

Agosto — 1980



artigo técnico

o uso do boridreto de sódio como aditivo no cozimento kraft

CELSO E. B. FOELKEL
AUGUSTO FERNANDES MILANEZ

APRESENTAÇÃO

Com a preocupação crescente da disponibilidade de madeira para a fabricação de celulose, novas pesquisas vão sendo realizadas.

Neste trabalho, realizado em 1978, na Ceni-

bra, os autores nos apresentam o uso do boridreto de sódio como uma forma eficiente, apesar de bastante cara, de evitar a reação de descascamento da madeira, quando tratado com álcali a quente.

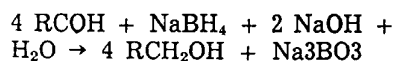
1. INTRODUÇÃO

Atualmente, tem-se procurado ganhar máximo proveito da madeira, cuja disponibilidade está escasseando. O processo kraft é reconhecidamente um processo de baixo rendimento. Quando se quer aumentar o rendimento em polpa, pode-se preservar mais lignina e/ou mais carboidratos. Nos processos mecânicos e semi-químicos, interessa preservar ambos. Nos processos químicos o desejo é o de se preservar carboidratos.

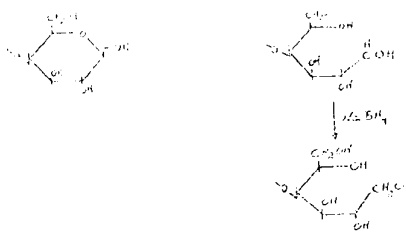
Ao se tratar a madeira com álcali a quente, uma considerável parte dos carboidratos é removida por dissolução de polissacarídeos de cadeia curta e degradação dos de cadeia longa. Uma das formas de se evitar esta degradação é a redução do grupo termi-

nal aldeídico dos carboidratos para grupo alcoólico. Isso faz com que a reação de descascamento seja evitada. O boridreto de sódio, NaBH_4 , faz isso eficientemente e seletivamente.

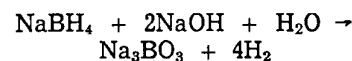
A reação básica de estabilização dos carboidratos é a seguinte:



ou esquematicamente



Infelizmente, ocorre uma reação lateral de decomposição do boridreto a altas temperaturas:



Com isso, há uma perda de boridreto que é um produto caro, há formação de hidrogênio, que eleva a pressão do digestor e se constitui em perigo pois é explosivo.

Em 1959, já se havia demonstrado que o NaBH_4 possuía efeito positivo na estabilização de carboidratos. Hartler, em 1962, patenteou a adição do boridreto de sódio ao processo kraft. Embora ocorra considerável ganho em rendimento, menor consumo de álcali e a alvura e estabilidade da alvura da polpa não-branqueada sejam melhores, o processo não entrou ainda em uso

comercial. A razão é o excessivo preço do NaBH_4 . Aos custos presentes, o boridreto deveria custar dez vezes menos para ser o seu uso vantajoso na indústria.

A presença de NaBH_4 durante o cozimento kraft de coníferas provoca um pronunciado aumento de rendimento. Isso ocorre em menor intensidade para folhosas. Um problema que ocorre é que o NaBH_4 se decompõe a comparativamente baixas temperaturas e a reação de descascamento é mais efetiva a altas temperaturas.

Para evitar estes dois fenômenos antagônicos, é preciso se fazer pequenas modificações no processo. A melhor forma de se ganhar o máximo possível em rendimento é se adicionar o boridreto a baixa temperatura, quando a taxa de degradação por descascamento é baixa. A temperaturas mais altas o boridreto se decompõe rapidamente. Logo, em cozimento kraft com boridreto, este ocorre apenas durante a fase de ascensão da temperatura.

O boridreto pode ser adicionado junto ao licor kraft em teores de 0,5 a 2,0% base madeira. Como ocorre menor degradação, o consumo de álcali é de 1,0 a 1,5% menor, em termos de Na_2O base madeira.

Outra forma de se adicionar o boridreto é em pré-tratamento da madeira a temperaturas menores que 100°C . Nesta operação de pré-tratamento pode-se recircular o reagente presente no licor usado. A efetividade do boridreto está também associada à relação licor/madeira. Maior a relação, menos efetiva é a sua ação benéfica. No pré-tratamento, os cavacos são impregnados com o licor kraft contendo 0,5 a 1% de NaBH_4 base madeira, em baixa temperatura.

Atingida a temperatura de 80°C (ótima temperatura), mantém-se o cozimento por 30 minutos, aplicando-se pressão de aproximadamente 7 atmosferas. A seguir, continua-se o cozimento normalmente. Uma parte do NaBH_4 ainda não reagiu, mas antes de se decompor pode ainda ter um efeito benéfico. A relação licor/

madeira ideal do pré-tratamento é de 5:1. Em cozimentos contínuos fica mais fácil a técnica de se pré-tratar os cavacos, pelas possibilidades de se tirar ou adicionar licores.

O uso do boridreto provoca um aumento no rendimento de 4 a 6% base madeira. Alguns autores chegam a sugerir até 10% de aumento do rendimento base madeira. Entretanto, quando se usa a mesma quantidade de álcali do cozimento sem NaBH_4 , o ganho é menor. Máximos ganhos são conseguidos usando-se 1,0 — 1,5% a menos de álcali.

Nas coníferas, o aumento em rendimento é explicado pelo aumento na retenção de glucomananas e diminuição na retenção de xilanas. Como nas coníferas o teor de glucomananas é maior que o de xilanas, o ganho em rendimento pode ser explicado por isso. O efeito observado com a glucomanana é facilmente explicado pelo que se sabe do mecanismo de degradação de carboidratos. A galactoglucomanana de conífera consiste de uma cadeia ligeiramente ramificada de anidroglicose e anidromanose, unidas por ligação B (1 \rightarrow 4). Em condições normais esta celulose é altamente degradada. Conforme a teoria da estabilização por redução, o grupo terminal desta hemicelulose seria reduzido a álcool e estabilizado.

A xilana de conífera consiste de uma cadeia de anidroxilose com ramificação de ácido 4-0-metilglucurônico e de arabinose. A arabinose estabiliza a xilana contra o descascamento. Por isso a redução com boridreto traz apenas um pequeno ganho devido à preservação adicional de xilana. Outro problema para se reduzir a retenção de xilanas é que o tratamento com NaBH_4 reduz a tendência de reabsorção das mesmas. Tanto xilanas como glucomananas são parcialmente degradadas pelo álcali e vão para o licor. Nas condições do cozimento com boridreto, as glucomananas se estabilizam primeiro e se precipitam nas fibras antes das xilanas. Então a atração entre celulose e hemicelulose di-

minui e passa a existir pouca atração e pequena área para a adsorção de xilanas, que ficam na solução do licor. Como conclusão, as glucomananas são preservadas e pouco degradadas com o NaBH_4 presente. Elas também ficam mais estáveis e parte daquelas que estavam em solução se precipitam de volta às fibras no final do cozimento. Quando não se usa NaBH_4 , a degradação de glucomananas é severa, muito mais que a de xilanas.

A adição de boridreto no cozimento kraft de folhosas dá resultados completamente diferentes daqueles com coníferas. A razão é a diferença na composição das hemiceluloses de coníferas e folhosas. As diferenças nas ligninas de ambas também influem.

A hemicelulose dominante nas folhosas é o acetato de 4-0-metilglucuronoxilana, que representa aproximadamente 25% da madeira. Em meio alcalino, a degradação se inicia no grupo terminal de anidroxilose, mas logo se interrompe quando encontra uma cadeia ácida de ácido 4-0-metilglucurônico. A reação continua quando a ramificação ácida for destruída ou então ocorrer uma hidrólise em outra parte da cadeia principal. As ramificações ácidas são também sensíveis à hidrólise e vão para solução. Assim a reação de degradação da cadeia principal continua. A adição de boridreto permite estabilizar as xilanas e o rendimento em celulose pode ser aumentado em 2 a 4%. Entretanto este aumento só é notado quando se baixa o teor de álcali em relação a um cozimento sem boridreto.

Como uma consequência do tratamento com boridreto, os grupos carbonil presentes na lignina são reduzidos e isso afeta a reatividade da lignina. Como a lignina fica menos reativa, às vezes é mais difícil sua eliminação e as vantagens do tratamento com boridreto se diluem.

No presente trabalho procurou-se detectar as influências da adição de boridreto de sódio no cozimento kraft de eucalipto, analisando-se as propriedades das celuloses resultantes.

2.

(do co:

3.

3.

m ca cc

C R T P S 9

3

2. MATERIAL

Cavacos de madeira de híbridos de *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade.

3. METODOLOGIA E

RESULTADOS

3.1 Produção de celulose

Foram realizados dois cozimentos kraft da madeira de eucalipto conforme as seguintes condições:

Cozimento 1:

Alcali ativo: 13% Na₂O

Sulfidez: 25%

Relação licor/madeira: 4/1

% NaBH₄: 2%

Tempo até 100°C: 45 minutos

Tempo a 100°C: 60 minutos

Tempo até 170°C: 45 minutos

Tempo a 170°C: 45 minutos

Cozimento 2:

Alcali ativo: 14% Na₂O

Sulfidez: 25%

Relação licor/madeira: 4/1

Temperatura máxima: 170°C

Tempo até 170°C: 90 minutos

Tempo a 170°C: 45 minutos

As duas celuloses foram lavadas e depuradas e se calcularam rendimentos bruto e depurado, teores de rejeitos, números kappa, viscosidades e alvuras. Os resultados para estas determinações estão relatados no quadro 1.

3.2 Propriedades físico-mecânicas das celuloses

As celuloses foram refinadas em moinho PFI de acordo com o método TAPPI T 248 (3,4 kg/cm e 0,2 mm). A seguir foram formadas folhas de gramatura aproximadamente 60 g/m² que foram testadas de acordo com o método TAPPI T 220.

Os resultados estão apresentados nos quadros 2 e 3.

QUADRO 1: Resultados dos cozimentos

Cozimento	1 (com NaBH ₄)	2 (sem NaBH ₄)
Rendimento bruto, %	53,4	51,8
Rendimento depurado, %	53,1	51,1
Teor de rejeitos, %	0,3	0,7
Número kappa	14,8	18,5
Viscosidade, cps	28,8	22,6
Alvura, °GE	35,3	27,3

QUADRO 2: Propriedades físico-mecânicas da celulose boridreto/kraft de *E. urophylla*.

	590	500	350	200
Grau de refino, CSF	590	500	350	200
Grau de refino, °SR	17	25	37	54
N.º de rotações, 10 ³	0	3,0	9,5	16,0
Auto-ruptura, km	5,4	7,5	8,8	9,7
Fator de estouro	21,4	35,0	62,5	66,8
Fator de rasgo	70	88	101	106
Dobras duplas	8	48	150	458
Elongação, %	2,2	3,2	3,8	4,4
Densidade, g/cm ³	0,51	0,57	0,62	0,67

QUADRO 3: Propriedades físico-mecânicas da celulose kraft de *E. urophylla*.

	620	500	350	200
Grau de refino, CSF	620	500	350	200
Grau de refino, °SR	17	25	37	54
N.º de rotações, 10 ³	0	5,0	10,5	16,5
Auto-ruptura, km	4,8	7,4	9,4	9,9
Fator de estouro	13,8	43,0	63,5	72,5
Fator de rasgo	82	118	113	111
Dobras duplas	6	30	110	290
Elongação, %	1,2	2,5	4,0	4,3
Densidade, g/cm ³	0,51	0,58	0,65	0,70

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Conforme o esperado, frente às informações contidas na literatura, o cozimento de madeira de eucalipto (folhosa) em solução de soda cáustica, sulfeto de sódio e boridreto de sódio conduziu às seguintes principais características, em relação ao processo kraft convencional:

- a. ganho em rendimento acima de 2% base madeira, para uma adição de 2% de NaBH_4 ;
- b. diminuição no teor de rejeitos devido ao tempo maior de impregnação, em razão do pata-mar a 100°C para que o NaBH_4 tivesse sua ação melhorada;
- c. maior e mais eficiente deslignificação, o que é mostrado pelo menor número kappa da celulose boridreto/kraft;
- d. menor consumo de álcali ativo para deslignificação. No caso, utilizou-se 1% a menos de Na_2O base madeira e ainda assim se chegou a celulose com significativamente menor número kappa;
- e. maior alvura na celulose não-branqueada boridreto/kraft. Esta diferença foi de 8°GE.
- f. maior viscosidade da celulose boridreto/kraft, mesmo estando esta a menor número kappa;
- g. resistências ligeiramente inferiores para a celulose boridreto/kraft, à exceção da resistência ao dobramento que foi suavemente melhor que a obtida para a celulose kraft convencional.

O PAPEL



único órgão oficial de divulgação de noticiário da
abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel

De Utilidade Pública, pelo Decreto Nº 11091 de 12/1/78

AGOSTO/1980

índice

RIO GRANDE - VAL. DE CELULOSE DO SUL	
Central do Papel e da Celulose	
N.º 0039	
Data: 09.03.83	

MENSAGEM:

Equação de N Incógnitas pág. 3

REPORTAGEM:

V Fórum Anave pág. 31

TRABALHOS TÉCNICOS:

Processo potassa cáustica para produção de celulose de eucalipto pág. 33

A cultura do sisal para fabricação de celulose pág. 37

Existe ainda um importante mercado para o papel feito a mão .. pág. 44

O uso do boridreto de sódio como aditivo no cozimento kraft pág. 69

NOTICIÁRIO ABCP:

Bolsa de Intercâmbio Energético; Uma nova forma de apresentação dos volumes encontrados em nossa Biblioteca; A admissão de novos sócios; os Cursos realizados pela Divisão de Ensino, no MIC e no BNDE; e as reuniões da Divisão de Normas e Especificações . pág. 73

NOTICIÁRIO ABRAP: pág. 95

NOTICIÁRIO NACIONAL: pág. 99

NOTICIÁRIO INTERNACIONAL: pág. 103

XIII CONGRESSO ANUAL DA ABCP: pág. 107

Este número contém 114 páginas