

# Utilização de antraquinona e polissulfeto como aditivos do processo kraft para produção de celulose de *Eucalyptus*

Yoni Armando Minchola Robles\*

José Lívio Gomide\*

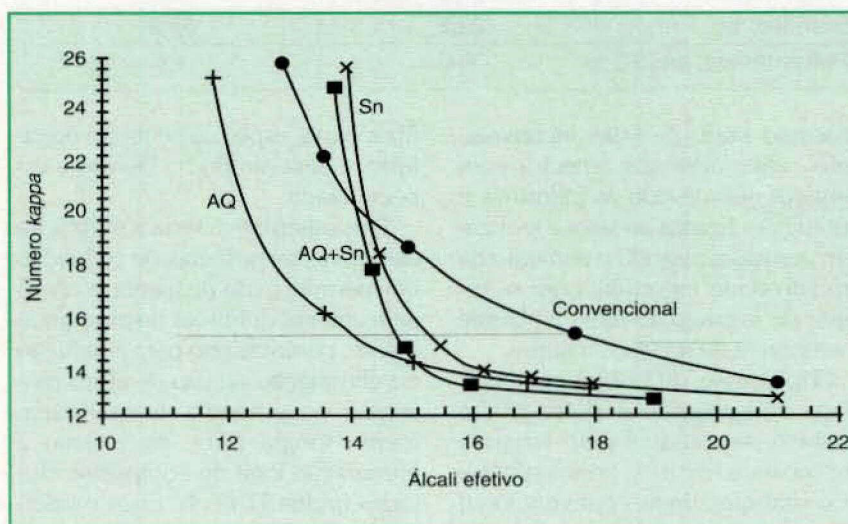
Rubens Chaves de Oliveira\*

Jorge Luiz Colodette\*

A madeira de eucalipto do Brasil vem adquirindo importância mundial como matéria-prima para produção de celulose e papel, considerando-se a qualidade da madeira como um fator preponderante para a expansão da produção de celulose de eucalipto. Em particular, a celulose kraft branqueada desta matéria-prima vem se destacando e é, largamente, procurada pelos produtores de papéis finos, em nível nacional e internacional. Em nível mundial, o Brasil se destaca como maior produtor de celulose de eucalipto. Este fato se deve, basicamente, ao excepcional crescimento dos eucaliptos, disponibilidade da madeira e ao desenvolvimento de uma tecnologia nacional específica para esta madeira, que confirma grande potencial dessa matéria-prima para a obtenção de polpa celulósica. Atualmente, papéis de alta qualidade são confeccionados com a polpa celulósica, fazendo com que essa matéria-prima seja utilizada, internacionalmente, por setores anteriormente fechados para a celulose de fibra curta.

A importância socioeconômica do eucalipto para a produção de celulose e papel no Brasil é confir-

**Figura 1: Efeito da adição de AQ e Sn na deslignificação de madeira de *Eucalyptus grandis*, em diferentes cargas de álcali efetivo**



mada pelo valor das exportações desses produtos que, em 1995, alcançou a cifra de, aproximadamente, 1.643,5 milhões de dólares (1).

A importância do Brasil nesse particular deve se ampliar, uma vez que, no momento, estão sendo implantadas novas unidades de produção e, ao mesmo tempo, unidades já existentes estão ampliando sua capacidade de produção.

Como existem previsões de crescimento da demanda de celulose e papel, tanto no mercado interno como no internacional, há uma expectativa de aumento da produção nacional de celulose, apesar de, paralelamente, haver intensificado o sentimento ecológico mundial de manter

intacto ou proteger o maior número possível de ecossistemas.

Dentre os vários processos existentes, o kraft é o mais eficiente, sendo utilizado para a produção de mais de 92% da celulose química no Brasil. Independentemente do processo, as fábricas de celulose são caracterizadas por causar grandes problemas ao meio ambiente, principalmente aos recursos hídricos e atmosféricos. Para o processo kraft, tal fato se deve, basicamente, à utilização de compostos alcalinos e de enxofre, restringindo, muitas vezes, a instalação destas indústrias próximas a centros urbanos, devido aos compostos de enxofre que causam o "mau cheiro" característicos do

Yoni A. M. Robles, José L. Gomide, Rubens C. de Oliveira, Jorge L. Colodette, Universidade Federal de Viçosa - MG. Trabalho apresentado no 29º Congresso Nacional de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 04 a 08 de novembro de 1996.

**Tabela 1: Efeito dos polissulfetos no cozimento kraft na obtenção de polpa celulósica**

	<i>Kraft</i> -convencional	<i>Kraft</i> -Sn
Álcali efetivo, %	12,9	12,9
NaOH, g/l	28,6	27,4
Na <sub>2</sub> S, g/l	8,9	8,7
Número kappa	25,8	52,4
Rendimento depurado, %	55,2	55,5
Teor de rejeito, %	0,2	4,4
pH do licor residual	11,9	10,0
NaOH, g/l residual	8,2	0,8
Na <sub>2</sub> S, g/l residual	3,4	9,8

**Tabela 2: Efeito do aquecimento (168 °C) do licor laranja na sua composição química**

	Licor laranja inicial	Licor laranja após tratamento térmico
NaOH, g/l	27,4	20,4
Na <sub>2</sub> S, g/l	8,7	13,2
Álcali efetivo, %	12,7	10,8
Sulfidez, %	23,8	39,3
Polissulfetos, g/l (S <sup>0</sup> )	4,4	1,4

processo *kraft* (2). Esses inconvenientes, associados aos aspectos econômicos, têm levado as indústrias e instituições ligadas ao setor a realizarem pesquisas visando o aumento da produtividade industrial, com o mínimo de impacto ao meio ambiente e economia de recursos naturais.

O processo de branqueamento, etapa subsequente à polpação, é também responsável pelo impacto aos recursos hídricos, principalmente o branqueamento convencional à base de cloro molecular. O branqueamento com compostos de cloro é, ainda, dominante e deverá manter esta hegemonia por algum tempo, especialmente na América do Norte e Japão (3). Apesar de eficientes, esses processos têm sofrido grandes pressões em todo o mundo em função dos efeitos potencialmente negativos, mas não efetivamente comprovados, de seus efluentes no meio ambiente.

Nos últimos anos, inúmeros estudos têm apresentado possibilidades alternativas para solucionar os inconvenientes acima mencionados, especialmente para o branqueamento de polpas de fibra longa. Entretanto, um número limitado de publicações envolvendo polpas de

fibra curta, especialmente de eucalipto, é encontrado na literatura especializada.

Uma alternativa seria a utilização das novas tecnologias de polpação que permite o uso de menores níveis de reagentes químicos no branqueamento, contribuindo para a redução ou eliminação do uso de cloro molecular no processo de branqueamento (polpa ECF), ou mesmo a eliminação total de compostos clorados (polpa TCF) (4). Essas modificações poderão atender aos requisitos de redução de AOX, tanto em efluentes do processo de branqueamento como no produto acabado. Mudanças no branqueamento da polpa por razões ambientais, otimização do processo e, especialmente, redução ou eliminação de efluentes devem considerar não somente o processo de branqueamento, mas também a lignina residual na polpa.

Uma contribuição significativa para minimizar este problema foi o desenvolvimento dos chamados processos de cozimento com deslignificação intensiva tanto para digestores contínuos (cozimento contínuo modificado - MMC, cozimento contínuo modificado estendido - EMCC e cozimento isotérmico - ITC) como descontínuos

(aquecimento por deslocamento rápido - RDH, *EnerBatch* e *SuperBatch*). Essas novas tecnologias resultam em substancial decréscimo da demanda de reagentes na operação de branqueamento (5).

Todos esses processos, entretanto, resultam em rendimentos mais baixos, além de apresentarem outras importantes desvantagens, como o aumento do investimento de capital, aumento dos custos de manutenção e longo tempo de parada da fábrica para implantação das modificações de processos e instalações já existentes.

Outra linha de pesquisa que tem sido apresentada grandes potencialidades para minimizar estes problemas é o uso de aditivos químicos, que tem como objetivo aumentar a eficiência das reações de polpação.

Estudos realizados com um grande número de aditivos demonstraram que os compostos quinônicos são efetivos nos cozimentos alcalinos, merecendo destaque a antraquinona, atualmente utilizada em vários países como Japão, Finlândia, Estados Unidos, Espanha, Brasil, entre outros (2, 6, 9, 10, 11, 14, 16 e 22). A antraquinona cristalizada apresenta como grande inconveniente a sua baixa solubilidade no licor de cozimento. Esse inconveniente foi minimizado pelo desenvolvimento da antraquinona dispersável que permite uma distribuição uniforme deste aditivo no digestor (19).

Outro composto que também apresenta grande potencialidade como aditivo ao processo de polpação são os polissulfetos (7, 8, 13, 14, 18, 20 e 21). No passado, problemas de poluição do ar e recuperação do licor negro dificultaram a implantação de novas indústrias baseadas na polpação polissulfeto, a partir do enxofre elementar. Atualmente, após uma série de modificações, entre elas tecnologias de catálise, de recuperação e controle da poluição, tem aumentado a expectativa para a polpação polissulfeto.

Com a descoberta da influência benéfica destes aditivos nas reações de polpação, um grande número de trabalhos tem sido realizado, em laboratórios do mundo inteiro, visando compreender e quantificar o efeito desses aditivos no processo de produção de celulose. Tais estudos

**Tabela 3: Análise do licor negro da polpação kraft convencional, AQ, Sn e AQ+Sn da madeira de *Eucalyptus grandis***

Processo	Álcali inicial		Álcali residual			AE Consumido
	NaOH g/l	Na <sub>2</sub> S g/l	NaOH g/l	Na <sub>2</sub> S g/l	pH	g/l
raft convencional						
appa-13	45,0	15,0	20,4	4,9	13,9	29,6
appa-18	32,8	10,9	10,2	4,5	13,0	25,8
appa-25	27,6	9,2	8,2	3,4	11,9	22,3
raft-AQ						
appa-13	36,4	12,1	14,0	4,9	13,5	26,0
appa-18	27,0	9,0	8,2	3,3	12,5	21,6
appa-25	25,3	8,4	6,2	3,0	12,1	21,8
raft-Sn						
appa-13	40,7	13,6	8,0	14,0	12,7	32,5
appa-18	31,1	10,4	3,7	10,7	11,3	27,2
appa-25	30,0	10,0	2,9	10,7	11,0	26,7
raft-AQ/Sn						
appa-13	34,3	11,4	6,0	10,7	12,6	28,6
appa-18	30,7	10,3	3,9	10,3	11,8	26,8
appa-25	29,6	9,9	3,3	9,1	11,5	26,7

s, em alguns países, já saíram da laboratorial para serem utilizadas em escala industrial.

O uso desses aditivos tem-se mostrado bastante eficiente no aumento do rendimento dos processos industriais de produção de celulose, na qualidade da polpa, na redução do consumo de reagentes químicos e na economia de energia.

A utilização desses aditivos nas indústrias brasileiras deverá resultar em benefícios de ordem econômica e ambiental, uma vez que a utilização de antraquinona e polissulfetos, quando adicionados tanto isolada quanto conjuntamente no processo kraft, possibilita a redução significativa da utilização de reagentes químicos e, conseqüentemente, minimiza a descarga de resíduos no meio ambiente.

Dentro deste contexto, é de grande importância que sejam conduzidos estudos mais detalhados sobre a utilização de antraquinona e polissulfetos, aplicados à conjuntura brasileira. No momento, não há nenhuma indústria no Brasil utilizando polissulfetos em escala industrial, mas acredita-se que este processo poderá ser uma alternativa viável dos pontos de vista técnico e econômico.

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito destes aditivos na

produção de celulose kraft de *Eucalyptus grandis*. Com isto, além de analisar o rendimento, a qualidade da polpa e as propriedades físico-mecânicas da celulose, procurou-se quantificar a economia de reagentes químicos e de energia no refino das polpas produzidas. Desta forma, espera-se fornecer informações para uma possível alteração gradual do processo produtivo empregado pela grande maioria das indústrias produtoras de celulose no Brasil.

#### Material e métodos

O material utilizado neste experimento foi a madeira de *Eucalyptus grandis* com seis anos de idade, proveniente da cidade de Viçosa, Minas Gerais. A madeira de eucalipto, com densidade básica média de 517 kg/m<sup>3</sup>, foi transformada em cavacos por meio de um picador laboratorial. Os cavacos foram classificadas em peneiras de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm de abertura, eliminando-se pedaços de casca, cavacos com defeitos de corte e madeira com nós.

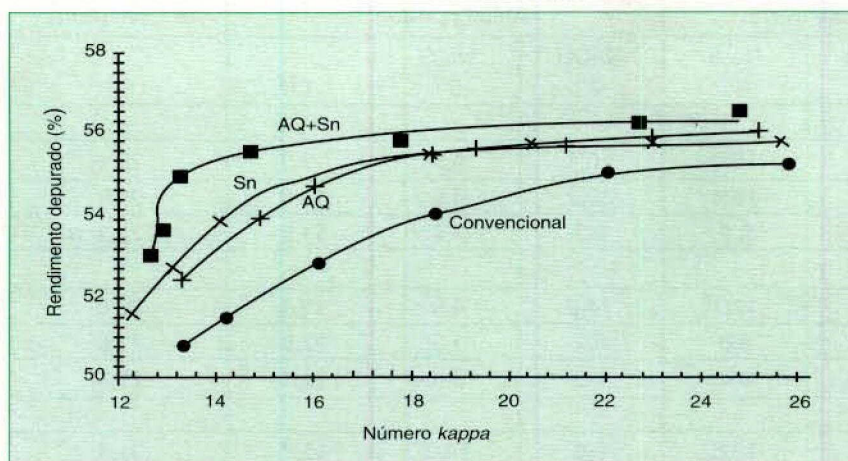
Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo de aço inoxidável, com capacidade de 20 litros, aquecido eletricamente, dotado de termômetro e manômetro, válvula de segurança e de descarga. O di-

gestor era constituído por quatro reatores individuais de aço inox, com capacidade de dois litros cada um, possibilitando o processamento de quatro amostras de 250 gramas de cavacos, simultânea e independentemente.

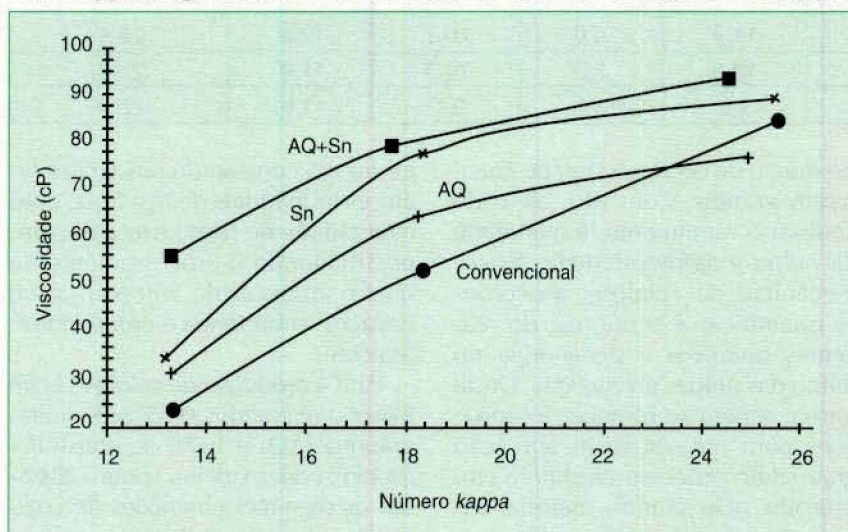
Para a produção de celulose kraft, foram adicionados 0,05% de antraquinona (AQ) e 1,8% de polissulfetos (Sn), base madeira. Foram utilizadas as seguintes condições de cozimento: cavacos = 250 g; temperatura máxima = 168 °C; tempo até temperatura máxima = 90 minutos; tempo à temperatura máxima = 60 minutos, correspondendo a um fator H de aproximadamente 890, sulfidez = 25% e relação licor madeira = 4/1.

A antraquinona foi adicionada ao licor de cozimento em forma de suspensão a 50%. A geração de polissulfeto foi realizada adicionando-se 2% de enxofre elementar ao licor branco de cozimento e aquecendo-se por 50 minutos a 80 °C, em banho-maria. Os cozimentos com polissulfetos foram realizados em duas etapas. A primeira etapa constituiu-se na elevação da temperatura até 90 °C, mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos. A segunda etapa foi o prosseguimento da elevação da temperatura até 168 °C e manutenção da temperatura máxi-

**Figura 2: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn no rendimento depurado da polpa de *Eucalyptus grandis*, em diferentes níveis de número kappa**



**Figura 3: Efeito da AQ e Sn na viscosidade da polpa de *Eucalyptus grandis*, em diferentes níveis de número kappa**



ma por 60 minutos de tal modo que o tempo de cozimento totalizou 180 minutos. O tempo total para o cozimento convencional foi de 150 minutos. Para cada condição, foram realizados dois cozimentos.

Após o cozimento, a individualização das fibras foi realizada em hidrapulper laboratorial de 20 litros de capacidade e a celulose foi depurada em depurador laboratorial dotado de placas com aberturas de 0,2 mm. Após lavagem e depuração da celulose, os seguintes parâmetros foram determinados: rendimento depurado, número kappa, viscosidade, pH do licor residual e concentração dos reagentes do licor residual.

As celuloses foram refinadas em moinho Jockro, na consistência de 6%, e a confecção das folhas e os testes

físico-mecânicos foram realizados segundo normas Tappi, tendo sido utilizado um aparelho universal de testes Instron nas seguintes condições: velocidade de teste = 25 mm/minuto, célula de carga = 1.000 N; dimensões do corpo de prova = 160 x 15 mm e distância entre as garras = 100 mm.

As propriedades físico-mecânicas foram interpoladas para um mesmo peso específico aparente (PEA), utilizando equações matemáticas.

### Resultado e discussões

Os processos convencionais de obtenção de celulose kraft removem mais de 90% do teor de lignina originalmente presente na madeira. A deslignificação intensiva consiste na remoção adicional de "lignina residual", procurando-se favorecer

o branqueamento. No entanto, paralelamente ao processo de deslignificação no cozimento, ocorrem reações de hidrólise e despolimerização dos polissacarídeos, em níveis que podem comprometer as propriedades de resistência e qualidade da polpa.

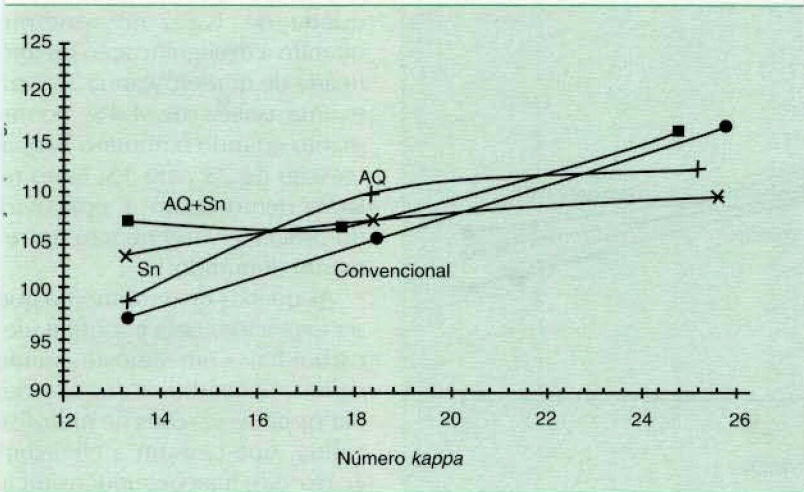
Foi estudado o efeito da antraquinona e polissulfetos na polpa kraft, objetivando-se diferentes teores de lignina residual, inclusive obtenção de número kappa suficientemente baixo para caracterizar um deslignificação intensiva sem, contudo, prejudicar significativamente as características físico-químicas da polpa.

### Deslignificação da madeira

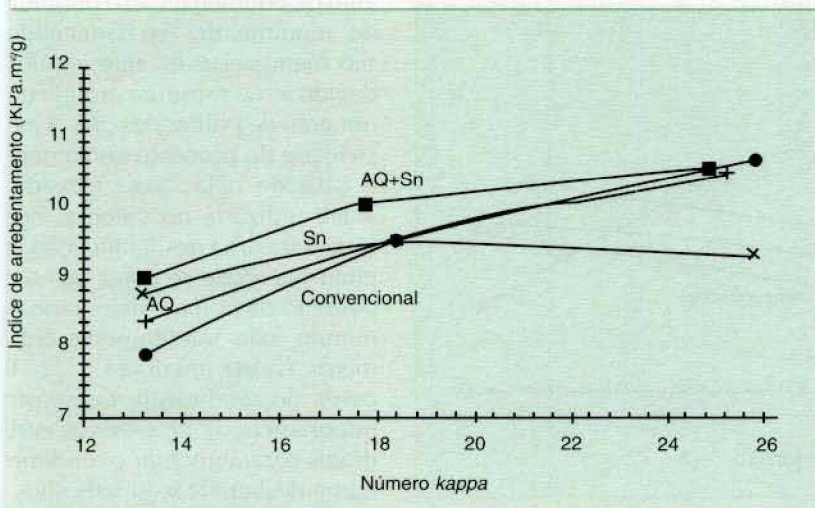
Na figura 1, é mostrada a ação isolada e conjunta da antraquinona e polissulfetos na deslignificação da madeira de *Eucalyptus grandis*, em diferentes níveis de álcali efetivo. A AQ favoreceu a deslignificação da madeira, tendo a remoção da lignina pela AQ sido mais acentuada em cargas de álcalis efetivos mais baixas. Na carga de álcali efetivo de 12,9%, a AQ causou a redução de 8,3 unidades do número kappa correspondendo a um aumento de 32% da taxa de deslignificação, em relação ao processo convencional. A eficiência da AQ decresceu à medida que o número kappa diminuiu. Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que a eficiência da AQ foi menos pronunciada em cargas de álcali maiores, o que pode ser explicado, provavelmente, pela competição entre a AQ e os compostos de enxofre ( $S^=$  e  $HS^-$ ), que são fortes nucleófilos nas reações de deslignificação. Estes resultados estão coerentes com valores encontrados por Gomide (2), que verificou ser a influência da AQ maior em níveis mais baixos de álcali efetivo. Para obtenção de números kappa 13, 18 e 25 a adição de AQ permitiu economia de álcali efetivo de 4; 2,4 e 1,1% respectivamente, em relação à polpação convencional.

Para a realização deste estudo os polissulfetos foram produzidos pela dissolução de enxofre elementar ( $S^0$ ) no licor branco. A concentração média dos polissulfetos para as diferentes cargas de álcali efetivo

**Figura 4: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn na resistência à tração das folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



**Figura 5: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn na resistência ao rebentamento das folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



izadas foi 4,4g/l (S<sup>o</sup>), correspondendo a 1,8% base madeira absolutamente seca. Na figura 1, pode-se observar os resultados dos números kappa das polpas polissulfeto em relação à carga de álcali efetivo. As cargas de álcali necessárias para obter números kappa 13 e 18 foram inferiores às da polpa convencional, resultando em economias de 2 e 5%, respectivamente, de álcali efetivo. Essas economias foram inferiores às obtidas pela adição de AQ. A polpa de número kappa 25 exigiu uma carga de álcali 1,1% superior à da polpa convencional. A adição de polissulfetos apresentou uma economia de 1,5% a deslignificação foi menor e a do processo convencional. A

maior deslignificação pela adição de polissulfetos em cargas mais elevadas de álcali pode ter sido devida a vários fatores, como maior disponibilidade de álcali para reagir com a lignina ocasionada pela economia de álcali na neutralização de ácidos formados e a restrição das reações de degradação dos carboidratos. Outra explicação pode ser a decomposição térmica dos polissulfetos, que ocorre acima de 100 °C, com conseqüente aumento da sulfidez do processo e, também, a própria reação dos polissulfetos com a lignina.

Na tabela 1, são apresentados os resultados comparativos do cozimento kraft convencional e kraft-Sn, utilizando-se uma mesma carga de álcali efetivo de 12,9%. Os resultados auxiliam numa possível expli-

cação da acentuada elevação do número kappa pelo processo kraft-Sn, quando foi utilizada uma baixa carga de álcali. A geração de polissulfetos consumiu pequena quantidade de NaOH, e o álcali remanescente deveria ser suficiente para uma reação eficiente com a lignina. Porém, isso não foi observado e o número kappa da polpa kraft-Sn foi muito elevado (52,4). Uma possível explicação seria um alto consumo de hidróxido de sódio durante a decomposição térmica dos polissulfetos que ocorre acima de 100 °C. Para analisar essa possibilidade, o licor laranja foi aquecido no digestor até temperatura de cozimento (168 °C) e, após atingir esta temperatura, o licor foi descarregado, resfriado e analisado. Os resultados são apresentados na tabela 2.

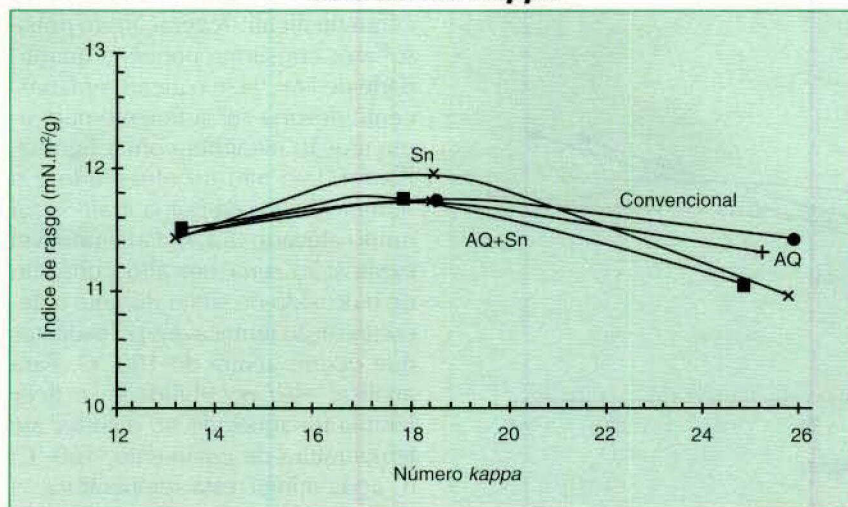
Nessa tabela, pode-se observar que o tratamento térmico do licor laranja resultou em decomposição dos polissulfetos com geração de sulfeto e substancial consumo de NaOH. Essa diminuição da concentração de NaOH (25%) poderia explicar a deficiência de deslignificação, elevando o número kappa de 25,8 para 52,4 (tabela 1).

Quando a AQ e Sn foram adicionadas conjuntamente no cozimento kraft, a curva de deslignificação apresentou o mesmo comportamento que a curva do processo com polissulfetos. A ação conjunta de AQ e Sn permitiu uma economia de álcali de 5 e 0,6% para a obtenção de polpas de número kappa 13 e 18, respectivamente, mas, para a polpa de número kappa 25, foi necessário um acréscimo de 0,9% na carga de álcali. A adição de Sn dificultou a ação deslignificante da AQ. De um modo geral, o uso tanto de AQ como Sn permitiu economia de reagentes (álcali) na obtenção de polpa com baixos números kappa (abaixo de 18), em relação à polpa convencional.

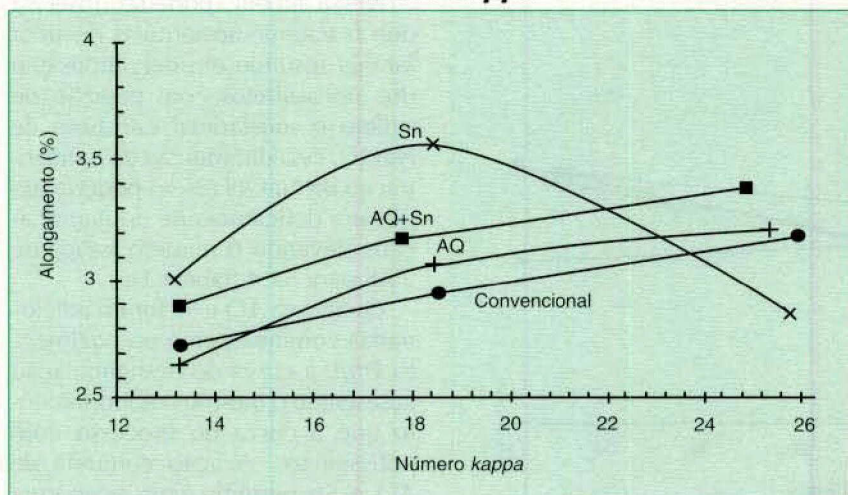
Um dos benefícios que a AQ pode trazer a uma indústria, por acelerar a deslignificação, é a possibilidade de redução do fator H (tempo e temperatura de cozimento), utilizando-se a mesma carga de álcali convencional para se obter o mesmo número kappa.

Na tabela 3, são apresentados os

**Figura 6: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn na resistência ao rasgo das folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



**Figura 7: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn no alongamento de folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



resultados referentes à análise do licor negro residual. Um pH acima de 10,5 a 11 deve prevalecer no final do cozimento, para evitar a precipitação e deposição da lignina nas fibras, o que ocorreu em todos os cozimentos.

A concentração do hidróxido de sódio residual da polpação *kraft* convencional e AQ, para a obtenção dos diferentes números kappa, foi sempre superior à concentração de sulfeto de sódio. Para os processos suplementados com Sn e AQ+Sn ocorreu o inverso. Nas polpações com Sn foi observada uma queda mais acentuada da concentração do hidróxido de sódio e um aumento do sulfeto de sódio, resultando, conseqüentemente, em pH final inferior ao dos outros processos. Essa ten-

dência pode ser explicada pela decomposição térmica dos polissulfetos, que ocorre acima dos 100 °C, consumindo hidróxido de sódio. Para cada duas moléculas de sulfeto formadas pela decomposição de polissulfetos, três moléculas de hidróxido de sódio são consumidas (23). Assim, no cozimento polissulfeto, deve ser utilizada uma carga alcalina suficiente para possibilitar o consumo de álcali sem causar diminuição excessiva do pH.

#### Rendimento depurado

A relação entre rendimento depurado e número kappa é de grande importância quando se quer comparar diferentes processos, visando uma análise técnica e econômica. Pelos resultados da deslignificação

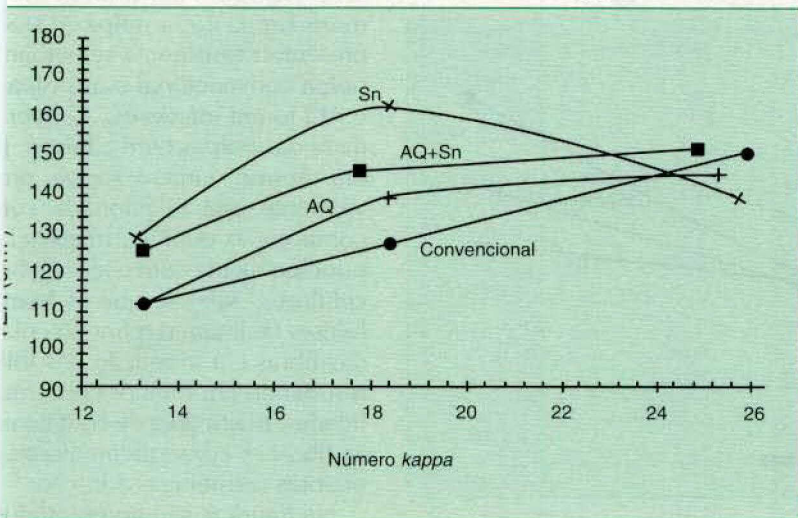
da madeira de *Eucalyptus gra* pelo processo convencional (fig. 2) pode-se observar que houve queda de 1,2% no rendimento quando a deslignificação foi intensificada de número kappa 25 para 13. Esses resultados demonstram a agressividade do processo *kraft* quanto ao rendimento depurado.

As quedas de rendimento podem ser explicadas pela instabilidade dos carboidratos em meio altamente ácido. Os carboidratos são degradados pelas reações de hidrólise ácida, que causam a clivagem acasual das ligações glicosídicas, resultando na solubilização e, conseqüentemente, no decréscimo no grau de polimerização e diminuição do rendimento. As hemiceluloses são menos estáveis que a celulose devido a sua estrutura amorfa e menor grau de polimerização. A agressividade do processo convencional é causada pela carga elevada de álcali utilizada no sistema, necessária para uma deslignificação mais intensiva. Pode-se notar que o rendimento da polpa convencional diminuiu mais intensamente em números kappa inferiores a 22. Essa perda do rendimento demonstra a importância de proteger os carboidratos para aumentar o rendimento numa deslignificação intensiva.

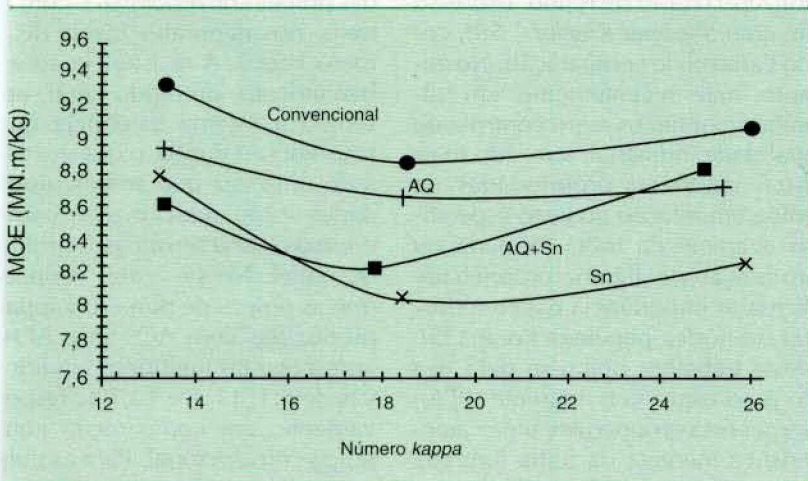
A adição de 0,05% de AQ resultou em aumentos do rendimento depurado de 1,6%, 1,4% e 0,8% base polpa, para os números kappa 13, 18 e 25, respectivamente.

A adição de polissulfetos resultou na obtenção de rendimentos ainda mais elevados, sendo esta uma grande vantagem quando se deseja deslignificação intensiva. Os polissulfetos resultaram em aumentos de rendimentos de 1,8%, 1,5% e 0,8% para os números kappa 13, 18 e 25, respectivamente. Comparando-se as polpas produzidas com AQ e Sn, verifica-se que os rendimentos depurados foram semelhantes, com ligeira superioridade para polpas produzidas com polissulfetos. As polpas com AQ e Sn apresentaram rendimentos superiores em relação à polpa convencional.

**Figura 8: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn na energia de deformação de folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



**Figura 9: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn no módulo de elasticidade das folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



convencional, para um mesmo número kappa, o que pode ser devido à maior retenção de hemiceluloses. Observado, também, que a intensificação da deslignificação (decréscimo do número kappa 25 para 13) resultou em perda de rendimento das polpas AQ e Sn inferior à da polpa convencional. A intensificação da polpação convencional de número kappa 25 para 13 resultou numa queda de 4,4% no rendimento (8% base polpa), mas em menor queda (6,4; 6,1 e 2,6% base polpa) nos processos kraft-AQ, kraft-Sn e kraft-AQ+Sn.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a AQ e os Sn são menos eficazes para a preservação do rendimento nas faixas de números kappa baixos. Este comportamento po-

de, provavelmente, ser explicado pela relativa instabilidade das hemiceluloses em altas cargas de álcali, uma vez que o aumento do rendimento pela adição de AQ ou Sn é devido, principalmente, a uma maior retenção das hemiceluloses.

O efeito sinérgico de ganho de rendimento no processo kraft-AQ/Sn, para o número kappa 13, é evidente na figura 2. Para esse número kappa, a adição simultânea de AQ e polissulfetos resultou num aumento de 4,1% do rendimento, valor superior à soma dos aumentos de 1,8% e 1,6% causados pela aplicação individual de polissulfetos e AQ, respectivamente. Esses resultados comprovam o efeito sinérgico reportado por Green em 1983, citado por Jiang (17). Neste trabalho, o

efeito sinérgico foi evidenciado apenas para o número kappa igual a 13, ou seja, quando foi utilizada carga de álcali elevada. Existem suposições que essa sinergia seja devido ao efeito interativo do Sn e AQ na estabilização dos carboidratos durante a deslignificação da madeira. Acredita-se que a AQ pode, também, moderar a decomposição térmica dos polissulfetos, permitindo uma ação mais eficiente dos polissulfetos (21). Segundo Clayton (8), a AQ, ao prevenir a decomposição dos polissulfetos, estaria ajudando a suprimir as reações de despolimerização terminal dos carboidratos e melhorando o rendimento da polpa. Trabalhos de Grace (24) reportam que a AQ poderia oxidar algum sulfeto de sódio a polissulfetos e que essa geração *in situ* teria um efeito complementar de proteção dos carboidratos contra a reação de despolimerização secundária que predomina em altas temperaturas do cozimento.

De modo geral, pode-se concluir que o processo kraft-AQ/Sn foi mais seletivo quanto ao rendimento da polpa até certo valor de número kappa. Em baixos valores de número kappa, a eficiência de AQ+Sn foi prejudicada.

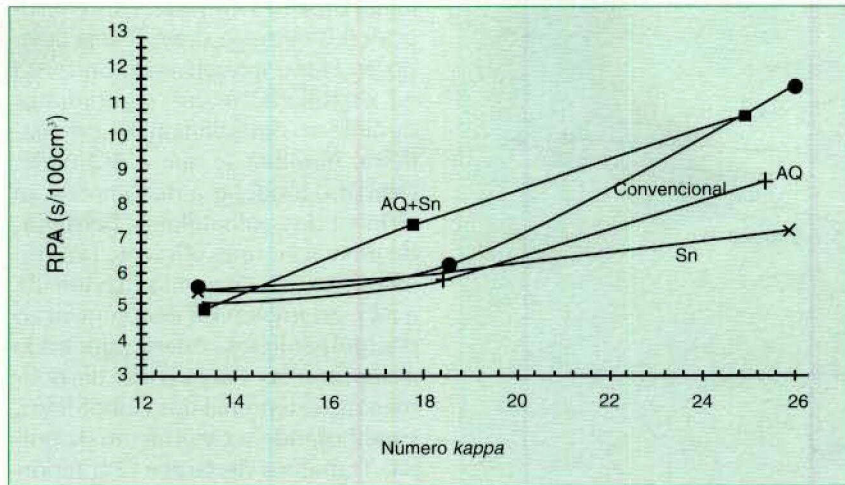
Os incrementos de rendimento causados pela AQ, Sn e AQ+Sn no cozimento kraft podem ser usados industrialmente para aumentar a produção, diminuir a carga de álcali no digestor ou abaixar o número kappa, sem afetar o rendimento, em relação ao processo convencional.

#### Viscosidade da polpa

Na figura 3, são apresentados os resultados da viscosidade da polpa celulósica kraft em diferentes níveis de deslignificação. Houve uma queda de 30,8 cP (36,7%) na viscosidade quando a deslignificação convencional foi intensificada do número kappa 25 para 18 e uma redução de 60,2 cP (71,8%) quando o número kappa foi reduzido para 13. Esses resultados demonstram, também, a agressividade do álcali nos carboidratos, reduzindo fortemente o grau de polimerização de celulose e hemiceluloses.

A adição de AQ, Sn e AQ+Sn ocasionou aumentos da viscosida-

**Figura 10: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn na resistência à passagem do ar das folhas de celulose com 630kg/m<sup>3</sup>, em diferentes níveis de número kappa**



de, para um mesmo nível de número kappa. Para o número kappa 13, a viscosidade aumentou 32; 46 e 137% quando foram adicionadas, respectivamente, AQ, Sn e a mistura de ambos ao cozimento kraft. Nesse nível de número kappa, foi observado um ganho sinérgico de 32,4cP, valor superior à soma dos aumentos de 7,6 cP e 10,9 cP causados pela aplicação individual da AQ e polissulfetos. Na polpação alcalina, a queda da viscosidade é ocasionada pela despolimerização dos carboidratos, resultado da hidrólise das ligações  $\beta$ -glicosídicas. Os aumentos de viscosidade observados demonstram a ação protetora dos aditivos, quando adicionados tanto isolada como conjuntamente, estabilizando o grupo terminal redutor dos carboidratos, sendo também o resultado benéfico das menores cargas de álcali utilizadas com os aditivos.

Para as polpas de número kappa mais elevados, 18 e 25, os aditivos mostram-se menos eficientes, tendo o aumento de viscosidade sido inversamente proporcional ao número kappa e, para essas polpas, o efeito sinérgico não foi observado. Na polpa de número kappa 25, foi observada uma queda de 7,4 cP (8,6%) na viscosidade da polpa kraft-AQ em relação à polpa convencional.

#### Propriedades físico-mecânicas

Para comparar diferentes polpas submetidas às várias intensidades de refino, as suas propriedades físico-mecânicas, em geral, são inter-

poladas em relação a um determinado valor de uma variável definida. Na prática industrial, é, ainda, muito utilizado o grau de refino, expresso em grau *Shopper Riegler* ( $^{\circ}$  SR), como variável de comparação. No entanto, mais recentemente, em trabalhos científicos e em controle de qualidade industrial, tem sido mais usual comparar propriedades da polpa em relação ao peso específico aparente da folha formada ou em função de alguma propriedade de maior importância para a indústria celulósica-papeleira Koran (25). Neste trabalho, optou-se pelo uso do peso específico aparente (PEA), por ser essa propriedade uma característica inerente da folha formada que, por sua vez, depende das características química e morfológica de suas fibras.

As propriedades físico-mecânicas foram interpoladas, por meio de equações matemáticas, para um mesmo valor de peso específico aparente (630 kg/m<sup>3</sup>) e os resultados foram plotados em função do número kappa das respectivas polpas.

Na figura 4, são apresentados os valores estimados da resistência à tração, expressos como índice de tração em relação ao número kappa das polpas produzidas com AQ, Sn e AQ+Sn. Analisando-se essa figura, observa-se que as polpas de números kappa 13 e 18 produzidas com AQ, Sn e AQ+Sn apresentaram resistências à tração superiores às da polpa convencional. Os ganhos em índices de tração da polpa de nú-

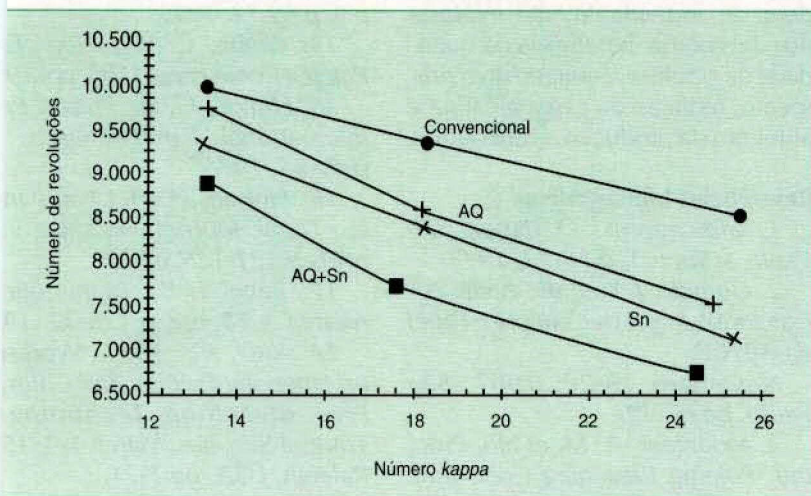
mero kappa 13 foram de 1,5; 6,9,7%, respectivamente, para Sn e AQ+Sn. Para a polpa de número kappa 25, a polpa AQ+S apresentou resistência semelhante polpa convencional e as polpa e AQ foram inferiores. A superioridade das polpas com aditivos, para um mesmo número kappa, provavelmente está relacionada com a composição química diferenciada principalmente com o teor de hemuloses. Sabe-se que as hemuloses facilitam o refino, o colapso das fibras e a formação das folhas resultando em melhor conformabilidade e maior área de contato e as fibras e, conseqüentemente, maiores resistências à tração.

Na figura 5, são apresentados valores estimados da resistência à arrebentamento, expresso em termos de índice de arrebentamento das polpas convencional e com aditivos, nos diferentes níveis de número kappa. A resistência ao arrebentamento, de modo geral, apresentou a mesma tendência que a resistência à tração, o que era esperado uma vez que ambas propriedades estão relacionadas com as mesmas características estruturais do papel. Nessa figura, verifica-se que as polpas de número kappa produzidas com AQ, Sn e AQ+Sn apresentaram melhorias significativas de 6,1; 11,1 e 13,7%, respectivamente, em comparação com a polpa convencional. Para as polpas com número kappa 18, a AQ e a AQ+Sn apresentaram valores de índice de arrebentamento semelhantes à polpa convencional e apenas a adição de AQ+Sn resultou em ganhos de 5,3%. A adição de polissulfetos para produção de polpas de número kappa 25 causou uma queda de 12,6% no índice de arrebentamento, em relação a todas as outras polpas.

As resistências ao rasgo, expressas como índice de rasgo das polpas refinadas a 630 kg/m<sup>3</sup> estão apresentadas na figura 6. As resistências ao rasgo para as polpas de número kappa 13 dos diferentes processos foram semelhantes, demonstrando que não houve influência dos aditivos nesta propriedade. Para o número kappa 18, a polpa Sn apresentou índice de rasgo ligeiramente



**Figura 11: Efeito da AQ, Sn e AQ+Sn no refino para a obtenção de folhas de celulose com 40°SR, em diferentes níveis de número kappa**



eriores (1,8%) e todas as outras polpas apresentaram valores semelhantes. A adição tanto de AQ como apresentou efeito negativo na resistência ao rasgo, no nível mais alto de número kappa.

Na figura 7, são mostrados os resultados referentes ao alongamento em relação ao número kappa. Para as polpas de número kappa 13, a adição de Sn e AQ+Sn resultou em maiores alongamentos que os da polpa convencional, mas a AQ apresentou resultado 3,3% inferior. Para as polpas de número kappa 18, todos os aditivos apresentaram alongamentos superiores aos da polpa convencional, tendo o Sn se destacado nesta propriedade. Os aditivos resultaram em alongamentos mais elevados nas polpas com teor mais elevado de lignina residual (número kappa 25), exceto a polpa Sn que apresentou alongamento 10,4% inferior ao da polpa convencional. Na figura 8, são mostrados os resultados da energia de deformação (TEA) das polpas convencionais tratadas com aditivos, para os diferentes números kappa. Para número kappa 13, as polpas AQ+Sn absorveram 12,6 e 15% mais energia que a polpa convencional. A polpa AQ apresentou resultado semelhante ao da polpa convencional. As polpas AQ, AQ+Sn e Sn no número kappa 18 absorveram, respectivamente, 9,5; 14,2 e 27,6% mais energia que a polpa convencional. Finalmente, para o número kappa 25, a polpa AQ+Sn apresen-

tou energia de deformação semelhante à da polpa convencional e as polpas AQ e Sn apresentaram resultados 3,8 e 7,8% inferiores aos da polpa convencional.

O módulo de elasticidade específica expressa a capacidade de um material em resistir à deformação quando submetidos a esforços crescentes de carga aplicada por unidade de massa específica. Matematicamente, é a relação entre a tensão (carga aplicada por unidade de área) e a deformação (alongamento). Na figura 9, são apresentados os resultados do módulo de elasticidade específico (MOE) em função do número kappa. Os MOE de todas as polpas produzidas com aditivos foram inferiores aos da polpa kraft convencional. As tensões de todas as polpas foram similares e as polpas AQ, Sn e AQ+Sn apresentaram, respectivamente, deformações 8; 14 e 6,2% mais elevadas que a polpa convencional, o que explica os menores valores de MOE para essas polpas. Como o MOE é determinado pela resistência à tração e pelo alongamento de uma polpa, a superioridade dessas características individuais pode não expressar superioridade da polpa quanto ao módulo de elasticidade específico.

Na figura 10, encontram-se os valores estimados da resistência à passagem de ar (RPA), em relação ao número kappa. A RPA aumentou com o aumento do número kappa. Normalmente, polpas com maior teor de lignina são mais rígidas e favo-

recem a passagem do ar, mas, nesse caso, todas as polpas foram refinadas e os resultados interpolados para um mesmo peso específico aparente das folhas celulósicas. As polpas com maior teor de lignina apresentam maior potencial de geração de finos (lignina fragmentada) com a ação de refino, o que causaria um aumento de finos na estrutura da folha, ocasionando, possivelmente, uma elevação da RPA. Com exceção da polpa AQ+Sn, todas as outras apresentaram, para número kappa 13 e 18, resistências semelhantes à passagem do ar. Para o número kappa 25, as polpas convencionais e AQ+Sn apresentaram resistências semelhantes à passagem do ar e as polpas AQ e Sn foram 24 e 37% inferiores, respectivamente.

Na figura 11, pode-se verificar o efeito dos aditivos na facilidade de refinação das polpas para 40°SR. A maior facilidade de refino obtida com os aditivos representa economia de energia na indústria, principalmente em níveis mais altos de número kappa. A melhoria do refino causada pelos aditivos já foi relatada por outros autores (2 e 26) e pode ser atribuída à maior retenção de hemiceluloses. A polpa AQ+Sn foi a mais fácil de se refinar, seguida por Sn, AQ e, por último, a convencional. Economia de até 21% no tempo de refino foi possível pelo uso de AQ+Sn (número kappa 25).

#### Resumo e conclusões

Neste trabalho, foi estudado o efeito dos aditivos antraquinona (AQ) e polissulfetos (Sn) na taxa de deslignificação, no rendimento de purado, na viscosidade, na economia de reagentes e nas propriedades físico-mecânicas das polpas. Com base nos resultados, pode-se concluir que:

1. a AQ contribuiu para aumentos tanto do rendimento como da taxa de deslignificação. A eficiência da AQ decresceu com o aumento da carga de álcali;
2. dentre os aditivos, a AQ apresentou os melhores benefícios na taxa de deslignificação (33%). Os polissulfetos também melhoram a deslignificação, porém, em menor intensidade. A utilização conjunta de AQ e Sn permitiu intensificar a

deslignificação e apresentou a mesma tendência do cozimento com polissulfetos;

3. de modo geral, a presença de AQ e/ou Sn na polpação *kraft* permitiu economia de álcali para obtenção dos números *kappa* objetivados. Entretanto, a utilização de Sn e AQ+Sn para a obtenção de número *kappa* 25 exigiu a aplicação de 1,1% a mais de álcali em relação à polpa produzida convencionalmente;

4. a deslignificação em presença de AQ e/ou Sn resultou em benefícios significativos na melhoria do rendimento e viscosidade da polpa celulósica, principalmente para números *kappa* mais baixos. A ação conjunta destes aditivos resultou em ganhos sinérgicos para as polpas de número *kappa* 13;

5. a adição conjunta de AQ+Sn apresentou o maior efeito benéfico no refino, principalmente para as polpas com maior teor de lignina residual, seguida das polpas Sn, AQ e convencional;

6. a utilização de AQ e/ou Sn no cozimento *kraft* para a obtenção de polpas de números *kappa* 13 e 18 proporcionou celuloses com propriedades de resistência semelhantes ou superiores às da polpa convencional. Para a polpa de número *kappa* 25, as propriedades se mostraram semelhantes ou inferiores às da polpa convencional;

7. o uso da AQ e/ou Sn na polpação *kraft* mostrou-se viável do ponto de vista técnico, porém, seu uso poderá ser limitado em razão da AQ ser um produto caro e os Sn prejudiciais para o meio ambiente;

8. a AQ e/ou Sn podem ser con-

siderados como agentes que conferem flexibilidade ao processo, pois apresentam vários efeitos que podem ser individualmente explorados, tais como a melhoria da qualidade da celulose, aumento do rendimento, redução da carga alcalina e aumento da produção, entre outros.

#### Referências bibliográficas

1. Indicadores. *O Papel*, São Paulo, v.56, n.3, p.68-73, 1995.

2. Gomide, J. L. et alii, Anais 20º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP.

Novembro 16-20, 1987, São Paulo. pp35-42.

3. Mounteer, A. M. et alii, Proc. Intl. Pulping Bleaching Conf. June 11-14, 1991, Stockholm, Sweden. v.3, pp.83-102.

4. Colodette, J. L. et alii, *O Papel*. v.55, n.2, p.25-35.1994.

5. Santos, C. A. et alii, I., Proc. 1st Latin-American Delignification Conference. August 8-12, 1994, Vitoria. pp.77-88

6. Blain, T. J., *Tappi Journal*, Atlanta, v.76, n.3, p.137-146, 1993.

7. Clayton, D.W., Sakai, A., *Pulp and Paper Magazine of Canada*, Westmount, n.1, p.619-630, 1967.

8. Clayton, D.W., Sakai, A., *Tappi Journal*, Atlanta, v.56, n.8, p. 104-106, 1973.

9. Silva, F. G. J., Anais, 28º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. Novembro 6-10, 1995, São Paulo. pp. 211-225.

10. Eachus, S. W., *Tappi Journal*, Atlanta, v.66, n.2, p.85-88, 1983.

11. Fleming, B. I. et alii, *Tappi Journal*, Atlanta, v.61, n.6, p.43-56, 1978.

12. Gomide, J. L., *Boletim Técnico*,

Viçosa, MG: UFV/SIF, 1980, 27p.

13. Green, R. P., Prusas, Z. C., & Paper Canada, Westmont, v. n.9, p.69-72, 1995.

14. Griffin, C. W., Proc. Tappi Pulping Conference, 1995. pp. 19

15. Holton, H. H., *Pulp & Paper International*, San Francisco, p.49-55, 1978.

16. Holton, H. H., Chapman L., *Tappi Journal*, Atlanta, v. n.11, p.121-125, 1977.

17. Jiang, J. E., *Tappi Journal*, Atlanta, v.78, n.2, p.126-32, 1995.

18. Katz, G., 1993, *Workshop on Emerging Pulp and Chlorine Free Bleaching Technology*, Tutorial Sessions. March 1-4, 1993, Raleigh, USA, pp.1-21.

19. Kogyou K. K., N. J. Resumos palestra sobre antraquinona. Gua ABCP, 1993. p.1-10. (mimeo)

20. Kleppe, P. J., *Eucepa Symposium*, 1980, Manuscripts... Helsinki, 1980. v.2, 8p. (mimeo)

21. Parthasarathy, V. R. et al., *Tappi Journal*, Atlanta, v.78, n.1, 1995. pp. 113-125.

22. Kiyohara, R. S., I., Proc. Latin-American Delignification Conference. Augusto 8-12, 1994, Vitoria, pp.63-76

23. Grace, T. M. Leopold, Malcolm, E.W., *Pulp and Manufacture*. 3. ed. Atlanta, TAPPI/CPPA, 1989. v.3, cap.6, pp.114-23.

24. Grace, M. *Chemical recovery process chemistry*. 4.ed. Atlanta, Tappi/Press, 1992. v.6, chap.5, p. 114-23.

25. Koran, Z., *Tappi Journal*, Atlanta, v. 77, n.6, p.167-170, 1994.

26. Dias, R. L. V., Anais do Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. Novembro 26-30, 1979, São Paulo. pp. 133-140 ▲

**A ABTCP conta com uma equipe profissional que está à disposição para divulgar a sua empresa na revista *O Papel*, na seção Informe Publicitário.**

**Programe sua pauta e entre em contato conosco.**

Informações:  
Revista *O Papel*  
Tel.: (011) 574-0166