

Utilização de compostos quinona na produção de polpa celulósica de eucalipto

MFN -0839

N CHAMADA:

TITULO: Utilização de compostos quinona na produção de polpa celulósica de eucalipto

AUTOR(ES): GOMIDE, J.L.OLIVEIRA, R.C.COLODETTE, J.L.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 13

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 24-28.11.1980

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1980, ABTCP

PAG/VOLUME: p.19-30,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 13, 1980, São Paulo, p.19-30

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS QUINONA NA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA DE EUCALIPTO

JOSÉ LÍVIO GOMIDE
RUBENS CHAVES DE OLIVEIRA
JORGE LUIZ COLODETTE
Universidade Federal de Viçosa

RESUMO

Neste estudo foi analisada a influência da antraquinona e da tetraidroantraquinona na polpação soda e kraft de madeira de *Eucalyptus grandis* com 7,5 anos de idade. Foram utilizados diferentes níveis de álcali ativo (10, 12, 14 e 16%), de quinona (0, 0,01, 0,02, 0,05, 0,10 e 0,20%, base madeira) e de sulfidez (0, 5, 10 e 25%). Foram realizados, também, cozimentos kraft convencionais para servirem de referência na análise do processo soda-AQ. A adição de níveis extremamente baixos de AQ ou de THA (menos de 0,10%, base madeira) causou um significativo aumento da taxa de deslignificação, principalmente nos níveis mais baixos de álcali ativo (10 e 12%). Para um mesmo grau de deslignificação, a adição de AQ ou de THA resultou em aumento do rendimento total e em economia de álcali ativo consumido. A AQ e a THA apresentaram uma ação benéfica sobre a viscosidade, sobre os teores de

beta e gama-celulose, sobre a branqueabilidade e sobre as propriedades físico-mecânicas das polpas soda. A AQ e a THA causaram pronunciada melhoria nas propriedades de resistência da polpa soda, tendo a polpa soda com 0,10% de AQ ou de THA apresentado resistências comparáveis ou superiores às da polpa kraft. A THA mostrou-se ligeiramente mais eficiente que a AQ. Os resultados obtidos demonstraram que a sulfidez e o teor de AQ podem ser manipulados como parâmetros intercambiáveis e que a adição de AQ proporciona, nos diferentes níveis de sulfidez estudados, benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, maiores rendimentos e viscosidades mais elevadas das polpas. A influência da AQ foi mais pronunciada nos níveis mais baixos de sulfidez. As polpas produzidas com 5 e 10% de sulfidez e adição de AQ apresentaram valores de resistências comparáveis ou superiores aos da polpa kraft convencional.

1. INTRODUÇÃO

O processo kraft é o processo dominante para a produção de celulose, e as indústrias, em geral, estão satisfeitas com a versatilidade e as vantagens desse processo. Entretanto, as restrições energéticas, ambientais e econômicas impostas à indústria nos últimos 15 anos têm acentuado as deficiências do processo kraft. As principais deficiências do processo kraft estão relacionadas com o baixo rendimento, a produção de compostos de enxofre reduzido, a coloração escura da polpa e o elevado capital de investimento.

Vários aditivos têm sido propostos para melhoria dos processos convencionais de polpação de madeira. Algumas fábricas têm tido sucesso parcial com alguns aditivos, principalmente quando incrustações e impregnação não constituem problemas. Entretanto, a maior parte desses estudos não progrediu além dos laboratórios, e apenas uns poucos apresentaram potencial limitado para exploração comercial.

Em geral, os superintendentes de fábricas de celulose demonstram uma atitude cética, aliás perfeitamente justificável, em relação a qualquer novo aditivo capaz de melhorar a taxa de deslignificação, aumentar o rendimento e reduzir o teor de rejeitos dos processos convencionais de polpação. Diante disso, é surpreendente o grande interesse que alguns compostos quinona, principalmente a antraquinona, têm despertado, tanto entre os estudiosos da teoria da polpação como entre os produtores de celulose. A antraquinona é, hoje, considerada como sendo o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial, para a polpação alcalina. A antraquinona, quando adicionada em quantidades extremamente pequenas (500 g/tonelada de madeira), acelera fortemente a polpação soda ou kraft, causando, ainda, um significativo aumento do rendimento (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11). Quando adicionada ao cozimento soda, confere-lhe características que o tornam compatível com o processo kraft, sem, entretanto, apresentar os problemas odoríficos de poluição atmosférica.

O número de trabalhos técnicos sobre a utilização da antraquinona como aditivo para a polpação alcalina de madeiras tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Recentemente, foi realizada uma revisão bibliográfica de publicações especializadas sobre a utilização da antraquinona na produção de polpa celulósica (4).

Menor atenção tem sido dada a compostos quimicamente semelhantes à antraquinona. A tetraidroantraquinona apresenta características químicas semelhantes às da antraquinona (Figura 1) e, possivelmente,

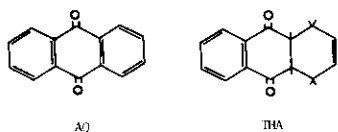


FIGURA 1 - Formulas estruturais da antraquinona (AQ) e da tetraidroantraquinona (THA).

apresenta potencial comparável, ou mesmo superior, como aditivo, para a polpação alcalina de madeira.

Estudos realizados com tetraidroantraquinona, THA (10), demonstraram que a adição de 0,02 - 0,05 dessa quinona ao cozimento soda resulta em aumento de rendimento e aceleração da deslignificação. A adição de 0,02% de THA ao

cozimento soda causou sensível melhoria nas propriedades de resistência de polpa, sem, entretanto, atingir as resistências da polpa kraft. Em linhas gerais, as resistências da polpa soda - THA apresentaram, para um mesmo número kappa, valores médios, entre os das polpas soda e os das kraft convencionais.

Investigando 26 diferentes compostos com características potenciais para utilização, como aditivo, na polpação kraft, NOMURA (13) verificou que o hidroxiantraquinona, o dihidroxiantraquinona, o tetraidroxiantraquinona e o dihidrodiidroxiantraceno, com potenciais redox inferiores ao da antraquinona, apresentavam ligeira superioridade, em relação à antraquinona, na deslignificação e no rendimento e os mesmos resultados quanto às resistências das polpas. Foi verificado que qualquer aditivo da polpação kraft capaz de causar um significativo aumento do rendimento e intensificar a deslignificação deverá ter um potencial redox (Eo) entre 0,1 e 0,2 v e apresentar estrutura enediol.

Há informações (13) sobre uma fábrica japonesa que utiliza o 1,4 diidro 9,10 dihidroxiantraceno (DDA), como aditivo, na produção de polpa kraft para papelão (1.700 t/dia) e de polpa branqueada (200 t/dia). Na Figura 2 é esquematizado

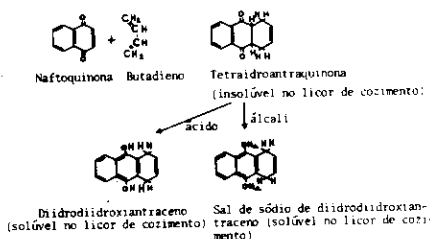


FIGURA 2 - Processo de produção de dihidrodiidroxiantraceno - DDA (13).

o processo industrial empregado por essa fábrica para a produção da DDA, utilizando a reação de Diels Alder. As vantagens da DDA sobre a AQ seriam: a) potencial redox inferior ao da AQ, resultando em melhores rendimentos, melhor taxa de cozimento e propriedades superiores da polpa, mesmo utilizando menor quantidade de DDA; b) maior solubilidade no licor de cozimento, sendo, portanto, mais fácil de ser utilizada nas instalações industriais existentes; c) a AQ é produzida, principalmente, por meio de um processo de oxidação do antraceno, que permanece parcialmente não-oxidado; apesar de o antraceno remanescente ocorrer em quantidades

desprezíveis, é considerado como substância com características cancerígenas.

Uma das grandes desvantagens do processo kraft, além de seu baixo rendimento, consiste na inevitável produção de gases odoríficos (H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3), responsáveis por pronunciada poluição atmosférica. Nem a instalação de dispendiosos equipamentos nas fábricas kraft tem sido capaz de eliminar esse problema. A única solução que parece ser viável para a eliminação ou minimização dos gases odoríficos do processo seria a remoção total dos compostos de enxofre utilizados na polpação kraft ou a utilização de baixa sulfidez. Resultados de pesquisas demonstraram que a utilização de baixa sulfidez reduz significativamente a formação de gases odoríficos na polpação kraft (12). A utilização de baixa sulfidez, entretanto, resulta em maior dificuldade de deslignificação, havendo necessidade de aumentar o álcali ativo ou o fator H ou, ainda, utilizar algum aditivo para complementar a ação dos compostos de enxofre.

Entre os vários aditivos estudados para o processo kraft, alguns compostos quinona, especificamente a antraquinona, têm apresentado excelentes resultados. O processo kraft tem recebido menos atenção que o processo soda, quanto à adição de antraquinona (AQ), mas já foi demonstrado que é mais vantajoso que o processo kraft convencional. As vantagens do processo kraft-AQ estão relacionadas com a aceleração da deslignificação, menor consumo de energia e de reagentes químicos e melhoria do rendimento e da qualidade da polpa.

Estudos realizados em escala laboratorial, em escala piloto e em testes industriais (9), utilizando madeiras de *Pinus*, com o objetivo de produzir polpa kraft para papelão de revestimento, demonstraram que a AQ acelera a polpação. Nos testes industriais, a adição de 0,05% de AQ, base madeira, permitiu a redução de 25-30% no fator H ou no tempo de cozimento, além de possibilitar redução de 5% no álcali ativo, para produção de polpas com qualidade e números kappa equivalentes aos do processo kraft convencional.

HOLTON, numa publicação de HANSON e MICHAELS (7), menciona que a adição de 0,025 - 0,050% de AQ permite, para o processo kraft, uma redução de 10% no álcali e no fator H, além de resultar

num aumento de 1-2% no rendimento. A alvura final da polpa não é alterada pela presença de AQ, mas, se for utilizado um álcali muito mais baixo para obter um mesmo número kappa, a dificuldade de branqueamento poderá ser maior.

Estudos realizados por GOMIDE e OLIVEIRA (5) demonstraram eficiente ação deslignificadora da AQ, principalmente quando em concentrações extremamente baixas (menos de 0,1%, base madeira) e em níveis mais baixos de álcali ativo. Demonstraram também ação benéfica sobre as resistências das polpas, tendo sido as resistências ao rasgo e ao arrebetamento as mais beneficiadas.

BLAIN (1) estudou a eficiência da AQ na polpação alcalina de madeiras de folhosas, em níveis de sulfidez que variaram de 0 a 25%. Os resultados indicaram que em qualquer sulfidez, dentro desse limite, a presença de AQ proporciona benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, maiores rendimentos e viscosidades das polpas mais elevadas.

Este estudo foi realizado com o objetivo de analisar o comportamento da madeira de eucalipto quando submetida à polpação alcalina, em diferentes condições de sulfidez, com a adição de antraquinona e de tetraidroantraquinona, bem como a caracterização tecnológica das polpas obtidas com a aplicação de diferentes níveis desses parâmetros.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada madeira de *Eucalyptus grandis*, proveniente de uma área de produção de sementes, com 7,5 anos de idade, localizada em Viçosa, MG. As árvores de *E. grandis* eram de procedência pura, obtidas a partir de sementes oriundas de Coff's Harbour, Austrália. Foram derrubadas 6 árvores, que apresentavam altura média de 24,3 m e diâmetro médio de 29 cm. As árvores foram cortadas em toras de 2 m de comprimento, descascadas manualmente e transformadas em cavacos por meio de um picador industrial. Após classificação e eliminação de pedaços residuais de casca e de cavacos defeituosos (presença de nós, defeitos de corte, etc.), os cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade.

Os cozimentos foram realizados em autoclave rotativa, com capacidade de 20 litros, aquecida elétrica-

mente, dotada de 4 compartimentos individuais, com capacidade de 2 litros cada um, possibilitando a realização de 4 cozimentos simultâneos. Os processos de polpação utilizados foram o soda e o kraft, sendo todos os cozimentos realizados com uma repetição. As condições empregadas nos cozimentos foram as seguintes: a) álcali ativo, como Na₂O = 10, 12, 14 e 16%; b) sulfidez = 0, 5, 10 e 25%; c) teor de quinona (AQ e THA) = 0, 0,01, 0,02, 0,05, 0,10 e 0,20%, em relação ao peso seco da madeira; d) peso de madeira = 300 g; e) relação licor/madeira = 4/1; f) temperatura máxima = 170°C; g) tempo até temperatura = 100 min; h) tempo à temperatura = 50 min. A quinona foi adicionada a cerca de 200 ml do licor de cozimento, juntamente com determinada quantidade de sacarose, necessária à sua solubilização. A mistura foi aquecida a cerca de 80-90°C. Após a dissolução, a quinona foi adicionada aos cavacos, no digestor, juntamente com o restante do licor de cozimento. Terminado o cozimento, os cavacos foram desfibrados em moinho de

discos Bauer, e a polpa foi depurada num classificador Brecht-Holl, dotado de tela com fendas de 0,2 mm de abertura. As análises das polpas foram realizadas segundo as normas da ABCP e da TAPPI. Para a determinação da viscosidade e dos teores de alfa, beta e gama-celulose, as polpas foram submetidas a um tratamento com clorito de sódio e ácido acético, a 75°C, segundo a metodologia proposta por CUNDY e BECK (2). A confecção de folhas para testes de resistência foi realizada em formador Köthen-Rapid. O refinamento das polpas, para desenvolvimento de resistências, foi realizado em moinho centrífugo Jockro, em consistências de 6%.

Para o branqueamento das polpas foi utilizada a seqüência CEDED, empregando-se as mesmas condições para todas as polpas, variando apenas as quantidades dos reagentes de acordo com o número kappa (Quadro 1). Para a medição da alvura foi utilizado um medidor digital REGMED.

QUADRO 1 - Condições para o branqueamento das polpas soda, soda-AQ e kraft

Estádio de Branqueamento	Consistência %	Tempo Min	Temperatura °C	Reagentes, %			
				Soda	Soda-0,02% AQ	Soda-0,10% AQ	Kraft
Cloração	3,5	30	Amb.	3,27	3,28	3,28	3,19
Extração	12,0	60	70	2,0	2,0	2,0	1,98
Dioxidação	12,0	180	70	2,53	2,54	2,54	2,42
Extração	12,0	60	70	0,6	0,6	0,6	0,6
Dioxidação	12,0	180	70	1,30	1,31	1,31	1,25
Sulfitação (Na ₂ S ₂ O ₃)	5,0	15	Amb.	1,0	1,0	1,0	1,0

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Processo Soda-AQ

3.1.1. Deslignificação

A adição de antraquinona (AQ) causa um significativo aumento da taxa de deslignificação, principalmente nos níveis mais baixos de álcali ativo (10 e 12%), o que é demonstrado nas Figuras 3 e 4. Nas

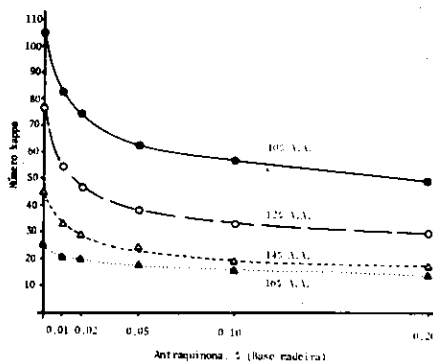


FIGURA 3 - Relação entre o número kappa e o teor de antraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

condições utilizadas nos cozimentos, foi possível obter um número kappa cerca de 28 com apenas 12% de álcali ativo (AA), adicionando-se 0,20% de AQ. Números kappa próximos de 20 foram obtidos com 14% de AA e cerca de 0,07% de AQ e com 16% de AA e 0,02% de AQ. Para obtenção de número kappa cerca de 20, sem adição de AQ, foi necessário utilizar 18% de AA. Os resultados obtidos demonstraram claramente uma forte ação deslignificadora da AQ para adições de até 0,10%; acima dessa dosagem sua eficiência tende a estabilizar-se. Trabalhos especializados (3, 11) têm demonstrado, para madeiras de folhosas de clima temperado, uma ação mais eficiente da AQ em níveis mais altos de álcali ativo. Entretanto, os resultados obtidos neste estudo demonstraram que, para madeira de eucalipto, a AQ é mais eficiente

em níveis mais baixos de AA, confirmando trabalhos anteriores com eucalipto (5). Essa diferença de ação da AQ poderá ser considerada como uma indicação de que a madeira de eucalipto é mais fácil de ser deslignificada que as madeiras de folhosas de clima temperado.

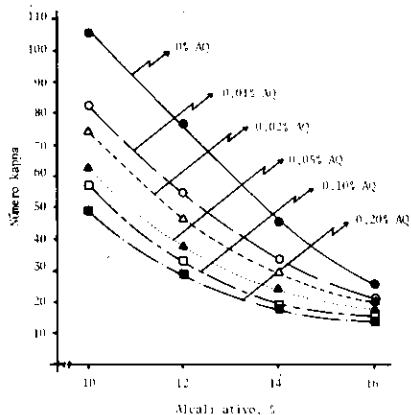


FIGURA 4 - Relação entre número kappa e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de antraquinona.

Analisando a Figura 4, pode-se observar que, para a obtenção de determinado grau de deslignificação, o teor de AQ e o de álcali ativo podem ser manipulados como parâmetros intercambiáveis, ou seja, um aumento do teor de AQ possibilita uma diminuição do álcali ativo. Para a obtenção, por exemplo, de número kappa igual a 20, poderão ser utilizadas as seguintes condições: 0,20% de AQ e 13,5% de AA ou 0,10% de AQ e 14% de AA ou 0,05% de AQ e 15% de AA ou 0,02% de AQ e 16% de AA ou, finalmente, 0% de AQ e 18% de AA.

3.1.2. Rendimentos

O aumento do teor de AQ causa, nos níveis mais baixos de álcali ativo (10, 12 e 14%), um decréscimo do rendimento total, o que pode ser explicado pela ação deslignificadora da AQ (Figura 5). Em teores acima

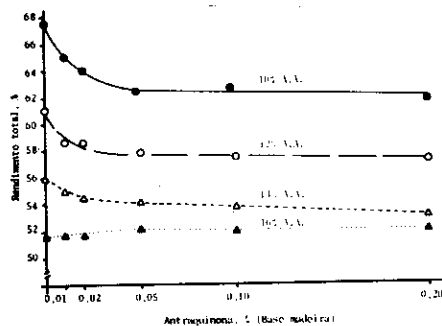


FIGURA 5 - Relação entre rendimento total e teor de antraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

de 0,05%, a ação deslignificadora da AQ tende a estabilizar-se, resultando, conseqüentemente, numa estabilização do rendimento total. Em níveis mais altos de álcali ativo (16%), a influência do teor de AQ sobre o rendimento total é pouco pronunciada, mas suficiente para causar um ligeiro acréscimo. Na Figura 6, verifi-

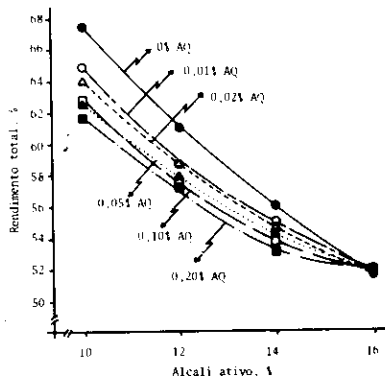


FIGURA 6 - Relação entre rendimento total e álcali ativo em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de antraquinona.

ca-se que, para obtenção de determinado rendimento, a diminuição do álcali ativo poderá ser compensada por um aumento da dosagem de AQ.

O aumento do teor de AQ causa aumento do rendimento depurado, sendo esse aumento mais pronunciado em níveis mais baixos de álcali ativo (10 e 12%), como demonstrado na Figura 7. Os maiores rendi-

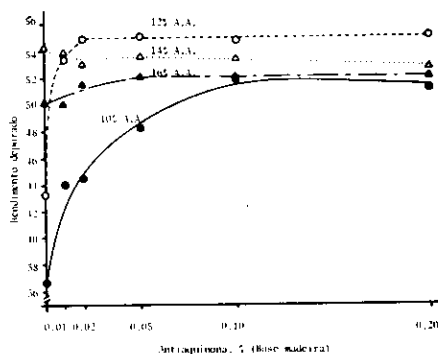


FIGURA 7 - Relação entre rendimento depurado e teor de antraquinona, em função do álcali ativo.

mentos depurados foram obtidos com 12% de álcali ativo e teores de AQ iguais ou superiores a 0,02%.

O tratamento soda-AQ resulta em polpação mais uniforme, e a quantidade de rejeitos decresce com o aumento do teor de AQ, principalmente em níveis mais baixos de álca-

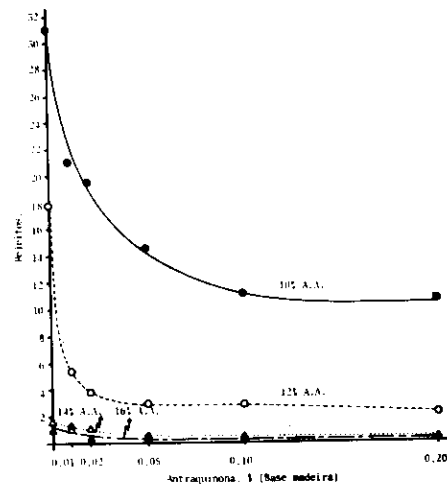


FIGURA 8 - Relação entre o teor de rejeitos e dosagem de antraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

li ativo (Figura 8). A polpação soda sem AQ, com 12% de AA, resultou em 17,8% de rejeitos, tendo a adição de 0,05% de AQ causado uma redução de cerca de 84% no teor de rejeitos. Em níveis mais elevados de álcali ativo, 14 e 16%, a adição de 0,05% de AQ causou uma redução quantitativa dos rejeitos menos pronunciada, mas, percentualmente, as reduções foram elevadas, da ordem de 62 e 82%, respectivamente.

A adição de maior quantidade de AQ resulta em diminuição do rendimento total, como se vê nas Figuras 5 e 6. Entretanto, essa relação não deverá ser analisada isoladamente, uma vez que o grau de deslignificação aumenta com o aumento de AQ (Figuras 3 e 4). Para uma análise mais correta e real, os rendimentos devem ser comparados num mesmo nível de número kappa, conforme apresentado nas Figuras 9 e 10. Nessas figuras, pode-se verificar que a adição de AQ causa um aumento do rendimento total, para um mesmo grau de deslignificação. Esse aumento de rendimento é explicado como sendo resultado da ação protetora da AQ sobre os carboidratos, estabilizando seus grupos terminais redutores contra as reações de despolimerização terminal. Na Figura 9, verifica-se que o aumento de AQ, de 0,02% para 0,10% com, conseqüente decréscimo do álcali ativo, de 16 para 14%, resulta, para um número kappa 20, num aumento de 2,1% no rendimento total. Esse aumento do rendimento é ainda mais pronunciado, da ordem de 3,2%,

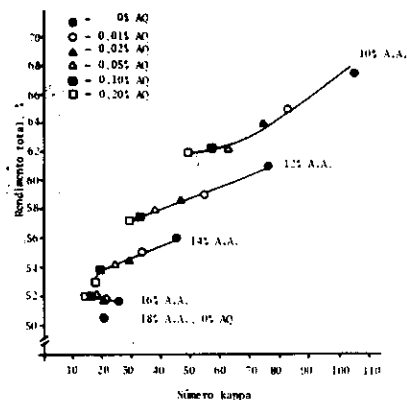


FIGURA 9 - Influência do álcali ativo na relação entre rendimento total e número kappa, em função do teor de antraquinona, no processo soda.

quando é comparado o processo soda convencional (18% de AA e 0% de AQ) com a adição de 0,10% de AQ (14% de AA), para um número kappa próximo de 20. A Figura 10

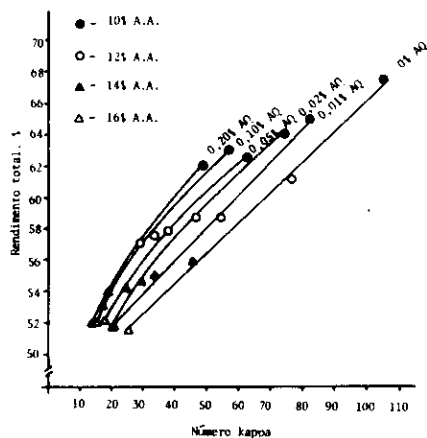


FIGURA 10 - Influência do teor de antraquinona na relação entre rendimento total e número kappa, em função de diferentes níveis de álcali ativo, no processo soda.

demonstra claramente a influência do teor de AQ no aumento do rendimento total, para um mesmo grau de deslignificação.

3.1.3. Consumo de álcali

Para um mesmo grau de deslignificação no cozimento soda, o consumo de álcali ativo decresce com o aumento do teor de AQ. A Figura 11 mostra o efeito do teor de AQ no consumo de álcali ativo, expresso em porcentagem do peso de madeira. Os cozimentos foram realizados com 18, 16 e 14% de álcali ativo e 0, 0,02 e 0,10% de AQ, respectivamente. A economia de álcali ativo consumido proporcionada pela AQ poderá ser vantajosa se forem utilizados álcalis mais baixos, o que proporcionará menor carga na caldeira de recuperação. Na Figura 11, pode-

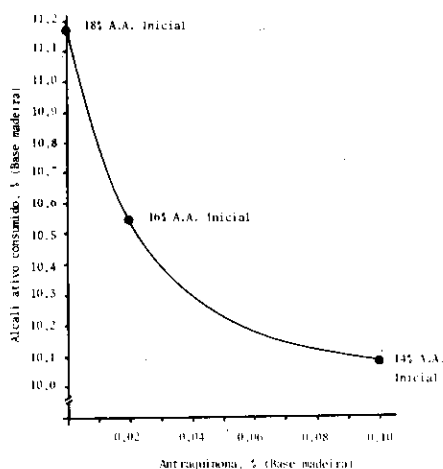


FIGURA 11 - Álcali ativo consumido, em função da dosagem de antraquinona, para um mesmo nível de deslignificação (número kappa = 20).

se verificar, ainda, que a utilização de 0,10% de AQ permite diminuir de

QUADRO 2 - Condições de cozimento utilizadas na produção de polpas soda, soda-AQ e kraft, para determinação de viscosidades, teores de alfa, beta e gama-celulose, para confecção de folhas e para estudos de branqueamento

Polpa	Álcali ativo (%)	Viscosidade (cP)	AQ (%)	Temperatura (°C)	Tempo até temp. (min)	Temp. à temp. (min)	Número kappa
Soda	18	-	0	170	100	50	20,9
Soda-AQ	16	-	0,02	170	100	50	20,9
Soda-AQ	14	-	0,10	170	100	50	20,9
Kraft	18,2	28	0	170	100	50	20,1

No Quadro 3 são apresentados os resultados das determinações das viscosidades e dos teores de alfa, beta e gama-celulose nas polpas kraft e soda com adições de 0, 0,02 e 0,10% de AQ. O aumento do teor de AQ resultou num aumento da viscosidade, que passou de 20,9 cP, com 0% de AQ, para 32,8 cP, quando foi adicionado 0,10% de AQ ao cozimento soda. Do mesmo modo, o aumento de AQ resultou num aumento dos teores de beta e gama-celulose, o

QUADRO 3 - Viscosidades e teores de alfa, beta e gama-celulose das holoceluloses obtidas das polpas soda, soda-AQ e kraft de *Eucalyptus grandis*

Polpa	Viscosidade cP	Celulose, %		
		α	β	γ
Soda	20,9	94,0	4,1	1,9
Soda-0,02% AQ	29,6	93,3	4,6	2,1
Soda-0,10% AQ	32,8	92,0	5,6	2,4
Kraft	48,5	89,2	8,5	2,3

A polpa kraft apresentou viscosidade superior à das polpas soda, inclusive quando foi adicionado 0,10% de AQ ao cozimento soda. Apresentou, também, teores mais,

18 para 14% o álcali ativo utilizado no cozimento, o que resulta numa economia de álcali de 22%. O aspecto econômico da utilização da AQ irá depender, portanto; de um balanço entre o preço da AQ e o dos reagentes da polpação e, em menor extensão, do aumento de rendimento. 3.1.4. Viscosidades e teores de alfa, beta e gama-celulose das polpas Para a análise da influência da AQ sobre as características das polpas foram realizados cozimentos soda com 0, 0,02 e 0,10% de AQ, visando a obtenção de polpas branqueáveis com número kappa cerca de 20 (Quadro 2). Foram também realizados cozimentos kraft para servirem de referência.

que, conseqüentemente, causou um decréscimo percentual do teor de alfa-celulose. Esses aumentos de viscosidade e dos teores de beta e gama-celulose poderão ser explicados como sendo devidos, possivelmente, à ação protetora da AQ sobre o grupo terminal redutor dos carboidratos, estabilizando-os durante o cozimento, e, também, aos menores álcalis ativos utilizados com a adição de AQ.

elevados de beta e gama - celulose (10,8% do total), quando comparados aos da polpa soda convencional (6,0% do total) ou aos da polpa soda com 0,10% de AQ (8,0% do total).

Esses valores mais elevados para a polpa kraft podem ser explicados pela utilização de álcali ativo mais baixo no cozimento kraft, em comparação aos álcalis ativos relativamente elevados que foram utilizados no processo soda para obtenção de número kappa cerca de 20. Os teores mais elevados de beta e gama - celulose da polpa kraft deverão influenciar favoravelmente a hidratação das fibras, facilitando, conseqüentemente, seu refinamento.

apresentou resistências comparáveis às da polpa kraft. A resistência à tração foi ligeiramente inferior à da kraft (6 e 3%, a 45 e 60°SR, respectivamente). A resistência ao arrebentamento foi semelhante, a 45° SR, com superioridade da polpa soda com 0,10% de AQ, a 60° SR. A polpa soda com 0,10% de AQ mostrou-se superior à kraft, quanto à resistência ao rasgo, tanto a 45 como a 60°SR (22 e 11%, respectivamente). A facilidade de refinamento a

o branqueamento são apresentadas no Quadro 5.

A AQ exerceu uma ação benéfica sobre a branqueabilidade da polpa soda, elevando a alvura final da polpa soda convencional de 86,6% para 88,7%, quando adicionado um teor de 0,10%, durante a operação de cozimento. A polpa kraft apresentou a maior alvura (89,5%), e a alvura da polpa soda com 0,10% de AQ foi ligeiramente inferior, com diferença de 0,8% apenas. Estudos realizados com folhosas de clima temperado (11) indicaram que a utilização de teores mais altos de AQ (0,16%) resulta em polpa de difícil branqueamento. Entretanto, a utilização de 0,10% de AQ na polpação da madeira de eucalipto resultou em polpa com branqueabilidade comparável à da kraft.

Nos testes de envelhecimento das polpas (24 horas a 105°C), a AQ não apresentou influência significativamente desfavorável sobre a alvura, como se pode verificar pelos valores de alvura envelhecida e de cor posterior, relacionados no Quadro 5.

A AQ demonstrou ter ação benéfica sobre a viscosidade da polpa soda branqueada (Quadro 5). Uma dosagem de 0,02% de AQ causou uma elevação de 4,3% na viscosidade da polpa, e a adição de 0,10% de AQ resultou numa elevação ainda mais pronunciada, da ordem de 36%, aumentando a viscosidade da polpa soda branqueada de 16,3 cP para 22,2 cP. Embora a AQ tenha causado aumento substancial da viscosidade, a polpa soda com 0,10% de AQ apresentou viscosidade (22,2 cP) bem inferior à da polpa kraft (33,3 cP).

QUADRO 4 - Propriedades físico-mecânicas das polpas soda, soda-AQ e kraft de *Eucalyptus grandis*, a 45 e 60°SR

Propriedades	45° SR				60° SR			
	Soda	Soda - 0,02% AQ	Soda - 0,10% AQ	Kraft	Soda	Soda - 0,20% AQ	Soda - 0,10% AQ	Kraft
Comp. auto-ruptura (km)	9,95	5,70	8,10	8,60	5,40	6,90	8,60	8,85
Índice de arrebentamento	26,0	28,0	49,0	90,0	23,0	31,0	58,0	52,5
Índice de rasgo	130,0	139,0	177,5	145,5	128,0	149,0	164,0	147,5
Esticamento (%)	2,55	3,25	3,80	3,90	2,40	3,40	3,80	4,00
Densidade aparente (g/cm ³)	0,620	0,500	0,620	0,630	0,625	0,610	0,650	0,640
Volume específico (cm ³ /g)	1,612	1,666	1,613	1,587	1,600	1,639	1,538	1,563
Tempo de refinamento (min.)	102	101	88	88	122	118	111	104

3.1.5. Características físico-mecânicas das polpas não-branqueadas

No Quadro 2 são apresentadas as condições empregadas na produção de polpas soda convencional, soda-AQ e kraft, utilizadas na confecção de folhas e na análise das propriedades físico-mecânicas. Os resultados médios dessas propriedades são apresentados no Quadro 4, para graus de refinamento de 45 a 60° SR. A adição de AQ resultou numa pronunciada melhoria das resistências da polpa soda, tendo o aumento das resistências sido proporcional ao teor de AQ adicionado. O comprimento de auto-ruptura e o índice de rasgo da polpa soda convencional apresentaram um aumento da ordem de 38%, com a adição de 0,10% de AQ, a 45° SR, e de 59 e 28%, respectivamente, a 60°SR. A adição de 0,10% de AQ resultou em acentuada melhoria do índice de arrebentamento da polpa soda, com aumentos de 88 e 152%, a 45 e 60° SR, respectivamente. A AQ apresentou, ainda, uma ação benéfica no refinamento da polpa soda, principalmente quando foi adicionado teor mais elevado (0,10%), tendo ocasionado uma economia de tempo e, conseqüentemente, de energia para a obtenção de determinado grau Schopper-Riegler.

baixos graus SR (45°) foi semelhante para as duas polpas, mas a polpa kraft demonstrou maior facilidade para refinamento mais intenso (60° SR). Essa característica da polpa kraft, possivelmente, está relacionada com o teor mais elevado de hemilceluloses.

3.1.6. Branqueamento das polpas

Para verificar a influência do AQ sobre a branqueabilidade das polpas soda-AQ, foram realizados branqueamentos pela seqüência CEDED, utilizando polpas com número kappa cerca de 20. Polpa kraft com número kappa cerca de 20 foi também branqueada pela mesma seqüência, para servir de referência. As condições utilizadas na produção das polpas e respectivos números kappa são apresentadas no Quadro 2. As características das polpas após

QUADRO 5 - Características das polpas soda, soda-AQ e kraft após branqueamento pela seqüência CEDED

Polpa	Alvura (%)	Alvura envelhecida %	Cor posterior (PC)	Viscosidade (cP)
Soda	86,6	83,4	0,62	16,3
Soda-0,02% AQ	88,4	85,0	0,57	17,0
Soda-0,10% AQ	88,7	85,7	0,47	22,2
Kraft	89,5	86,8	0,39	33,3

A polpa soda com 0,10% de AQ

3.2. Processo Soda-THA

3.2.1. Deslignificação

A tetraidroantraquinona, THA, demonstrou uma eficiente ação deslignificadora, acelerando a taxa de polpação e causando um significativo decréscimo do número kappa, mesmo quando adicionada ao cozimento soda em dosagens de 0,02% (Figuras 12 e 13). A THA apresen-

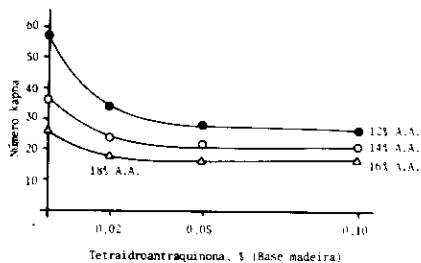


FIGURA 12 - Relação entre o número kappa e o teor de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

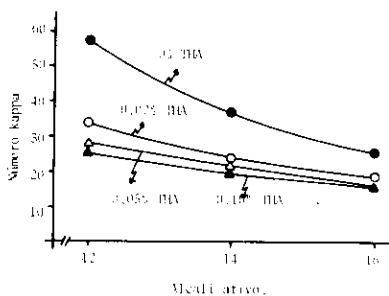


FIGURA 13 - Relação entre número kappa e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes concentrações de tetraidroantraquinona.

tou maior eficiência em níveis mais baixos de álcali ativo (12%); quando adicionados teores superiores a 0,05%, sua eficiência apresentou uma tendência de estabilização. Os resultados obtidos demonstraram que, para melhoria da deslignificação, considerando fatores econômicos, a THA deverá ser adicionada em teores iguais ou inferiores a 0,05%. A adição de 0,05% de THA, em álcali de 14%, causou um decréscimo de 15 unidades do número kappa, possibilitando a obtenção de polpa branqueável. Em álcali de 16%, a adição de apenas 0,01% de THA possibilitaria a obtenção de polpa com número kappa 20, causando um decréscimo de 6 unidades no número kappa. Embora a THA tenha apresentado maior eficiência em álcali de 12%, a adição de 0,10% não foi suficiente para a obtenção de número kappa 220, indicando insuficiência de álcali para uma deslignificação mais completa.

Considerando que, para a obtenção de número kappa 20, sem utilização de THA, é necessário realizar o cozimento soda com 18% de álcali

ativo e que, com a adição de 0,05% de THA, o teor de álcali ativo necessário é 14%, a adição de THA possibilita uma economia de álcali ativo da ordem de 20%. Trabalhando num mesmo nível de álcali ativo, a adição de THA provavelmente possibilitará a realização de cozimentos em tempos mais curtos, proporcionando economia de energia.

A ação benéfica da THA, mesmo quando adicionada em teores extremamente baixos (menos de 0,05%, base madeira), confirma resultados anteriores, obtidos, tanto para madeiras de eucalipto como para outras madeiras de folhosas de clima temperado (3, 5, 6, 8, 11), com a utilização de antraquinona, substância quimicamente semelhante à THA.

3.2.2. Rendimentos

A adição de THA ao cozimento soda resulta em decréscimo do rendimento total (figuras 14 e 15), o que

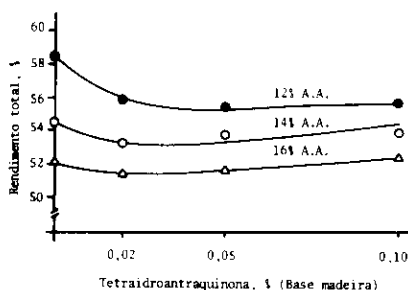


FIGURA 14 - Relação entre rendimento total e teor de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

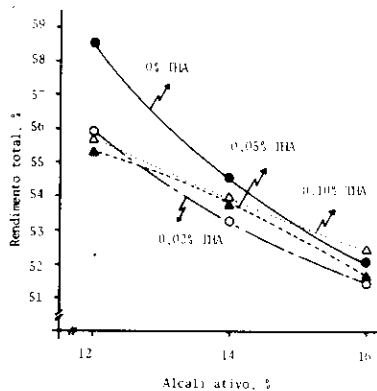


FIGURA 15 - Relação entre rendimento total e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de tetraidroantraquinona.

se explica como sendo resultado de sua eficiente ação na degradação e conseqüente solubilização da lignina. Em teores superiores a 0,05% a influência da THA sobre o rendimento total tende a estabilizar-se. Do mesmo modo que na deslignificação, o decréscimo do rendimento total é mais pronunciado em teores de até 0,02% de THA e em álcalis ativos mais baixos.

O maior rendimento depurado,

53,5%, foi obtido com 14% de AA e 0% de THA (Figura 16). Em álcali

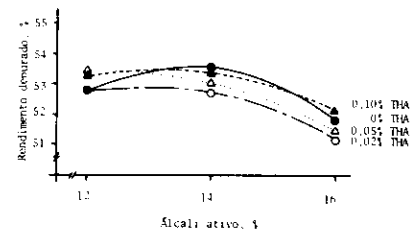


FIGURA 16 - Relação entre rendimento depurado e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de tetraidroantraquinona.

ativo de 14% a adição de THA causou pequena modificação no rendimento depurado e em álcali ativo de 16% só ocorreu aumento do rendimento depurado quando foi adicionado 0,10% de THA ao cozimento.

Em baixo álcali ativo (12%), a THA apresentou uma eficiente ação no decréscimo dos rejeitos, quando adicionada em níveis de até 0,05% (Figura 17), demonstrando propor-

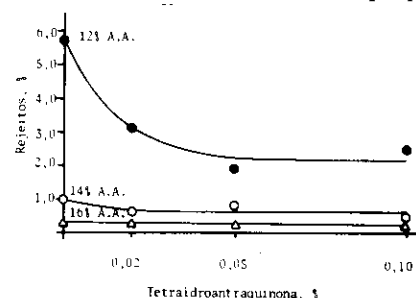


FIGURA 17 - Relação entre o teor de rejeitos e dosagem de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

cionar melhor uniformidade ao cozimento. Nessas condições, o teor de rejeitos diminuiu de 5,7% para 1,9%. Em 14% de álcali ativo o efeito da THA sobre o teor de rejeitos foi pequeno e em 16% de álcali ativo não apresentou influência significativa.

Para análise de validade prática nas fábricas de celulose, o rendimento de um processo de polpação deverá ser relacionado com o teor de residual de lignina na polpa. Na Figura 18, são apresentados os resultados

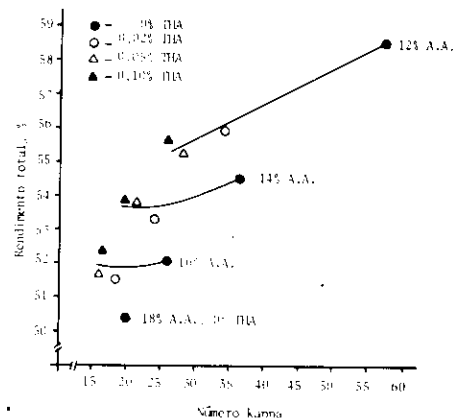


FIGURA 18 - Influência do álcali ativo na relação entre rendimento total e número kappa, em função do teor de tetraidroantraquinona, no processo soda.

obtidos para essa análise, considerando os diferentes níveis de álcali ativo utilizados. Para um mesmo número kappa, a adição de THA, em complementação ao uso de álcalis ativos mais baixos, resultou em significativo aumento do rendimento total. Para número kappa 20, por exemplo, a adição de THA resultou num aumento de 1,4%, base madeira, no rendimento total, quando o álcali ativo foi diminuído de 18 para 16%, e num aumento de 3,3%, base madeira, quando o álcali ativo foi diminuído de 18 para 14%. Na Figura 19 observa-se claramente a in-

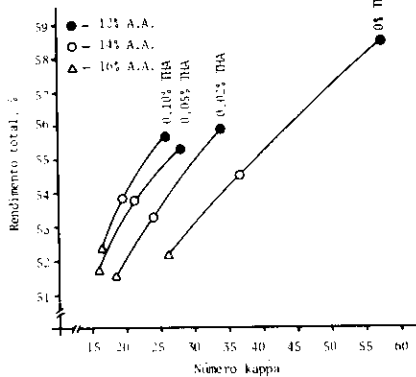


FIGURA 19 - Influência do teor de tetraidroantraquinona na relação entre rendimento total e número kappa, em função de diferentes níveis de álcali ativo, no processo soda.

fluência da adição de diferentes dosagens de THA no aumento do rendimento total, para um mesmo nível de deslignificação. Em dosagem superior a 0,05%, a ação benéfica da THA tende a estabilizar-se.

3.2.3. Consumo de álcali ativo

Para um mesmo grau de deslignificação o consumo de álcali ativo decresce com o aumento do teor de THA. Na Figura 20 é demonstrado

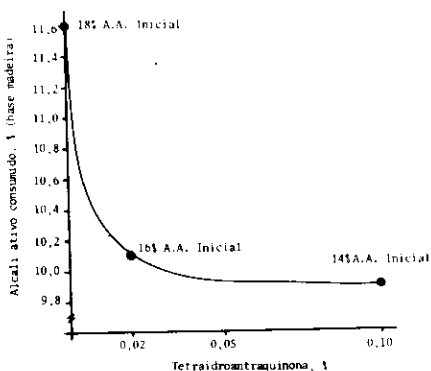


FIGURA 20 - Relação entre álcali ativo consumido e dosagem de tetraidroantraquinona, no processo soda.

o efeito do teor de THA no consumo de álcali ativo, expresso em relação ao peso da madeira. Os cozimentos foram realizados com 18, 16 e 14% de álcali ativo e 0, 0,02 e 0,10% de THA, respectivamente, tendo sido obtido, em todos os cozimentos, polpas com números kappa cerca de 20.

A economia de álcali foi bastante significativa com a adição de 0,02% de THA, tendência que não se manteve com adições mais elevadas. Essa ação da THA poderá ser vantajosamente utilizada na economia de NaOH no cozimento, possibilitando o uso de menor carga de álcali para obtenção de um mesmo grau de deslignificação.

3.2.4. Comparação entre AQ e THA na deslignificação

Pela Figura 21 pode ser feita uma

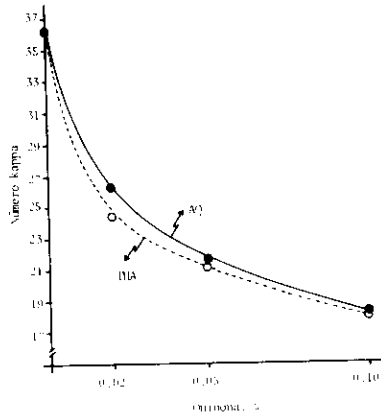


FIGURA 21 - Influência da antraquinona e da tetraidroantraquinona na deslignificação da madeira de Eucalyptus pelo processo soda.

análise comparativa da eficiência da AQ e da THA na deslignificação soda da madeira de eucalypto, utilizando 14% de álcali ativo. A THA mostrou-se ligeiramente mais eficiente que a AQ, principalmente nos níveis mais baixos de adição, possibilitando a utilização de menor teor de THA para obtenção de um mesmo grau de deslignificação. Assim, por exemplo, na produção da polpa com número kappa 20, seria necessário adicionar 0,073% de AQ em álcali ativo de 14% ou apenas 0,065% de THA para o mesmo álcali ativo. A utilização da THA ou da AQ irá depender, portanto, de fatores econômicos, principalmente do preço dessas quinonas.

3.2.5. Influência da THA sobre a viscosidade e os teores de alfa, beta e gama-celulose

No Quadro 6 são apresentadas as condições de cozimento empregadas na produção de polpas soda, soda-THA e kraft de referência, com número kappa cerca de 20. Essas polpas foram utilizadas nos estudos de viscosidade, teores de alfa, beta e gama-celulose e confecção de folhas para testes físico-mecânicos. As determinações das viscosidades e dos teores de alfa, beta e gama-celulose foram realizadas nas holoceluloses dessas polpas, após deslignificação, conforme a metodologia descrita em Material e Métodos.

A adição de THA ocasionou aumento da viscosidade, tendo a viscosidade da polpa soda convencional com 0% de THA aumentado de 20,9 cP para 31,7 cP com a adição de 0,10% de THA. Mesmo com a adição de 0,10% de THA a viscosidade da polpa soda não atingiu a viscosidade da polpa kraft convencional (48,5 cP). Dois fatores, provavelmente, estão envolvidos no aumento da viscosidade da polpa soda com a adição de THA: o uso de menores álcalis ativos e a ação protetora da THA sobre os grupos terminais aldeídicos dos carboidratos. Como a polpa kraft apresentou a maior viscosidade, possivelmente, o uso de álcalis ativos mais baixos constituiria o fator principal para a preservação do grau de polimerização dos carboidratos. A adição de THA causou, também, aumentos nos teores de beta e gama-celulose, resultando, conseqüentemente, em menores teores percentuais de alfa-celulose. O aumento dos teores de beta e gama-celulose da polpa soda foi substancial, da ordem de 55%, com a adição de 0,10% de THA. A maior retenção de beta e gama-celulose proporcionada pela THA deverá influenciar favoravelmente a hidratação das fibras, favorecendo o desenvolvimento das resistências, pela ação do refinamento.

QUADRO 6 - Condições de cozimento e características das polpas soda, soda-THA e kraft*

Polpa	Álcali Ativo, %	THA %	Rendimento, %			Número Kappa	Viscosidade cP	Celulose, %		
			Total	Depurada	Pejeitos			α	β	γ
Soda	18	0	50,4	50,3	0,1	19,9	20,9	56,1	4,2	0,7
Soda-0,02% THA	16	0,02	52,7	52,2	0,5	20,1	28,5	54,1	4,6	1,3
Soda-0,10% THA	14	0,10	53,5	52,8	0,7	19,9	31,7	52,4	6,1	1,5
Kraft	12,7	0	53,5	52,8	0,7	20,1	48,5	69,2	8,5	2,3

*Parâmetros de cozimento: Temperatura máxima = 170°C; tempo até temperatura = 100 min; tempo à temperatura = 140 min; relação licor/madeira = 1/1.

3.2.6. Propriedades de resistências

As propriedades de resistência das polpas soda, soda-THA e kraft, com números kappa cerca de 20, são apresentadas no Quadro 7. As condições de cozimento utilizadas, bem como outras características das polpas, são apresentadas no Quadro 6. A adição de THA ao processo soda ocasionou sensível melhoria das propriedades de resistência, tanto a 45 como a 60°SR. O aumento das resistências foi proporcional ao teor de THA, tendo a adição de 0,10% de THA resultado em polpa com excelentes propriedades de resistências. A adição de 0,02% de THA ao cozimento soda resultou em aumentos significativos das resistências da polpa, que, entretanto, não atingiram os níveis da polpa kraft, à exceção da resistência à tração, a 45°SR. A polpa soda obtida com a adição de

0,10% de THA apresentou excelentes propriedades de resistências, que atingiram valores superiores aos da polpa kraft convencional, à exceção da resistência ao rasgo, a 45°SR. De modo geral, as resistências da polpa soda com 0,10% de THA foram 5-7% superiores às da polpa kraft, excetuando-se a resistência ao arrebentamento, a 60°SR, que foi 19% superior, e a resistência ao rasgo, a 45°SR, que apresentou superioridade de 5% da polpa kraft.

Esses resultados demonstram a grande potencialidade da THA, que, além de proporcionar economia de álcali ativo e aumento do rendimento, causa significativo aumento das propriedades de resistência da polpa, tornando o processo soda comparável ao processo kraft, sem, entretanto, causar a pronunciada poluição odorífica característica deste.

QUADRO 7 - Propriedades físico-mecânicas das polpas soda, soda-THA e kraft de *Eucalyptus grandis*, a 45 e 60°SR.

Propriedade:	60°SR				60°SR			
	Soda	Soda 0,10% THA	Soda 0,20% THA	Kraft	Soda	Soda 0,10% THA	Soda 0,20% THA	Kraft
Comp. auto-ruptura, %	9,1	8,7	8,7	6,1	8,0	8,4	9,2	8,8
Índice de arrebentamento	49	51	51	45	48	49	62	52
Índice de rasgo	14	14,1	14,8	12,7	13	14,4	15,5	14,7
Tensões, kg/cm ²	1,27	1,31	1,37	1,15	1,31	1,32	1,55	1,40
Densidade aparente, g/cm ³	0,245	0,245	0,247	0,230	0,230	0,230	0,240	0,240
Volume específico, cm ³ /kg	1,135	1,135	1,130	1,142	1,133	1,167	1,162	1,163

3.3. Processo kraft-AQ

As análises da influência da AQ no processo kraft, em diferentes níveis de sulfidez, foram realizadas empregando-se 14% de álcali ativo.

3.3.1. Deslignificação

Em álcali ativo de 14%, o aumento da sulfidez causa um pronunciado aumento da taxa de deslignificação, como demonstrado na Figura 22. A

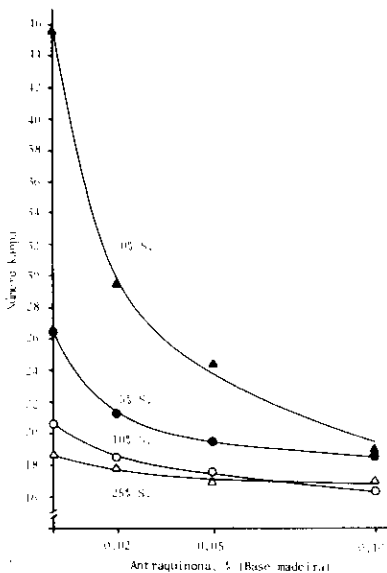


FIGURA 22 - Influência do teor de antraquinona sobre a deslignificação do processo kraft, em diferentes níveis de sulfidez.

influência da sulfidez é muito pronunciada até o nível de 10%, decrescendo sensivelmente acima desse valor. A utilização de 10% de sulfidez, comparado com 0% de sulfidez, causou um pronunciado decréscimo do número kappa, que passou de 45,6 para 20,7. A AQ demonstrou,

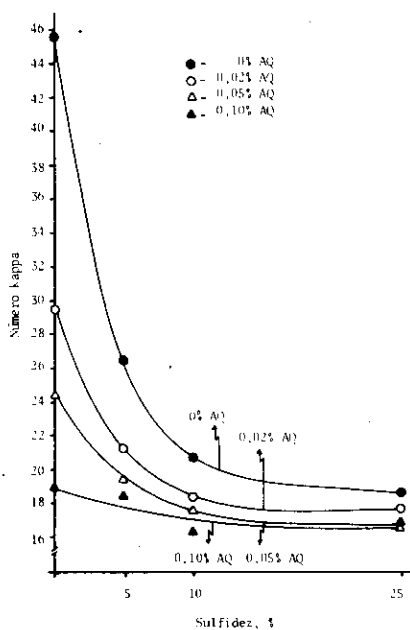


FIGURA 23 - Relação entre o número kappa e a sulfidez, com adição de diferentes teores de antraquinona.

também, pronunciada influência sobre a taxa de deslignificação, favorecendo fortemente a degradação e solubilização da lignina (Figura 23). A AQ mostrou-se mais eficiente em níveis mais baixos de sulfidez e quando adicionada em dosagens inferiores a 0,10%, em relação à madeira. A maior eficiência da AQ em baixa sulfidez pode ser explicada pela competição, nas reações de deslignificação, entre a AQ e os compostos de enxofre (S-HS-), que são fortes nucleófilos do processo kraft.

Analisando as Figuras 22 e 23, verifica-se que a adição de AQ, mesmo em concentrações extremamente baixas, apresenta uma eficiência semelhante à dos compostos de enxofre, quando adicionados em concentrações muito mais elevadas. Os resultados obtidos indicam que em qualquer sulfidez, dentro dos limites analisados, a presença da AQ proporciona benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação. A sulfidez e o teor de AQ podem ser manipulados como variáveis intercambiáveis do processo, ou seja, a diminuição da sulfidez pode ser compensada pelo aumento de teor de AQ, para a obtenção, por exemplo, de número kappa 20, com a utilização de 14% de álcali ativo, poderão, possivelmente, ser utilizadas as seguintes condições: 0% de sulfidez e 0,10% de AQ ou 5% de sulfidez e 0,035% de AQ ou, ainda, 10% de sulfidez e 0,005% de AQ.

3.3.2. Rendimentos

Na Figura 24 pode-se verificar

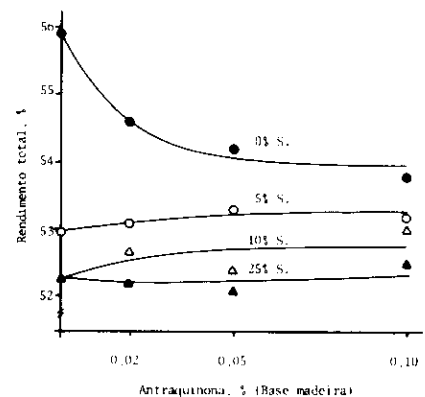


FIGURA 24 - Relação entre rendimento total e teor de antraquinona, em função da sulfidez.

que o efeito da AQ sobre o rendimento total, na polpação alcalina, com 14% de álcali ativo, é influenciado pelo nível de sulfidez utilizado. Utilizando 0% de sulfidez (processo soda), o aumento do teor de AQ causa sensível queda do rendimento, quando adicionados teores de até

05%; acima desse teor o efeito da AQ tende a estabilizar-se. Em baixa sulfidez (5 e 10%), a adição de AQ causa um ligeiro acréscimo no rendimento e, quando adicionada ao cozimento kraft convencional (25% de sulfidez), resulta em ligeiro decréscimo do rendimento. Os resultados obtidos demonstraram, ainda, que o aumento da sulfidez causa, nas diferentes dosagens de AQ, decréscimo do rendimento (Figura 25). A

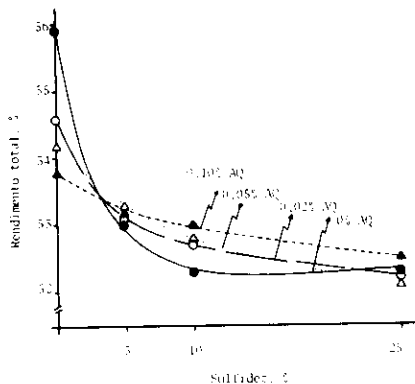


FIGURA 25 - Relação entre rendimento total e sulfidez, com adição de diferentes concentrações de antraquinona.

análise dessa Figura demonstra que a AQ tem uma ação favorável na preservação do rendimento, sendo essa ação benéfica proporcional ao teor de AQ adicionado.

Na Figura 26 é demonstrada a

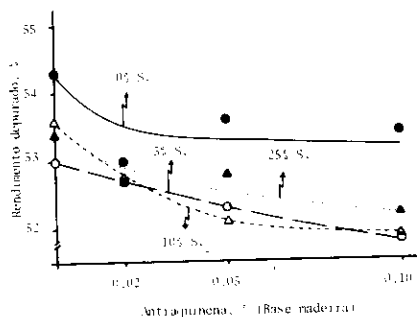


FIGURA 26 - Relação entre rendimento depurado e teor de antraquinona, em diferentes níveis de sulfidez.

influência da AQ sobre o rendimento depurado em diferentes níveis de sulfidez. A adição de AQ causa, nos níveis de sulfidez estudados, um decréscimo do rendimento depurado, o qual, entretanto, é pouco pronunciado, não ultrapassando, em geral, 1%. Esse decréscimo poderá ser explicado pelo aumento da taxa de deslignificação, causado pela ação da AQ.

A AQ proporciona um cozimento mais uniforme, resultando num menor teor de rejeitos, conforme demonstrado na Figura 27. A ação da

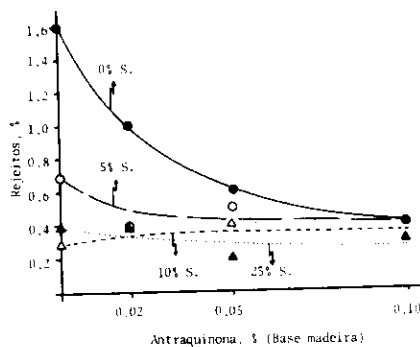


FIGURA 27 - Relação entre teor de rejeitos e dosagem de antraquinona, em diferentes níveis de sulfidez.

AQ é bastante pronunciada em 0% de sulfidez, menos eficiente em 5% de sulfidez e mínima em níveis mais altos de sulfidez (10 e 25%).

A análise de um processo de produção de polpa química branqueável deve considerar não só o rendimento percentual, mas também o grau de deslignificação da polpa. Os rendimentos deverão ser relacionados com o teor de lignina residual na polpa para uma conceituação mais real das características técnicas e econômicas da polpa. Na Figura 28 são apresen-

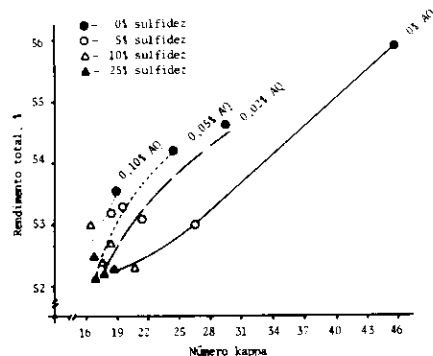


FIGURA 28 - Influência do teor de antraquinona, em diferentes níveis de sulfidez, sobre a relação entre rendimento total e número kappa.

tadas as relações entre o rendimento total e o número kappa, de acordo com a adição de AQ, em diferentes níveis de sulfidez. Os resultados obtidos demonstram que, para um mesmo grau de deslignificação, o aumento de AQ resulta na obtenção de maiores rendimentos. Pode-se, ainda, verificar que, para a obtenção de um mesmo número kappa, aumentos progressivos da dosagem de AQ possibilitam a utilização de cargas decrescentes dos compostos de enxofre. A adição de AQ permite, portanto, a realização de cozimentos kraft com baixa sulfidez, resultando em diminuição da poluição atmosférica (12) e proporcionando, ainda, como bônus, aumento do rendimento.

3.3.3. Viscosidades e teores de alfa, beta e gama-celulose

Para analisar a influência da adição de AQ, em diferentes níveis de

sulfidez, sobre a viscosidade e sobre os teores de alfa, beta e gama-celulose, foram realizados vários cozimentos, visando à obtenção de número kappa cerca de 20. As condições de cozimento utilizadas e os resultados médios das determinações são apresentados no Quadro 8. Todos os cozimentos foram realizados com uma repetição. As determinações das viscosidades e dos teores de alfa, beta e gama-celulose foram realizadas em holoceluloses, após deslignificação das polpas com clorito de sódio e ácido acético.

A adição de AQ resultou em teores mais elevados de beta e gama-celulose, com conseqüente decréscimo percentual da alfa-celulose, demonstrando ter uma ação benéfica na preservação dos polissacarídeos. Os maiores teores totais de beta mais gama-celulose foram obtidos nas polpas com 25% de sulfidez e os menores nas polpas soda. A polpa produzida com 10% de sulfidez e 0,10% de AQ apresentou um teor total de beta e gama-celulose (10,3%) ligeiramente inferior aos das polpas kraft com 25% de sulfidez (10,8%). Os aumentos verificados nos teores de beta e gama-celulose com a adição de AQ deverão, provavelmente, favorecer a hidratação das fibras, com conseqüências benéficas sobre o desenvolvimento das resistências pela ação do refinamento.

Considerando que, para obtenção de número kappa cerca de 20, foram utilizados álcalis ativos mais baixos, quando da adição de AQ, a preservação da beta e da gama-celulose deverá, também, estar relacionada com as menores cargas de álcalis ativos. Analisando o Quadro 8, verifica-se que a influência do álcali ativo, para um mesmo nível de AQ, é bastante pronunciada, sendo, provavelmente, mais pronunciada que a ação da AQ, para um mesmo nível de álcali ativo. De qualquer modo, direta ou indiretamente, a adição de AQ resulta em preservação dos carboidratos de menor grau de polimerização.

A AQ apresentou uma ação benéfica sobre a viscosidade, conforme demonstrado no Quadro 8, tendo o aumento da viscosidade sido proporcional ao teor de AQ adicionado. Do mesmo modo que os teores de alfa, beta e gama-celulose, a viscosidade das polpas também foi influenciada pelo álcali ativo. As polpas soda apresentaram as viscosidades mais baixas, tendo o aumento da sulfidez, com conseqüente decréscimo do álcali ativo, resultando em viscosida-

QUADRO 8 - Condições de cozimento e características das polpas produzidas com diferentes níveis de sulfidez e de antraquinona*

A. A. %	Sulfidez %	A. Q. %	Rendimentos, %			Kappa	Celuloses, %			Viscosidade cP
			Total	Depurado	Rejeitos		α	β	γ	
18,0	0	0	48,8	48,7	0,1	20,4	94,0	4,1	1,9	20,9
16,0	0	0,02	50,0	49,6	0,4	20,1	93,3	4,6	2,1	29,6
14,0	0	0,10	52,6	51,6	1,0	21,4	92,0	5,6	2,4	32,8
16,0	5	0	51,7	51,5	0,2	21,0	93,8	4,7	1,6	23,2
14,6	5	0,02	52,3	52,1	0,2	19,5	92,0	6,3	1,7	24,2
13,5	5	0,10	53,5	53,0	0,5	21,0	90,9	7,4	1,7	30,1
14,0	10	0	52,6	52,3	0,3	20,6	91,6	7,7	0,7	26,0
13,5	10	0,02	52,9	52,5	0,4	21,1	90,5	7,6	1,9	29,4
13,0	10	0,10	54,1	53,4	0,7	20,7	89,7	7,4	2,9	32,1
12,7	25	0	53,5	52,8	0,7	20,1	89,2	8,5	2,3	48,5
12,8	25	0,02	53,2	52,6	0,6	19,5	89,2	8,0	2,8	43,5
12,3	25	0,10	54,6	53,6	1,0	19,6	89,1	7,3	3,6	49,7

*Temperatura = 170°C; tempo até temperatura = 100 min; tempo à temperatura = 50 min; relação licor/madeira = 4/1

des mais elevadas. A polpa produzida com 10% de sulfidez e 0,10% de AQ apresentou alta viscosidade (32,1 cP) sem, entretanto, atingir a viscosidade da polpa kraft com 25% de sulfidez e 0,10% de AQ. O aumento de viscosidade proporcionado

pela adição de AQ deverá, possivelmente, resultar em melhoria das propriedades de resistências das polpas.

3.3.4. Propriedades físico-mecânicas das polpas

No Quadro 8 encontram-se as

condições empregadas para produção de polpas com número kappa cerca de 20. Essas polpas foram utilizadas na confecção de folhas para as determinações das propriedades físico-mecânicas. No Quadro 9 são apresentados os resultados

QUADRO 9 - Resultados físico-mecânicos das polpas produzidas com diferentes sulfidões, a 170°C e 20% de licor

Característica	0% de Sulfidez						5% de Sulfidez						10% de Sulfidez						25% de Sulfidez					
	0,02%		0,10%		0,10%		0,02%		0,10%		0,10%		0,02%		0,10%		0,02%		0,10%		0,02%		0,10%	
	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	
Resistência à tração	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Arrebetamento	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Resistência ao rasgo	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Resistência ao rasgo	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Resistência ao rasgo	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Resistência ao rasgo	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

médios das determinações das características das polpas.

Aumentos da sulfidez e do teor de antraquinona resultaram em melhorias significativas da resistência à tração. Os aumentos do comprimento de auto-ruptura foram proporcionais ao teor de AQ, tendo a adição de 0,02% e 0,10% de AQ, em níveis de 5 e 10% de sulfidez, resultado em resistências à tração semelhantes à da polpa kraft convencional. A adição de AQ ao processo kraft convencional (25% de sulfidez) não apresentou influência significativa sobre a resistência à tração.

O índice de arrebetamento foi favoravelmente influenciado pela elevação da sulfidez e pela adição de AQ. As maiores resistências ao arrebetamento foram obtidas com 10%

de sulfidez e adição de AQ. A adição de AQ no nível de 5% de sulfidez resultou em polpas com índices de arrebetamento semelhantes (0,02% de AQ) ou superiores (0,10% de AQ) aos da polpa kraft convencional.

A resistência ao rasgo foi beneficiada tanto pelo aumento da sulfidez como pela adição de AQ. As polpas kraft com 25% de sulfidez e adição de AQ apresentaram os maiores índices de rasgo, ultrapassando 160, a 45° SR. A adição de AQ, nos níveis de 5 e 10% de sulfidez, resultou em índices de rasgo superiores aos da polpa kraft convencional.

Uma análise geral dos resultados obtidos indica que em qualquer sulfidez, dentro dos limites testados, a presença de AQ proporciona bene-

fícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, maiores rendimentos, viscosidades mais elevadas e resistências das polpas comparáveis ou mesmo superiores às da polpa kraft convencional. A sulfidez e o teor de AQ podem ser manipulados como variáveis intercambiáveis do processo, ou seja, a diminuição da sulfidez pode ser compensada pelo aumento do teor de AQ. Considerando que a redução da sulfidez no licor cozimento causa menor formação de compostos orgânicos de enxofre reduzido (12), poderá ser vantajoso, para algumas fábricas, adotar uma sulfidez suficientemente baixa que permita obter emissões aceitáveis desses compostos e adicionar AQ ao processo para manter as

taxas de polpação, obtendo polpas com resistências comparáveis às da kraft e recebendo, como bônus, um aumento significativo de rendimento. Em alguns casos, medidas semelhantes poderão resultar em economia de capital na instalação de equipamentos de controle de poluição atmosférica.

4. LITERATURA CITADA

1. BLAIN, T.J. Anthraquinone as a pulping additive: its effectiveness in the alkaline pulping of hardwoods. Trabalho apresentado na "64 th Annual Meeting of the Technical Section of the Canadian Pulp and Paper Association". Montreal, Que., Jan. 31-Fev. 3, 1978.

2. CUNDY, P.F. e BECK, M.M. The determination of alpha-celulose in unbleached pulps. *Paper Trade Journal* 124 (18): 36 - 37. 1947.

3. GHOSH, K.L., VENKATESH, V., CHIN, W.J. & GRATZL, J.S. Quinone additives in soda pulping of

hardwoods. *Tappi* 60 (11): 127-131. 1977.

4. GOMIDE, J.L. *Antraquinona - um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras*. Viçosa, SIF, 1980. 27 p. (Bol. Técnico nº 6).

5. GOMIDE, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. *Revista Árvore* 3 (2): 208-220. 1979. *O Papel* 41 (1): 67-72. 1980.

6. GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C. & COLODETTE, J.L. Soda-AQ: um novo processo para produção de polpa celulósica de eucalipto. *Revista Árvore* 4 (1): 75-90. 1980.

7. HANSON, J.P. & MICHAELS, W.T. Anthraquinone pulping... is it magic? *Pulp and Paper*, maio: 86-90. 1978.

8. HOLTON, H. Soda additive softwood pulping: a major new process. *Pulp and Paper Canada* 78 (10): T218-T223. 1977.

9. HOLTON, H.H. & CHAP-

MAN, F.L. Kraft pulping with anthraquinone. *Tappi* 60 (11): 121-125. 1977.

10. KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTDA. Quinone compound for none-pollution delignification process. Japan. 1978. 46 p. (Tech. Bulletin).

11. LACHENAL, D., CHOU-DENS, C. & MONZIE, P. Cuisson soude-anthraquinone. 1-cas de bois feuillus. *Atip* 33 (5): 213-220. 1979.

12. MCKLEAN, W.T., HRUT-FIORD., B.F., SARKANEN, K.V., PRICE, L. & DOUGLAS, I.B. Effect of kraft pulping conditions on the formation of methyl mercaptan and dimethyl sulfide. *Tappi* 50 (8): 400-405. 1967.

13. NOMURA, Y. *Quinone additive cooking-sulphate pulping with addition of 1,4 dihydro 9, 10 dihydroxianthracene*. Central Research Lab. Honshu Paper Co. Ltda. Tokyo, Japan, s/d.