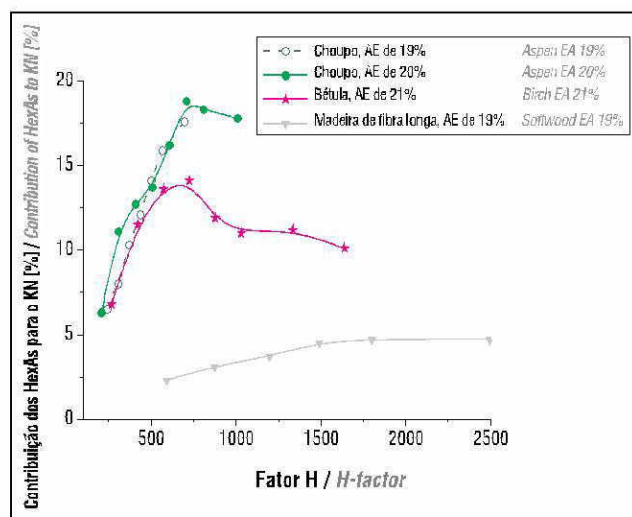


Figura 8. Influência dos HexAs no número kappa (KN) para polpas kraft de madeira selecionadas, durante a deslignificação

Figure 8. Influence of HexAs on kappa number (KN) for selected wood kraft pulps during delignification

file of HexAs varied significantly depending on the origin of the pulp as reported earlier [Chai *et al.*, 2001]. Higher EA charge and increased temperature clearly decrease the amount of HexAs in hardwood pulps (Figure 7).

On the other hand, these cooking parameters also had an effect on the shape of the content curve of HexAs during delignification, resulting from the different formation and decomposition rates of HexAs in dissimilar cooking conditions. The influence of HexAs on kappa number varied significantly depending on the feedstock (Figure 8). For hardwood pulps this proportion was 10%-18% and for softwood pulp about 5%. Chakar *et al.*, [2000] have reported that in a case of US hardwood kraft pulps (kappa number in the range 11-15) HexAs are responsible for 20%-55% of kappa number.

Examples of changes in fiber dimensions during delignification are given in Figures 9 and 10. As can be seen, in all cases, fiber length gradually decreased towards the end of the cooks.

The decrease in relative cell wall thickness (the ratio of fiber cell wall thickness to the initial cell wall thickness of the particular feedstock) was more rapid in hardwood fibers than in softwood fibers. Although delignification took place fast in alkaline wheat pulping, fiber dimensions were practically unaffected in connection with short cooking time and mild cooking temperature. Due to strong alkaline conditions, some swelling of the

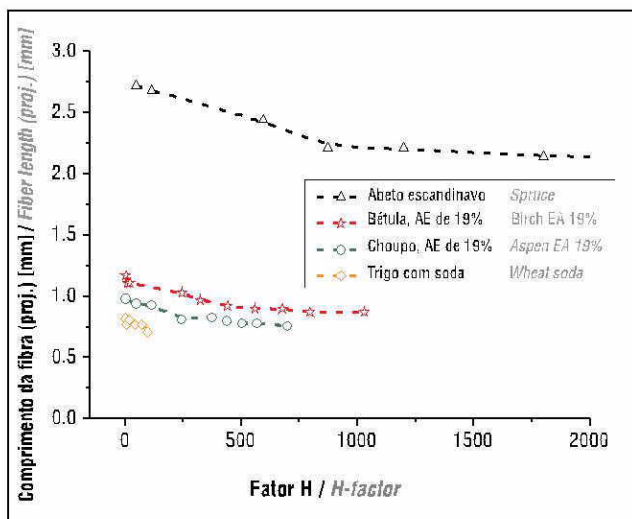


Figura 9. Exemplos de alterações em comprimentos de fibras de polpas durante a deslignificação
Figure 9. Examples of changes in pulp fiber lengths during delignification

algum inchamento das fibras (isto é, alterações das larguras das fibras). Este comportamento variou entre matérias-primas (de forma mais acentuada em fibras de palha de trigo), tendo dependido também das condições de cozimento adotadas.

CONCLUSÕES

O comportamento de algumas matérias-primas nórdicas durante a polpação alcalina convencional indicou claramente que a deslignificação da palha de trigo ocorreu tipicamente muito mais prontamente do que a de matérias-primas à base de madeira (bétula, choupo, pinho e abeto escandinavo). Os perfis de viscosidade intrínseca de polpas de trigo diferiram completamente daqueles das polpas de madeira. O choupo demonstrou que atinge um rendimento mais alto em comparação a outras matérias-primas, principalmente ao ser cozido até número kappa de 20 ou abaixo disto. Também se observou que o teor total de ácido carboxílico na polpa se reduziu durante a deslignificação mais rapidamente no caso do trigo do que em polpas de madeira. Ao final dos cozimentos de madeira, os grupos de ácido hexenurônico compreendiam 20% a 30% do total de grupos de ácido carboxílico (100 a 150 $\mu\text{eq/g}$ de polpa), o que resultou em aumentos aproximados de 5% e de 20% do número kappa para polpas de madeira de fibra longa e de madeira de fibra curta, respectivamente. Os grupos insaturados de HexA geram consumo significativo de produtos químicos de branqueamento e com o ajuste do perfil de álcali na polpação é possível combater melhor este problema. Normalmente, contudo, essas condições de cozimento mais severas, vantajosas para controlar os HexAs, são também causa de perdas de rendimento. ▲

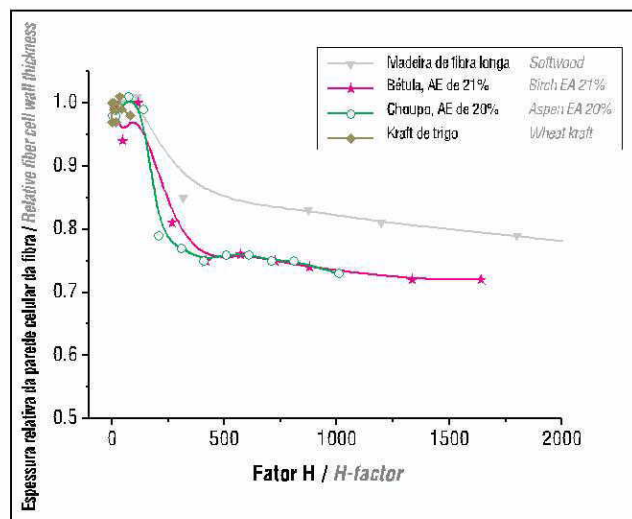


Fig. 10. Exemplos de alterações de espessuras relativas da parede celular das fibras durante a deslignificação
Figure 10. Examples of changes in relative fiber cell wall thicknesses during delignification

fibers (i.e., changes in fiber widths) also occurred. This behavior varied between raw materials (most prominently in wheat straw fibers) and was also dependent on the cooking conditions used.

CONCLUSIONS

The behavior of some Nordic feedstocks during conventional alkaline pulping clearly indicated that wheat straw typically delignified much more readily than did wood-based raw materials (birch, aspen, pine and spruce). The intrinsic viscosity profiles of wheat pulps differed completely from those of wood pulps. Aspen proved to attain a higher yield compared to that of other feedstocks, especially when it was cooked to the kappa number of 20 or under. It was also observed that the total carboxylic acid content in pulp decreased during delignification more rapidly in wheat case than in wood pulps. At the end of the wood cooks hexenuronic acid groups comprised 20%-30% of the total carboxylic acid groups (100-150 $\mu\text{eq/g}$ pulp) which resulted in an approximate increase of 5% and 20% in kappa number for softwood and hardwood pulps, respectively. The unsaturated HexA groups significantly consume bleaching chemicals and with the adjustment of alkali profile in pulping it is possible to combat this problem. However, normally these more severe cooking conditions advantageous for HexA controlling will also cause yield losses. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Alén, R. *In Forest Products Chemistry*, Stenius, P., ed; Fapet Oy: Helsinki, Finland, 2000; Book 3, Ch 1, Structure and chemical composition of wood, 11-57.
- Buchert, J., Telemán, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. and Vuorinen, T. (1995): *Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp*. Tappi J. 78(11) 125-130.
- Chai, X.-S., Luo, Q., Yoon, S.-H. and Zhu, J. Y. (2001): *The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods*. J. Pulp Pap. Sci. 27(12) 403-406.
- Chakar, F.S., Allison, L., Ragauskas, A.J., McDonough, T.J. and Sezgi, U. (2000): *Influence of hexenuronic acid on US bleaching operations*. Tappi J. 83(11) 62.
- Clayton, D.W. (1963): *The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans*, *Svensk Pappers-tidn.* 66(4) 115-124.
- Da Silva Perez, D. and van Heiningen, A.R.P. (2002): *Determination of cellulose degree of polymerization in chemical pulps by viscometry*. Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP): Towards molecular-level understanding of wood, pulp and paper, Turku, Finland, August 26-29, 2002. Turku, Finland 2002, Åbo Akademi, pp. 393-396.
- Davidson, G. F. (1948): *The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses*. Part II. The adsorption of methylene blue. J. Text. Int. 39 T65-T86.
- Fardim, P., Holmbom, B., Ivaska, A., Mortha, G. and Laine, J. (2002): *Critical comparison and validation of methods for determination of anionic groups in pulp fibres*, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 17 (3) 346-351.
- Feng, Z. and Alén, R. (2001a): *Soda-AQ pulping of reed canary grass*. Ind. Crops. Prod. 14(1) 31-39.
- Feng, Z. and Alén, R. (2001b): *Soda-AQ pulping of wheat straw*. Appita J. 54(2) Pulping Supplement, 217-220.
- Johansson, M. and Samuelson, O. (1977a): *Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium*. Carbohydr. Res. 54(2)295-299.
- Johansson, M. and Samuelson, O. (1977b): *Alkaline destruction of birch xylan in the light of recent investigations of its structure*. Svensk Papperstidn. 80(16) 519-524.
- Kerr, A. J. (1976): *The kinetics of kraft pulping – batch digester control*. Tappi J. 59(5) 89-91.
- Li, J. and Gellerstedt, G. (1997): *The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan*. Carbohydr. Res. 302(3-4) 213-218.
- Malinen, R.O. and Saha, A.M. (2006): *Formation and degradation of hexenuronic acid on kraft cooking of some wood species*. Proc. 60th APPITA Annual Conf., Melbourne, Australia, pp. 277-282.
- Myers, G., Arola, R., Horn, R. and Wegner, T. (1996): *Chemical and mechanical pulping of aspen chunkwood, mature wood, and juvenile wood*. Tappi J. 79(12) 161-168.
- Senior, D.J., Hamilton, J., Oldroyd, F., Fleming, B.I., Ragauskas, A.J. and Zawadzki, M. (1998): *High-yield pulping and bleaching strategy for aspen kraft pulps*. 1998 Int. Pulp Bleaching Conf., June 1-5, Helsinki, Finland, Book 1, pp. 49-59.
- Sjöström, E. (2006): *Do hexenuronic acid groups represent the majority of the carboxyl groups in kraft pulps?* J. Wood Chem. Technol. 26(3) 283-288.
- Tenkanen, M., Gellerstedt, G., Vuorinen, T., Telemán, A., Perttula, M., Li, J. and Buchert, J. (1999): *Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods*. J. Pulp Pap. Sci. 25(9) 306-311.
- Young, R.A. *In Paper and Composites from Agro-Based Resources*, Rowell, R.M., Young, R.A. and Rowell, J.K., eds.; CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1997; Ch. 7, Processing of agro-based resources into pulp and paper, 137-245.