

ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NA POLPAÇÃO ALCALINA DE *Eucalyptus saligna*

Lúcia Helena Jerônimo¹
Celso E. B. Foelkel²
Maria C. M. Silva³
Sonia M. B. Frizzo⁴

RESUMO

O presente trabalho avaliou diferentes maneiras de se realizar cozimentos alcalinos de madeira de *Eucalyptus saligna* tendo como objetivo estudar a influência da antraquinona (AQ), visando diminuir os compostos reduzidos de enxofre nas emissões aéreas, através de redução da sulfidez. Foram realizados 10 cozimentos com álcali ativo variando de 19 a 21%, sulfidez de 0 a 20% e antraquinona de 0 a 0,1%, visando números kappa de $15,5 \pm 1,5$, em condições alcalinas normais controladas pelo fator H. Após, as polpas sofreram deslignificação com O₂, buscando números kappa próximos a 10. De um modo geral, a adição de antraquinona melhorou a deslignificação, possibilitando a redução da sulfidez. Os cozimentos kraft/AQ com sulfidez de 5 e 10% apresentaram resultados satisfatórios podendo ser utilizados em substituição ao kraft convencional, proporcionando redução da sulfidez do processo sem perdas da qualidade da polpa final produzida. Já o cozimento kraft/AQ em condições usuais de sulfidez (20%) não mostrou vantagens em relação ao kraft convencional. O cozimento soda/AQ, apesar de desempenho ligeiramente inferior, tem potencial para instalações onde o problema de odor é crítico.

Palavras-chave: antraquinona, sulfidez, cozimento alcalino, *Eucalyptus saligna*, processo kraft.

SUMMARY

The present work evaluated different processes and ways of cooking the *Eucalyptus saligna* wood. The objective was to evaluate the influence of the anthraquinone addition, aiming the reduction of the total reduced sulphur (TRS) on the aerial emissions, by reducing the sulphidity. Putting into practice 10 cookings with active alkali varying from 19 and 21%, sulphidity at 0 to 20% and anthraquinone at 0 to 0.1%, to look for kappa numbers of 15.5 ± 1.5 , in the usual alkaline conditions, controlled by H factor. After, the pulps were submitted to oxygen delignification, seeking kappa number near 10. Generally, additions of the anthraquinone increased the delignification rate, warranting the reduction of the sulphidity. The kraft/AQ cookings at sulphidities of 5 and 10% showed satisfactory results making it possible the substitution from conventional kraft cooking, giving a reduction in the sulphidity of the process without lacking in final quality of the pulp. The kraft/AQ cooking under usual sulphidity conditions (20%) did not show advantages compared to the normal kraft cooking. In spite of a slightly lower performance, the soda/AQ cooking has enough potential to be used where the odor is a critical problem.

Key words: anthraquinone, sulphidity, alkaline pulping, *Eucalyptus saligna*, kraft cooking.

¹ Mestre em Engenharia Florestal - Curso de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

² Prof^o Dr. do Departamento de Ciências Florestais. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

³ Prof^a Msc. do Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

⁴ Prof^a Msc do Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria,

INTRODUÇÃO

Ao longo dos tempos, o Brasil vem-se caracterizando como um grande produtor de celulose, principalmente fibra curta de eucalipto, possuindo fábricas modernas que estão cada vez mais procurando avanços tecnológicos. Neste cenário, a preocupação ambiental aumenta a cada dia. As indústrias de celulose são conhecidas pelos impactos ambientais que podem causar, principalmente em relação à poluição do ar e das águas. Um dos principais processos de transformação da madeira em celulose, o processo kraft, pelo fato de se basear no uso de compostos de enxofre, é uma das causas para formação de odor desagradável. Mudanças nos atuais processos de polpação têm proporcionado ganhos na eficiência de reações, principalmente na redução das emissões atmosféricas de gases de enxofre.

Uma variação na utilização do processo kraft para a redução da emissão dos compostos reduzidos de enxofre (TRS, "total reduced sulphur") é o abaixamento da sulfidez no licor de cozimento. A geração de compostos odorosos, tais como mercaptanas, pode ser minimizada pela manutenção da sulfidez em níveis abaixo de 10%. O uso de aditivos auxiliares de cozimento, principalmente da antraquinona, tem favorecido esta nova alternativa do processo (OLIVEIRA et al., 1996).

O principal objetivo deste trabalho foi verificar a influência da antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna* em cozimentos soda e kraft com baixa sulfidez.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo kraft é o mais empregado, atualmente, para produção de celulose. Originou-se a partir do processo soda pela introdução de sulfeto de sódio, o qual possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose. Apesar das várias vantagens apresentadas, a formação de compostos de enxofre, característicos do processo, causa poluição odorífica, impossibilitando sua utilização em algumas indústrias (GOMIDE et al., 1987).

O processo kraft apresenta grandes vantagens sobre os demais, tais como adaptação a todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistências e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE et al., 1980).

Uma das características principais do processo kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Esta qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (número kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades físico-mecânicas. Porém, estas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de cozimento, entre outros (SILVA, 1994).

O odor é um dos principais problemas ambientais de fábricas de celulose. O processo kraft apresenta emissões aéreas poluentes, que incluem tanto gases mal-cheirosos como material particulado (FOELKEL et al., 1983).

Segundo Kawasaki Kasei Chemical apud SILVA (1994) o melhor método de eliminação dos compostos mal-cheirosos seria a completa remoção dos compostos de enxofre do processo kraft, o que o transformaria no processo soda.

O processo soda apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft. Essas desvantagens são atribuídas ao tempo de cozimento excessivamente longo, às altas temperaturas e altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas. Porém, este processo seria uma excelente solução de substituição ao kraft, caso se conseguissem melhoras na taxa de deslignificação, no rendimento e na qualidade da polpa. A antraquinona (AQ), em adição ao processo soda e em condições otimizadas de cozimento tem demonstrado grande potencial para estas finalidades (GOMIDE & OLIVEIRA, 1979).

Segundo GOMIDE & OLIVEIRA (1979), as reações da AQ durante o processo soda e kraft consistem, basicamente, na oxidação dos carboidratos da madeira e na hidrólise de ligações éter da lignina. A AQ causa a oxidação do grupo redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal. Essa estabilização resulta em proteção dos mesmos contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente, causa um aumento do rendimento. A ação da AQ sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise das ligações β -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor peso molecular, o que resulta em uma intensificação da taxa de deslignificação e remoção da mesma.

Blain apud GOMIDE et al. (1980), estudando a polpação alcalina para madeiras de folhosas com sulfidez variando de 0 a 25%, indica que em qualquer sulfidez, dentro deste limite, a presença de antraquinona proporcionou benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, rendimentos e viscosidades mais altos.

FOELKEL et al. (1987) concluíram ser possível trabalhar a baixa sulfidez (10%) com a adição de antraquinona e obter polpa com boas características de qualidade e propriedades físico-mecânicas.

De acordo com BLAIN (1992), dependendo das características operacionais de cada fábrica, é possível se esperar uma redução de TRS pela redução da sulfidez com a adição de pequenas doses de antraquinona.

MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado para a realização deste trabalho constituiu-se de cavacos de *Eucalyptus saligna*. Estes cavacos foram deslignificados em digestor de laboratório. Os cozimentos foram controlados por fator H para que se atingisse a mesma faixa de deslignificação (n° kappa $15,5 \pm 1,5$). Trabalhou-se com 4 níveis de sulfidez, variando-se o álcali ativo (expresso como NaOH) e a quantidade de antraquinona adicionada (base madeira seca).

As condições utilizadas para os cozimentos são apresentadas nos quadros 1 e 2.

QUADRO 1 - Condições dos cozimentos.

	NORMAL
Temp. máTx. (°C)	170
Tempo até temp. máx. (min)	60
Tempo à temp. máx. (min)	45
Relação licor-madeira	4:1
Sulfidez (%)	0-20
Álcali ativo (% como NaOH)	19-21
Antraquinona (%)	0-0,1
Fator H	842

QUADRO 2 - Condições de sulfidez, álcali ativo e antraquinona.

	Álcali ativo (%)	Sulfidez (%)	Antraquinona (%)
kraft	19	20	0
kraft/AQ	19	20	0,05
kraft/AQ	20	10	0,05
kraft/AQ	20,5	5	0,05
soda/AQ	21	0	0,1

Para cada cozimento a quantidade de cavacos utilizados foi de 2000gse (gramas equivalentes secas em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$). Em cada tratamento realizaram-se duas repetições, somando 10 cozimentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os cozimentos e para a deslignificação com O_2 estão apresentados nos quadros 3 e 4, respectivamente.

QUADRO 3 - Resultados dos cozimentos.

Caracterização das polpas	Tipos de cozimento				
	soda/AQ 0% sulf.	kraft/AQ 5% sulf.	kraft/AQ 10% sulf.	kraft/AQ 20% sulf.	kraft 20% sulf.
Rendimento bruto (%)	51,4	52,1	50,9	52,1	52,2
Rendimento depurado (%)	51,3	52,0	50,8	52,0	52,1
Teor de rejeitos (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Número kappa	15,3	15,8	14,1	15,2	16,3
Viscosidade (cm^3/g)	1051	1025	1053	1154	1226
Alvura (%ISO)	41,5	40,7	42,0	40,0	41,0
Álcali consumido (% base madeira)	11,1	10,8	10,2	11,8	11,4

QUADRO 4 - Resultados da deslignificação com O_2 .

Caracterização das polpas	Tipos de cozimento				
	soda/AQ 0% sulf.	kraft/AQ 5% sulf.	kraft/AQ 10% sulf.	kraft/AQ 20% sulf.	kraft 20% sulf.
Número kappa	9,8	10,1	9,0	10,1	10,7
Eficiência deslignificação (%)	36,3	36,0	36,2	33,6	34,3
Alvura (%ISO)	54,6	53,6	55,7	54,4	54,4
Viscosidade (cm^3/g)	820	827	894	978	941

Rendimentos e teor de rejeitos

Apesar do cozimento kraft apresentar os melhores resultados, tanto para rendimento bruto como para depurado, os cozimentos soda/AQ e kraft/AQ com baixa sulfidez apresentaram resultados significativos, demonstrando que com a adição de antraquinona é possível se obter celulose com rendimentos comparáveis a celulose do processo kraft.

Os teores de rejeito são praticamente nulos para todos os níveis de sulfidez. FERREIRA (1996), trabalhando nas mesmas condições do cozimento normal, com sulfidez de 8%, obteve os mesmos valores para teor de rejeitos e rendimento depurado, ou seja, igual a 51,9%, ficando bem próximo dos valores aqui analisados.

Número kappa

O nº kappa é utilizado na determinação do grau de deslignificação da polpa e também como parâmetro para a quantificação da carga de químicos a ser aplicada no branqueamento.

De um modo geral não houve diferença na taxa de deslignificação das polpas analisadas pois foi considerada uma faixa ideal de nº kappa entre $15,5 \pm 1,5$.

Viscosidade

De um modo geral, as polpas estudadas apresentaram viscosidades altas. Nota-se uma superioridade do processo kraft em relação aos demais, ainda devido às melhores condições proporcionadas pelo sulfeto de sódio. As polpas kraft/AQ com baixa sulfidez e soda/AQ apresentaram viscosidades bem próximas, mostrando a eficiência da antraquinona em relação à proteção dos carboidratos, como relatado por GOMIDE & OLIVEIRA (1979).

Alvura

A alvura está intimamente ligada ao nº kappa, o qual apresenta relação direta com o teor de lignina residual na polpa (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

Os resultados obtidos mostram uma pequena oscilação nas alvuras, relacionadas ao nº kappa obtido. Os valores mostram similaridades com aqueles encontrados por FERREIRA (1996), ou seja, próximos a 42%ISO.

Álcali consumido

O consumo de álcali pelas polpas foi praticamente uniforme em todos os níveis de sulfidez.

CONCLUSÕES

O processo kraft/AQ com baixa sulfidez (5 e 10%) apresentou grande viabilidade como alternativa ao processo kraft convencional por apresentar um bom rendimento de cozimento.

O processo kraft convencional deve ser utilizado quando se visa alcançar maiores viscosidades da polpa. É possível que o processo kraft/AQ com baixa sulfidez também possa suprir essa exigência, mas certamente com aumento da dosagem de antraquinona, o que não foi objetivo desse estudo.

Devido ao fato de não apresentar sulfidez alguma, o processo soda/AQ demonstrou potencial de utilização em instalações industriais com problemas ambientais de odor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLAIN, T. J. *Antraquinone pulping: fifteen years after*. Boston: Tappi Pulping Conference, 1992.
- FERREIRA, G. W. *Qualidade da celulose kraft-antraquinona de Eucalyptus dunnii Maiden plantado em cinco espaçamentos em relação ao Eucalyptus grandis Hill ex Maiden e Eucalyptus saligna Smith*. Santa Maria: UFSM, 1996. 128p. Dissertação

- FOELKEL, C. E. B., BARRICHELO, L. E. G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ/USP, ESALQ, 1975. 207p.
- FOELKEL, C. E. B., BUSNARDO, C. A., RATNIEKS, E. et al. **Processo kraft-antraquinona: estudo de influência da sulfidez**. Guaíba: Riocell, 1987. 17p. (Relatório Técnico 118).
- FOELKEL, C. E. B., HERRERA, J., VESZ, J. B. et al. **Controle das emissões de H₂S no forno de cal através de suas variáveis operacionais**. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 3., 1983, São Paulo. Anais. São Paulo, ABCP, 1983.
- GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v.3, n.2, p.208-220, 1979.
- GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C., COLODETE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2, p.203-214, 1980.
- GOMIDE, J. L., VIVONE, R. R., MARQUES, A. R. **Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.*** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1987, São Paulo. Anais... São Paulo: ABCP, 1987.
- OLIVEIRA FILHO, A. C, LIMA, E. R., SILVA, F. G. et al. Controle das emissões atmosféricas: uma preocupação permanente do setor. **Revista O Papel**, São Paulo, n.09, p.84, 1996.
- SILVA JR, F. G. **Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9-10-dihidroxiantraceno) para madeira de eucalipto**. Piracicaba: USP/ESALQ, 1994. 172p. Dissertação (Mestrado em Ciências- Ciência e Tecnologia da Madeira). - Universidade de São Paulo, 1994.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa Riocell S. A. por todo o suporte técnico-financeiro do trabalho, bem como pela concessão de bolsa de estudo para a aluna.