

# EFEITO DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE CAVACOS DE EUCALIPTO NO PROCESSO KRAFT

**Erica Moreira\***, UFV, Viçosa - Brasil

erica\_m@bol.com.br

**Jorge Luiz Colodette**, UFV, Viçosa - Brasil

collodet@ufv.br

**José Lívio Gomide**, UFV, Viçosa - Brasil

gomide@ufv.br

**Rubens Chaves de Oliveira**, UFV, Viçosa -

Brasil rchaves@ufv.br

**Adair José Regazzi**, UFV, Viçosa Brasil

adairreg@ufv.br

**Vera Maria Sacon**, VCP, Jacareí Brasil

vera.sacon@vcp.com.br

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento kraft, no rendimento do processo de polpação, na branqueabilidade da polpa e nas suas propriedades físico-mecânicas. Foi feito um estudo de otimização das condições a serem aplicadas na lixiviação: tempo, temperatura e pH. Os cavacos lixiviados nas condições escolhidas (3 h, 70 °C e pH 2,0) passaram por uma etapa de polpação Kraft convencional, as polpas foram pré-deslignificadas com oxigênio e, então, branqueadas utilizando 3 seqüências de branqueamento: AZDP, com 0,5 e 2% de ClO<sub>2</sub> e A/Z/EDP, antes de serem testadas sua propriedades. A lixiviação ácida reduziu consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos. Verificou-se que, ao contrário da temperatura, o tempo e o pH têm grande influência na taxa de remoção, e que o tratamento ácido não acarretou prejuízos ao rendimento do cozimento. A polpa lixiviada apresentou melhor desempenho no estágio de pré-deslignificação com oxigênio, e seu comportamento durante o branqueamento foi, de certa forma, mais satisfatório, em comparação com a polpa de referência. Houve grande economia de reagentes no último estágio e não se observaram diferenças marcantes nas propriedades físico-mecânicas das polpas lixiviadas e de referência.

Palavras-chave: Metais de transição, elementos não-processuais, cozimento Kraft, lixiviação ácida, propriedades da polpa.

## 1. INTRODUÇÃO

É fato bem conhecido na área de celulose e papel que certos metais são nocivos ao processo de fabricação da celulose. Esses elementos podem ter impactos negativos na química e na eficiência do processo, bem como nas propriedades do produto. Embora haja grandes variações no conteúdo desses elementos não processuais (NPEs) dependendo da espécie, do tipo de solo, da idade e do conteúdo de casca nos cavacos, a madeira é a principal fonte de entrada de NPEs no processo Kraft.

O interesse nas concentrações dos íons metálicos de polpas Kraft, como Al, Ca, Ba, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Si, começou a crescer durante os anos de 1990, quando o processo de branqueamento TCF se tornou mais comum nas indústrias de celulose. Na prática, especialmente os metais de transição, como manganês, ferro, cobalto e cobre, têm efeitos prejudiciais no processo TCF, mas inúmeros outros metais de transição são também cataliticamente ativos, causando a decomposição de oxidantes derivados do ar.

Os íons de metais de transição têm efeito bastante deletério no branqueamento com peróxido de hidrogênio [1, 2, 3, 4 e 5] catalisando sua decomposição e causando desperdício do reagente, além da formação de radicais que degradam as fibras. Como o peróxido é também gerado no branqueamento com oxigênio, a presença de metais de transição também não é desejável durante esta etapa do processo [5, 6 e 7]. Não bastando os prejuízos durante o branqueamento, os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química capazes de levar à formação de cor nas polpas. O ferro, assim como o alumínio, restringe o ganho de alvura e aumenta a reversão [8, 9]. No ciclo de recuperação, o acúmulo de algumas dessas substâncias aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e nos evaporadores do licor preto [6, 10, 11, 12, 13].

Em virtude dos prejuízos causados pela presença de metais na fabricação de celulose, surgiu a preocupação em se desenvolverem alternativas para remoção desses elementos do processo, buscando melhorias tanto no rendimento da polpação quanto na branqueabilidade da polpa.

Uma alternativa para remover esses metais antes do processo de polpação seria a lixiviação ácida dos cavacos, uma técnica que tem se mostrado bastante promissora como forma de diminuir os problemas causados pelos metais [14, 15, 16, 17, 18, 19], sem nenhum prejuízo à qualidade da polpa [19] e, ainda,

permitindo a recirculação dos filtrados do branqueamento para a área de recuperação [16].

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito da lixiviação ácida de cavacos durante as etapas de polpação e branqueamento, bem como analisar seus efeitos nas propriedades físico-mecânicas das polpas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados cavacos industriais de *Eucalyptus* spp., com densidade básica de 464 kg/m<sup>3</sup>. Parte desses cavacos foi lixiviada com ácido, e, após esse procedimento, as duas amostras, de cavacos lixiviados e não-lixiviados, foram utilizadas no estudo.

Inicialmente, foi feito um estudo de otimização das condições de lixiviação ácida. Esse experimento foi feito num esquema fatorial 3 x 3 x 3 (três temperaturas: 50, 70 e 90 °C; três tempos: 1, 3 e 5 h; e três níveis de pH: 1,5; 2,0; e 2,5.), totalizando 27 tratamentos, todos realizados em duplicata. Após os tratamentos, foi recolhido o filtrado para análise de metais e TOC, e os cavacos foram totalmente secados em estufa e pesados para avaliar a perda de massa. Foram analisados os teores de metais e matéria orgânica no filtrado pelas técnicas de TOC e AAS, respectivamente. A condição que forneceu a maior remoção de metais e a menor remoção de matéria orgânica foi utilizada para tratar maior quantidade de cavacos, que foram destinados à segunda etapa do estudo.

A lixiviação foi realizada com amostras de 100 g absolutamente secas de cavacos, que foram acondicionados em redes plásticas e colocados em autoclave, para saturação com água deionizada, até atingirem teor de umidade próximo ao dos cavacos industriais (~50%).

Testes preliminares realizados no Laboratório de Celulose e Papel da UFV indicam que, em aproximadamente 12 horas de autoclavagem, os cavacos atingem esse teor de umidade. Os cavacos foram, então, transferidos para sacos de polietileno onde também foi colocada a solução ácida (pH 2,0), preparada com água deionizada, já aquecida, e em seguida transferidos para um banho de vapor à temperatura constante (70 °C), em que foram mantidos por tempo predeterminado (3h). Terminado o tempo de reação, o extrato foi filtrado e analisado para quantificar os teores de metais e carboidratos lixiviados. Os cavacos foram secados em estufa e pesados, para avaliar a perda de massa, que também foi estimada pela análise de TOC.

Numa segunda etapa, foram feitos os estudos comparativos, partindo-se dos cavacos lixiviados e dos não-lixiviados, que aqui, serão tratados como cavacos de referência. Foram avaliados o desempenho no cozimento e a branqueabilidade das polpas, bem como suas propriedades físico-mecânicas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização das Condições da Lixiviação Ácida

Foram quantificados sete componentes dos cavacos (Tabela 1), e então avaliaram-se as variáveis tempo, temperatura e pH durante a lixiviação dos cavacos. Nas Figuras 1, 2 e 3, são apresentados os resultados de concentrações médias de cada metal nos cavacos após a lixiviação, em função da temperatura, do pH e do tempo, respectivamente.

Tabela 1 - Concentração dos componentes dos cavacos utilizados no estudo

Concentração de metais nos cavacos (mg/kg)						
Cu	Mg	Fe	Ca	Mn	K	Cl
3,69	65,43	9,62	151,3	26,44	323,5	556

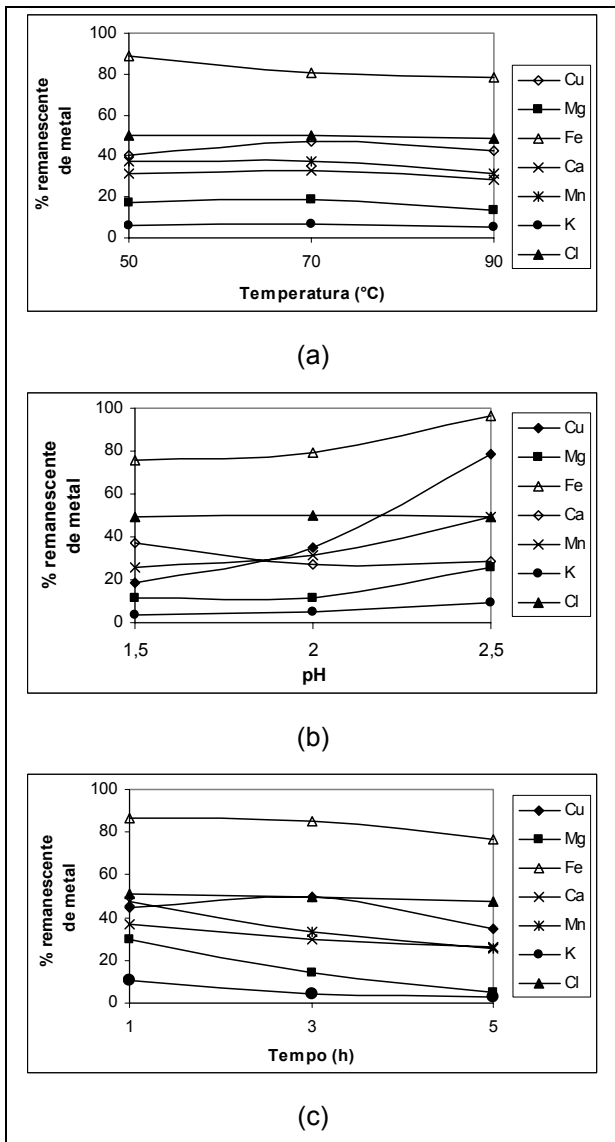


Figura 1 - Influência da temperatura (a), pH (b) e tempo (c) na remoção de metais durante a lixiviação ácida.

Como se nota, a temperatura (Figura 1a) é a variável que menos influencia a remoção de metais. Em contrapartida, observa-se grande efeito do pH (Figura 1b), e do tempo (Figura 1c). A perda de matéria orgânica durante a lixiviação também foi analisada, e os resultados (Figura 2) indicaram aumento considerável nessa perda quando se trabalha nas condições mais drásticas: 5 h, 90 °C e pH 1,5.

Dessa forma, decidiu-se efetuar a lixiviação nas condições médias que foram testadas, ou seja, 3 h, 70 °C e pH 2,0.

A remoção de metais foi suficientemente grande, ultrapassando os 60% em quase todos os casos, mas deve ser mencionado que cerca de 11% dos metais lixiviados permaneceram nos cavacos. Embora tenham sido secados para remover o excesso da solução contendo os metais lixiviados, o teor de umidade permaneceu

próximo de 50%. Portanto, a efetiva lixiviação de metais é cerca de 11% menor do que a visualizada na Figura 1, já que metais lixiviados foram carregados junto com a umidade dos cavacos. Na Figura 3 é apresentada a remoção efetiva de metais.

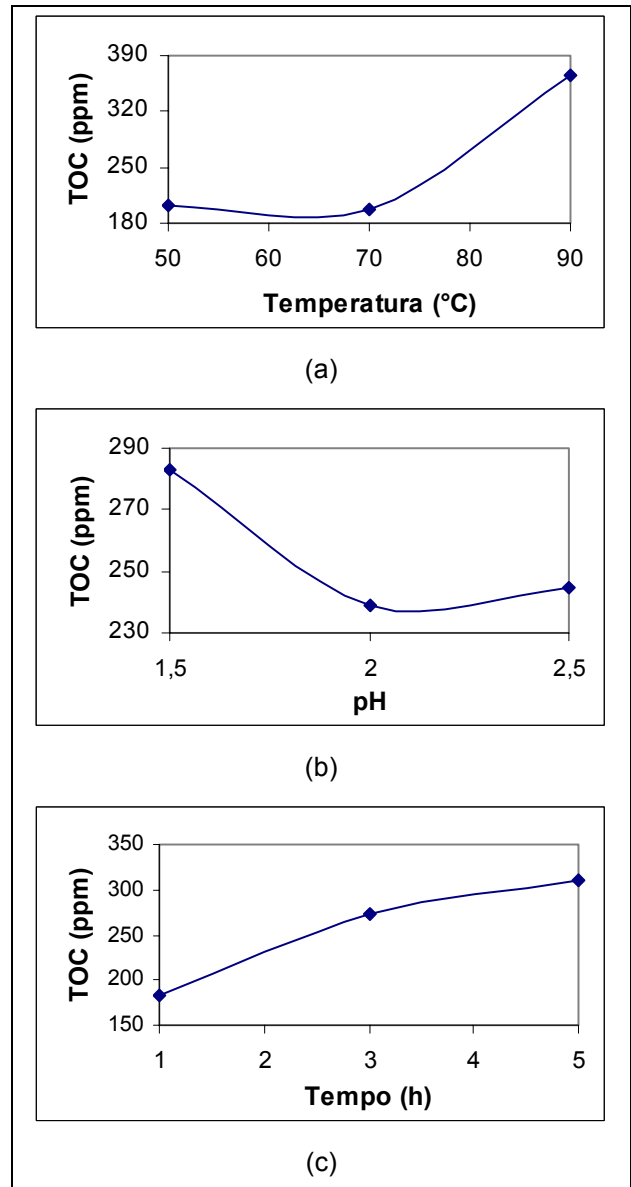


Figura 2 - Influência das variáveis temperatura (a), pH (b) e tempo (c) na remoção de matéria orgânica durante o tratamento ácido.

A maior remoção alcançada foi a de potássio, mais de 85%, seguida das remoções de magnésio e cálcio, sendo cerca de 80 e 65 %, respectivamente. As remoções de manganês e cobre foram em torno de 60 e 40%, respectivamente. Cloreto teve sua concentração diminuída em quase 50 %. O ferro foi o metal mais difícil de ser removido, e isso se deve, provavelmente, ao fato de ele se encontrar complexado aos componentes da madeira, o que

já havia sido observado por Colodette e Dence (1989).

Alguns resultados podem, no entanto, levar a prejuízos, como no caso da remoção do magnésio, e sua presença é fundamental durante algumas etapas de branqueamento, já que ele age como estabilizador dos metais de transição nos estágios oxidativos (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>), ajudando a prevenir a degradação dos carboidratos.

Como verificado na Tabela 2, a lixiviação ácida não degradou os carboidratos da madeira, estando em conformidade com os resultados obtidos por Brelid (2002), que, a 100 °C, encontrou apenas pequenas quantidades de carboidratos no licor de lixiviação.

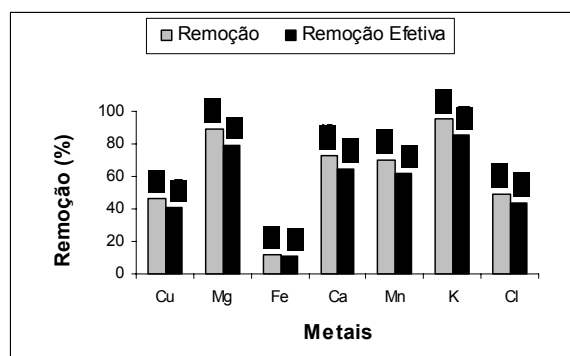


Figura 3 - Remoção de metais nas condições escolhidas para se efetuar a lixiviação: 3 h, 70°C e pH 2,0.

Tabela 2 – Teor de carboidratos nos cavacos

	Referência	Lixiviada
Glicanas (%)	51,80	53,06
Xilanas (%)	10,04	9,85
Galactanas (%)	1,32	1,13
Arabinanas (%)	0,51	0,39
Mananas (%)	1,18	0,80
Lignina Solúvel (%)	4,17	4,37
Lignina Insolúvel (%)	23,19	22,71
Lignina total (%)	27,36	27,07
Acetil (%)	2,44	2,39
Urônicos (%)	5,36	5,32

### Cozimento Kraft Convencional

Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo de 20 litros, com aquecimento elétrico, dotado de quatro reatores individuais, com capacidade para dois litros cada um. Todos os testes foram realizados nas mesmas condições, à exceção da carga de álcali, que foi de 18 e 18,5 % (como NaOH), para os cavacos

lixiviados e de referência, respectivamente. O objetivo era número kappa de  $17 \pm 0,5$  em ambos os casos. As condições aplicadas durante os cozimentos estão detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições utilizadas nos cozimentos

Cavacos, g absolutamente secos	250
Sulfidez, %	30
Álcali ativo, % como NaOH	Variável
Relação licor/madeira	4/1
Temperatura máxima, °C	170
Tempo até a temperatura máxima, min	90
Tempo na temperatura máxima, min	50

A alvura da polpa marrom lixiviada foi menor que a da polpa de referência, entretanto, analisando-se as viscosidades das polpas marrons (Figura 4), notou-se que, apesar de a polpa lixiviada possuir valor de número kappa um pouco menor que a polpa de referência, a viscosidade apresentou um valor mais elevado, indicando que o cozimento foi mais seletivo.

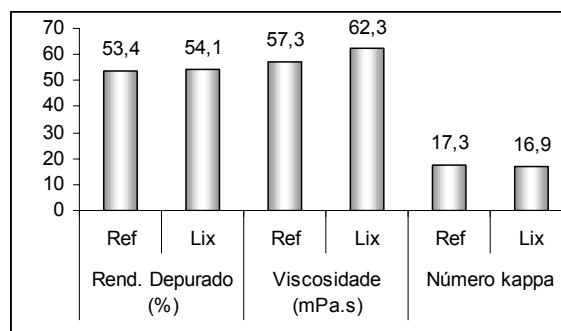


Figura 4 - Resultados do cozimento Kraft convencional até número kappa  $17 \pm 0,5$ .

### Deslignificação com Oxigênio

Nessa etapa, observou-se uma maior redução do número kappa e um maior ganho de alvura no caso da polpa lixiviada, em comparação com a de referência (Figura 5), evidenciando que a lixiviação gerou uma polpa mais fácil de ser branqueada. O menor teor de metais de transição na polpa marrom lixiviada em relação à de referência (Tabela 7) e, conseqüentemente, a menor decomposição do peróxido de hidrogênio, formado durante a deslignificação com oxigênio, são, provavelmente, a explicação para o maior ganho de alvura da polpa lixiviada.

Era esperado que, assim como no caso do ganho de alvura, o menor teor de metais de transição na polpa marrom lixiviada fosse benéfico em relação à viscosidade da polpa após a pré-O<sub>2</sub>, entretanto, a viscosidade apontou queda cerca de 4% maior no caso da polpa lixiviada, indicando maior degradação dos carboidratos nesse estágio, embora a viscosidade final ainda tenha permanecido maior nessa polpa.

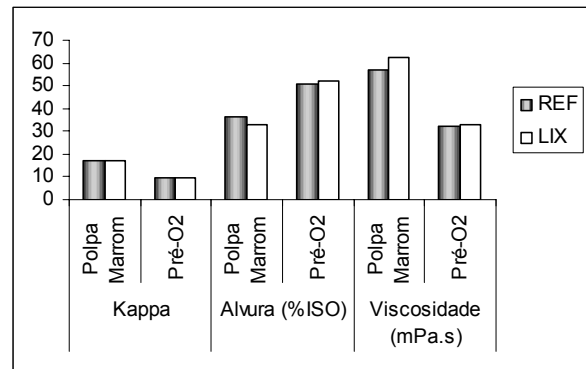


Figura 5 - Resultados obtidos com a designificação com oxigênio.

Tabela 7 - Concentrações de metais nas polpas não-branqueadas

Polpa	Concentração de Metais nas Polpas Marrons (ppm)					
	Cu	Mg	Fe	Ca	Mn	K
Ref	5,37	5,79	36,18	2324	13,09	192,78
Lix	4,48	5,73	21,84	2267	8,66	67,49

### Branqueamento das Polpas

No branqueamento, empregaram-se três diferentes seqüências: AZDP, utilizando 0,5 e 2 % de ClO<sub>2</sub> (Seqüência 1 e Seqüência 2), e A/Z/EDP (Seqüência 3), cujas cargas de cloro ativo utilizadas estão apresentadas na Tabela 8.

Na Figura 6, são apresentados os perfis de alvura durante o branqueamento das polpas, e as Figuras 7 e 8 apresentam os perfis de viscosidade e número kappa, respectivamente, durante o branqueamento, pelas três seqüências estudadas. A seqüência 1 tinha como objetivo atingir alvura de 88,0 ± 0,5 %ISO, enquanto a meta das seqüências 2 e 3 era uma alvura de 90,0 ± 0,5 %ISO.

Apesar de a alvura da polpa marrom lixiviada ser menor, essa polpa desenvolveu melhor alvura através do branqueamento, e a lixiviação teve influência positiva também na preservação da viscosidade e na diminuição do número kappa, ao longo do branqueamento.

As alvuras finais foram atingidas através do consumo ajustado de peróxido de hidrogênio no último estágio, e as polpas lixiviadas apresentaram consumo significativamente menor, como pode ser percebido ao se analisar o gráfico da Figura 9.

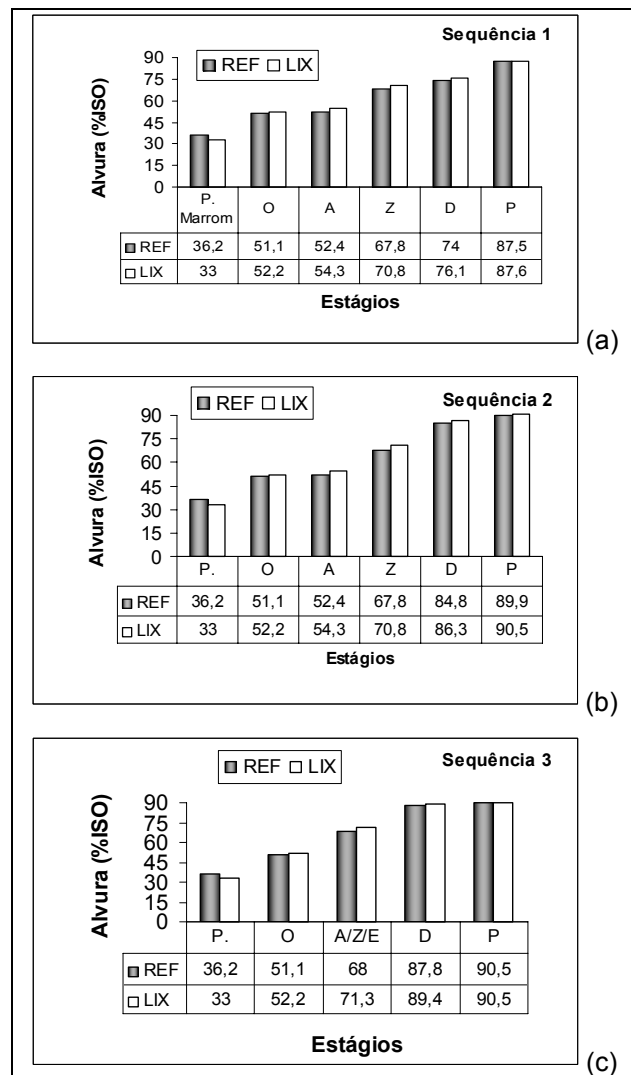


Figura 6 - Perfis de alvura (%ISO) das polpas ao longo do branqueamento.

Tabela 8 - Cargas de cloro ativo (kg/t a.s) utilizadas nos branqueamentos das polpas

Seqüência 1		Seqüência 2		Seqüência 3	
REF	LIX	REF	LIX	REF	LIX
69,7	30,94	43,8	35,49	54,53	50,67

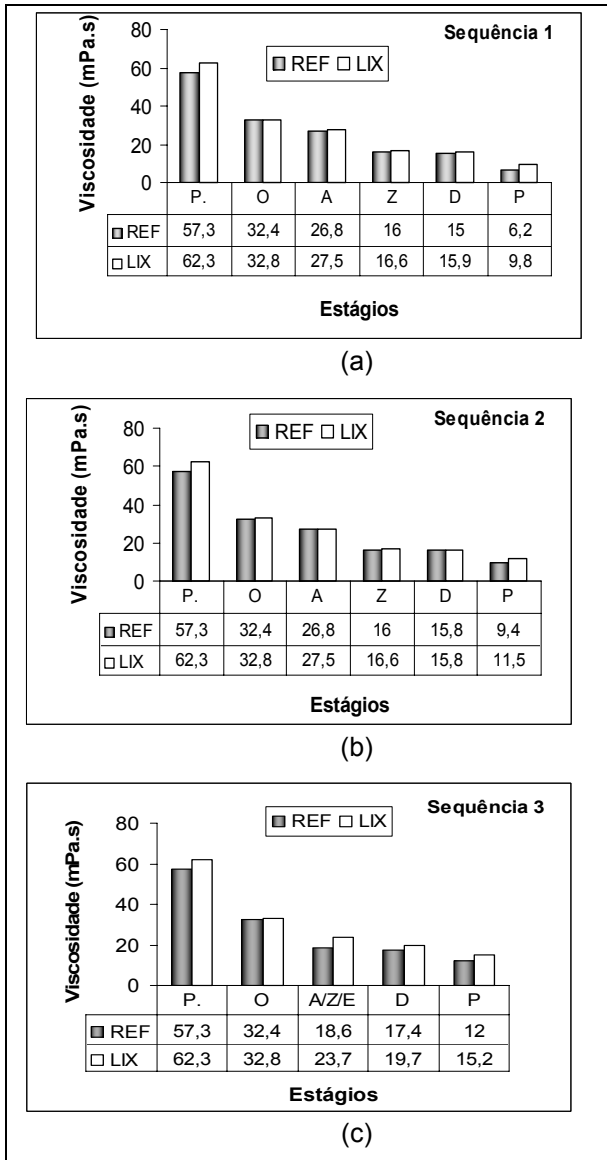


Figura 7 - Perfis de viscosidade (mPa.s) das polpas ao longo do branqueamento.

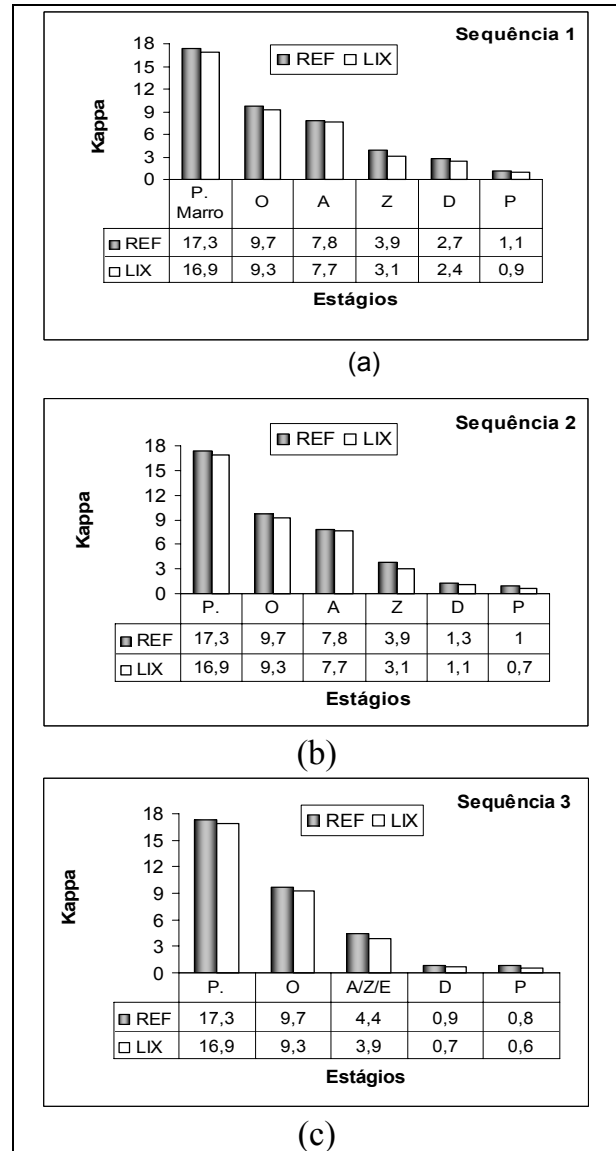


Figura 8 - Perfis de número kappa das polpas ao longo do branqueamento.

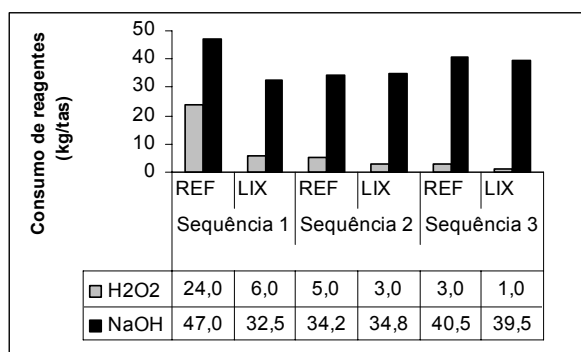


Figura 9 - Consumo de reagentes no branqueamento.

### Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas

Após o branqueamento, as polpas foram refinadas em diferentes níveis de refino e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas. Foram ajustados modelos estatísticos (Propriedade = f (Índice de Tração)) e testadas suas identidades pelo teste F. Os resultados obtidos em uma série de propriedades, para um índice de tração de 70 N.m/g estão representados na Tabela 9. Valores numericamente iguais são provenientes de modelos que não diferiram entre si, a 5% de probabilidade. Como pode ser notado, não se observaram diferenças significativas.

Tabela 9 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas, correspondendo a um índice de tração de 70 N.m/g

	SEQ 3		SEQ 2		SEQ 1	
	LIX	REF	LIX	REF	LIX	REF
Ind. Arrebatamento (kPa.m <sup>2</sup> /g)	3,22	3,21	3,53	3,24	3,13	3,30
Ind. Rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)	13,4	13,4	12,3	12,6	11,6	9,8
RPA (s/100cm <sup>3</sup> )	6,2	7,2	9,7	9,8	10,0	10,1
PEA (g/cm <sup>3</sup> )	0,75	0,74	0,72	0,68	0,73	0,73
VEA (cm <sup>3</sup> /g)	1,36	1,32	1,43	1,43	1,39	1,39
Alongamento (%)	4,34	4,34	4,42	4,58	4,58	4,30
TEA (J/m <sup>2</sup> )	143,2	143,2	144,4	154,2	153,0	143,9
MOE (MN.m/kg)	5,68	5,68	5,66	5,66	5,78	5,78

### 4. CONCLUSÕES

- A lixiviação ácida antes do cozimento reduziu consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos.
- As variáveis tempo e pH tiveram grande influência na taxa de remoção, ao contrário da temperatura.
- A perda de matéria orgânica foi bastante dependente das variáveis tempo, temperatura e pH.
- O potássio foi o metal removido em maior extensão (cerca de 90%).
- O Fe foi o metal mais difícil de remover, e cerca de 90% permaneceram na madeira.
- A lixiviação ácida não causou prejuízos de rendimento no cozimento; diminuiu o número kappa, para uma mesma carga de álcali ativo, e aumentou a viscosidade, para um mesmo número kappa.
- A polpa lixiviada apresentou melhor desempenho durante o estágio de pré-deslignificação com oxigênio e durante o branqueamento.
- O consumo de reagentes diminuiu de forma considerável, e não se observaram diferenças marcantes nas propriedades físico-mecânicas das polpas.

## 5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUJALA, M.; SILLANPA, M.; RÄMÖ, J. A *method to leach manganese and some other metal cations from pulp matrix to aqueous phase for the subsequent ICP-AES analysis: a potential tool for controlling the metal profile in a pulp bleaching process*. Journal of Cleaner Production, 12, p.707-712, 2004.
2. COLODETTE, J.L.; DENCE, C. W. *Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas*. 21º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. São Paulo, Brasil, 21-25 Nov. 1988.
3. LINDHOLM, Carl-Anders. *Bleaching*. In: Papermaking Science and Technology, Book 5. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
4. COLODETTE, J. L. *A estabilidade do peróxido de hidrogênio durante o branqueamento de polpa. Parte I: Na ausência de silicato de sódio*. O Papel, São Paulo, n. 11, p. 80-112, nov. 1990a.
5. GULLICHSEN, J. *Fiber line operations*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
6. ALEN, R. *Basic chemistry of wood delignification*. In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
7. McDONOUGH, T. Section IV: *The technology of chemical pulp bleaching*. Chapter 1: Oxygen Delignification. Dence C W and Reeve D W. Pulp Bleaching – Principles and Practice. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 215-237, 1996.
8. BEAUDRY, A. R. *Manage your metals with a multipurpose chelant*. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. Proceedings.... Atlanta: Tappi,1994. p. 1245-1271.
9. GUPTA, V. N. *Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood*. Pulp and Paper Canada, Ontario, v. 71, n. 18, p. 69-77, sep. 1970.
10. MARCOCCIA, B.; PROUGH, J. R.; ENGSTRÖM, J.; GULLICHSEN, J. *Continuous cooking applications*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
11. HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. *Evaporation of black liquor*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
12. VAKKILAINEN, E. *Chemical recovery*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.
13. ARPALAHTI, O.; ENGDAHL, H.; JÄNTTI, J.; KIISKILÄ, E.; LIIRI, O.; PEKKINEN, J.; PUUMALAINEN, R.; SANKALA, H.; VEHMAAN-KREULA, J. *White liquor preparation*. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.
14. AXEGARD, Peter. *Possibilities for improving the pulping process*. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, 2003, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
15. KANGAS, H.; ROBERTSÉN, L.; VUORINEN T. *The effect of transition metal ions on the kraft pulping process*. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 84 (7), 2002.
16. LUNDQVIST, F.; BRELID, H; ELIASSON, A.; TOMANI, P.; WADSBORN, R. *Improved process efficiency by pre-treatment of chips?* In: International Conference on New Available Technologies, 8º, 2005a, Stockholm.
17. LUNDQVIST, F; BRELID, H; SALTERBERG, A.; GELLERSTEDT, G; TOMANI, P. *Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking*. In: Appita Annual Conference and Exhibition, 59º, 2005b, Auckland, New Zealand.
18. LINDGREN, K.; BERGLIN, N.; BRELID, H. *Effects of the use of an NPE chip kidney in a closed bleach plant*. In: TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002.
19. BRELID, H. *Chip Leaching before Cooking*. In: International Conference on New Available Technologies, 7º, 2002, Stockholm.
20. COLODETTE, J. L.; DENCE, C. W. J. *Pulp Paper Sci.*15 (3):J79-83 (1989).