



artigo técnico

aspectos do cozimento polissulfeto

MANOEL RICARDO REBELLO PINHO

ALBERTO FERREIRA LIMA

JOSÉ MANGOLINI NEVES

Centro Técnico em Celulose e Papel — IPT

APRESENTAÇÃO

A apresentação deste trabalho objetiva mostrar o maior número possível de informações sobre o processo de polpação polissulfeto, processo este desenvolvido para eliminar as deficiências encontradas no processo kraft, como branqueamento moroso, grande quantidade de matéria-prima para se conseguir uma determinada alvu-

ra, poluição da atmosfera, etc.

A descrição do processo, com todas as suas minúcias, desde a preparação do licor polissulfeto ou licor laranja até o processo de polpação completamente realizado, permite a completa avaliação das suas vantagens na fabricação da celulose.

Resumo:

Neste trabalho procurou-se levantar informações sobre a polpação polissulfeto nos seus diversos aspectos, desde o preparo do licor laranja para o cozimento até o processo de polpação propriamente dito.

O principal objetivo deste processo kraft modificado é o aumento de rendimento de polpa por meio da estabilização dos carboidratos mantendo-se as propriedades da pasta kraft.

1. INTRODUÇÃO

A química da polpação alcalina e do sistema de recuperação dos compostos químicos é praticamente a mesma desde a sua descoberta. Houve uma grande evolução nos setores referentes aos equipamentos e à utilização de uma maior variedade de matéria-prima. Isto inclui a maioria das espécies comerciais, uma ampla variedade de plantas anuais e o processamento de sobras de madeira tais como serragem.

Em consequência disto a indústria kraft de hoje possui uma capacidade muito maior que a do início do século, opera continuamente, gera um produto de qualidade superior que outros processos de polpação, produz uma boa parte de sua energia, recupera seus compostos químicos com alta eficiência e, com madeiras de fibras longas resinosas, produz derivados de valor como terebintina e tall-oil. Por estes motivos a polpação kraft é o processo de polpação química

mais utilizado nos dias de hoje.

Apesar disto, a polpação kraft apresenta deficiências sérias: uma grande quantidade de matéria-prima necessária por tonelada de produto em comparação com o processo sulfito; poluição da atmosfera com compostos voláteis de enxofre; necessidade de processar seus efluentes aquosos altamente poluidores e um investimento extremamente alto por tonelada de produto. Uma outra desvantagem das polpas kraft em relação às sulfito é a de serem mais difíceis de branquear e por isto requerem mais estágios de branqueamento e produtos químicos para alcançarem uma dada alvura.

A razão do baixo rendimento da polpação kraft é consequência das perdas de hemiceluloses, reduzidas a cadeias de comprimento menor pelo ataque do licor do cozimento no início da polpação. Em temperaturas inferiores a 100°C, o álcali causa uma degradação das hemiceluloses mais acessíveis e em alguma celulose através das denominadas reações de desgaste ("peeling") nas extremidades da cadeia (1). Em temperaturas mais altas as cadeias de celulose e hemicelulose são rompidas e reações de desgaste secundário ocorrem nas extremidades de cadeias recentemente criadas, provocando novas perdas. As consequências globais destas reações são: uma significativa redução do teor de celulose e hemicelulose do material lignocelulósico que está sendo polpado; um aumento no teor de sólidos do licor; e a necessidade de eliminar os produtos de degradação junto com a lignina através de combustão para que os compostos químicos de polpação possam ser recuperados.

A polpação kraft e aos processos de branqueamento convencionais estão associadas perdas superiores a 20% de holocelulose original (celulose + hemiceluloses) baseadas no peso seco da madeira. Cerca de 90% destas perdas ocorrem durante a polpação até número Kappa 35 (1).

A variação de um ou mais dos parâmetros da polpação kraft tem um efeito mínimo no rendimento da polpa quando o cozi-

mento é efetuado dentro da faixa das condições práticas, a um dado n.º Kappa.

Durante os últimos anos, vários processos kraft modificados foram desenvolvidos com o objetivo de aumentar o rendimento da polpação sem aumentar o teor da lignina residual.

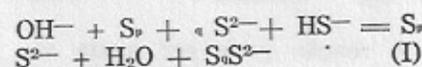
A degradação dos polissacarídeos da madeira durante o cozimento kraft, pelas reações de desgaste ("peeling"), pode ser evitada por três meios: redução do grupo terminal aldeído a grupo álcool (p.ex. com boroidratos), oxidação dos grupos aldeídos a grupos carboxílicos (p.ex. com polissulfetos) ou por bloqueamento dos grupos terminais (p.ex. com um tratamento com sulfeto de hidrogênio gasoso em meio alcalino) (2).

A polpação polissulfeto é conhecida por provocar um aumento de rendimento, a um certo teor de lignina, sobre a polpação kraft convencional pela redução da degradação de carboidratos.

O aumento de rendimento nos cozimentos polissulfeto é devido à preservação de carboidratos, apesar da delignificação mais rápida. Cerca de metade do aumento de rendimento pode ser atribuída à duplicação do rendimento em glucomanas e a outra metade ao aumento de 10% do rendimento em celulose e xilanas (19). Tem-se observado que a maior parte deste aumento de rendimento é ainda conservada após o branqueamento (20).

2. SOLUÇÃO POLISSULFETO

Nas soluções aquosas polissulfeto, provavelmente os íons polissulfeto de diferentes pesos moleculares se encontram em equilíbrio segundo a reação (17):



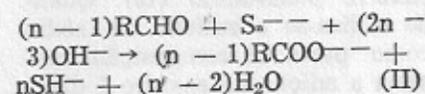
As soluções contêm uma mistura de polissulfetos, Na_2S_n , nos quais n varia de dois a cinco, talvez seis. Existe ainda uma pequena concentração de íons produzidos por decomposição dos polissulfetos, principalmente tiosulfatos. Assim, quando a solução polissulfeto é analisada para a obtenção do teor de polis-

sulfetos, o resultado representa o número médio de átomos de enxofre por molécula de polissulfeto na mistura (n). Este número inclui o monossulfeto de enxofre e geralmente não é inteiro (16).

Clayton e Sakai estudaram a velocidade de decomposição do polissulfeto em solução de NaOH (1, 0 N) e concluíram que a velocidade de reação aumenta rapidamente com a temperatura, mesmo na ausência da madeira ou de qualquer um de seus componentes. Desprezando o NaOH adicionado e sem tamponar o meio a um dado pH, o $\text{Na}_2\text{S}_{4,2}$ é muito mais estável que o $\text{Na}_2\text{S}_{2,2}$ acima de 110°C (16). A explicação desta diferença na estabilidade pode ser o baixo grau de hidrólise dos polissulfetos mais altos que conduzem a concentrações menores de íons hidroxila na solução. Com o aumento de n o pH diminui (16).

Experimentos efetuados mostraram que a velocidade de estabilização do polissacarídeo pelo polissulfeto é muito menor em pH baixo (cerca de 11) que em pH alto (próximo de 14). Isto indica que um valor maior de n no Na_2S_n requer uma carga de íons hidroxila, para uma estabilização eficiente dos polissacarídeos da madeira.

Muitos autores sugeriram que a oxidação de um aldeído pelos íons polissulfeto requer a presença de íons hidroxila:



Esta equação mostra que o número de hidroxilas necessárias aumenta rapidamente, à medida que o n aumenta (para n = 2 são necessárias quatro hidroxilas, enquanto para n = 5 são necessárias sete). Assim, o uso de uma solução de polissulfeto com alto valor de n, preferível do ponto de vista de economia de compostos químicos, irá requerer uma adição de hidróxido de sódio para promover uma estabilização eficiente. A reação pode ser intensificada, também, por elevação da temperatura, caso o pH seja mantido a um valor baixo (16).

Conseqüentemente, se o modo preferido de operação for o de impregnação com uma solução pura de polissulfeto com n alto, é óbvio que o pH e/ou a temperatura devem ser aumentados visando-se obter uma eficiente estabilização.

3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO LICOR POLISSULFETO

O licor polissulfeto pode ser preparado por adição de enxofre ou ainda pela oxidação do licor branco. Os itens seguintes descrevem os principais processos de preparação do licor polissulfeto também chamado de licor lanja.

3.1 Adição de Enxofre Elementar ao Licor Branco

A polpação polissulfeto pode ser feita por dissolução de enxofre elementar no licor branco (3). O melhor processo consiste em dissolver o enxofre em uma solução de sulfeto resultante ao hidróxido de sódio ou licor kraft (16).

A quantidade de enxofre elementar que pode ser adicionada é limitada pela sulfidez do licor branco, a qual não pode ser superior a 47% (3).

O rendimento em pasta aumenta com a quantidade do enxofre adicionado em relação à madeira. Este aumento tem sido observado até uma adição de 12% de enxofre polissulfeto (16). Quando utiliza-se o sulfeto de sódio como parte da composição química a adição de enxofre é diminuída. Pela dissolução de 2 a 3% de enxofre elementar, em relação à madeira, no licor branco o rendimento da polpa pode ser aumentado 1,5 a 2 vezes a quantidade de enxofre adicionado (13).

3.2 Oxidação do Licor Branco

O licor de cozimento polissulfeto pode ser facilmente preparado pela adição de enxofre elementar ao licor branco e são conhecidas quatro fábricas (5) que utilizam este processo em base comercial. Embora o aumento de rendimento esteja bem documentado, elas operam sem um siste-

ma de recuperação, devido à falta de um processo técnico e economicamente viável; por conseguinte a quantidade extra de enxofre é perdida no meio ambiente. Com o aumento da atenção sobre a qualidade do ar e dos efluentes aquosos das fábricas kraft, é altamente improvável que qualquer fábrica preocupada com o problema de poluição possa considerar a polpação polissulfeto até que um processo adequado de recuperação do enxofre polissulfeto seja desenvolvido (4).

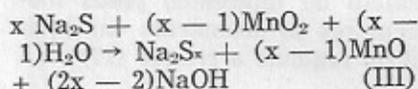
A adição de enxofre ao licor branco para produzir licores polissulfeto é feita com aumento da razão enxofre/sódio do licor negro. A oxidação do licor branco kraft, ao contrário, produz o polissulfeto utilizando apenas o enxofre normalmente presente no licor, sem alterar a razão enxofre/sódio no licor negro.

Dos vários sistemas propostos de obtenção do licor do polissulfeto, por oxidação do licor branco, os mais importantes são: oxidação pelo óxido de manganês (4), o processo MOXY (5, 6) e a oxidação por tratamento eletroquímico (14).

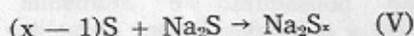
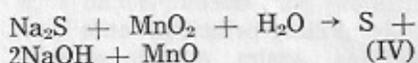
3.2.1 Óxido de manganês

O uso de um oxidante de manganês inorgânico, para converter o sulfeto no licor kraft a polissulfeto, foi comprovado em pesquisas de laboratório. Estes estudos mostram a capacidade de um óxido de manganês de valência superior a dois em formar polissulfeto quando adicionado a uma solução alcalina (4).

A reação global pode ser formulada do seguinte modo:



A reação pode ser ainda visualizada com uma oxidação inicial de parte do sulfeto no licor branco e enxofre elementar, seguida por uma reação com o sulfeto adicional no licor branco para formar o polissulfeto.



O monóxido de manganês formado é insolúvel no licor de polissulfeto e pode ser fisicamente separado. Exposto ao ar, ele é regenerado e pode ser reusado:



Devido o oxidante de manganês ser específico para a oxidação do sulfeto a polissulfeto, com pequena formação de tiosulfato, uma composição diferente do licor polissulfeto é obtida por adição direta de enxofre elementar ao licor branco kraft convencional. Uma vez que a concentração de sulfeto é reduzida ao mesmo tempo que a concentração de polissulfeto é aumentada obtém-se uma alta razão de enxofre polissulfeto/enxofre sulfeto com um baixo teor total de enxofre. Isto mostra que significantes aumentos de rendimentos podem ser obtidos na polpação polissulfeto sem chegar a altos teores de enxofre total.

A geração de polissulfeto de licores krafts normais por este processo envolve basicamente três etapas: a) reação do oxidante sólido com o sulfeto em solução, b) separação do oxidante sólido gasto do licor polissulfeto e c) regeneração do oxidante utilizado. Um processo contínuo baseado nestas etapas foi desenvolvido (9) e, analisado o comportamento de uma fábrica piloto, chegou-se à conclusão de que um processo contínuo para preparação do licor de cozimento polissulfeto, através da oxidação do licor branco kraft tradicional com óxido de manganês regenerado, é praticável.

3.2.2 Moxy (Mead Oxidation)

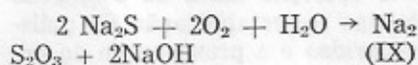
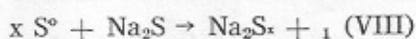
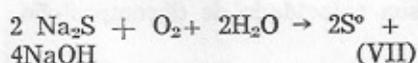
Como já foi explicado, o problema da adição do enxofre ao licor branco para produzir licores polissulfetos é o do aumento da razão enxofre/sódio no licor negro. O sistema MOXY utiliza somente o teor de enxofre normalmente presente no licor industrial, e por isso não altera a razão enxofre/sódio no licor. Como será comentado mais adiante, a polpação com licor branco oxidado tende a diminuir o nível de enxofre das emissões do setor de recuperação.

A primeira aplicação comercial do sistema MOXY para produzir polissulfeto de sódio e soda cáustica, utilizando-se o licor branco kraft, começou a operar em 1973 em uma usina da Mead Corporation (5).

O preparo do licor é realizado passando em sentido concorrente licor branco e ar comprimido através do enchimento catalítico de uma coluna (reator MOXY). O catalisador é um carvão ativo patenteado pela MEAD (6).

O ar usado é descarregado na atmosfera e o licor oxidado, chamado licor laranja, é usado em digestores convencionais. O uso deste licor no cozimento resulta em um aumento de rendimento, quando comparado ao licor kraft a um mesmo n.º Kappa. O licor negro residual da polpação polissulfeto é mais pobre em teor de sulfeto e mais rico em teor cáustico que o comparável licor kraft (6).

A oxidação do licor branco a laranja é representada pelas seguintes reações (5):



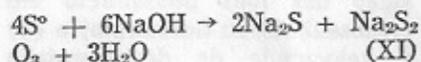
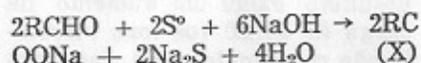
Observa-se que na reação (VII) por cada mol de sulfeto oxidado formam-se 2 moles de NaOH enquanto na reação (IX) a relação é de 1 para 1.

Segundo Smith e colaboradores (6) a quantidade de enxofre polissulfeto que pode ser produzida é proporcional à concentração de sulfeto de sódio no licor branco; verificaram ainda que ocorre uma pequena perda na concentração do álcali ativo na passagem de licor branco a licor laranja, mas também ocorre um aumento do álcali efetivo devido à formação de NaOH durante a oxidação. O resultado final, tanto em laboratório como na indústria, é o uso de uma mesma quantidade de álcali ativo para a obtenção de um mesmo número de permanganato na polpa.

Green e Prusas efetuaram uma comparação do teor de álcali residual entre os licores oxidados e o licor kraft notando uma redução do teor de sulfeto do li-

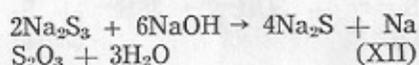
cor negro polissulfeto em torno de 24%, enquanto que o teor de soda cáustica é aproximadamente o dobro do licor negro kraft. Os autores acreditam que isto pode ser um fator importante na redução da poluição (5).

Além da formação de soda cáustica e tiosulfato durante a oxidação do licor branco, existem reações que ocorrem no começo da polpação, que afetam a composição final do licor negro (5):



A equação (X) descreve a oxidação dos grupos terminais do carboidrato (principalmente mananas e glucanas) que impede o prosseguimento das reações de "peeling". Neste caso 1 mol de Na_2S é formado por mol de S° usado. A equação (XI) descreve a desproporção térmica que ocorre com o enxofre polissulfeto que não participou da oxidação dos grupos terminais.

Uma outra forma de se apresentar a reação de desproporcionamento pode ser (6):



Esta reação descreve a desproporção térmica que acontece com o polissulfeto formado na reação (VIII) para o caso de $x = 2$. A reação de oxidação dos grupos terminais do carboidrato pelo sulfeto foi descrita pela equação (II). Pode-se concluir que o aumento de rendimento do cozimento polissulfeto é a soma dos efeitos do enxofre elementar, criado em (VII), e do polissulfeto formado pela reação (VIII), sobre os grupos terminais dos carboidratos.

Embora a soda seja consumida em ambas as reações (oxidação do grupo terminal do carboidrato e desproporcionamento térmico), o consumo é inferior à produção durante a oxidação do licor branco. Isto explica por que não se aumenta a aplicação de álcali quando se usa licor oxidado (15).

Em seguida ao desaparecimento do enxofre polissulfeto, du-

rante as partes iniciais do cozimento, observa-se um aumento da concentração do sulfeto de sódio no digestor contanto que, ainda, exista algum enxofre polissulfeto não reagido presente. Embora a concentração do sulfeto do licor dentro do digestor possa aumentar segundo as reações (IX) e (X), ela nunca alcançará o nível de sulfidez encontrado em um correspondente cozimento com licor branco convencional.

Segundo Smith e colaboradores, o sistema MOXY de produção de polissulfeto e soda cáustica do licor branco provou ser praticável, com baixos custos de obtenção de regeneração do licor de cozimento polissulfeto, sem alterar a razão enxofre/sódio na indústria. O sistema é compacto, fácil de processar e produz os níveis previstos de polissulfeto. Ensaio industriais comprovaram o ganho de rendimento previsto em pesquisas de laboratório. O sistema é facilmente adaptável às usinas kraft existentes, a custos relativamente baixos.

3.2.3. Tratamento eletroquímico para oxidação do sulfeto do licor branco

O processo baseia-se na circulação do licor branco de cozimento kraft através de uma célula eletroquímica. A ação da corrente elétrica causa uma conversão parcial do sulfeto de sódio em polissulfeto e enxofre elementar (14).

Esta ação oxidante, durante o estágio inicial do cozimento, aumenta o rendimento da polpa em 3 a 3,5%. O licor negro obtido pelo cozimento eletroquímico não difere em sua composição de um licor negro kraft convencional (14).

3.3 Adição vs. Oxidação

As duas principais diferenças entre os processos de se produzir licor polissulfeto (adição de enxofre e oxidação do licor branco) são: (a) normalmente se atinge teores mais baixos de enxofre polissulfeto, baseado na madeira, por oxidação que por adição de enxofre e (b) a sulfidez do licor de cozimento é relativamente baixa quando se usa licor oxidado (5).

A polpação polissulfeto comercial tem sido limitada pela falta de um sistema prático de regeneração de polissulfeto sem aumentar a razão enxofre/sódio no licor negro. Os sistemas MOXY e com MnO₂ executam isto pela oxidação com ar do sulfeto já presente no licor branco kraft para produzir polissulfeto e soda, enquanto a relação enxofre/sódio se mantém constante.

O importante é justamente que o aumento da capacidade industrial é conseguido sem alterar a razão enxofre/sódio no licor negro.

3.4 Características do Licor Laranja

O pré-tratamento do licor branco com oxigênio é feito para que os polissulfetos formados pela oxidação do sulfeto estabilizem os grupos terminais dos carboidratos e, assim, aumentem o rendimento da polpa. O pré-tratamento com oxigênio aumenta o rendimento da polpa de 1 a 2%, dependendo da natureza da madeira (1, 7).

O teor de polissulfeto no licor laranja aumenta com a sulfidez e com a temperatura do tratamento. Todas as três variáveis: sulfidez maior, maior razão de oxigênio no preparo do licor e maior temperatura, aumentam o rendimento em pasta, porém, apenas os dois últimos fatores aumentam também o n° Kappa (7).

A temperatura ótima de estabilização do carboidrato pelo polissulfeto é 130°C, segundo Olsson e Samuelson, e isto pode afetar o rendimento (5).

Não há diminuição da concentração de polissulfeto nos licores laranja armazenados a 80°C na ausência de ar durante um intervalo de 4 horas, porém, quando a temperatura se eleva a 93°C ou a armazenagem é feita em presença de ar ocorrem perdas de polissulfetos (13).

A base de controle nos processos de oxidação química do licor kraft é a relação oxigênio/sulfeto, expressa, no caso do processo com óxido de manganês, pela razão MnO₂/Na₂S e, no MOXY, pela ar/licor. Uma concentração máxima de polissulfeto pode ser desejável para os

propósitos de polpação, porém uma relação muito alta provocará a oxidação do polissulfeto a tiosulfato (4, 6).

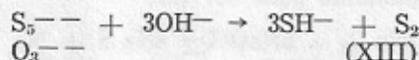
4. POLPAÇÃO POLISSULFETO EM ESTÁGIOS

4.1 Processo em um Estágio

A aplicação comercial do processo em um estágio encontra dois problemas principais: (a) o aumento da carga de enxofre polissulfeto exige um aumento da carga de álcali (os íons hidroxila são consumidos pela decomposição dos íons polissulfeto em monossulfeto ou tiosulfato) e (b) a velocidade de decomposição dos íons polissulfeto aumenta com a temperatura, tornando-se apreciável acima dos 100°C em presença de íons hidroxila.

4.2 Processo em dois Estágios

O alto consumo, tanto do polissulfeto como do álcali, deve-se, principalmente, à decomposição do íon polissulfeto pela hidroxila através das reações de desproporcionamento térmico. Uma representação simplificada da reação pode ser:



Se o polissulfeto for separado do álcali, a decomposição pode ser reduzida consideravelmente.

Baseados neste conceito, temos o processo em dois estágios: (a) tratamento com polissulfeto para estabilizar os polissacarídeos contra a degradação alcalina e (b) tratamento alcalino a alta temperatura para obter a delignificação.

As vantagens do processo de dois estágios em relação ao de um estágio, sob o ponto de vista de aplicação comercial, podem ser resumidas em: (a) a necessidade de aumento da carga de álcali não é tão grande quanto no caso de um único estágio e (b) o polissulfeto que sobra no licor, retirado do 1.º estágio, pode ser reusado.

O processo polissulfeto em dois estágios, impregnação dos cavacos com solução polissulfeto sozinha, ou em presença do licor de cozimento convencional a 100-

130°C, seguido por injeção do álcali necessário e cozimento dos cavacos, resulta em uma economia de 20% do polissulfeto. Nestas condições, e com vistas ao rendimento máximo, a quantidade ótima de enxofre polissulfeto requerida é de 5-6% (21).

O rendimento máximo em carboidrato é obtido quando o 1.º estágio é realizado a 130°C durante 1 hora. A conservação de carboidratos é conseguida através de um compromisso entre as velocidades de degradação do polissacarídeo e a de sua estabilização. A reação de estabilização em solução de polissulfeto puro é muito lenta a temperaturas inferiores a 100°C; por outro lado, a dissolução e degradação de polissacarídeos, especialmente as glucomanas sensíveis ao álcali, aumentam rapidamente acima de 130°C. Infelizmente, estas condições ótimas para a reação de estabilização levam a perdas significativas de polissulfeto, devido à presença dos componentes da madeira no licor que aceleram sua velocidade de decomposição.

4.3 Processo em vários Estágios

A oposição entre as condições ótimas de estabilização do polissacarídeo e a preservação do polissulfeto pode ser resolvida, se os estágios de impregnação e estabilização forem separados.

A impregnação deve ser realizada sob condições brandas, de maneira que a quantidade necessária dos íons polissulfeto se espalhe uniformemente nos cavacos, sem qualquer perda por decomposição. Os resultados apresentados por Clayton e Sakai, de um estudo entre uma solução polissulfeto Na₂S_{4,2} e polissacarídeos da madeira, evidenciam ser a temperatura de 100°C um limite prático para a impregnação com este licor.

Após a retirada do excesso do licor polissulfeto, o pH e a temperatura devem ser ajustados para se processar a reação de estabilização. O pH e a temperatura devem ser aumentados, pois a velocidade de reação entre os polissacarídeos e o íon polissulfeto é baixa em temperaturas inferiores a 100°C e em pH baixos. Como já foi dito, a tempera-

tura ótima de estabilização é 130°C.

De acordo com Nakano e colaboradores, as condições ótimas para a estabilização das glucomananas pelo polissulfeto são algo diferentes daquelas para a xilana e celulose, porque as glucomananas são mais sensíveis ao álcali. Conseqüentemente, uma maior temperatura ou pH podem ser aplicados no caso das folhosas, nas quais as hemiceluloses predominantes são as xilanas, mais estáveis em álcali (16).

Pelo fato do excesso de licor polissulfeto ser retirado antes da reação de estabilização ser processada, as condições para a estabilização não são limitadas pela necessidade de se proteger o polissulfeto da decomposição.

O sucesso da operação de um processo polissulfeto em vários estágios depende do estabelecimento de condições ótimas para uma impregnação completa e uniforme dos cavacos, com a menor perda de polissulfeto por decomposição, seguida por uma máxima estabilização possível de polissacarídeos, antes do estágio de delignificação alcalina.

As vantagens esperadas pelo processo em vários estágios são: (a) redução do consumo de polissulfeto, (b) tanto o licor polissulfeto como o alcalino podem ser reusados continuamente, (c) as condições do estágio de estabilização podem ser ajustadas para que sejam ótimas para uma dada espécie de madeira e (d) pelo fato de que qualquer excesso de polissulfeto é retirado após o estágio de impregnação, a carga de enxofre exposta aos subseqüentes estágios de altas temperaturas é conservada ao mínimo, reduzindo-se, assim, a formação de odor quando comparado aos processos de um ou dois estágios.

5. IMPREGNAÇÃO DE CAVACOS

Uma questão a ser resolvida quanto à polpação polissulfeto é a relativa à composição do licor no interior dos cavacos, local de reação após a impregnação.

A cinética da reação de estabilização do carboidrato pelo polissulfeto, estudada sob as condições existentes no licor externo, não pode ser aplicada em todo o

cavaco, a menos que a composição do licor interno após a impregnação seja igual à do licor externo.

Estudos qualitativos da impregnação de cavacos com solução de polissulfeto, realizados por Clayton e Sakai, mostraram que os cavacos com alto teor de umidade (180 a 220% baseado em madeira a.s.) ficaram uniformemente impregnados, ao contrário dos de baixo teor (110 a 130% baseado em madeira a.s.). Nestes, a concentração no centro era bem menor que a da superfície dos cavacos (16).

Estudos quantitativos da impregnação com licores kraft em cavacos cúbicos cortados a mão, realizados por Read e colaboradores, indicaram a existência de menos íons hidroxila e sulfeto de sódio no centro dos cubos no licor externo (15).

Em estudos de Violante, relativos à impregnação do licor polissulfeto em cavacos cortados manualmente, a concentração de íon hidroxila é a mesma, tanto no licor no interior dos cavacos como fora deles. A concentração do íon sulfeto é ligeiramente menor no interior dos cavacos. A concentração do íon polissulfeto no interior do cavaco é bem menor que no licor externo. A explicação desta diferença na impregnação entre os íons sulfeto e polissulfeto pode ser encontrada no tamanho dos íons, pois o segundo é maior que o primeiro. Uma redução da razão entre enxofre polissulfeto e enxofre sulfeto é menos favorável para uma efetiva estabilização dos carboidratos por meio do polissulfeto (15).

A presença de microfaturas em cavacos comerciais resulta em uma distribuição química mais uniforme no cavaco, segundo o mesmo estudo de Violante (15). A presença de microfaturas favorece a impregnação dos íons sulfeto e hidroxila. A concentração dos íons sulfeto é a mesma no licor no interior do cavaco e no licor externo, não há um gradiente de concentração. A concentração de hidroxila é maior no interior do cavaco, pois a lignina absorve o íon sódio do hidróxido de sódio. A concentração de polissulfeto no interior do cavaco é conside-

ravelmente menor que fora dele. Embora a velocidade de impregnação possa ser maior em temperaturas de impregnação usuais de 80 a 100°C, o consumo de polissulfeto por reações desfavoráveis (principalmente de desproporcionamento térmico) será maior nestas temperaturas. Assim mesmo, nestas temperaturas, a concentração interna de polissulfeto será menor que a concentração externa resultante.

6. COMPARAÇÃO ENTRE KRAFT E POLISSULFETO

O aumento de rendimento em porcentagem de madeira seca por porcentagem de enxofre polissulfeto varia de 1 a 1,5% para folhosas e de 1,5 a 2% para coníferas (1). Para o bambu (*Dendroca calamus strichus*) foi observado um aumento de rendimento de 1,6 para 6,9% através de um ligeiro aumento do teor de polissulfeto de 1,0% para 2,5% (20).

Um aumento do teor de polissulfeto para um valor superior a 12% não apresenta resultado prático (16). Em altos níveis de aplicação, Sanyer estimou que 80% do polissulfeto são perdidos pela reação de desproporcionamento (21).

As propriedades de resistência mecânica das polpas polissulfeto são iguais ou maiores que as propriedades de polpa de cozimento kraft, com exceção da resistência ao rasgo, dobra e opacidade que são menores (22). Em processos com licores brancos pré-tratados com oxigênio, a resistência ao rasgo diminui com o aumento da razão de oxigênio (7), o mesmo acontecendo com o aumento da porcentagem de enxofre adicionado nos processos polissulfetos por adição de enxofre elementar (11). Auto-ruptura, grau de moagem e alongação aumentam com a porcentagem de enxofre adicionado. A alvura da pasta diminui ligeiramente com uma crescente adição de enxofre, perdendo-se de 0,6 a 0,9% por porcentagem de enxofre adicionado (11).

Cozimentos polissulfetos, com licor laranja obtido por oxidação, comparados aos cozimentos kraft convencionais, produziram menos rejeitos e um rendimento

maior de polpa. Para um mesmo rendimento, a quantidade de álcali ativo requerida era menor. As polpas polissulfeto continham menos lignina e seus teores de celulose e pentosanas eram aproximadamente os mesmos dos cozimentos kraft convencionais (18). As pastas polissulfeto apresentam teores maiores de hemi-celulose (principalmente glucanas e mananas) (3, 5, 10).

Simultaneamente ao aumento de rendimento, o cozimento polissulfeto apresenta uma redução da quantidade de sólidos orgânicos no licor negro e isto alivia os evaporadores, caldeira de recuperação e todos os gargalos dentro da usina kraft (1, 5).

Existe muita divergência quanto ao problema de corrosão do digestor pelo licor polissulfeto. Kleppe afirma que o licor polissulfeto não provoca nenhum problema operacional ou de corrosão (3). Green e Prusas notaram uma redução da corrosão do digestor como resultado de sua passivação pelo polissulfeto (15). Wörster (1) e Mohan Rao (20) consideram o aumento da corrosão do digestor um problema do processo polissulfeto.

No todo, a polpa polissulfeto parece ter propriedades muito boas para uma pasta de alto rendimento. Apresenta moagem fácil e por isto tem baixa porosidade em combinação com propriedades de resistência que, quando comparadas a um dado rendimento, serão melhores que a de pastas sulfato (1).

O uso de polissulfetos diminui o custo sensivelmente e melhora o rendimento do cozimento (12).

7. APLICAÇÃO DO SISTEMA POLISSULFETO

A fábrica M. Peterson & Son em Moss, Noruega, produz celulose pelo processo polissulfeto desde junho de 1973 (3). O processo de obtenção do polissulfeto era feito por adição de enxofre elementar ao licor branco. Os problemas de poluição do ar e recuperação do licor negro desincentivaram o surgimento de novas indústrias baseadas na polpação polissulfeto, apesar de suas vantagens. Atualmente, esta fábrica, após uma série de modificações, entre elas adoção de

sistemas de oxidação do licor branco, recuperação e controle da poluição, surge como uma das usinas mais limpas da Noruega (23).

No decorrer de poucos anos, uma série de inovações tecnológicas foram feitas em vários setores da polpação polissulfeto: a) oxidação do licor branco (5, 6, 23), b) processo de recuperação do enxofre na operação do processo polissulfeto (24) e c) utilização dos sistemas de digestor KAMYR no processo polissulfeto (25).

A introdução destas inovações e o estudo do emprego de diversas matérias-primas têm aberto novas opções para a polpação polissulfeto.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 . Wörster, H.E. — Pulp Paper Can 75 (10): T 345 — T 350 (October)
- 2* . Ivanova, I.S., Dolinko, V.V., Aleksandrovich, A.N. — Sb. Tr. Uses. Nauch — Issled. Inst. Tsellyul — Bumazh. Prom. n.º 64: 60 — 66 (1974) c.f. ABIPC 46, 8134
- 3 . Kleppe, P.J., TAPPI Alk Pulping Conf. (Seattle): 5 — 12 — (Sept. 1974)
- 4 . Baker, R.G.; Ma, J.L.; TAPPI 56 (5): 112 — 114 — (May, 1973)
- 5 . Green, R.P.; Prusas, Z.C.; Pulp Paper Can 76 (9): T 272 — T 275 (September, 1975)
- 6 . Smith, G.C.; Knowles, S.E.; Green, R.P.; TAPPI Alk. Pulping Conf. (Seattle): 13 — 17 (Sept. 1974)
- 7* . Novikova, A.I.; Marshak, A.B.; Khim — Tekhnol. Tsellyul. Bugami: 171 — 177 (1973) c.f. ABIPC 46, 1485
- 8 . Joint Text Book Committee of the Paper Industry — TAPPI, "Pulp and Paper Manufacture — The Pulping of Wood", vol. 1, 2a. ed. Mc. Graw — Hill Company; 1969
- 9* . Barker, R.G.; Becker, E.S.; Can pat. 953, 858 (May, 1972) c.f. ABIPC 46, 984
- 10 . Ahlgreen, P.; Olsson, L.A.; Vikstrom, B.; Svensk Papperstid 78 (3): 95 — 102 (Feb., 1975)
- 11 . Kinzner, K.; Zellstoff und Papier, n.º 9: 271 — 276 (1969)
- 12 . Leonardos, R.B.; O Papel novembro 1976: 87
- 13* . Ringley, M.B.; Southern Pulp Paper Mfr. 39, n.º 1: 24 — 26, 28, 30, 31 (Jan., 1976) c.f. ABIPC 1536, 47
- 14* . Malkov, Yu.A.; Nepenin, Ju.N.; Kipriyanova, V.I.; Bumazh. Prom. n.º 1:16 — 17 (Jan., 1976) c.f. ABIPC 1529, 47
- 15 . Violante, M.R.; TAPPI 58 (6): 92 — 95 (June, 1975)
- 16 . Clayton, D.W.; Sakai, A.; Pulp and Paper Mag. Can 68 (12) T 619 — T 630 (December, 1967)
- 17 . Teder, A.; Svensk Pappers-tid. 71 (5): 149 — 160 (15 Mars, 1968)
- 18* . Novikova, A.I.; Marshak, A.B.; Khim Tekhnol Tsellyul Bumagi 160 — 164 (1973) c.f. ABIPC 46, 1487
- 19 . Wenzl, H.F.J.; "Kraft Pulping Theory and Practice"; Lockwood Publishing CO., Inc., New York, 1967
- 20 . Rao, A.R.K.; Varadhan, R.; Mohan Rao, N.R.; Murthy, N.V.S.R.; Non-Wood Plant Fiber Pulping, Progress Report n.º 8 — TAPPI: 88 — 93 (1977)
- 21 . Sanyer, N.; TAPPI 51 (8): 48A — 51A (August, 1968)
- 22 . Shelfes, J.W.; Hartley, E.M.; Alkaline Pulping, Secondary Fibers Conference — TAPPI; Washington, D.C.; 66 — 70 (November, 1977)
- 23* . G (urandsrud), K.J.; Norsk Skogindustrie 30, n.º 2: 28 — 31 (Feb., 1976) c.f. ABIPC 47, 232
- 24* . Mc Ilroy, R.A.; Matty, R.E.; Lapple, W.C.; Babcock & Wilcox Co; U.S. pat. 3, 959, 068 (1976) c.f. ABIPC 47, 5686
- 25 . Collin, G.; O Papel 38: 44 — 48 (Jan., 1977)

* As citações assinaladas com asterisco referem-se aos resumos encontrados na publicação seriada do ABIPC.