



artigo técnico

aspectos da utilização de antraquinona na produção de polpa solúvel

BUTTURE, N.S.¹
 PINHO, M.R.R.²
 MARENGO, J.V.¹
 BORGES, G.M.¹
 BUGAJER, S.²
 FOELKEL, C.E.B.¹

¹Riocell — Rio Grande Cia. de Celulose do Sul — Guaíba

²Centro Técnico em Celulose e Papel — IPT — SP

APRESENTAÇÃO

A partir de 1977, principalmente, a utilização da antraquinona (AQ) como aditivo auxiliar em polpamento de madeira tem sido apresentada em inúmeros trabalhos técnicos. O objetivo, deste trabalho, é verificar a possibilidade de aplicação

da AQ na fabricação de polpa solúvel obtida pelo processo de cozimento kraft e soda utilizando cavacos submetidos a uma pré-hidrólise. Este trabalho foi apresentado no XV Congresso Anual da ABCP — Semana do Papel.

INTRODUÇÃO

A utilização de antraquinona (AQ) como aditivo auxiliar em polpamento de madeira tem sido apresentada em inúmeros trabalhos técnicos, principalmente a partir de 1977 (5). Atualmente, considera-se que a AQ é eficiente não só em aumentar a velocidade de deslignificação, como também, aumentar o rendimento através da estabilização de grupos terminais de carboidratos. Permite ainda a utilização de baixa sulfidez no processo kraft ou até mesmo a eliminação dos compostos de enxofre, como no pro-

cesso soda-AQ (1), sem prejuízos apreciáveis na qualidade da celulose para papel. Há ainda a vantagem de contribuir para a minimização da poluição aérea (5) (6).

O mecanismo proposto para a ação da AQ está baseado na capacidade do composto ser inicialmente reduzido a antrahidroquinona (AHQ), pelos carboidratos da madeira, os quais são simultaneamente oxidados, tornando-se mais estáveis à reação de "peeling" (2) (4) (5). A AQ é então regenerada pela oxidação da AHQ pela lignina removida e

solubilizada durante o polpamento alcalino. Esta reação reduz os terminais ativos da lignina, podendo causar a clivagem das ligações β -arilas, inibindo a repolimerização da lignina (4). Este ciclo é repetitivo de uma maneira catalítica, a qual explica o grande efeito de uma pequena quantidade de aditivo (4). Assim, este trabalho tem por objetivo, verificar a possibilidade de aplicação da AQ na fabricação de polpa solúvel obtida pelo processo de cozimento kraft e soda utilizando cavacos submetidos a uma pré-hidrólise.

1. MATERIAL

1.1. CAVACOS

Foram utilizados cavacos de *Eucalyptus* sp e *Acácia mearnsii* picados em picador industrial e classificados em uma peneira de laboratório. A fração escolhida constitui-se de cavacos retidos nas peneiras de barras com abertura de 2 e 4 mm.

1.2. ANTRAQUINONA

Foi preparada uma dispersão de AQ a 37,5%, em solução de soda cáustica, com densidade de 1,44 g/l, a qual foi ajustada com licor preto forte e soda 50%.

com hidróxido de sódio, Dióxido de cloro, Hipoclorito de sódio I e II, CD E D H₁ H₂ respectivamente, seguida de uma lavagem com SO₂, empregando-se as mesmas condições, variando a carga dos reagentes para a cloração em função do n.º kappa.

A polpa branqueada foi analisada segundo normas Tappi T218 os. 75, T217 M 48, ABCP C5/69, SCAN C15:62 e SCAN C2:61 para a preparação das amostras, alvura, número kappa, viscosidade e solubilidade da polpa em álcalis, respectivamente.

2.1. HIDRÓLISE

Condições

Relação água-madeira	4:1
Temperatura máxima	168°C
Tempo até temperatura máxima	85 — 90 minutos
Tempo à temperatura máxima	50 — 55 minutos

1.3. LICORES DE COZIMENTO

Licor	Alcali ativo (g Na ₂ O/l)	Sulfidez (% em Na ₂ O)
A	118,2	20,6
B	85,9	9,8
C	151,0	zero

Os cavacos hidrolisados foram lavados em água quente até neutralização e depois submetidos ao processo de polpeamento.

2. METODOLOGIA

Foram realizados 4 cozimentos com uma mistura de cavacos de eucalipto e acácia na proporção de 75% e 25% em volume, respectivamente. Os cavacos foram inicialmente submetidos a uma hidrólise e o polpeamento foi realizado pelos processos soda e kraft, com adição de 0,0% e 0,05% base madeira a.s. de antraquinona. A polpa obtida foi branqueada em uma seqüência cloro/dióxido de cloro (85% Cl₂, 15% ClO₂). Extração alcalina

2.2. COZIMENTO

Teor de alcali ativo	15% Na ₂ O (19,4% NaOH)
Temperatura máxima	160°
Tempo até temperatura máxima	14 — 90 minutos
Tempo à temperatura máxima	30 minutos
Relação licor-madeira	4:1
Antraquinona	0; 0,05% (base madeira)
Sulfidez	0; 9,8%; 20,6%

As celulosas obtidas, após os cozimentos, foram lavadas com água quente, desagregadas em hidrapulper e depuradas em peneira vibratória com fendas

de 0,2 mm de abertura. Em seguida foram submetidas ao branqueamento realizado em três repetições.

2.3. BRANQUEAMENTO

Condições de branqueamento da polpa obtida em cozimento com sulfidez de 20,6% e 0% de AQ

	Cloro dióxido	Extração alcalina	Dióxido	Hipoclorito I	Hipoclorito II	Cloro Total
% Cloro ativo aplicado	1,69	—	1,5	0,30	0,15	3,64
% Cloro ativo residual	0,02	—	0,01	0,14	0,08	—
% NaOH aplicado	—	1,7	—	0,10	0,04	—
pH final	1,9	11,8	3,8	10,0	10,1	—
Consistência	3,5	12	10	10	10	—
Temperatura, °C	30	60	70	40	40	—
Tempo, minutos	30	90	180	120	120	—

Condições de branqueamento da polpa obtida em cozimento com sulfidez de 20,6% e 0,05% AQ

	Cloro dióxido	Extração alcalina	Dióxido	Hipoclorito I	Hipoclorito II	Cloro Total
% Cloro ativo aplicado	1,64	—	1,5	0,30	0,15	3,59
% Cloro ativo residual	0,29	—	0,01	0,12	0,06	—
% NaOH aplicado	—	1,5	0,37	0,08	0,03	—
pH final	2,0	11,8	3,8	10,0	10,2	—
Consistência, %	3,5	12	10	10	10	—
Temperatura, °C	30	60	70	40	40	—
Tempo, minutos	30	90	180	120	120	—

Condições de branqueamento da polpa obtida em cozimento com sulfidez de 9,8% e 0,05% AQ

	Cloro dióxido	Extração alcalina	Dióxido	Hipoclorito I	Hipoclorito II	Cloro Total
% Cloro ativo aplicado	1,5	—	1,2	0,30	0,15	3,15
% Cloro ativo residual	0,26	—	0,06	0,14	0,06	—
% NaOH aplicado	—	1,5	0,12	0,10	0,01	—
pH final	2,0	11,8	4,2	10,4	9,3	—
Consistência, %	3,5	12	10	10,2	9,8	—
Temperatura, °C	30	60	70	40	40	—
Tempo, minutos	30	90	180	120	120	—

Condições de branqueamento da polpa obtida em cozimento com sulfidez de 0% e 0,05% AQ

	Cloro dióxido	Extração alcalina	Dióxido	Hipoclorito I	Hipoclorito II	Cloro Total
% Cloro ativo aplicado	1,88	—	1,5	0,30	0,15	3,83
% Cloro ativo residual	0,01	—	0,01	0,15	0,09	—
% NaOH aplicado	—	1,8	0,39	0,10	0,04	—
pH final	1,9	11,8	3,8	10,2	10,2	—
Consistência, %	3,5	12	10	10	10	—
Temperatura, °C	30	60	70	40	40	—
Tempo, minutos	30	90	180	120	120	—

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. COZIMENTO — Resultados médios

	Sulfidez, % / Antraquinona, %			
	20,6/—	20,6/0,05	9,8/0,05	—/0,05
	1	2	3	4
Rendimento total, %	36,76	36,58	36,48	38,42
Rendimento depurado, %	36,47	36,21	36,28	37,94
Rejeito, $\times 2\text{mm}$, %	0,29	0,37	0,20	0,48
Número kappa _a	12,46	11,86	9,81	13,34
Viscosidade intrínseca, cm ³ /g	995	987	975	995
Solubilidade em álcali a 5%	1,44	1,39	1,25	1,49
10%	3,75	3,80	4,11	3,90
18%	2,30	2,01	2,09	2,28
S ₁₀ - S ₁₈	1,45	1,66	2,02	1,62
Alvura SCAN (Elrepho, filtro 457)	46,6	47,2	49,4	45,9
Rendimento da hidrólise = 81,15%				

Comparando-se os resultados médios obtidos nas colunas 1 e 2, é possível verificar que a adição de 0,05% de AQ no cozimento contribuiu para que houvesse uma redução do número kappa e que essa foi mais significativa a um nível mais baixo de sulfidez, isto é 9,8%, conforme observa-se na coluna 3. A maior eficiência da AQ em baixa sulfidez pode ser explicada pela menor disponibilidade de compostos de enxofre (S - e HS-), portanto menor é a competitividade entre estes compostos e a AQ (5). O cozimento realizado com sulfidez zero ocasionou uma elevação do número kappa para 13,34, valor acima dos demais obtidos e que evidencia a ação benéfica do Na₂S, em quantidades reduzidas, quando associado à AQ na reação de deslignificação. O cozimento soda - AQ possui, como já mencionado em outros trabalhos técnicos (1,5) um rendimento total e depurado mais elevado que os obtidos no cozimento kraft, kraft - AQ e kraft (baixa sulfidez) - AQ, embora isso tenha ocorrido para um número kappa mais elevado.

A polpa solúvel possui parâmetros característicos para ava-

liação de sua qualidade e entre os mais importantes destacam-se as solubilidades da polpa em NaOH a 5%, 10% e 18% e que representam basicamente o seguinte:

S₅ — parâmetro operacional utilizado na Riocell para controle da qualidade da polpa solúvel;

S₁₀ — teor máximo de "hemiceluloses" passíveis de serem solubilizadas em uma solução alcalina de NaOH a 10%;

S₁₈ — representa a fração de "hemiceluloses" de cadeia curta que será solubilizada durante a fase de obtenção da álcali celulose. Indica o rendimento do processo de obtenção do álcali celulose para Rayon e papel celofane;

S₁₀ - S₁₈ — Indica o percentual de "hemiceluloses" que efetivamente acompanhará a celulose na reação com disulfeto de carbono para a formação do xantato de celulose.

A literatura técnica consultada

menciona que a AQ possui um efeito de estabilização e preservação de carboidratos durante o cozimento (4, 5, 6), o que pode ser observado pelos resultados para o S₁₀ de 4,11% e 3,90% obtidos no cozimento kraft-AQ, com 9,8% sulfidez, e soda-AQ, respectivamente. Os resultados de S₁₀ para a polpa obtida nos cozimentos kraft e kraft-AQ, em sulfidez de 20,6% a adição de 0,05% AQ não influiu significativamente na preservação de hemiceluloses. O valor de S₁₀ deve ser o mais baixo possível porque as hemiceluloses residuais irão reagir competitivamente com a celulose na reação de obtenção do derivado e conseqüentemente conferindo-lhe algumas propriedades indesejáveis, como por exemplo redução da reatividade. A diferença S₁₀ - S₁₈ era mais acentuada na polpa obtida no cozimento kraft AQ, sulfidez 9,8%, e portanto, deve-se esperar, que na etapa de regeneração da celulose, estas hemiceluloses, correspondentes à diferença S₁₀ - S₁₈, também regeneram na forma de fio ou filme, sem contudo conferir-lhes resistência.

3.2. BRANQUEAMENTO — Resultados médios

	Sulfidez, % / Antraquinona, %			
	20,6/—	20,6/0,05	9,8/0,05	—/0,05
	1	2	3	4
Alvura, °GE	92,5	91,6	91,3	91,2
Número de cor posterior	0,47	0,42	0,47	0,54
Viscosidade, cm ³ /g	657	668	625	656

Os resultados apresentados são a média dos branqueamentos realizados em triplicata com cada amostra composta do cozimento. Observa-se, pelos valores obtidos, que as polpas kraft-AQ e soda-AQ apresentam alvuras similares e inferiores à alvura da polpa kraft branqueada em condições quase idênticas. Supõe-se que a concentração de AQ residual nas polpas seja tão pequena que não possua interferência nas reações que ocorrem durante o branqueamento. A redução de alvura estaria relacionada com a estrutura da lignina residual, a qual, remanescente de um polpamento alcalino-AQ, seria mais condensada e possuiria menor número de terminais reativos (4), sendo conseqüentemente mais difícil de oxidar e/ou solubilizar. Isso justificaria os valores de alvura determinados nas polpas obtidas nos cozimentos com antraquinona.

3.3. CUSTOS

— Antraquinona

A adição de 0,05% de AQ base madeira a.s. corresponde a um consumo de 1,35 kg AQ por tonelada de polpa a.s., considerando-se que o rendimento da polpa solúvel base madeira é de aproximadamente 37%.

O custo da AQ, CIF fábrica, é de aproximadamente US\$ 6,00/kg. portanto corresponde a um acréscimo de US\$ 8,1 no custo de fabricação da tonelada de celulose a.s..

— Consumo de óleo combustível

A redução da sulfidez de 20,6% para 9,8% ocasionará um aumen-

to de 13,6% no consumo de soda, desde que mantida a carga alcalina de 19,4%. Conseqüentemente, o forno de cal deverá possuir a flexibilidade de produzir mais 13,6% de CaO e portanto assumirá mais 13,6% de óleo combustível. Considerando-se um consumo de 166 kg óleo combustível/t CaO e Cr\$ 31.678,53/t óleo combustível (US\$ 183/t), o custo de fabricação seria acrescido de US\$ 1,1, por tonelada de celulose a.s..

4. CONCLUSÃO

A fabricação de polpa solúvel é também viável pelo processo kraft-AQ em baixa e normal sulfidez, bem como no processo soda-AQ. A polpa marrom obtida possui maior teor de hemiceluloses, expressas pelos valores da solubilidade em NaOH a 10%, o que é indesejável, mas não limitante. Para determinados derivados, em que a pureza química da celulose solúvel é um fator importante, é necessário recorrer, além da pré-hidrólise dos cavacos, a outros tratamentos da polpa com o objetivo de reduzir ao máximo possível o teor de hemiceluloses residuais.

As alvuras obtidas nas polpas branqueadas também foram inferiores à obtida com a polpa kraft convencional.

Há que considerar ainda o aumento do custo de fabricação da polpa solúvel representado pela aquisição da antraquinona e óleo combustível no forno de cal. Assim, a utilização de antraquinona na fabricação de polpa solúvel deverá ser realizada em situações em que outras vantagens possíveis, como por exemplo, redução de emissão aérea de TRS, sejam desejáveis em

detrimento da qualidade e custo da polpa solúvel.

5. LITERATURA

1. ALGAR, W.H.; FARRINGTON, A.; JESSUP, B.; NELSON, P.F. & VANDERHOEK, N.; The mechanism of soda-quinone pulping. *Appita* Vol. 33. July 1979. P. 33 — 37.
2. AMINOFF, H.; BRUNOW, G.; MIKSCHKE, G. & POPPIUS, K.; mechanism for delignifying effect of anthraquinone in soda pulping. *Päperi ja Puu*, 106 (7). 1979. P. 441 e 442.
3. FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.R.; KATO, J. & MEDEIROS, J.. Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. *Trabalhos Técnicos. XI Congresso Anual ABCP — SP. 1978. P. 5 — 12.*
4. HAMILTON, J.K.; BAAER, T.J.; HARRUFF, L.G. & WILSON, J.D. Production of dissolving pulps by prehydrolysis soda anthraquinone cooking. V International Dissolving Pulp Conference, Vien. Oct. 1980. P. 45 — 52.
5. GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. & COLODETTE, J.L.: Utilização de compostos quinona na produção de polpa celulósica de eucalipto. *Trabalhos Técnicos. XIII Congresso ABCP 1980. P. 19 — 30.*
6. SHAW, J.S. & RENARD, J.J.. Evaluation of kraft-AQ pulping at Cardiner mill. Alkaline pulping with anthraquinone. Round table session. Tappi Pulp Conference, Atlanta. G.A.. 1980. P. 472 — 478.

F262

O PAPEL

único órgão oficial de divulgação de noticiário da

 **abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel**

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

MARÇO/83

índice

INDEXADO

MENSAGEM

A ABCP quer a sua participação pág. 3

LISTA DE PARTICIPANTES DO XV CONGRESSO ANUAL pág. 29

ARTIGOS TÉCNICOS

Cloração/Dioxidação como estágio inicial do branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto. Um estudo de otimização pág. 33

Aspectos da utilização de antraquinona na produção de polpa solúvel pág. 41

Percalços na adoção de formato de papel padronizado no Brasil pág. 46

NOTICIÁRIO DA ABCP pág. 47

NOTICIÁRIO ANAP pág. 55

CONGRESSO pág. 69

NOTICIÁRIO NACIONAL pág. 70

NOTICIÁRIO INTERNACIONAL pág. 74

EVENTOS pág. 80

NORMAS pág. 81

Este número contém 88 páginas