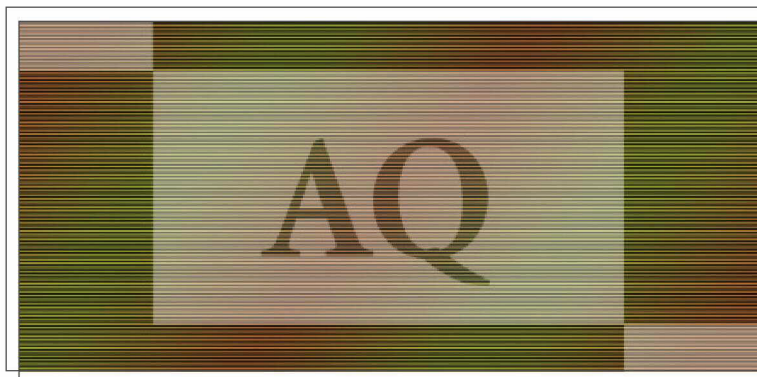


# Efeito da redução da sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto

*Effect of sulfidity reduction and addition of anthraquinone on pollutant emission and quality of Eucalyptus kraft pulp*

*Efecto de la reducción de la sulfidez, con adición de antraquinona, en las emisiones contaminantes y en la calidad de la pulpa kraft de eucalipto*



**\*VENCEDOR DO PRÊMIO KVAERNER PULPING, CONCEDIDO AO MELHOR TRABALHO VOLTADO AO DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE COZIMENTO, LAVAGEM E BRANQUEAMENTO**

## Autores

Fabício J. Silva<sup>1</sup>

José L. Gomide<sup>1</sup>

Jorge L. Colodette<sup>1</sup>

Alberto Carvalho de Oliveira Filho<sup>2</sup>

**Palavras-chave:** TRS, sulfidez, antraquinona, xilanas, ácidos hexenurônicos, branqueabilidade, propriedades físico-mecânicas

## Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da redução da sulfidez e adição de antraquinona (AQ) na geração de mercaptanas, nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto. Foi utilizada carga de álcali efetivo de 16,3%, tempo de cozimento de 100 minutos e temperatura de 160°C, constantes para todos os experimentos. Utilizou-se um delineamento experimental, tendo sido realizados cozimentos com

sulfidez de 20%, 25%, 30% e 35% e, para cada nível de sulfidez, cargas de AQ de 0,0%, 0,03%, 0,06% e 0,10% (base madeira). Estabeleceu-se, por meio de análise de regressão, o modelo matemático  $\ln(k) = b_0 + b_1 \ln(s) + b_2 \ln(AQ)$ , utilizando-se valores de número kappa (K), níveis de sulfidez (S) e cargas de AQ.

A equação foi utilizada para estabelecer combinações de sulfidez e AQ para o mesmo grau de deslignificação (número Kappa=17±0,5). As polpas foram branqueadas, utilizando-se a seqüência

## Abstract

The objective of this study was to evaluate the impact of sulfidity reduction and AQ addition on TRS production, chemical characteristics, bleachability and physical-mechanical properties of Eucalyptus kraft pulp. Identical effective alkali charge (16.3%), cooking time (100min) and cooking temperature (160° C) were used for all experiments. Different levels of sulfidities 20; 23; 30 and 35% and several charges of AQ for each sulfidity level (0.0, 0.03, 0.06 and 0.10 %) were used. Kappa numbers, sulfidity levels and AQ charges were used to establish a mathematical model ( $\ln(K) = b_0 + b_1 \ln(S) + b_2 \ln(AQ)$ ) using multi-regression analysis. The equation was used to calculate different combinations of sulfidity and AQ charge to obtain the same kappa number (17±0.5). The pulps produced were bleached by the sequence (OO)DEoD(PO) and refined using PFI mill. The results showed that increasing AQ charge above a certain level did not intensify delignification.

Reduction of sulfidity from 33% to 15% with AQ addition reduced formation of methylmercaptan up to 63%. AQ addition resulted in higher yield, lower pulp viscosity, better xylan retention but had no effect on hexenuronic acid content. Sulfidity reduction and addition of AQ decreased pulp bleachability but resulted in better pulp refnability in terms of energy required to reach the same tensile index. Others properties were not affected with reduction of sulfidity and addition of AQ.

**Key words:** TRS, sulfidity, anthraquinone, xylan, hexenuronic acids, bleachability, physical-mechanical properties

<sup>1</sup>Laboratório de Celulose e Papel. Departamento de Engenharia Florestal - UFV. Viçosa. Brasil; <sup>2</sup>Aracruz Celulose S/A

ECF(OO)DEoD(PO) e refinadas a vários níveis de refino. Verificou-se que aumentos da carga de AQ acima de determinado nível não intensificaram a taxa de deslignificação. A redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu a formação de metilmercaptana em até 63%. A adição de AQ proporcionou aumento do rendimento de polpação e redução da viscosidade. A ação da AQ resultou em maior retenção de xilanas, mas o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado. A branqueabilidade da polpa foi prejudicada pela redução da sulfidez e adição de AQ. Essas condições também resultaram em menor consumo de energia de refino para se atingir o mesmo índice de tração, mas as outras propriedades físico-mecânicas não foram afetadas.

### Introdução

A indústria de celulose está cada vez mais focada em maior eficiência de deslignificação do processo *kraft*, devido a pressões ambientais e de mercado. Os conceitos de deslignificação seletiva, com objetivo principal de aumentar o rendimento sem prejudicar a qualidade da polpa, alcançado pela uniformização da carga de álcali e diminuição da temperatura no digestor, são exemplos de tecnologias utilizadas para a produção de polpas com baixo impacto ambiental.

No entanto, as modernas tecnologias dos processos *kraft* modificados não eliminam e nem mesmo diminuem uma das suas principais desvantagens: a inevitável formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), como a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), o dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3)_2\text{S}$  e o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ , que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

Os compostos de enxofre são formados pela reação entre os íons hidrossulfeto e os grupos metoxílicos da

lignina. Devido ao caráter fortemente nucleofílico, os íons hidrossulfeto clivam os grupos metoxílicos da lignina, formando a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{S}^-$ ) e a estrutura catecol correspondente (Esquema 1). Os íons  $\text{CH}_3\text{S}^-$  podem, subsequentemente, clivar o grupo metoxílico para formar o dimetilssulfeto,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , ou podem ser oxidados e formar o dimetildissulfeto,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ . Os íons hidroxilas, sendo nucleófilos mais fracos, reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável (1, 2, 3).

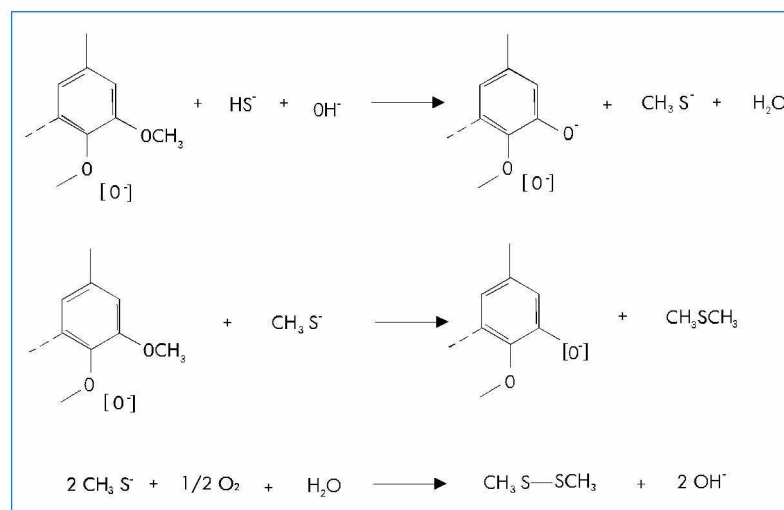
Aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS. Além disso, as energias de ativação para formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  são menores que as das reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento (4, 5).

Mudanças no processo de polpação para baixos níveis de sulfidez com adição de AQ podem constituir uma alternativa para a redução da carga poluente. No entanto, são raras as publicações relatando o emprego de aditivos para a redução de emissões atmosféricas.

A AQ tem sido utilizada pela indús-

tria de celulose, visando ao aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número *kappa* (6). Essas aplicações geralmente objetivam a eliminação de gargalos, tendo como as principais áreas envolvidas as caldeiras de recuperação, a caustificação, os digestores e a planta de branqueamento (7). Alguns autores têm reportado os efeitos das condições de polpação na formação de TRS (9,10,11). Segundo BLAIN (8), algumas reduções nas emissões dos compostos reduzidos de enxofre foram alcançadas mediante reduções da sulfidez. LIMA et al. (12) relatam que uma redução na sulfidez de 16% a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de TRS (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%. Segundo CHAI et al. (13), utilizando-se baixos níveis de sulfidez, foi possível reduzir as concentrações de  $\text{CH}_3\text{SH}$  no licor *kraft*. A adição de AQ também reduziu significativamente a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ , para um dado número *kappa*, devido à aceleração na taxa de deslignificação.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) presentes nos condensados têm



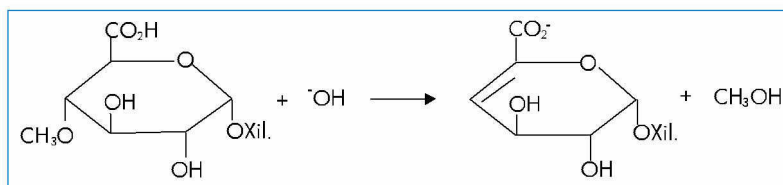
Esquema 1 – Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metilmercaptano (1)

constituído, também, uma preocupação ambiental. Os COVs constituem uma importante fonte de material orgânico biodegradável, aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos condensados gerados no processo de polpação. Esses compostos são responsáveis por cerca de 20% da DBO<sub>5</sub> na polpação de madeiras de coníferas (14).

O metanol é considerado o principal composto orgânico volátil produzido na polpação alcalina (13, 15, 16). Esse álcool é formado pela hidrólise alcalina dos ácidos 4-O-metilglucorônicos das hemiceluloses (4-O-metilglucuronoxilanas) em ácidos hexenurônicos, conforme mostrado no Esquema 2 (17). O teor de grupos de ácidos hexenurônicos na polpa depende da temperatura e tempo de cozimento, da concentração dos íons hidroxilas e da força iônica (18).

A reação de desmetilação dos grupos metoxilicos da lignina também pode formar metanol (14, 17). No entanto, a quantidade de grupos metoxilicos que podem ser desmetilados é muito pequena (17). Portanto, é razoável assumir que a maior parte do metanol é formada através da hidrólise dos grupos de ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas. Segundo ZHU et al. (17), a formação de metanol a partir das hemiceluloses de madeiras de fibra longa contribui com cerca de 40% do total do metanol formado. Considerando que cerca de 25% são liberados naturalmente da madeira, os 35% restantes devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina.

Em estudos recentes (16), constatou-se que a formação de ácidos hexenurônicos (AHex) está diretamente relacionada com a formação de metanol e que o aumento da sulfidez, para uma dada carga de álcali ativo, e a adição de AQ reduzem a formação deste álcool. Em ambos os casos, o aumento da taxa de deslignificação possibilitou menor tempo de cozimento e, conseqüentemente,



Esquema 2 – Formação de ácido hexenurônico durante a polpação kraft (18)

uma redução na formação de metanol.

Tem sido demonstrado que as condições de polpação influenciam significativamente a qualidade da polpa, afetando a viscosidade, as características químicas, a branqueabilidade e as propriedades físicas das polpas (20, 21, 22). Segundo LAI et al. (23), as condições de polpação exercem influências significantes na reatividade da lignina kraft residual durante o branqueamento com oxigênio. JIANG et al. (22) reportaram que a utilização de AQ reduziu a eficiência da deslignificação com oxigênio e a branqueabilidade de polpas polissulfeto-AQ, em relação às polpas polissulfeto e kraft convencional.

Com relação às propriedades físico-mecânicas, alguns autores relatam que, em geral, o uso de AQ na polpação kraft não afeta a resistência das polpas quando a sulfidez e o número kappa - objetivo permanecem constantes (7, 20, 24).

O objetivo do presente estudo foi avaliar o impacto do uso da antraquinona e da redução da sulfidez na geração dos compostos voláteis de enxofre, bem como avaliar os efeitos na branqueabilidade, nas propriedades físico-mecânicas e nas características químicas da polpa.

## Experimental

A polpação kraft-AQ foi realizada em digestor laboratorial rotativo, constituído de quatro reatores. Para cada cozimento foram utilizados 250 gramas de cavacos e carga de álcali efetivo de 16,3%, como NaOH. Os níveis de sulfidez foram 20%, 25%, 30%, 35% e cargas de antraquinona 0,0%, 0,03%, 0,06% e 0,10% (base madeira) para cada

nível de sulfidez. O digestor foi aquecido por 90 minutos até atingir a temperatura de cozimento (160°C) e foi mantido nessa temperatura durante 100 minutos. Ao final do cozimento, o digestor foi resfriado pela drenagem do licor negro e as polpas foram exaustivamente lavadas.

Os números kappa obtidos com os diferentes níveis de sulfidez e antraquinona foram utilizados em uma análise de regressão múltipla, tendo sido determinado um modelo matemático  $[Ln(k) = b_0 + b_1 Ln(S) + b_2 Ln(AQ)]$ , em que o número kappa (K) era função da sulfidez (S) e da dosagem de antraquinona (AQ). Utilizando-se essa equação, foram determinadas as cargas de antraquinona necessárias para produzir polpas com o mesmo número kappa (17±0,5), empregando-se diferentes níveis de sulfidez (33%, 28%, 20% e 15%). Esses cozimentos foram realizados em digestor laboratorial M&K dotado de trocador de calor e circulação forçada de licor. Ao final de cada cozimento, foram coletados os gases não condensáveis e condensados contaminados, gerados no processo, conforme figura 1. As polpas produzidas foram lavadas exaustivamente e, posteriormente, foram determinados os números kappa e viscosidades.

A formação de TRS foi determinada analisando-se as concentrações de CH<sub>3</sub>SH nos gases não condensáveis. As análises foram realizadas por cromatografia de fase gasosa, utilizando-se a técnica de injeção direta. As realizadas em um cromatógrafo a gás SHIMADZU, modelo GC-17A, equipado com detector de

ionização de chamas. Foi utilizada uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. As condições de análise foram as seguintes: temperatura de 40°C para o injetor, 40°C para a coluna, 170°C para o detector, razão de split de 1:50, volume de injeção de 400 µL, nitrogênio como gás carreador com fluxo de 1,0 mL/min. e tempo de corrida de 5 minutos. A curva de calibração foi construída utilizando padrão comercial de CH<sub>3</sub>SH, com concentrações variando de 1,7 a 12,5 ppm.

Os condensados contaminados foram caracterizados por meio das análises de DQO, da DBO<sub>5</sub>, do conteúdo de metanol presente e concentração de TRSs dissolvidos. As concentrações de TRS nos condensados contaminados foram determinadas por meio da titulação do enxofre total reduzido, empregando-se solução de iodo e ácido sulfúrico, seguido de titulação com tiosulfato de sódio.

As concentrações de metanol foram determinadas por cromatografia de fase gasosa, utilizando-se cromatógrafo a gás SHIMADZU, modelo GC-17A, equipado com detector de ionização de chamas, coluna capilar HPINNOWax (50 m x 0.2 mm). As condições de análise foram as seguintes: temperatura de 200°C para o injetor, 60°C para a coluna, 230°C para o detector, razão de split de 1:30, volume de injeção de 1 µL, hidrogênio como gás carreador e tempo de corrida de 10 minutos, seguido de aquecimento a 50°C/minuto até 200°C.

As análises de carboidratos e ácidos hexenurônicos foram realizadas por cromatografia de fase líquida (HPLC), após a hidrólise total das polpas. O teor de glucanas e xilanas foi determinado utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de índice de refração, RID-10A, colunas HPX 87P (7,8 mm x 300 mm) e SCR 101P (7,9 mm x 300 mm), acopladas e aquecidas a 80°C. As amostras foram

Tabela 1 – Condições empregadas nos estágios de branqueamento

Estágio de branqueamento					
Condições	(OO)	D <sub>0</sub>	E <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	(PO)
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	55	80	75	95
Tempo, min	90	20	20+70	210	60
Pressão, kPa	600	-	200	-	300
pH final	11,5-12,0	2,5-3,0	±11,0	3,5-4,0	±10,8

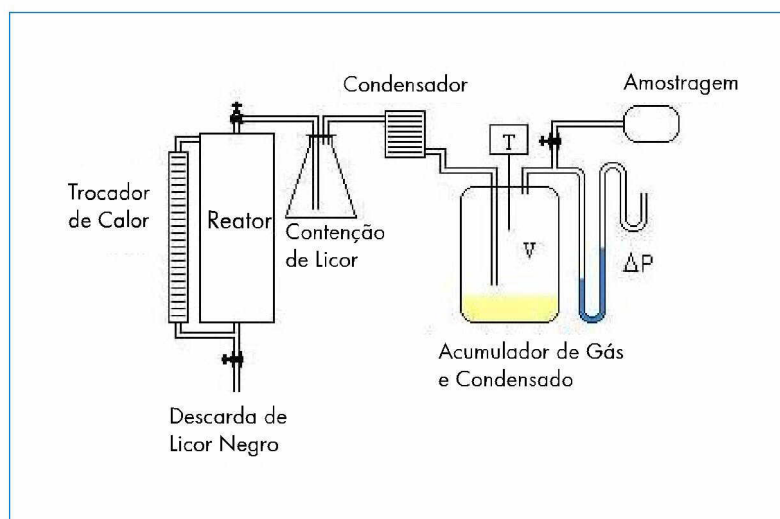
Tabela 2 – Normas TAPPI para a avaliação das propriedades físico-mecânicas e óticas das polpas

Teste	Norma
Gramatura	TAPPI T410 om-98
Espessura	TAPPI T411 om-97
Índice de Tração	TAPPI T404 om-92
Índice de Rasgo	TAPPI T414 om-87
Índice de Arrebatamento	TAPPI T403 om-97
Volume Específico Aparente	TAPPI T220 om-88

Tabela 3 – Números kappa obtidos nas diferentes dosagens de AQ e níveis de sulfidez

Sulfidez, %	Antraquinona, %			
	0,0	0,03	0,06	0,10
35	16,9	15,6	15,0	14,7
30	18,0	16,4	15,6	15,1
25	19,5	17,1	16,0	15,8
20	20,9	18,1	16,6	16,2
15	—	—	18,3	17,2

Figura 1 – Sistema para coleta dos gases não-condensáveis e condensados contaminados



eluídas com água deionizada a um fluxo de 0,4 mL/min e tempo de corrida de 70 minutos. Foram utilizados padrões analíticos de glicose e xilose para a construção das curvas de calibrações e quantificação dos carboidratos. O teor de ácidos hexenurônicos foi determinado utilizando-se detector de UV-Visível, modelo SPD-10A, e coluna SCR 102H (8 mm x 300 mm), aquecida a 40°C. As amostras foram eluídas com HClO<sub>4</sub> (5 mmol/L) com fluxo de 1,0 mL/min e tempo de corrida de 40 minutos. Foi utilizado padrão comercial do ácido 2-furanocarboxílico para a construção da curva de calibração e quantificação dos ácidos hexenurônicos

O efeito da redução da sulfidez e adição de antraquinona na branqueabilidade das polpas, produzidas com álcali efetivo, tempo e temperatura constantes, foi avaliado pela seqüência ECF (OO)DEoD(PO), conforme condições mostradas na Tabela 1.

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI, a vários níveis de revoluções (0, 300, 750, 1.500 e 3.000). As folhas para testes físico-mecânicos foram confeccionadas conforme norma TAPPI, com aproximadamente 60g/m<sup>2</sup>, e testadas conforme descrito na Tabela 2. Os testes relacionados a esforços de tração foram realizados em aparelho INSTRON, modelo 4202, com distância entre garras de 100mm, velocidade de teste de 25mm/min, célula de carga de 1000N e aquisição automática de dados. Os testes de resistência ao rasgo e arrebentamento foram realizados em aparelhos Elmendorf e Müllen, respectivamente. A opacidade foi medida em aparelho DATACOLOR 2000.

## Resultados e discussões

### Polpação

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de número kappa obtidos, utilizando-se as condições descritas na Tabela 1. Esses resultados demonstraram que

Figura 2 – Efeito da AQ na designificação kraft de eucalipto

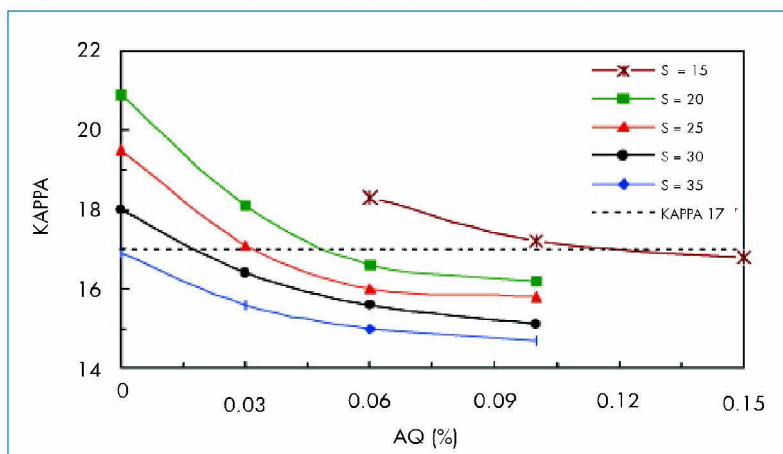


Figura 3 – Números kappa em função da sulfidez e AQ

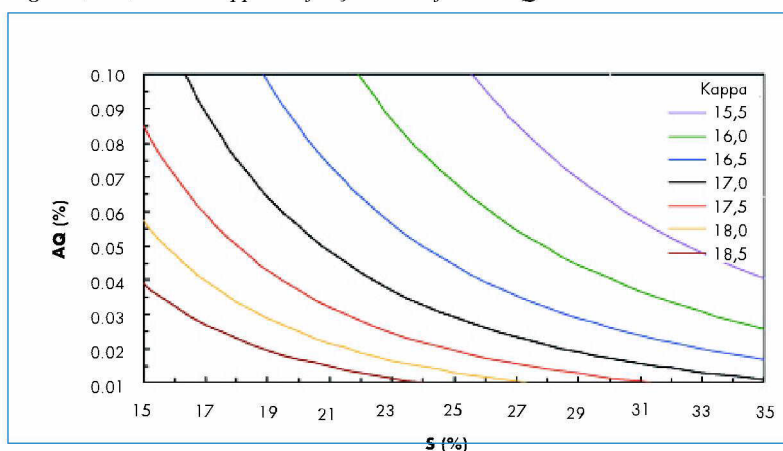


Tabela 4 – Dosagens de AQ, nos diferentes níveis de sulfidez, para obtenção de número kappa 17±0,5

Sulfidez (%)	AQ (%)	Número Kappa obtido
33	0,00	16,8
28	0,02	16,7
20	0,06	17,4
15	0,12	17,3

Tabela 5- Efeito da sulfidez e da AQ na polpação kraft de eucalipto

S (%)	AQ (%)	AE Residual g/L, c/ NaOH	Rend. Dep. (%)	Viscosidade (mPa.s <sup>-1</sup> )
33	0,00	7,1	51,3	45,1
28	0,02	6,9	51,5	43,0
20	0,06	7,0	51,8	39,7
15	0,12	6,6	52,3	38,7

a adição de AQ aumentou o grau de deslignificação até determinada carga de AQ (cerca de 0,5%) e que, acima desta dosagem, o número *kappa* praticamente não foi afetado (Figura 2). Observou-se, também, que a adição de AQ foi mais efetiva em níveis mais baixos de sulfidez.

Os dados da Tabela 3 foram utilizados numa análise de regressão múltipla, tendo sido determinado o modelo matemático,  $Ln(k) = 3,2430 - 0,2060Ln(S) - 0,0722Ln(AQ)$ , com  $R^2 = 0,970$  ao nível de 0,1% de significância. A partir desta equação, estabeleceram-se diferentes curvas de número *kappa*, utilizando-se combinações de sulfidez e AQ para atingir o mesmo grau de deslignificação (Figura 3).

Para a produção de celulose, foi estabelecido o número *kappa* de  $17 \pm 0,5$  e níveis de sulfidez de 33%, 28%, 20% e 15%. As dosagens de AQ, calculadas pelo uso da equação acima, estão apresentadas na Tabela 4.

Na Tabela 5 pode ser verificado que a redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali para o mesmo grau de deslignificação das polpas. Por outro lado, houve um aumento de rendimento de até 1%, porém, com decréscimo na viscosidade da polpa, demonstrando que a AQ preservou uma maior fração de carboidratos de cadeias curtas (hemiceluloses).

Na Tabela 6 pode ser verificado que a redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali efetivo (AE). Isto sugere que a mesma quantidade de íons OH<sup>-</sup> foi consumida na degradação e solubilização da lignina. A adição de AQ compensou a redução na concentração dos íons HS<sup>-</sup>, mantendo o mesmo grau de deslignificação. No entanto, houve uma redução no teor de sólidos totais do licor negro, tanto nos sólidos inorgânicos quanto nos orgânicos. Esse fato pode ser explicado pela diminuição da carga de compostos de enxofre e aumento do rendimento, respectivamente.

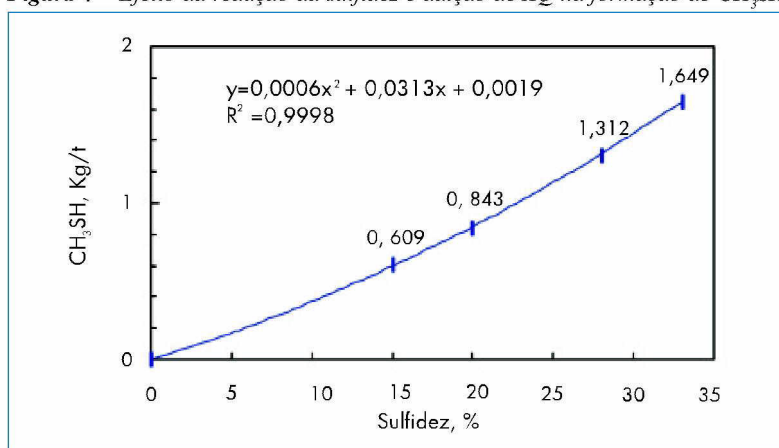
Tabela 6 – Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ nas características do licor negro residual

Licor Negro	Amostra			
	S 33	S 28	S 20	S 15
NaOH, g/L	3,0	3,6	5,5	6,0
Na <sub>2</sub> S, g/L (c/NaOH)	8,1	6,6	2,9	1,6
pH	11,5	11,5	11,5	11,5
AE, g/L	7,1	6,9	7,0	6,8
Sólidos Totais, %	16,1	15,5	14,5	13,0
Sólidos Orgânicos, %	9,6	9,3	8,9	8,0
Sólidos Inorgânicos, %	6,5	6,2	5,6	5,0

Tabela 7 – Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ nas características químicas da polpa

Polpa	Rendimento, (%)	Glucanas, %	Xilanas, %	AHex, (mmol/kg)
S 33	51,3	73,5	12,8	58,5
S 28	51,5	72,6	13,0	58,6
S 20	51,8	73,8	13,1	57,9
S 15	52,3	75,4	13,6	58,5

Figura 4 – Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na formação de CH<sub>3</sub>SH



### Conteúdo de Carboidratos e Ácidos Hexenurônicos

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos pelas análises de carboidratos e ácidos hexenurônicos. Os resultados demonstram que o aumento de rendimento foi acompanhado por uma

maior estabilização e retenção dos carboidratos, especialmente as xilanas. Isto sugere que as xilanas foram mais sensíveis à ação da AQ, resultando em aumento de rendimento.

Como mencionado anteriormente, a hidrólise alcalina dos grupos

4-O-metilglucorônicos das xilanas forma ácido hexenurônico e metanol. Na Tabela 7 pode ser observado que o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado pela redução da sulfidez e adição de AQ. Esses resultados estão coerentes, pois a formação dos ácidos hexenurônicos depende da temperatura, do tempo de cozimento e, principalmente, da concentração dos íons  $\text{OH}^-$ , que foram mantidos constantes nos diferentes cozimentos realizados.

#### Caracterização dos Gases não Condensáveis e Condensados Contaminados

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram a correlação entre a sulfidez e a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Observou-se que a redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu em 63% a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$ .

As análises dos condensados contaminados, apresentadas na Figura 5, mostram que a formação de metanol também decresceu com a redução da sulfidez e adição de AQ. Esses resultados estão coerentes com as análises de DQO e  $\text{DBO}_5$  dos condensados contaminados (figura 6), que demonstram uma redução na carga de compostos orgânicos oxidáveis, dissolvidos nos condensados. No entanto, os TRSs interferem nas análises de DQO e  $\text{DBO}_5$ , contribuindo para o aumento das mesmas. Portanto, uma diminuição na formação de TRS resulta em uma diminuição na quantidade desses gases dissolvidos nos condensados (Figura 7).

#### Deslignificação com Oxigênio

Alguns autores (21,22,25) têm demonstrado que mudanças nas condições químicas da polpação, como o uso da antraquinona e polissulfetos, não apenas afetam o rendimento e a eficiência de deslignificação do processo como também a branqueabilidade das polpas.

Os efeitos das condições de polpação na deslignificação com oxigênio estão

Figura 5 – Efeito da redução da Sulfidez e adição de AQ na formação de metanol

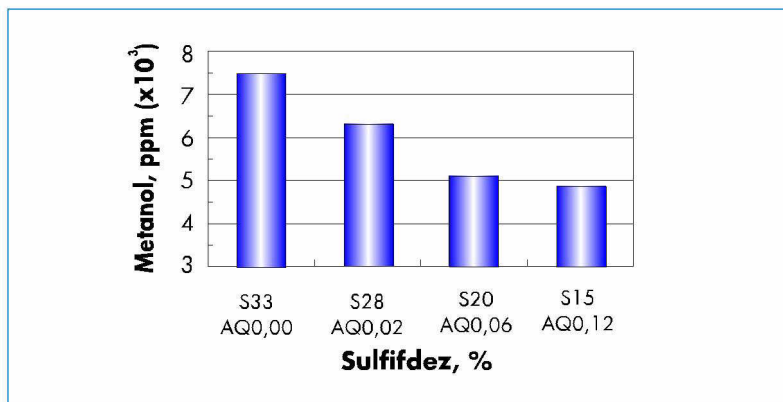


Figura 6 – Efeito da redução da sulfidez na DQO e na DBO dos condensados contaminados

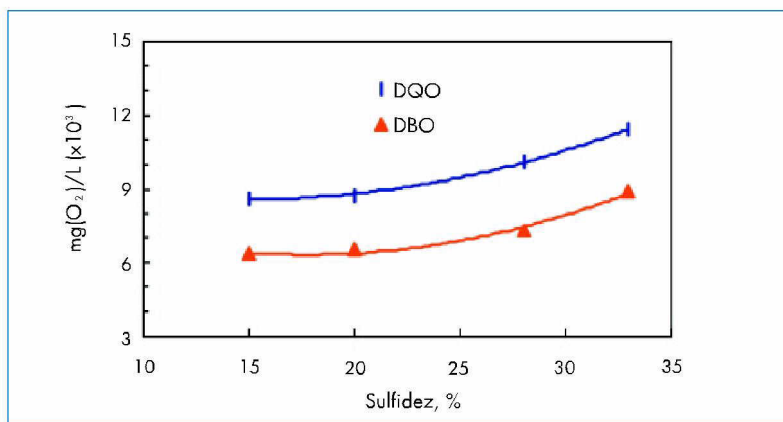
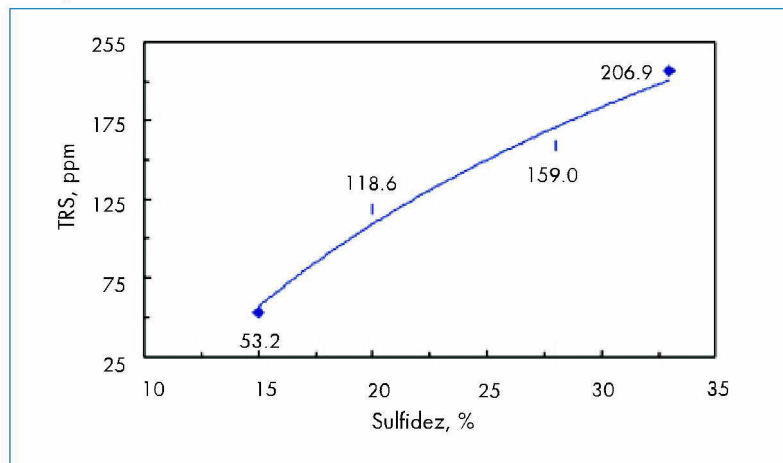


Figura 7 – Efeito da redução da sulfidez na concentração de TRS nos condensados



apresentados, de forma resumida, na Tabela 8. Os resultados demonstraram que o rendimento de deslignificação foi praticamente o mesmo para todas as polpas, com redução em torno de 41% no número *kappa*. No entanto, a seletividade da deslignificação foi significativamente afetada pela redução da sulfidez e adição de AQ. Polpas com maiores valores de viscosidades apresentaram maiores reduções nessa propriedade, após a deslignificação com oxigênio, como mostrado na Figura 8. A seletividade de deslignificação foi determinada pela razão entre a queda do número *kappa* e a queda de viscosidade ( $\Delta K/\Delta \text{Visc}$ ).

### Branqueamento

Tem sido observado que a redução da sulfidez e a adição de AQ podem afetar negativamente a branqueabilidade das polpas, em relação ao processo *kraft* convencional (20,22). COLODETTE et al. (21) relataram que polpas *kraft*-AQ apresentaram menor branqueabilidade que as produzidas pelos processos *kraft*-Sn e *kraft*-AQ-Sn, para mesmo nível de sulfidez (25%).

A branqueabilidade das polpas foi avaliada por seqüência ECF, (OO)DEoD(PO), com alvura objetivo de  $90 \pm 0,5\%$  ISO. Os resultados apresentados na Tabela 9 demonstraram que a branqueabilidade das polpas foi afetada pelas condições de polpação e, do mesmo modo que na deslignificação com oxigênio, as polpas com maiores valores de viscosidade apresentaram maiores quedas nessa propriedade, após o branqueamento.

Na Tabela 10 pode ser verificado que as polpas produzidas com os níveis mais altos de sulfidez apresentaram as alvuras mais elevadas, desde a polpa marrom até o estágio de branqueamento D1. Essas observações são melhores visualizadas na Figura 9, onde é mostrado o perfil de alvura ao longo do branqueamento para o nível mais alto (33%) e o mais baixo (15%) de sulfidez.

Figura 8 – Efeito da redução da sulfidez e da adição de AQ na seletividade da deslignificação com oxigênio.

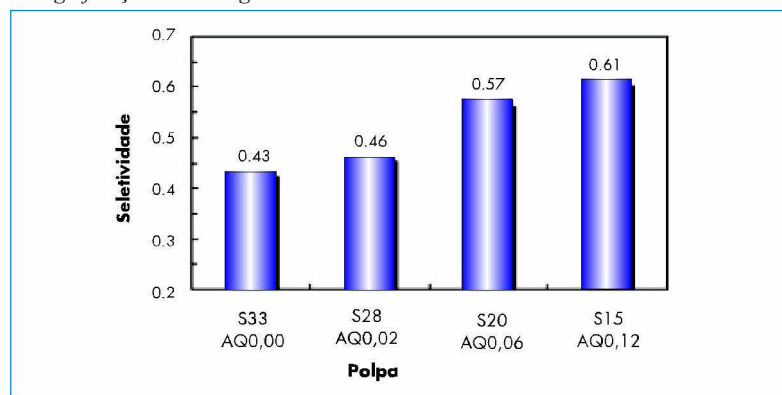


Tabela 8 – Resumo dos resultados da deslignificação com oxigênio

Polpa	Queda do <i>kappa</i> , %	Alvura da Polpa, %ISO		Viscosidade, mPa.s <sup>-1</sup>	
		Marrom	O <sub>2</sub>	Marrom	O <sub>2</sub>
S 33	41,1	38,6	57,3	45,1	29,1
S 28	41,3	38,8	58,0	43,0	27,4
S 20	41,4	37,9	56,3	39,7	27,1
S 15	41,3	37,6	56,3	38,7	27,2

Tabela 9 – Condições e resultados do branqueamento das polpas pela seqüência (OO)DEoD(PO), até alvura  $90 \pm 0,5\%$  ISO

Parâmetro	Polpas			
	S 33	S 28	S 20	S 15
O <sub>2</sub> , kg/t	25	25	25	25
ClO <sub>2</sub> , kg/t	26,8	26,6	27,4	27,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	1,1	1,6	2,2	4,0
Viscosidade, mPa.s <sup>-1</sup>	19,8	19,5	18,0	17,8

Tabela 10 – Perfil de alvura das polpas durante o branqueamento

Polpa	Alvura da Polpa, %ISO				
	Marrom	Polpa O <sub>2</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>
S 33	38,6	57,3	76,5	79,5	86,4
S 28	38,8	58,0	76,0	78,7	87,2
S 20	37,9	56,3	75,8	77,2	85,2
S 15	37,6	56,3	75,7	77,3	84,4

O impacto negativo da diminuição da sulfidez, compensada pela adição de AQ, na branqueabilidade pode ser observado na Figura 10, onde tem-se o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no último estágio (PO) para se atingir a alvura objetivo.

### Propriedades Físico-Mecânicas

Segundo alguns autores, a adição de AQ pode reduzir a energia de refino, mas, em geral, as propriedades físicas não são afetadas (20,24,26).

Neste estudo, as polpas produzidas



com 33% e 15% de sulfidez foram refinadas a diferentes níveis de refino e suas propriedades físico-mecânicas, avaliadas em função do índice de tração e quanto ao consumo de energia de refino (E, Wh).

A queda de viscosidade resultante da diminuição da sulfidez e adição de AQ poderia ser uma indicação de deterioração das propriedades intrínsecas das fibras. Entretanto, a maior retenção de hemiceluloses (xilanas) ocasionada pela ação da AQ pode ter contribuído para o aumento de ligações interfibras. De fato, não foram observados efeitos adversos nas resistências das polpas ocasionados pela redução da sulfidez e adição de AQ, como mostram as Figuras 11 e 12.

O índice de rasgo é uma propriedade influenciada, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento e espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras. Por outro lado, o índice de arrebentamento depende, principalmente, do número de ligações interfibras e da força dessas ligações. Portanto, assim como o índice de tração, o índice de arrebentamento depende do bom colapso das fibras e do número e força das ligações, o que indica que essas propriedades estejam intimamente interligadas. Desta forma, o aumento do índice de tração com a evolução do refino deve ser acompanhado por elevação do índice de arrebentamento, nas mesmas proporções.

Por outro lado, de acordo com a Figura 13, a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiu para o aumento do volume específico aparente (VEA). O VEA pode ser correlacionado com a propriedade de maciez. Desta forma, a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiria para o aumento da maciez da polpa. Essa propriedade é um importante parâmetro para a fabricação de papéis absorventes em geral.

Figura 9 – Perfil de alvura ao longo do branqueamento

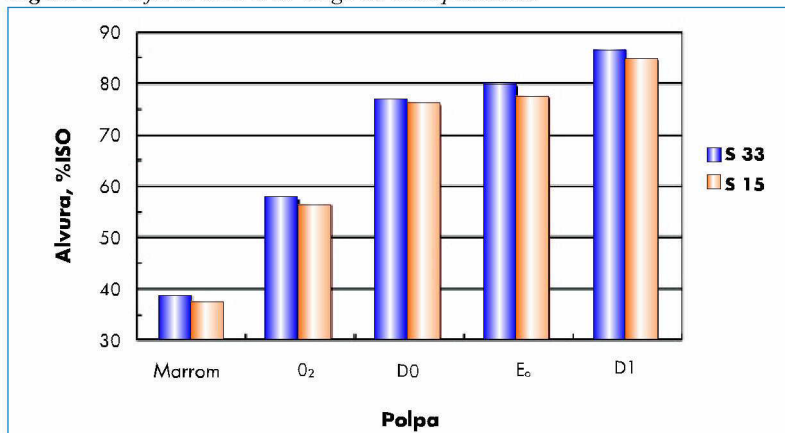


Figura 10 – Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio final (PO) para se atingir alvura de 90±0,5%ISO

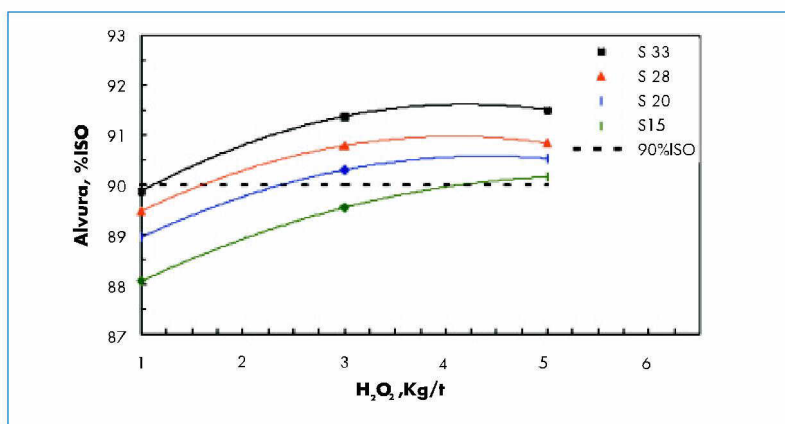


Figura 11 – Relação entre o índice de arrebentamento e o índice de tração

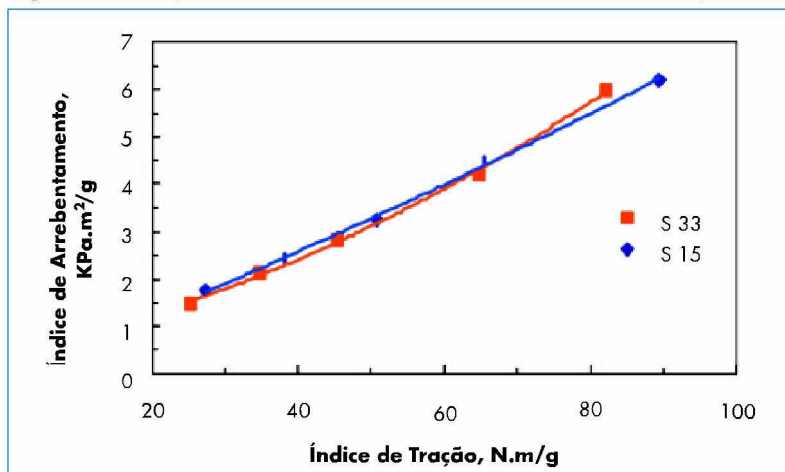


Figura 12 – Relação entre o índice de rasgo e o índice de tração

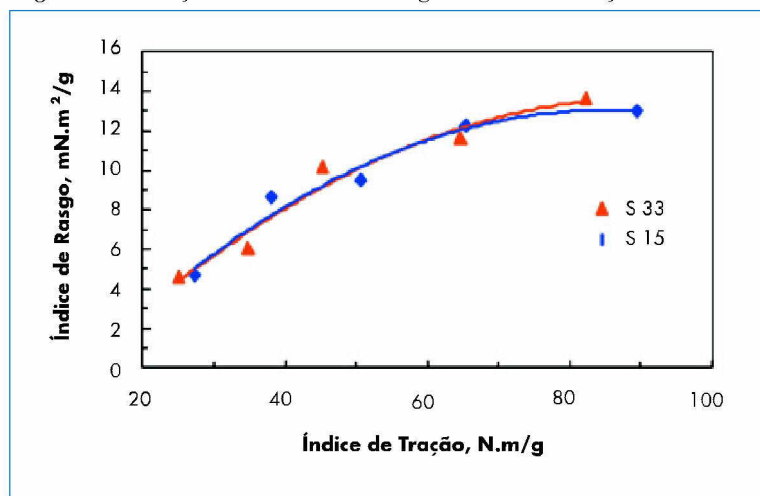


Figura 13 – Relação entre o volume específico aparente e o índice de tração

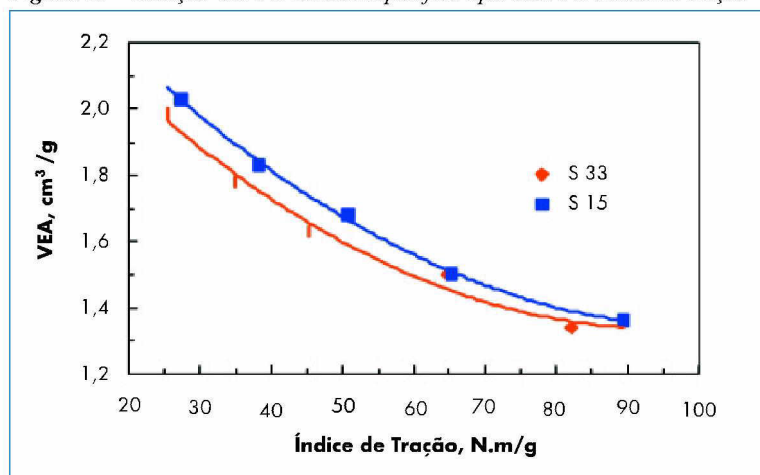
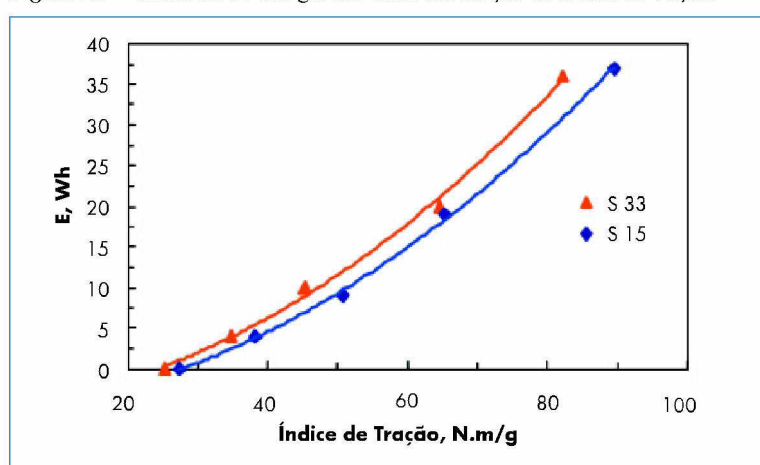


Figura 14 – Consumo de energia de refino em função do índice de tração.



### Consumo de Energia de Refino (E)

Os resultados apresentados na Figura 14 demonstram que a redução da sulfidez e a adição de AQ proporcionaram maior facilidade de refino das polpas. Em outras palavras, houve uma economia de energia para atingir o mesmo índice de tração. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento no teor de hemiceluloses (xilanas), facilitando a hidratação das fibras. Essa maior facilidade de hidratação se deve às características das hemiceluloses (estruturas amorfas, baixo peso molecular e com cadeias laterais), favorece a refinabilidade da polpa. Além disso, o aumento no teor de hemiceluloses pode facilitar as ligações interfibras, o colapso das fibras e a formação das folhas e, conseqüentemente, aumenta a resistência à tração.

### Conclusões

Foi possível reduzir a formação de TRS pela redução da sulfidez e adição de AQ, tendo sido atingida uma redução na formação de metilmercaptana de até 63%. A DQO e a DBO dos condensados contaminados também foram reduzidas.

A redução da sulfidez com adição de AQ aumentou o rendimento de polpação em até 1%, tendo sido observada uma maior retenção de xilanas na polpa, mas o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado.

A branqueabilidade das polpas pela seqüência (OO)DEoD(PO) foi negativamente afetada com a redução da sulfidez e adição de AQ.

A redução da sulfidez e a adição de AQ aumentaram a refinabilidade das polpas. No entanto, as propriedades físico-mecânicas não foram afetadas, com exceção do volume específico aparente que aumentou.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Aracruz Celulose S/A e à FAPEMIG, pelo suporte técnico e financeiro, e aos membros do Laboratório de Celulose e Papel da UFV, pela colaboração durante a realização deste trabalho.

## Referências bibliográficas

- 1. GIERER J. Chemistry of delignification. Wood Science and Technology. v.19, p.289-312, 1985.
- 2. McKEAN JR., W.T. et al. Effect of kraft pulping conditions on the formation of methyl mercaptan and dimethyl sulfide. Tappi Journal, v.50, n.8, p.400-405, 1967.
- 3. DOUGLAS, I.B. & PRICE, L. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfide formation in kraft pulping. Tappi Journal, v.49, n.8, p.335-342, 1966.
- 4. SARKANEN, K.V., HRUTFIORD, B.F., JOHANSON, L.N and GARDNER, H.S. Kraft odor. Tappi Journal, v.53, n.5, p.766-783, 1970.
- 5. McKEAN JR., W.T.; HRUTFIORD, B.F.; SARKANEN, K.V. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. Tappi Journal, v.48, n.12, p.699-704, 1965.
- 6. BIASCA, K.L., A survey of pulp mill use of anthraquinone. Tappi Journal, v.81, n.1, p.78-79, 1998.
- 7. BLAIN, T.J. AQ pulping: towards the 21<sup>st</sup> century. In: PULPING CONFERENCE, Montreal, 1998, v.1, p.61-93.
- 8. BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. Tappi journal, v.76, n.3, p.137-146, 1993.
- 9. ANDERSSON, K., "Formation of organic Sulfur Compounds during Kraft Pulping. II. Influence of Some Cooking Variables on the Formation of Organic Sulfur Compounds during Kraft Pulping of Pine", Svensk Papperstidn, v.73, n.1, p.1-10, 1970.
- 10. CHAI, X.-S., DHASMANA, B. and ZHU, J.Y. Determination of volatile organic compound contents in kraft-mill streams using headspace gas chromatography. Journal of Pulp and Paper Science, v.24, n.2, p.50-54, 1998.
- 11. D'ALMEIDA, M.L.O. Formação de compostos malcheirosos durante o processo de polpação sulfato. O Papel, v.46, n.8, p.65-68, 1985.
- 12. LIMA, A.F, TURQUETTI, A, BARRETO, F., VENTURA, J.W., SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões de TRS – A experiência da Riocell. In: 26<sup>o</sup> CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo, 1993, p. 777-791.
- 13. CHAI, X.-S., LIU, P.-H. and ZHU, J.Y. Analysis of volatile organic sulphur compounds in kraft liquors by full evaporation headspace gas chromatography. Journal of Pulp and Paper Science, v.26, n.5, p.167-172, 2000.
- 14. BLACKWELL, B.R., MACKAY, W.B. and MURRAY, F.E., "Review of kraft foul condensates: Sources, quantities, chemical composition, and environmental effects", Tappi Journal, v.62, n.10, p.33, 1979.
- 15. WILSON, D.F. and HRUTFORD, B.F. SECOR IV: Formation of volatile organic compounds in the kraft pulping process. Tappi Journal, v.54, n.7, p.1094-1098, 1971.
- 16. ZHU, J.Y., YOONG, S.-H., LIU, P.-H. and CHAI, X.S. Methanol formation during alkaline wood pulping. Tappi Journal, v.83, n.7, 2000.
- 17. ZHU, J.Y., CHAI, X.S., and DHASMANA, B. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping. Journal of Pulp and Paper Science, v.25, n.7, p.256-262, 1999.
- 18. VUORINEN, T., TELEMAN, A, FAGERSTRÖM, P., BUCHERT, J., TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996, v.1, p.43-52.
- 19. BUCHERT, J., TELEMAN, A., HARJUNPÄÄ, V., TENKANEN, M., VIKARI, L. and VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. Tappi Journal, v.78, n.11, p.125-130, 1995.
- 20. PHANEUF, D., BROWNLEE, D., SIMARD, L. and SHARIFF, A. Interaction between AQ and sulfidity on yield and pulp strength in kraft cooking of mixed northern hardwoods. In: BRAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, Atlanta, 1998, p.123-132.
- 21. COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., de BRITO, A.C.H., MEHLMAN, S.K. and ARGYROPOULOS, D.S. Effect of the pulping process on pulp bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching sequences. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki, 1998, n.1, p.61.
- 22. JIANG, Z.-H., LIEROP, B. V., NOLIN, A. and BERRY, R., A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULPING BLEACHING CONFERENCE, Halifax, 2000, p.163- 168.
- 23. LAI, Y.-Z., LUO, S. and YANG, R. The influence of alkaline pulping conditions on the efficiency of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Montreal, 1998, p.119-127.
- 24. DIAS, R.L.V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito – Fatores para a redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: 12<sup>o</sup> CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo, 1979, p.133-140.
- 25. JIANG, J.E. and LOWE, R.W., Extended modified cooking of southern pine with polysulfide: Effect on elemental chlorine-free bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Portland, 1994. n.2, p.205.
- 26. PRASAD, D.Y., JAMEEL, H. and GRATZL, J. Extended delignification of hardwood with anthraquinone and polysulfide. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Chicago, 1995, p.371-391.