

Avaliação de "pitch" em sistemas de produção de pasta e de papel de eucalipto

MFN -0533

N CHAMADA:

TITULO: Avaliação de "pitch" em sistemas de produção de pasta e de papel de eucalipto

AUTOR(ES): JORDAO, M.C.S.OTSUKI, H.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 19

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 24-28.11.1986

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1986, ABTCP

PAG/VOLUME: p.209-228,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 19, 1986, São Paulo, p.209-228

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

AVALIAÇÃO DE "PITCH" EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE PASTA E DE PAPEL DE EUCALIPTO

Maria Celina Santana Jordão
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo S.A.

Hiumi Otsuki
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo S.A.

Entre os constituintes menores, mas sempre presentes na madeira, nenhum parece causar tanto transtorno, seja durante o processamento, seja no produto intermediário ou final, como as resinas que integram aquilo designado sumariamente como extrativos. A fim de minorar este efeito pouco desejável, tem-se procurado reduzir drasticamente a quantidade de resinas, expondo a madeira, antes de processar, ao oxigênio atmosférico, cuja ação modifica parte dos extrativos, tornando-os mais inócuos. Alternativamente, ou ainda em sequência à medida citada, tem-se adicionado certos produtos, já na etapa de cozimento, que tendem a estabilizar tais extrativos no veículo e prevenir sua reação com componentes em solução ou em suspensão, com fixação de tais agregados em partes do equipamento usado ou no produto em manufatura. No primeiro caso, os depósitos comprometem seriamente as operações do processo; no segundo, prejudicam a aparência do produto, sem falar de eventual efeito sobre certas propriedades suas. Os fenômenos que envolvem o aparecimento distinto de resinas, em equipamento e produto, são conhecidos sumariamente como "pitch troubles".

O material ao qual se atribui a responsabilidade pelos fenômenos mencionados ocorre, praticamente, em todas as espécies arbóreas, resinosas ou folhosas, em maior ou menor concentração, e as perturbações, portanto, são encontradas em quase todos os processos de cozimento, seja de pH ácido, seja já neutro, seja alcalino. Conforme a espécie e o processo aplicado, os fenômenos revestem-se de caráter e intensidade diferente.

Como é natural, as investigações mais antigas tiveram por objeto espécies resinosas e, como era mais premente naquela época, o cozimento e as pastas ao sulfito, principalmente a um pH ácido. Com o avanço que o processo alcalino registrou, observou-se o mesmo fenômeno aqui e, de forma semelhante, no cozimento e nas pastas de folhosas.

Não é de estranhar que no intuito de se caracterizar os depósitos formados, aos quais se aplicavam técnicas tradicionais de separação por solubilidade, veio-se deparar, na fração solúvel em solventes orgânicos, com um quadro muito parecido com o encontrado na caracterização da correspondente fração dos extrativos. Nesta coincidência, deve-se procurar a idéia que orientou desde cedo, e continua frutífera, o exame dos eventuais depósitos.

"Trabalho apresentado no 19º Congresso Anual de Celulose e Papel - Semana do Papel, da ABCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 24 a 28 de Novembro de 1986".

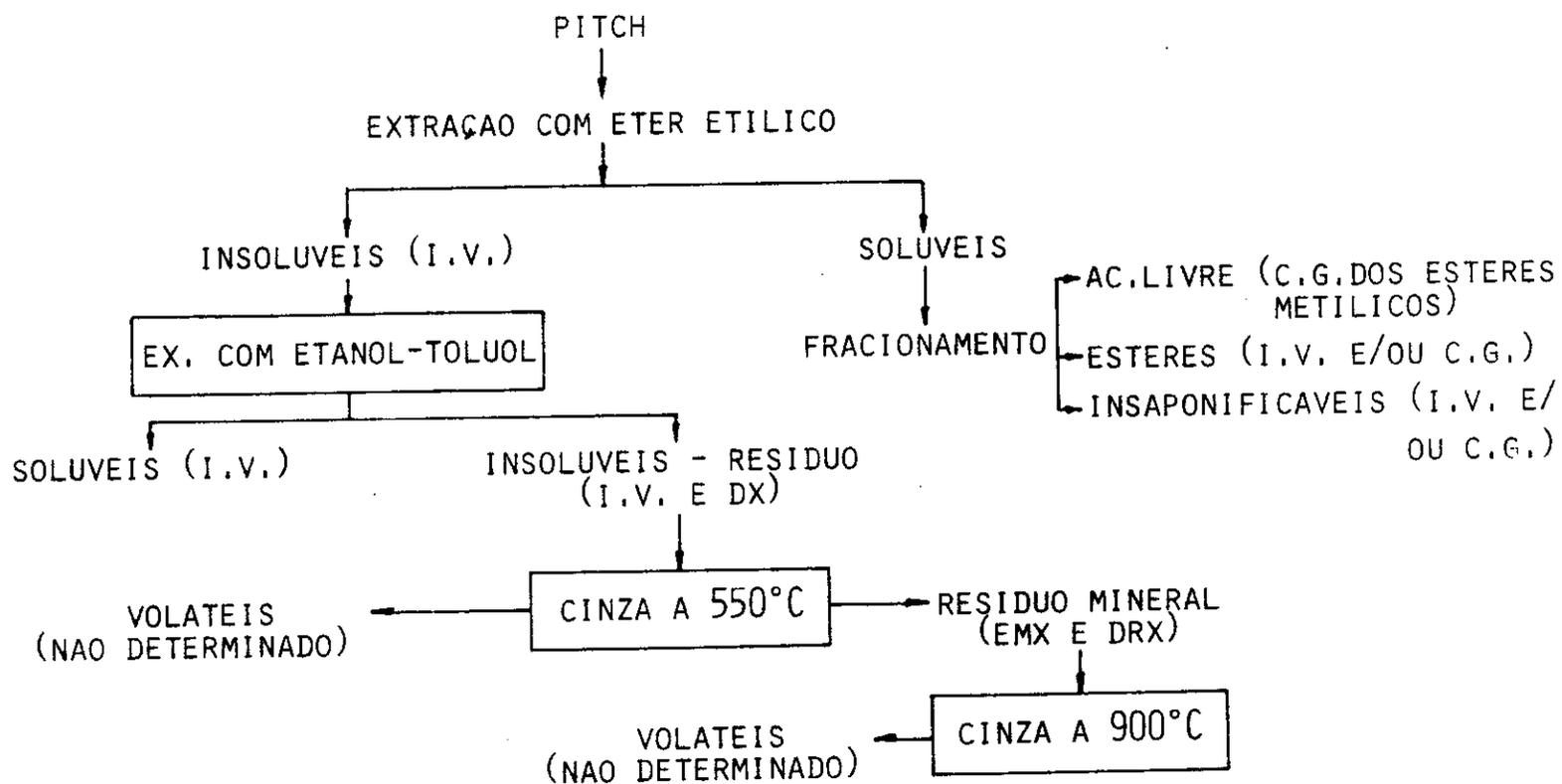
O exame dos extrativos da madeira costuma revelar, em sua parte solúvel em solventes orgânicos, essencialmente, a presença de ácidos orgânicos livres, geralmente gordurosos e resinosos, a de ésteres destes ácidos e de materiais insaponificáveis. A proporção destes três tipos de materiais varia de espécie para espécie, altera-se com a idade, com o ponto em que são coletados. Além disso, nota-se uma forte diversidade na composição de cada tipo, a que é mais acentuada nos insaponificáveis. Apesar de terem sido estudados, estes revelaram, em algumas instâncias, serem a fonte de substâncias de enorme interesse e valor, mas encerram ainda um campo de conhecimento pouco seguro.

Como no Brasil, a matéria-prima principal é o eucalipto, e o processo aplicado predominantemente o de sulfato, restringimo-nos, nesta apresentação, a este segmento do universo. Isso se justifica também pelo fato que depósitos encontrados em equipamentos e produtos, e recebidos para caracterização, provinham em sua maioria de cozimentos alcalinos de espécies de eucaliptos.

A presença de álcali livre no processo leva, logo no início do cozimento, à formação de sabões, a partir de ácidos livres contidos nas resinas do eucalipto e a partir da saponificação de alguns ésteres. Enquanto o excesso de álcali é bastante apreciável, ele garante manter o sabão em solução e o efeito solubilizador sobre os insaponificáveis da resina. Ao cair o pH e, mais ainda, ao diluir a suspensão da pasta no licor, as micelas diminuem e conseqüentemente abaixam o poder de solubilização dos insaponificáveis. Atingindo certo ponto, que além de depender das concentrações de álcali livre, das micelas, e da presença de outros ions metálicos cujos compostos com ácidos gordurosos são menos solúveis, haverá precipitação de um conjunto de corpos sobre as fibras ou, mais tarde, sobre a superfície dos equipamentos. O ponto crítico deste sistema consiste no equilíbrio entre ações exercidas pela parte hidrofílica das micelas, em relação ao meio, e a organofílica, em relação aos corpos cujo estado de dissolução depende delas.

É de supor que as proporções relativas dos tipos - ácidos livres, ésteres e insaponificáveis - encontradas nas resinas dos extrativos da madeira sofrem forte alteração no cozimento, seja pela solubilização, seja pelas reações secundárias que alguns constituintes experimentam num sistema tão complexo como é a deslignificação. Por isso não se pode esperar no quadro analítico dos depósitos encontrar reproduzidas as mesmas proporções. A divergência das proporções e a reduzida probabilidade de se reproduzir proporções idênticas e constantes reflete, antes de tudo, a dependência das proporções de fatores operacionais, em parte fortuitos, ainda pouco dominados. Este fato sugere também que as tentativas de se prever a formação de depósitos e sua prevenção pela adição de produtos auxiliares obedecem fortemente a concepções especulativas e esquemas inspirados nelas. Isso explica também porque certas receitas e recomendações dão resultado satisfatório em uma série de cozimentos, porém falham, por completo, em outros. Não existe, por ora, nenhuma informação sobre a extensão com que automatização e uniformização por controle computadorizado tornam eventos adversos menos frequentes. Apesar destas restrições, parece oportuno delinear no seguinte alguns métodos que se aplicaram para a caracterização dos materiais coletados, ou na forma de depósitos nas superfícies de equipamentos ou na forma de incrustações removidas das manchas observadas em pastas ou produtos acabados. Tais métodos provaram ser eficazes na identificação das possíveis causas de depósitos e, frequentemente, permitem pelos resultados uma orientação satisfatória para o controle da formação dos depósitos.

QUADRO Nº 1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO PARA ANALISE DE PITCH



NOTA: ENTRE PARENTESES, O METODO DE ANALISE

SIGLAS: I.V. - ESPECTROGRAFIA NO INFRAVERMELHO
 C.G. - CROMATOGRAFIA DA FASE GASOSA
 EMX - ESPECTROGRAFIA DE EMISSAO DE RAI0-X
 DRX - DIFRACAO DE RAI0-X

Embora os extrativos de madeira consistem exclusivamente em componentes orgânicos, os métodos para análise de depósitos de "pitch" prevêem a eventual presença de inorgânicos, de modo que em seu esquema não se precisa re-crear interferência.

MÉTODOS DE ANÁLISE

O esquema geral inclui as seguintes etapas:

No material original: extrações consecutivas, em aparelho Soxhlet, com

	<u>solvente</u>	<u>tempo de duração</u>
solvente puro	éter etílico	12 horas
solvente moderadamente polar (etanol + tolueno)		6 horas

Nos insolúveis em solventes: exames para análise instrumental - para identificar compostos e elementos.

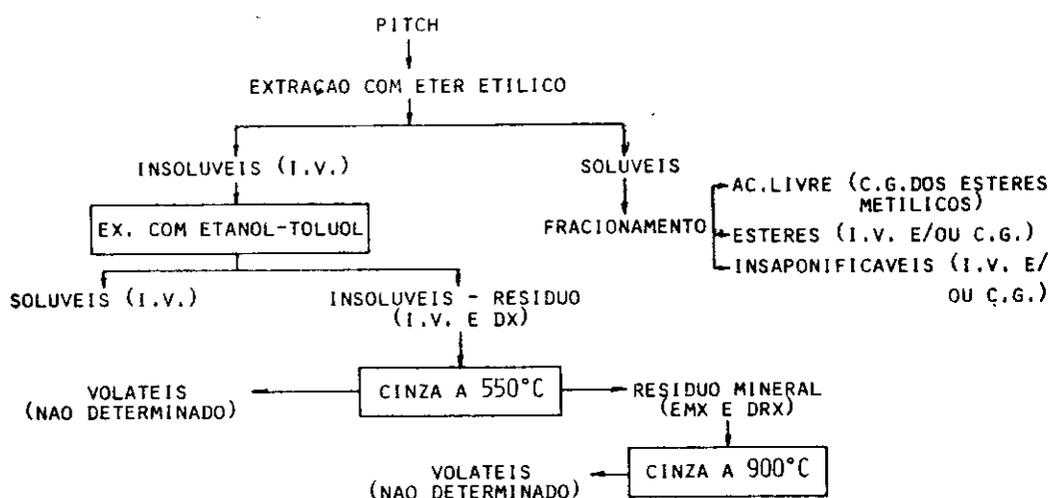
O extrato com éter etílico contém, antes de tudo, os principais componentes que provêm da resina da madeira original. Usando cromatógrafo e espectroscópios para várias faixas de comprimento de onda, é fácil fracionar quantitativamente os três tipos:

ácidos livres
ésteres
insaponificáveis

A mistura - etanol + tolueno - contém, geralmente, componentes orgânicos provenientes de aditivos usados no processo, como por exemplo, antiespumantes, quase sempre aplicados em processos ao sulfato.

As diversas técnicas de análise instrumental, como espectrografia de emissão, de absorção atômica, de raios-X, no infravermelho e algumas outras, menos frequentemente, bastam para identificar a presença de elementos e de certos compostos, bem como, em alguns casos, a avaliação semi, ou quantitativa.

QUADRO Nº 1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO PARA ANÁLISE DE PITCH



NOTA: ENTRE PARENTESES, O MÉTODO DE ANÁLISE

SIGLAS: I.V. - ESPECTROGRAFIA NO INFRAVERMELHO
C.G. - CROMATOGRAFIA DA FASE GASOSA
EMX - ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO DE RAIOS-X
DRX - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A extração fracionada constitui adaptação do esquema proposto por Hibbert e Philipps (2), descrito em (3).

A fim de aumentar a velocidade e a facilidade de separação dos ácidos, gordurosos e resinosos, foram estes sumariamente tratados com diazometano e os derivados (ésteres metílicos) separados por cromatografia na fase gasosa. A fim de assegurar a separação de constituintes, presentes em quantidade muito pequena, e conseguir uma resolução satisfatória quando a porção de material para separar for pequena, usa-se coluna capilar na cromatografia. Isso é principalmente necessário quando se suspeita a presença de ácidos resinosos provenientes de cola a base de colofônia, cujo cromatograma caracteriza-se por picos muito vizinhos quando obtido com coluna de diâmetro comum. O laboratório do CTCP usa para este tipo de análise um cromatógrafo "Varian 3700", provido de detector de ionização de chama; este tipo de "Varian" permite tanto o uso de coluna comum, quanto o de coluna capilar. As colunas são preparadas com sílica fundida, tipo SE-54, sendo operadas na faixa de temperatura de 180 a 250°C.

Como materiais de referência e para calibração usam-se os ésteres metílicos dos seguintes ácidos: oleico, linoleico, esteárico, palmítico, abiético, pimárico e neoabiético.

Devido a natureza pouco conhecida de grande parte dos materiais que integram os insaponificáveis, sua análise exaustiva tem reduzida chance de êxito. Em geral, contenta-se em confirmar a presença de esteróis, usando na cromatografia, em fase gasosa, uma coluna preparada com sílica SE-30 e como materiais de referência β -sitosterol e estigmaesterol. A maior parte dos insaponificáveis permanece sem caracterização química, embora experimentos comparativos, nos casos nos quais se aplicaram certos aditivos, confirmassem a presença de hidrocarbonetos alifáticos, procedentes destes aditivos.

EXEMPLOS EXTRAÍDOS DA PRÁTICA

No intuito de se ilustrar a situação, apresentam-se alguns dados coletados em exemplos reais, sem com isso querer sugerir que tais dados sejam representativos para a maioria dos casos, nem que sejam necessariamente típicos.

A procedência dos materiais, aos quais se referem os dados, foi:

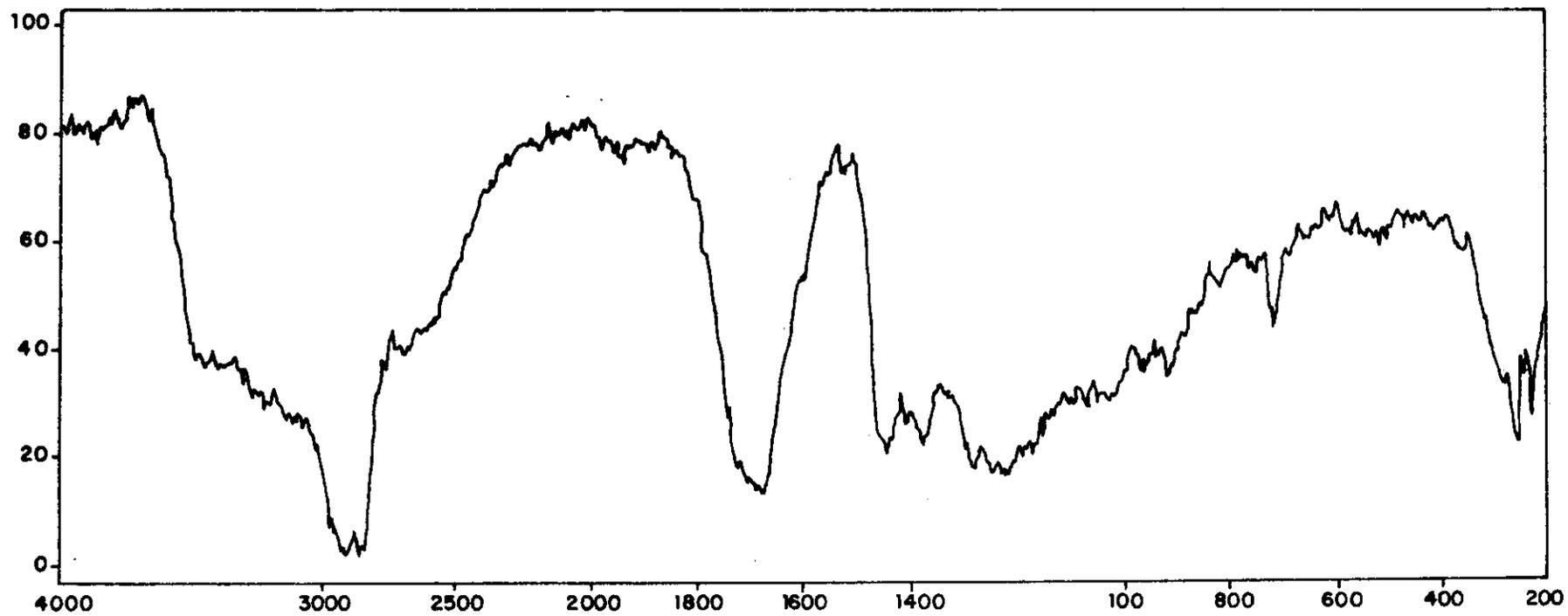
- . extrativos de madeira (*Eucalyptus saligna*), procedente da Estação de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo
- . Depósito (A) associado com pasta sulfato de eucalipto, procedente do estágio do branqueamento
- . Depósito (B) coletado numa máquina de papel.

A fim de visualizar melhor os resultados reportamos os dados referentes a parte inorgânica, onde se deve entender sob a primeira os solúveis em solventes, sob a segunda o resíduo remanescente da extração.

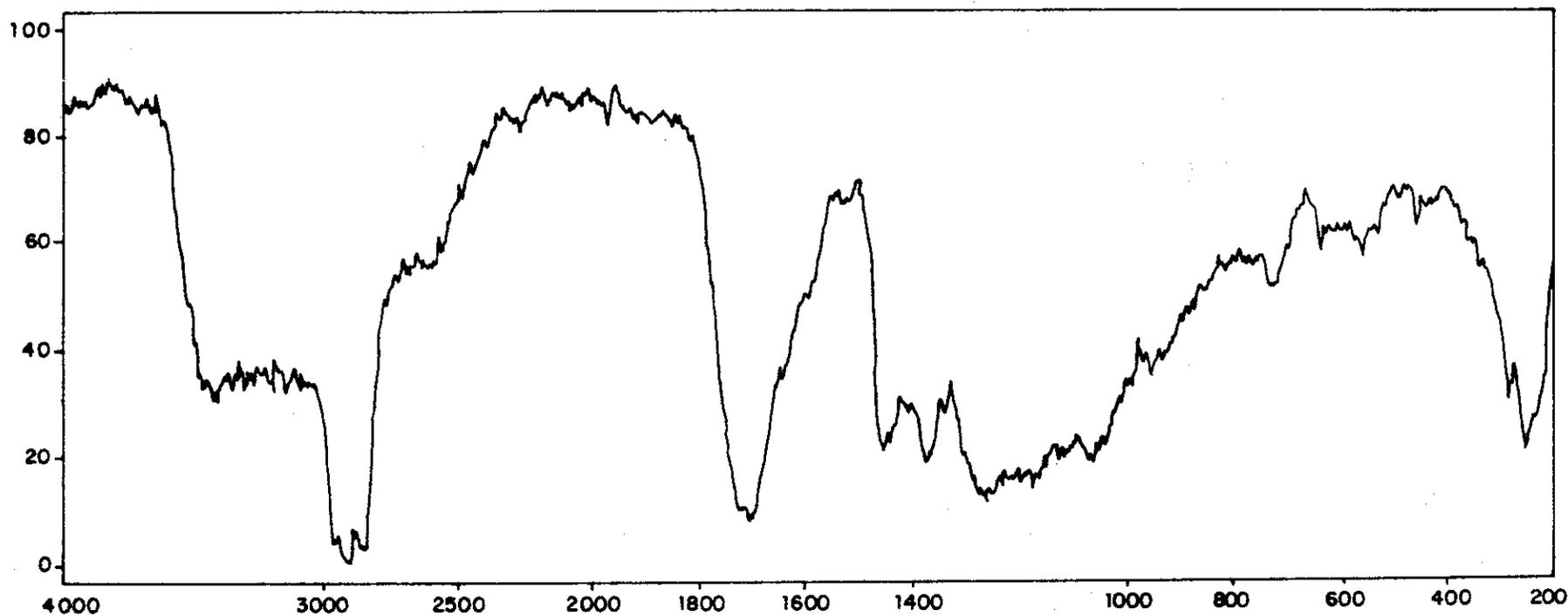
No material original, seco em estufa.

Componente	madeira	depósito	
		A	B
solúveis em éter etílico	0,22%	46,8%	36,5%
solúveis em etanol-tolueno	-	2,70%	26,4%
resíduo das extrações	-	50,5%	37,1%

ESPETRO Nº 1 - FRAÇÃO DOS ACIDOS LIVRES



ESPECTRO Nº 2 - FRAÇÃO DOS ESTERES



Fracionamento dos solúveis em éter etílico

Natureza	madeira	depósito	
		A	B
Ésteres	22,8%	18,6%	13,9%
Insaponificáveis	39,3%	46,1%	68,4%
Ácidos livres, totais	27,6%	30,5%	18,0%
(sendo ac. gordurosos)	-	(10,1%)	-
(sendo ac. resinosos)	(<1%)	(20,4%)	(<1%)

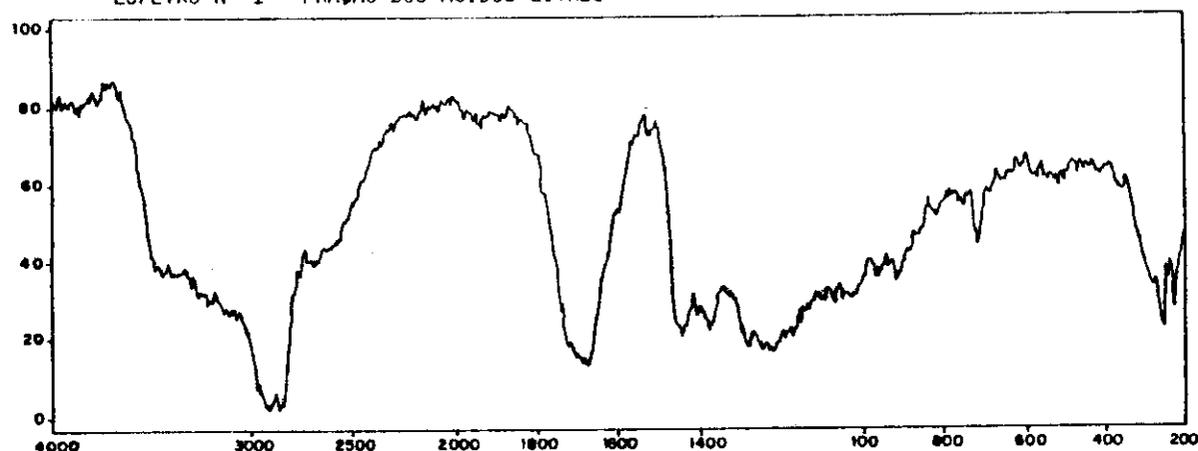
COMENTÁRIOS

Depósito "A"

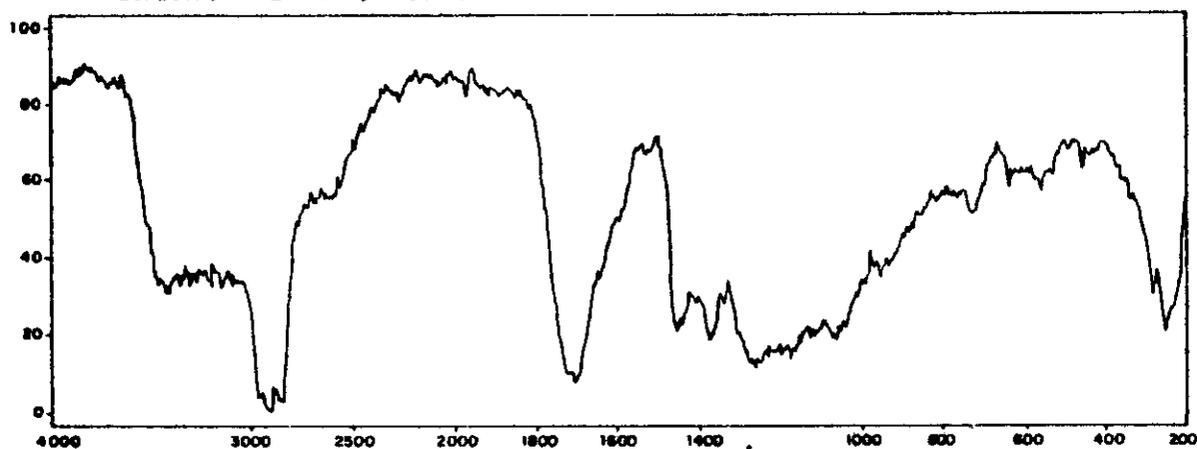
A comparação dos dados analíticos de fracionamento dos solúveis em éter etílico, de "A" com os correspondentes da madeira, indica uma correlação pronunciada, contanto que se leve em consideração duas restrições, uma que a quantidade de ácidos resinosos livres de "A" indica sua origem es tranha, cola de colofônia, usada na preparação da massa e que é arrastada até o produto em consequência do circuito fechado das águas de lavagem. A outra, o efeito de reações secundárias, sofrido pelos constituintes no de correr do cozimento, o que leva a um certo deslocamento da proporção.

A presença de ácidos resinosos livres em "A" ficou comprovada pelo espectrograma nº 1. O espectro nº 2, da fração de ésteres, acusou a presença, principalmente de materiais gordurosos.

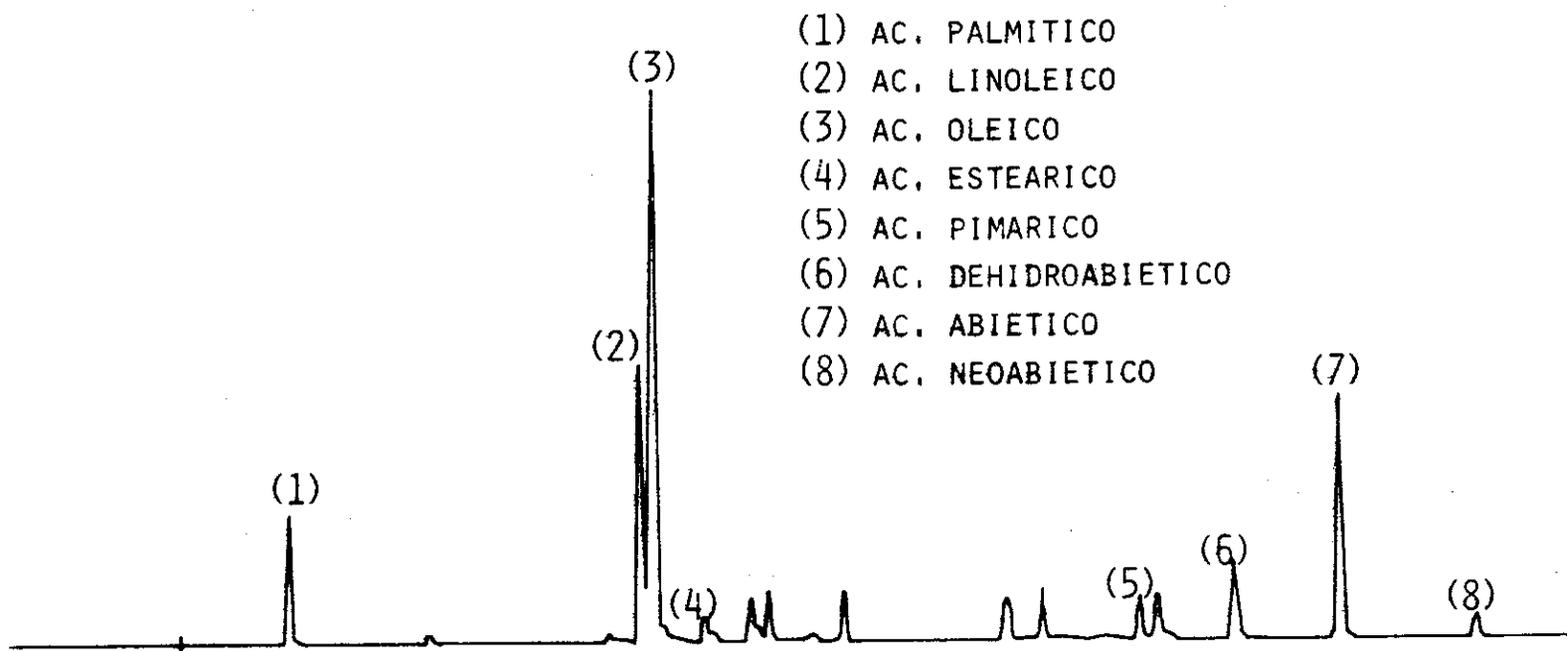
ESPECTRO Nº 1 - FRAÇÃO DOS ÁCIDOS LIVRES



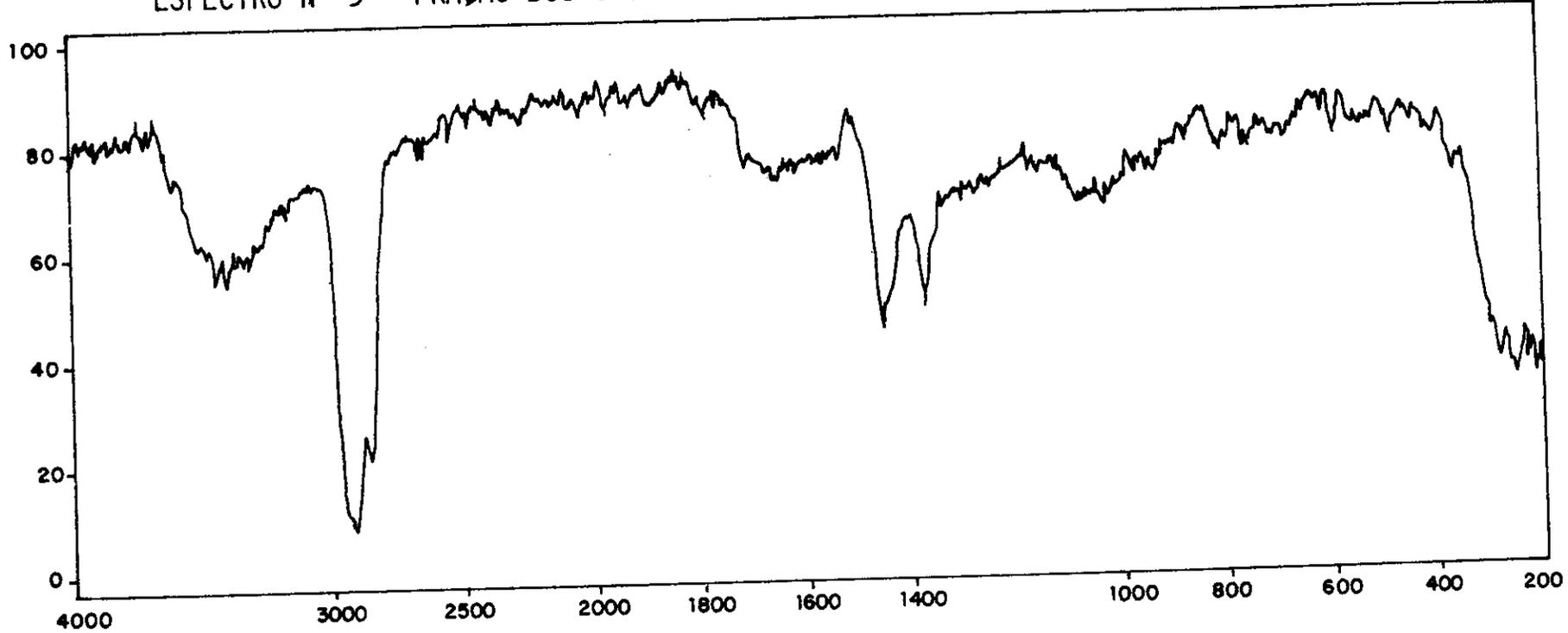
ESPECTRO Nº 2 - FRAÇÃO DOS ÉSTERES



CROMATOGRAMA Nº 1 - FRAÇÃO DOS ACIDOS LIVRES

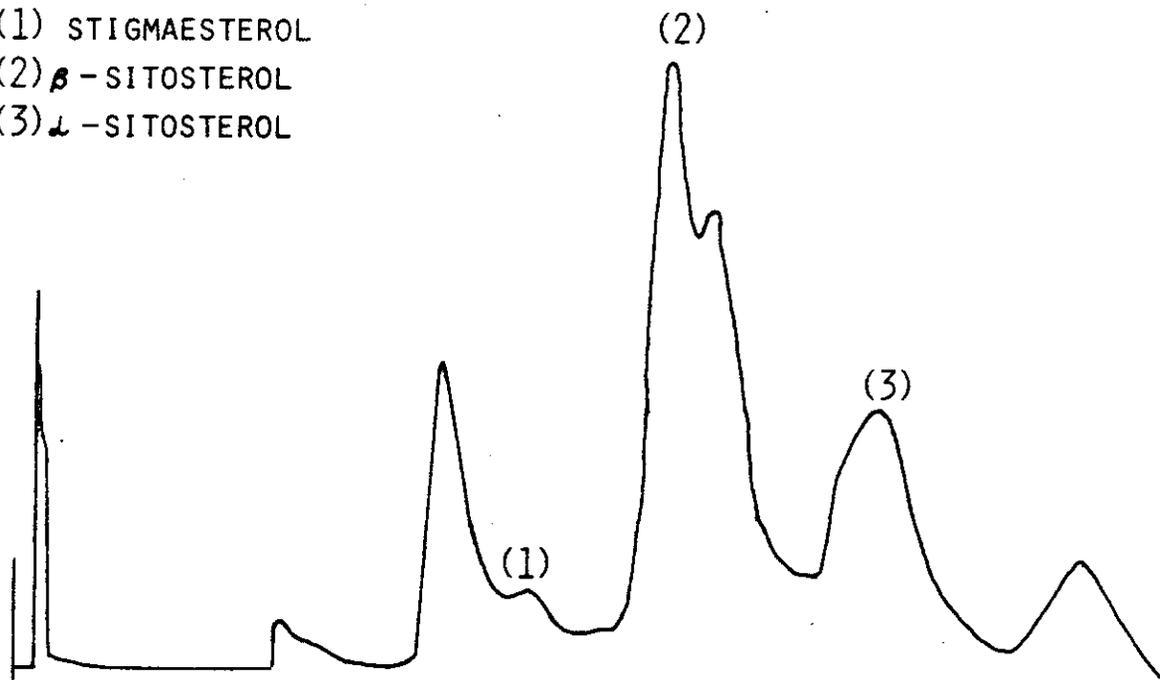


ESPECTRO Nº 3 - FRAÇÃO DOS INSAPONIFICAVEIS



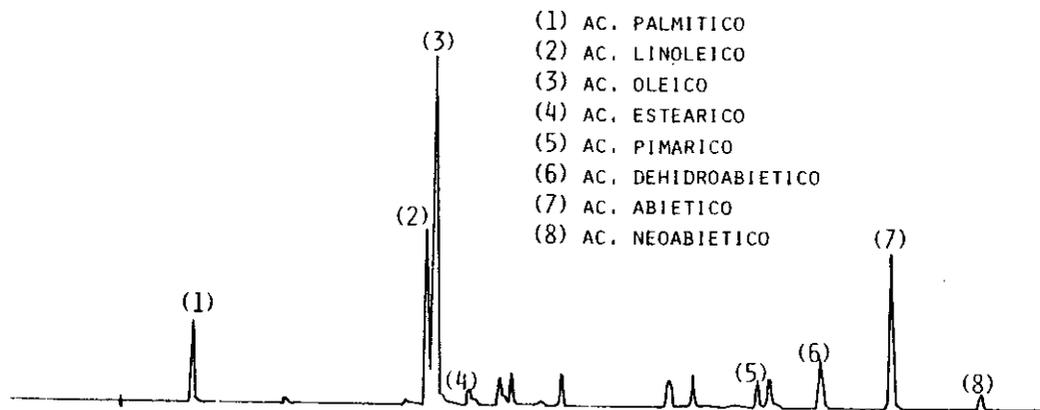
CROMATOGRAMA Nº 2 - FRAÇÃO DOS INSAPONIFICAVEIS

- (1) STIGMAESTEROL
- (2) β -SITOSTEROL
- (3) Δ -SITOSTEROL



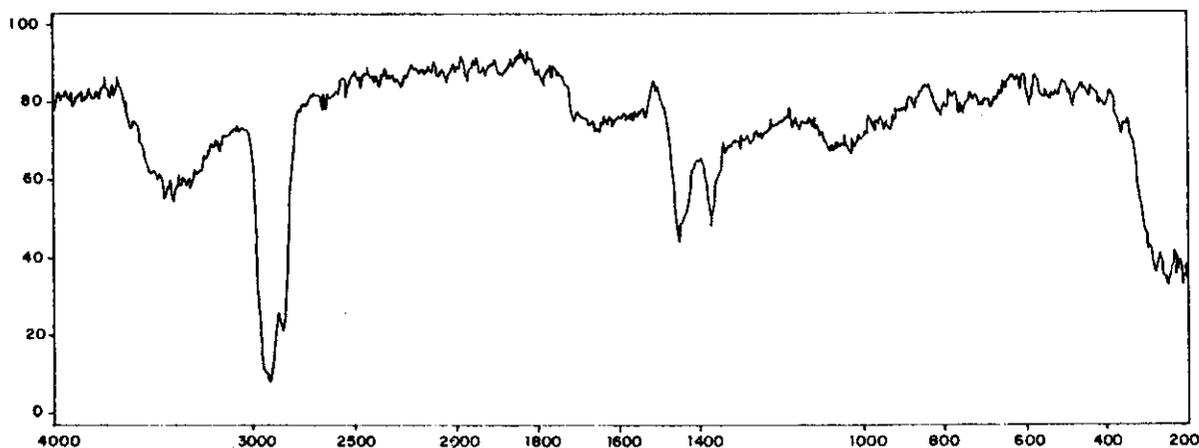
A análise cromatográfica da fração dos ácidos livres indicou a presença dos seguintes ácidos: palmítico, esteárico, oleico, pimárico, dehidroabiético, abiético, neoabiético.

CROMATOGRAMA Nº 1 - FRAÇÃO DOS ACIDOS LIVRES



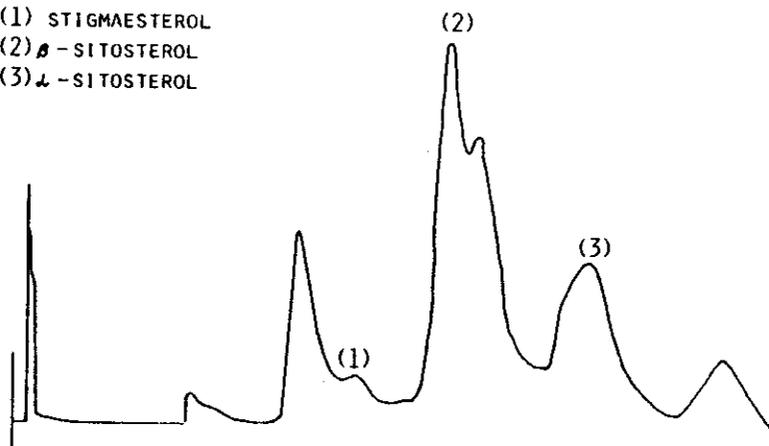
O espectrograma 3 e o cromatograma 2, ambos referentes aos insaponificáveis, indicam a presença de β -sitosterol, α -sitosterol e estigmaesterol. A quantidade insuficiente de material, porém, impediu a avaliação quantitativa.

ESPECTRO Nº 3 - FRAÇÃO DOS INSAPONIFICAVEIS



CROMATOGRAMA Nº 2 - FRAÇÃO DOS INSAPONIFICAVEIS

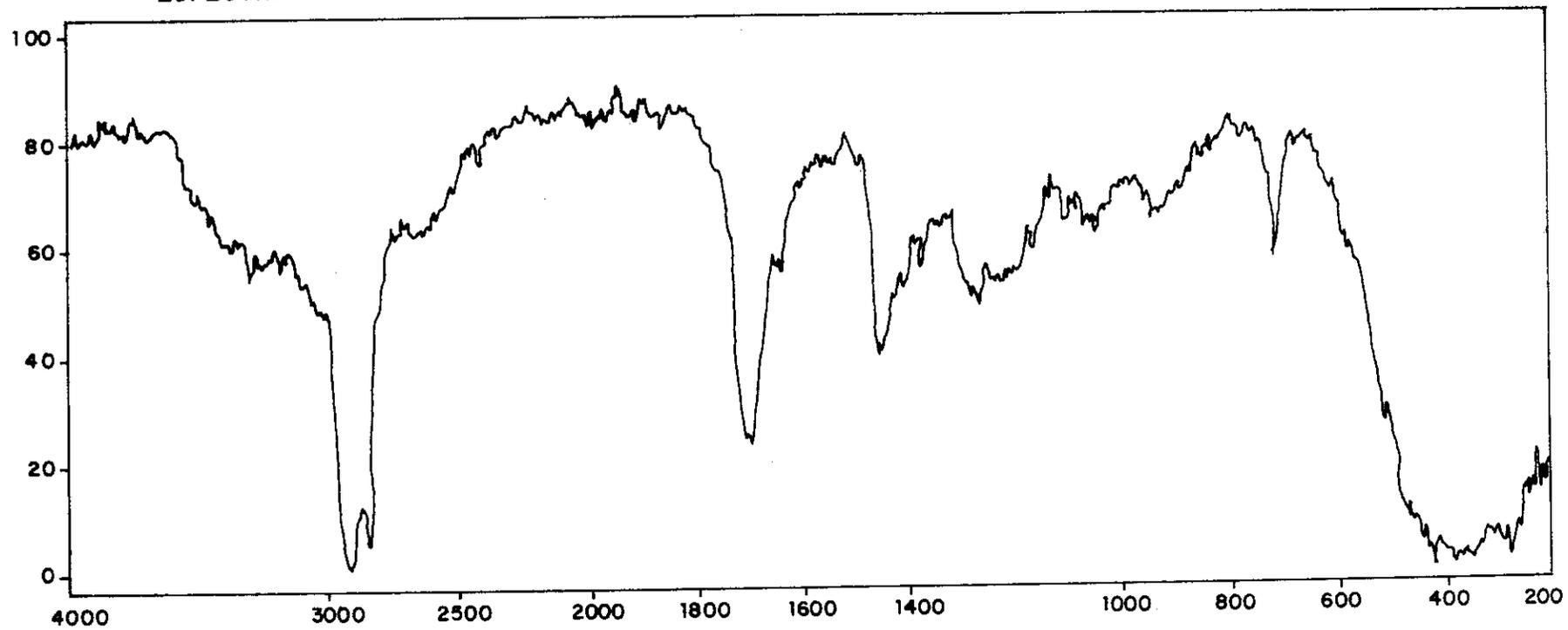
- (1) STIGMAESTEROL
(2) β -SITOSTEROL
(3) α -SITOSTEROL



ESPECTRO Nº 4 - FRAÇÃO DOS INSAPONIFICAVEIS



ESPECTRO Nº 5 - FRAÇÃO DOS SOLUVEIS EM ETANOL-TOLUOL

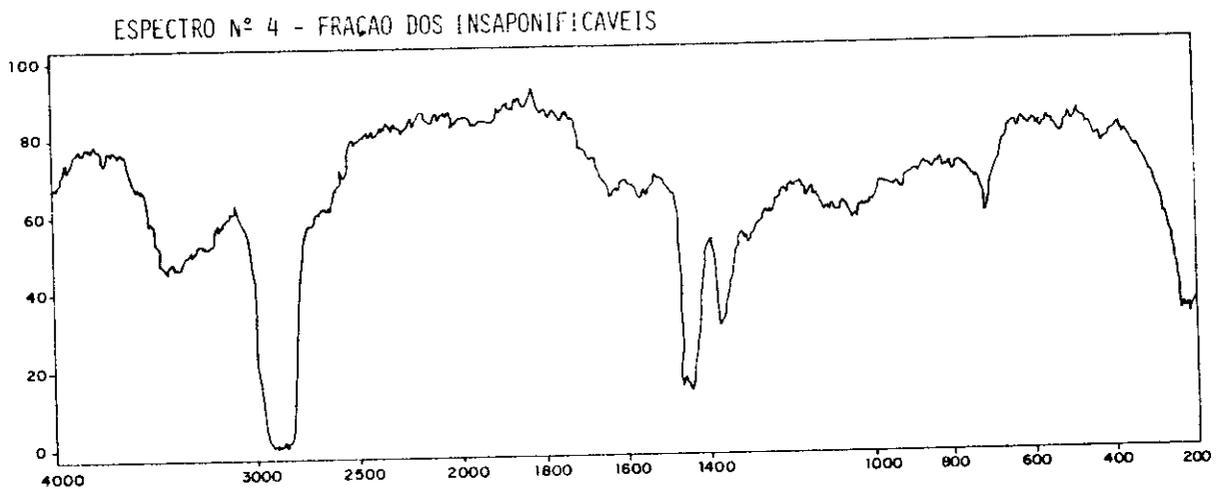


A extração subsequente do resíduo com etanol-tolueno acusou somente poucos solúveis nesta mistura, o que faz supor que estes são derivados de produtos adicionados no processo.

Depósito "B"

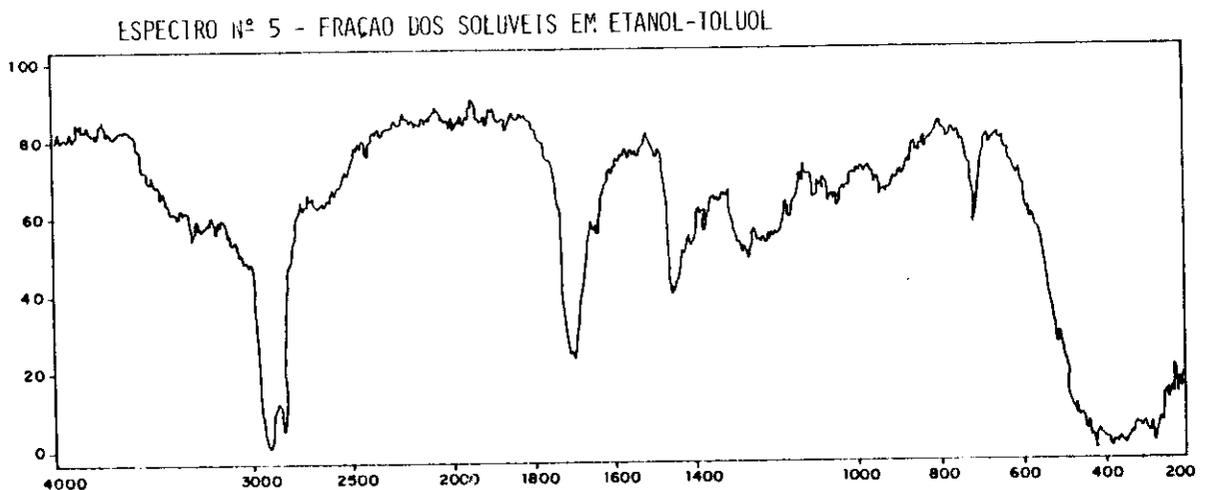
A confrontação dos dados obtidos deste depósito com os correspondentes da madeira revelam uma situação inteiramente diferente, caracterizada por uma proporção bem maior de insaponificáveis, cuja presença e origem devem ser atribuídas ao uso de aditivos como antiespumantes.

O exame do espectro nº 4, sobre a fração dos insaponificáveis revela como preponderante hidrocarbonetos alifáticos, provavelmente proveniente de óleo mineral. A presença de material deste natureza impossibilita, no caso, análise por cromatografia.

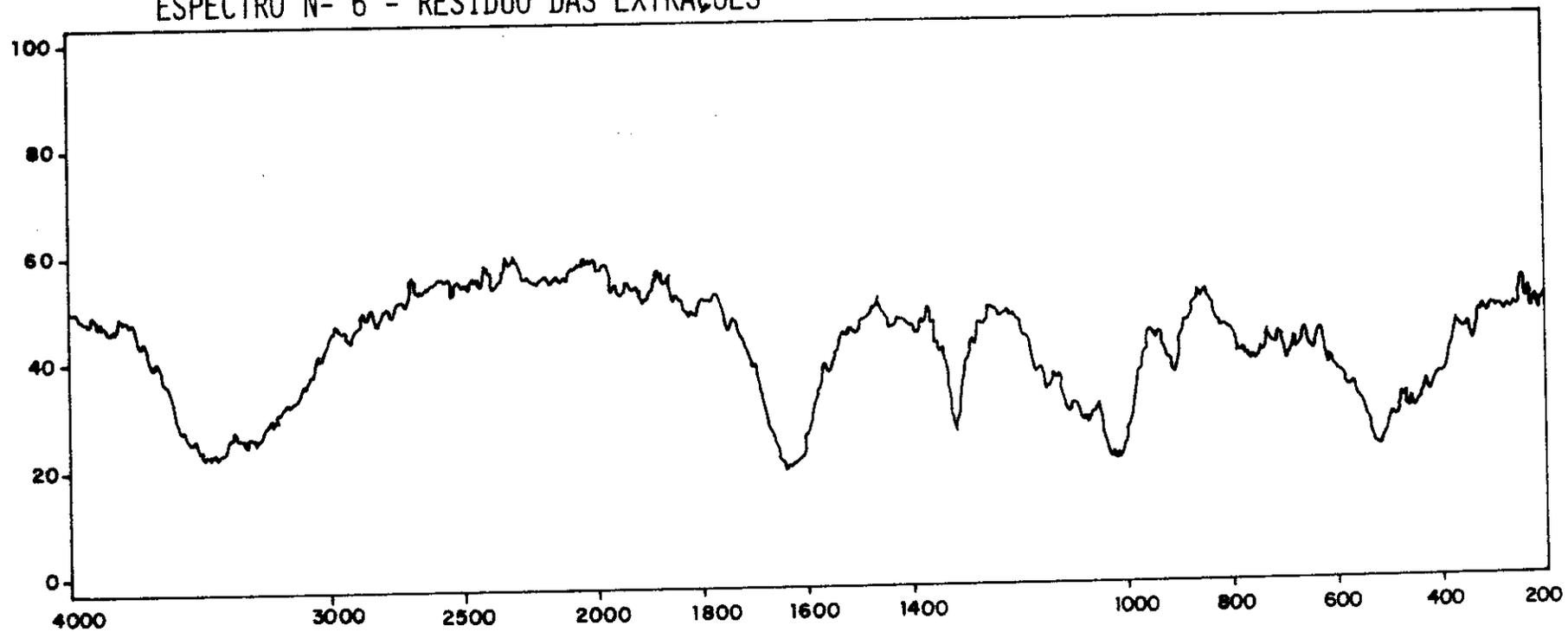


A análise da fração de ácidos livres revelou a presença dos ácidos gordurosos, palmítico e oleico.

Os solúveis em etanol-tolueno, cuja quantidade é apreciável quando comparada com a presente na resina da árvore, devem provir também de aditivos introduzidos no processo. O espectro nº 5, pelos picos de 2900, 2890 e 1630 cm^{-1} , indica a presença de hidrocarbonetos alifáticos, como ocorrem em óleos minerais.



ESPECTRO Nº 6 - RESIDUO DAS EXTRAÇÕES



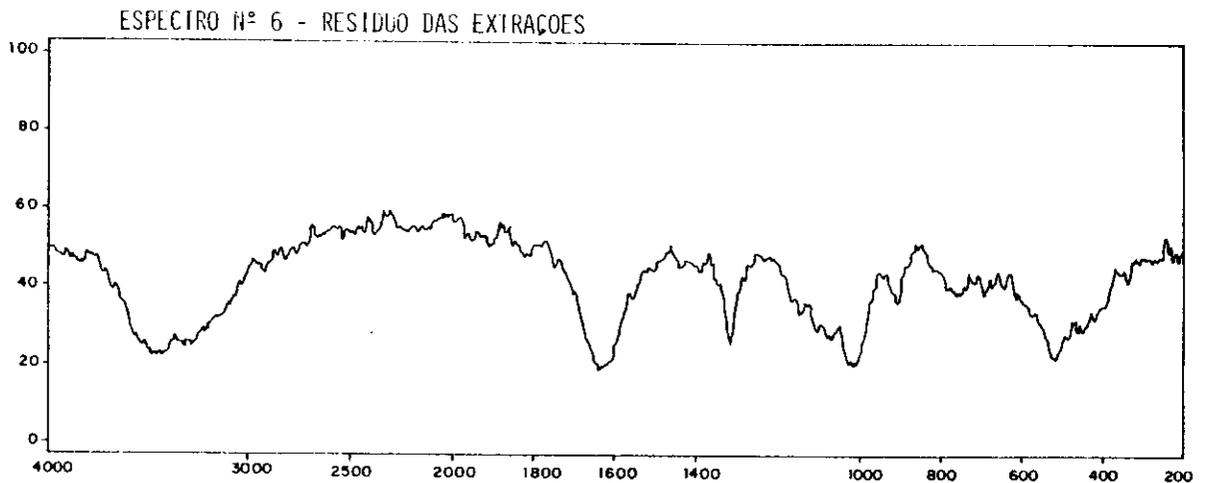
Discutimos agora os resíduos que remanescem da extração dos depósitos com solventes, cujas quantidades referidas a massa inicial do depósito apresentam para os depósitos "A" e "B", 50,5% e 37,1%, respectivamente. Como estes insolúveis incluem todo material mineral presente, avaliaram-se os "resíduos fixos" quando calcinados a certos níveis de temperatura.

	resíduo fixo	
	"A"	"B"
a 550°C	30,7%	8,38%
a 900°C	10,3%	4,01%

Depósito "A"

O exame do insolúvel em solventes, por difração de raios-X, acusou a presença de oxalato de cálcio, hidratado, como de caulim e de sulfato de cálcio.

O espectrograma nº 6, no infravermelho, indica a presença de:



picos em cm^{-1}

caulim 1100; 1010; 900; 800; 700
 oxalato de cálcio 1620; 1320; 780; 660; 520

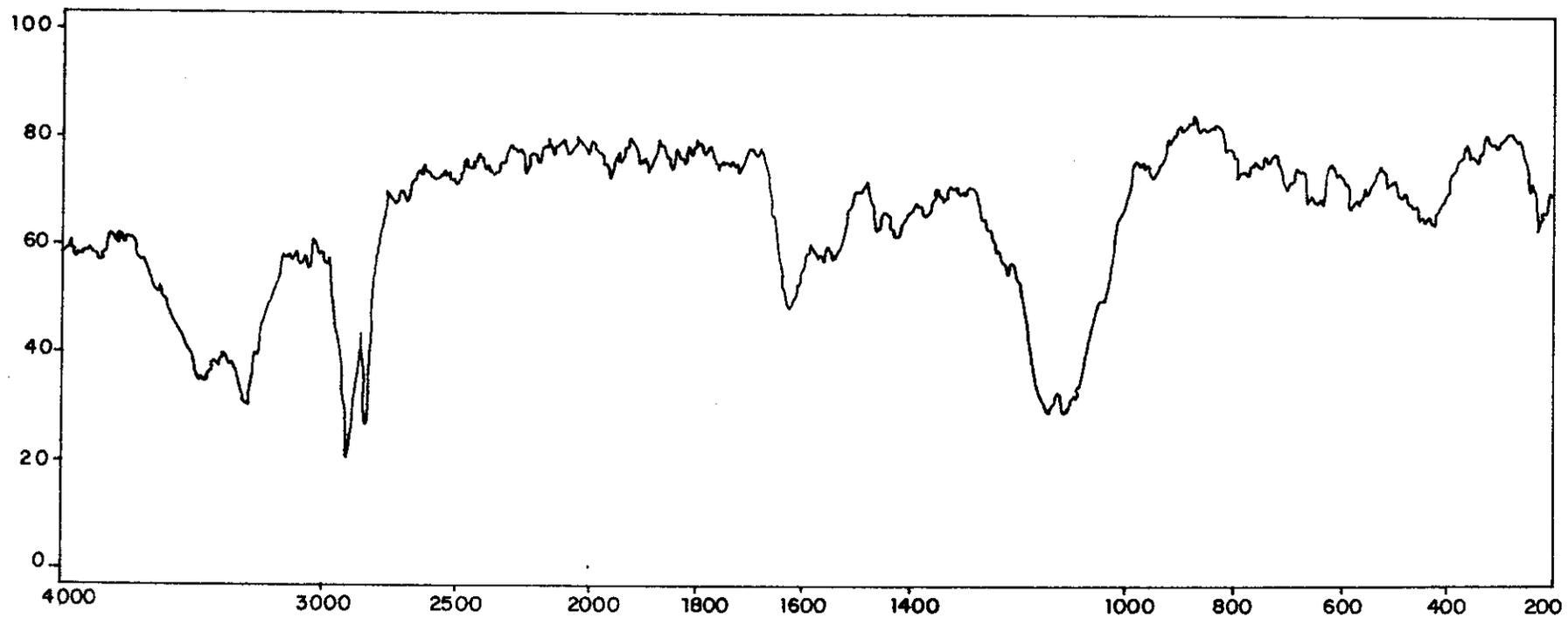
O resíduo fixo a 550°C apresenta, pela análise espectrográfica de emissão, o seguinte quadro de elementos

. preponderantes	Si, Ca, Al
. em quantidade menor	Fe, K
. em quantidade pequena	Ti, Mn, Cu, Zn, Na

Um difratograma de raios-X do mesmo resíduo revelou a existência dos seguintes compostos: quartzo alfa, sulfato de cálcio, mica, carbonato de cálcio, óxidos de alumínio e de ferro.

A perda constatada a 550°C, de cerca de 20%, explica-se principalmente pela decomposição do oxalato, cuja presença não se pode mais constatar, sendo o cálcio presente agora somente sob forma de carbonato.

ESPECTRO N° 7 - RESIDUO DAS EXTRAÇÕES



Depósito "B"

O difratograma de raios-X dos insolúveis em solventes, acusou a presença de sílica, caulim e corpos amorfos.

O espectrograma nº 7 correspondente, acusou a presença de hidrocarbonetos alifáticos.



O resíduo fixo a 550°C, submetido a espectrografia de emissão, apresentou como:

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| . preponderante | Si, Ca |
| . em quantidade menor | Al, Fe |
| . em quantidade pequena | Mg, Ti, Mn, Cu, Cr, Zn |

A perda de cerca de 30%, observada a 550°C, deve ser atribuída à decomposição dos corpos amorfos, cuja presença foi estabelecida por difração com raios-X.

Informações técnicas referentes ao processo, prestadas pelas indústrias envolvidas auxiliaram, de certa maneira, a identificar os fatores que determinaram as causas da formação dos depósitos observados.

A partir do conhecimento da natureza química dos depósitos e da identificação das prováveis causas para sua formação, é possível de se ou minorar substancialmente os problemas, ou, pelo menos, tomar medidas eficazes para seu controle.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho constitui uma parte do estudo realizado com o auxílio da Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio. Os autores agradecem a esta Secretaria e ao Dr. Paul Philipp a valiosa co

laboração na revisão deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SWANSON, J.W. & CORDINGLEY, R.H. Surface Chemical studies on pitch. Tappi, 39(10):684-9, 1956.
2. HIBBERT, H. & PHILLIPS, J.B. The nature of the resins in Jack pine. Can J. Res., 4(1), 1931.
3. JORDÃO, M.C.S.; OTSUKI, H.; ASSUMPCÃO, R.M.V. Caracterização de alguns extrativos de eucaliptos que possam influir em processos de polpação. In: PUBLICAÇÃO IPT, 1169. São Paulo, IPT, 1980. p.7-25. Apresentado no 13 Congresso Anual da ABCP, São Paulo, 1980.
4. ASTM. Standard test method for resin acids in rosin by gas chromatography. Philadelphia, Pa., ASTM, 1977. (ASTM - D 3008-72).
5. SCHLENK, H.C. & GELLERMAN, J.L. Esterification of fatty acids with diazomethane on a small scale. Anal Chem., 32(11):1412-4, Oct., 1960.
6. MAYR, M. et alii. Gas chromatographic separation of diterpene acids on glass capillary columns of different polarity. JAACS, 59(1):52-7, Jan., 1982.
7. CHAPMAN, R. et alii. An improved method for the analysis of wood extractives and its application to Jack pine. Trans. Techn. Sect. CPPA, 1(4):113-22, Dec., 1975.