



14 a 17 de Outubro 2002 - São Paulo - Brasil
October 14-17, 2002

Utilização de surfactantes como aditivos do processo
de polpação kraft de eucalipto

Utilization of surfactants as eucalyptus kraft pulping additives

Deusanilde de Jesus Silva
José Mauro de Almeida
(**Fiber Technologies Consultoria e Serviços Técnicos Ltda.**)

José Lívio Gomide
(**Universidade Federal de Viçosa**)

Uso de surfactantes como auxiliar na remoção de extrativos hidrófobos de madeira de *Eucalyptus* na etapa de polpação kraft¹

Use of surfactant to remove hydrophobic *Eucalyptus* wood extractives in kraft pulping

Deusanilde de Jesus Silva – Doutoranda UFV e Consultora Técnica da **FIBERTECHS**.

José Lívio Gomide – Professor Titular, Universidade Federal de Viçosa.

José Mauro de Almeida – Consultor Técnico **FIBERTECHS**.

Palavras-chave: extrativos, pitch, tensoativos, aditivo, surfactantes, polpação kraft, *Eucalyptus*.

Key words: extractives, pitch, surface active agents, additives, surfactants, kraft pulping, *Eucalyptus*.

Resumo

A proposta deste trabalho é mostrar a viabilidade de minimizar o potencial de deposição de pitch, através de maior remoção de substâncias precursoras ainda na etapa de polpação, com a utilização de tensoativos sintéticos com propriedades umectantes e solubilizantes.

Foram testados vinte surfactantes como auxiliar de remoção de substâncias hidrófobas de madeira de eucalipto na etapa de polpação kraft. Os resultados, estatisticamente significativos em alguns casos, mostraram que a adição de surfactantes resultou em redução do teor de substâncias hidrófobas na polpa marrom. Foi observado, ainda, que o teor de óxido de eteno na molécula do surfactante de hidrocarboneto afetou, de maneira inversamente proporcional, a remoção dos extrativos hidrófobos. Outras variáveis de cozimento, com resultados estatisticamente significativos, também foram avaliadas.

Abstract

The objective of this study was to analyze the performance of different surfactants for kraft pulping of *Eucalyptus* wood. The main focus was to minimize pitch formation potential by use of synthetic surface active agents having umectant and solubilizing properties. Twenty surfactants with different basic chemical structures were used as additives to favor dissolution of hydrophobic extractives during kraft pulping. The results, some of them statistically significant, demonstrated that utilization of some surfactants resulted in lower amount of hydrophobic substances in the brown stock. Removal of hydrophobic extractives during pulping was inversely proportional to the amount of ethane oxide in the surfactant hydrocarbon molecule. Some other pulp properties, which presented statistically significant results, were also analyzed.

1. Introdução

Os extrativos hidrófobos de madeiras de eucalipto são considerados precursores de um dos mais sérios problemas que se apresenta em fábricas de celulose que processam esse tipo de matéria-prima, o pitch. O pitch, além de reduzir a eficiência do processo, pode comprometer a qualidade do produto.

Resultados de literatura contemplando o conteúdo de extrativos totais em madeiras de eucalipto podem variar de 0,99 a 4,20% base madeira (GUTIERREZ et al., 2001; ALMEIDA e SILVA, 1997; RATNIEKS et al., 1989; VASCONCELOS DIAS et al., 1984). Desse percentual, apenas uma pequena fração corresponde às substâncias com características apolares e que, efetivamente, apresentam potencial de formação de pitch no sistema. A fração hidrófoba dos extrativos varia de acordo com a polaridade do solvente orgânico utilizado na extração e, especialmente, com as características da madeira e as condições as quais ela foi submetida. Valores encontrados na literatura situam-se na faixa de 0,13 a 0,65% base madeira, para extrativos em diclorometano (GUTIERREZ et al., 2001; ALMEIDA e SILVA, 1997; RATNIEKS et al., 1989; VASCONCELOS DIAS et al., 1984).

Os extrativos hidrófobos encontrados em madeiras de eucalipto são, principalmente, os ácidos graxos livres e seus ésteres, os triglicérides, os esteróides e seus ésteres e os álcoois de cadeia longa (>C₂₀). Desses, os insaponificáveis representam os componentes neutros originalmente presentes na

¹ Trabalho apresentado no 35º Congresso Anual da ABTCP – 14 a 17 de outubro de 2002.

madeira, como os esteróides e os álcoois pesados, e os gerados em etapas alcalinas com as reações de hidrólise de ésteres (BACK e EKMAN, 2000).

Em relação à composição química dos extrativos hidrófobos de madeira de eucalipto, a literatura é escassa especialmente quanto às matérias-primas nacionais. A madeira de eucalipto se caracteriza por apresentar quantidade expressiva de substâncias insaponificáveis na composição de seus extrativos. Em trabalho realizado por OTSUKI et al. (1980), para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* com 5 anos de idade, foram encontrados percentuais de insaponificáveis superiores a 50% base extrato seco. Em trabalho recente realizado por GUTIERREZ et al. (2001), para o *Eucalyptus globulus*, essa quantidade se situou em torno de 43% base extrato seco.

Embora as proporções de substâncias saponificáveis e insaponificáveis em madeiras de eucalipto sejam importantes, a sua acessibilidade (ALMEIDA e SILVA, 1997) pode ser um aspecto determinante quanto ao aparecimento de depósitos de pitch. É conhecido que a localização dos extrativos em madeiras de eucalipto pode ser um dos fatores que contribuem com a deposição de pitch no sistema. A maior proporção dessas substâncias está localizada em células de parênquima. Estas células são relativamente pequenas, sendo que o transporte de substâncias para o seu interior, e vice-versa, é realizado através de orifícios de comunicação, as pontuações. A liberação efetiva das substâncias contidas em seu interior ocorre quando essas células são mecanicamente fragmentadas. Por isso, a possibilidade de os extrativos serem conduzidos até as últimas etapas do processo não é remota. Portanto, não é difícil o aparecimento de pitch, mesmo em fábricas que possuem um efetivo controle dessas substâncias.

A solubilização de substâncias hidrófobas e a transferência de massa entre interior e o exterior de células de parênquima podem ser facilitadas com o auxílio de substâncias com propriedades umectantes e solubilizantes, como é o caso dos tensoativos sintéticos.

Nas últimas décadas, várias substâncias têm sido investigadas como aditivos para melhorar o desempenho do processo kraft, principalmente visando aumento de rendimento e intensificação da deslignificação. Desses aditivos, a antraquinona é o mais utilizado em razão de seus efeitos favoráveis, já amplamente comprovados. Outros aditivos potencialmente capazes de favorecer o cozimento kraft são os surfactantes. Entretanto, são pouco utilizados industrialmente.

Os surfactantes são substâncias tensoativas que, teoricamente, apresentam potencial de utilização como auxiliares de cozimento. A principal finalidade do uso dessas substâncias na fabricação de celulose era aumentar o grau de pureza da polpa, visando a produção de derivados. Atualmente, além dessa aplicação, essas substâncias têm sido pesquisadas procurando-se desenvolver tecnologias para utilização como auxiliar de cozimento, objetivando aumento da eficiência de impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, diminuição do consumo de álcali; decréscimo do teor de rejeito e intensificação da deslignificação. Poderiam, ainda, auxiliar na solubilização de extrativos neutros, comuns em madeiras de eucalipto, durante a etapa de cozimento, os quais participam em grande proporção da composição de depósitos de pitch. Os benefícios da utilização de surfactantes na etapa de polpação ocorreriam em razão de uma de suas propriedades que é a significativa redução que causam na tensão superficial de líquidos. Patentes americanas recentes, dentre outras, que contemplam a aplicação de surfactantes como auxiliar de cozimento, podem ser citadas (VICTOR et al., 2000 e 1998; BLACKSTONE, 1994; AHLUWALIA, 1991; BLACKSTONE et al., 1990).

Existem algumas publicações na literatura especializada que avaliam o desempenho de substâncias tensoativas no processo de polpação kraft de madeiras de folhosas (FIŠEROVÁ e LUŽÁKOVÁ, 2000; DUGGIRALA, 1999b; SILVA JR. et al., 1997). Nesses trabalhos, os benefícios observados quanto às variáveis de cozimento e à qualidade da polpa foram considerados significativos. Estas publicações, entretanto, não descrevem, de maneira clara, as características estruturais químicas dos surfactantes que foram utilizados, tanto em escala de laboratório quanto industrial. Dentre os diferentes tipos de surfactantes estudados, pode ser observado um consenso, nas diferentes literaturas consultadas, que os melhores resultados têm sido alcançados pela utilização de surfactantes à base de hidrocarbonetos. Alguns trabalhos têm sido publicados demonstrando resultados favoráveis da utilização desses compostos, mais especificamente de álcoois etoxilados, tanto como auxiliares de cozimento (FIŠEROVÁ e LUŽÁKOVÁ, 2000; DUGGIRALA, 1999a e 1999b; CHEN, 1994) quanto como agentes de remoção de resina em etapas alcalinas, após o cozimento (BORCHARDT, J.K.; BIANCALANA, R.P.; MAHONEY, C., 1997; O'MERA e PATERSON, 1960).

Em estudo realizado por COSTA (1997) foram utilizados surfactantes nas etapas de pré-hidrólise, de cozimento kraft, de refino da polpa marrom, de pré-deslignificação com oxigênio e no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio, com o objetivo de incrementar a remoção de extrativos de polpa TCF destinada à produção de derivados. Em cozimento kraft, com a aplicação de 0,05% da mistura dos álcoois oléico e cetó-esteárico etoxilados, na proporção de 1:1, base cavacos pré-hidrolisados de *Eucalyptus citriodora*, foi alcançada remoção de extrativos em DCM 7,2% superior em

relação ao tratamento sem surfactantes. O autor não especificou o teor de óxido de eteno dos álcoois utilizados. A maior remoção desse tipo de extrativos foi alcançada com a utilização da citada mistura de surfactantes aplicada no estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio (11,8%).

Em algumas fábricas que utilizam polpação kraft, álcoois etoxilados têm sido utilizados como agentes de controle de pitch (BORCHARDT, BIANCALANA e MAHONEY, 1997).

No final da década de 1950 e na década de 1960, os álcoois etoxilados foram estudados e utilizados com objetivo de reduzir o teor de impurezas de polpas para dissolução. Em 1960, O'MERA e PATERSON avaliaram, em laboratório, o uso de álcoois etoxilados, numa extração cáustica a 140°C, para remoção de extrativos presentes na polpa sulfito de fibra longa. Foram avaliados surfactantes com 60 a 80% de teor de óxido de eteno na molécula. Maiores remoções de resina da polpa foram apresentadas por moléculas com, aproximadamente, 75% de óxido de eteno, para todos os álcoois estudados.

Os resultados obtidos por O'MERA e PATERSON foram confirmados em estudo realizado por BORCHARDT e colaboradores (1997). Aplicando álcoois etoxilados, com teores de óxido de eteno nas moléculas variando de 61% a 85%, na etapa de lavagem, esses autores observaram que na faixa de 72-77% de óxido de eteno, a remoção de resina da polpa de fibra curta foi máxima para todos os surfactantes avaliados.

Em trabalhos mais recentes pode ser verificada a utilização de álcoois etoxilados como auxiliares da polpação.

Em estudo realizado por CHEN, em 1994, foi utilizada mistura de surfactantes com o objetivo de melhorar a eficiência de penetração do licor de cozimento nos cavacos. Essa mistura não foi caracterizada qualitativa nem quantitativamente. Os benefícios alcançados, numa fábrica de polpa para cartão, foram: aumento de rendimento de 4,6% (de 50,0 para 52,3%), redução do teor de sólidos do licor para recuperação de 10% e melhoria da eficiência de lavagem de 6,2%. Para fábrica de polpa kraft branqueada, foi alcançada redução de 2 unidades no número kappa, o que tornou a fábrica mais flexível, possibilitando redução da carga de álcali no cozimento e, ou, de cloro no branqueamento.

Em estudo desenvolvido por DUGGIRALA, 1999b, utilizando madeira de fibra curta e 0,01% de álcool etoxilado, foram alcançadas reduções de 18% no teor de resina e 1,8 unidades no número kappa. O teor de resina e o número kappa para a polpa sem surfactante foram, respectivamente, 0,453% e 16,7. Neste trabalho, entretanto, o autor não especifica os álcoois etoxilados utilizados.

Também para madeira de fibra curta, FIŠEROVÁ e LUŽÁKOVÁ, em 2000, utilizando mistura de álcoois etoxilados não-iônicos, alcançaram, em laboratório, remoção de resina de 40%, aplicando 0,2% da mistura de surfactantes, para polpa com número kappa 15-17,5 e DQO de 5 kg/ton. Na situação de teste industrial, utilizando dosagem de 0,07%, alcançaram redução no teor de resina de, aproximadamente, 42,8%. Em relação às variáveis de cozimento, os autores alcançaram, em laboratório, redução do número kappa de 19,6 para 18,8, com aplicação de 0,05% da mesma mistura de surfactantes. Em teste industrial, os autores alcançaram redução do número kappa de 17,5 para 15,5, com dosagem de 0,07%. Não foi especificada, com detalhes, os álcoois que compunham a mistura, mas suas fórmulas básicas eram $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{11-17}\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{3-25}\text{H}$ e, portanto, semelhantes aos hidrocarbonetos utilizados no presente estudo.

Estudos de polpação de madeira de folhosa com adição de surfactante, desenvolvidos por DUGGIRALA (1999b), demonstraram que os compostos à base de silicone apresentaram eficiência inferior aos hidrocarbonetos quanto à remoção de resina. Este autor apresentou resultado de redução de 12,6% no teor de resina com a aplicação de um composto à base de silicone contra 18% com a aplicação de álcool etoxilado.

Os surfactantes têm sido, também, estudados em associação com antraquinona, com benefícios satisfatórios, conforme apresentado por DUGGIRALA (2000) e SILVA JR. et al. (1997).

O objetivo desse trabalho foi analisar as eficiências de vinte diferentes surfactantes comerciais como auxiliar na remoção de extrativos hidrófobos em cozimento kraft de madeira de *Eucalyptus*. Portanto, procurou-se analisar a viabilidade de minimizar o potencial de formação de pitch, por meio da remoção mais intensa de substâncias precursoras, na etapa de polpação, utilizando-se substâncias tensoativas sintéticas com propriedades umectantes e solubilizantes. Foram, também, avaliadas variáveis de cozimento e a viscosidade da polpa.

2. Materiais e Métodos

Madeira

Este estudo foi realizado em duas fases, tendo sido utilizadas duas amostras de cavacos industriais de madeira de eucalipto. Os cavacos foram classificados manualmente, sendo selecionada a fração que passou em peneira classificatória de 32 x 32mm e que ficou retida em peneira de 16 x 16mm. Cavacos com defeitos de corte, cascas e nós foram excluídos.

Surfactantes

A avaliação dos surfactantes foi realizada em duas fases. A primeira fase consistiu na realização de uma pré-seleção e, a partir dos resultados alcançados nesta fase, foram selecionados, para a segunda, novos surfactantes do tipo que apresentou maior potencial quando utilizado no cozimento.

Na primeira fase do trabalho, foram utilizados ativos de três tipos de surfactantes, totalizando nove princípios ativos diferentes. Na segunda fase deste estudo, considerando os resultados mais favoráveis alcançados na primeira fase, foram utilizados outros onze princípios ativos, todos álcoois etoxilados. Nos Quadros 1 e 2, respectivamente, estão apresentadas as principais características dos surfactantes utilizados nas primeira e segunda fases do estudo.

Quadro 1 – Características dos surfactantes usados na primeira fase do estudo
Table 1 – Characteristics of surfactants used for the first study phase

Nº de identificação	Surfactante	Tipo	Carga iônica	HLB*	Óxido de eteno, %
1	Fluorado	Fluorado	Não-iônico	10,7	53,3
2	Fluorado	Fluorado	Aniônico**	-	12,4
3	Siliconado	Siliconado	Não-iônico	8	55,9
4	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Não-iônico	11,7	58,7
5	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Não-iônico	13,1	65,4
6	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Não-iônico	16,9	84,0
7	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	49,8
8	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	57,0
9	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	79,2

*Relação entre as frações hidrófila e hidrófoba. **Fosfatado.

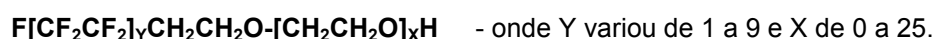
Quadro 2 – Características dos surfactantes utilizados na segunda fase do estudo
Table 2 - Characteristics of surfactants used for the second study phase

Nº de identificação	Surfactante	Tipo	Carga iônica	HLB*	Óxido de eteno, %
11	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Não-iônico	9,7	48,6
12	Álcool etoxilado linear	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	39,8
13	Álcool etoxilado ramificado primário	Hidrocarboneto	Não-iônico	11,4	57
14	Álcool etoxilado ramificado primário	Hidrocarboneto	Não-iônico	12,4	64
15	Álcool etoxilado ramificado primário	Hidrocarboneto	Não-iônico	14,5	72,5
16	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Não-iônico	13,3	66
17	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Não-iônico	15,6	77
18	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Não-iônico	17,5	87
19	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	58,6
20	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	70,2
21	Álcool etoxilado secundário	Hidrocarboneto	Aniônico**	-	82,5

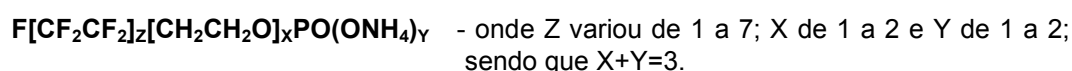
*Relação entre as frações hidrófila e hidrófoba. **Fosfatado.

Foi utilizada, para cada surfactante analisado, uma solução de 1,0% peso/volume. As estruturas químicas básicas dos surfactantes utilizados foram as seguintes:

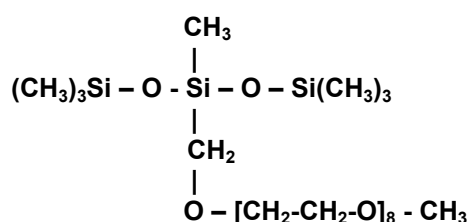
Fluorsurfactante não-iônico:



Fluorsurfactante aniônico:



Surfactante à base de silicone:



Surfactantes à base de hidrocarbonetos:

Os surfactantes à base de hidrocarbonetos foram álcoois etoxilados, com cadeias hidrófobas contendo número de carbonos variando de 12 a 14 e número de moles de óxido de eteno na fração hidrófila variando de 4 a 30. As estruturas básicas desses surfactantes estão apresentadas abaixo:

Álcool linear não-iônico e álcool linear aniônico:

$\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_x\text{-O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{H}$ - onde X variou de 11 a 13 carbonos; Y de 4 a 23 moles de óxido de eteno. O grupo aniônico utilizado, para o respectivo surfactante não-iônico, foi o fosfato.

Álcool ramificado primário não-iônico:

$(\text{CH}_3)_2\text{CH-}[\text{CH}_2]_x\text{-O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{H}$ - onde X variou de 9 a 11 e Y de 6 a 12.

Álcool secundário não-iônico e álcool secundário aniônico:

$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{x_1-x_2}\text{-CH-}[\text{CH}_2]_{y_1-y_2}\text{CH}_3$

$\text{O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_z\text{H}$

- onde $X_1=1-5$ e $Y_1=1-6$, sendo $X_1+Y_1=11$; $X_2=1-4$ e $Y_2=1-5$, sendo $X_2+Y_2=9$; $Z=9-30$. O grupo aniônico utilizado, para o respectivo surfactante não-iônico, foi o fosfato.

Cozimentos kraft

Os cozimentos foram realizados em digestor laboratorial rotativo de 25 litros de capacidade, possuindo quatro reatores individuais de dois litros cada um. Foram realizados três cozimentos para cada surfactante, sendo que em todos os testes, um cozimento referência (sem surfactante) era realizado simultaneamente. As condições utilizadas em todos os cozimentos, estabelecidas para obter número kappa 18 sem surfactante, foram as seguintes:

Cavacos = 250 gramas a.s.

Álcali efetivo, como NaOH = 17%

Sulfidez = 25%

Relação licor/madeira = 4/1

Temperatura de cozimento = 168°C

Tempo até temperatura de cozimento = 90 minutos

Tempo à temperatura de cozimento = 60 minutos

Carga de surfactante = 0,05% base madeira seca.

A solução de surfactante era adicionada ao licor de cozimento e a mistura, após homogeneização, era transferida para o reator onde os cavacos já haviam sido previamente colocados. As operações de descarga, lavagem, depuração e desintegração das polpas foram realizadas de forma semelhante para minimizar possíveis efeitos nos resultados. Foram determinados o rendimento depurado, o teor de rejeitos e, também, usando normas TAPPI, o número kappa, a viscosidade e o teor de extrativos em diclorometano (DCM). As determinações da viscosidade e do teor de extrativos em DCM foram realizadas, em duplicata, na mistura das polpas dos três cozimentos.

Cada surfactante foi avaliado comparando-se as médias dos resultados obtidos, com e sem a sua aplicação, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Analisando-se os álcoois etoxilados, não-iônicos e aniônicos, avaliados na segunda fase, foi possível estabelecer o efeito do teor de óxido de eteno no teor de extrativos hidrófobos remanescentes nas polpas e, também, nas outras características avaliadas. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado.

3. Resultados e discussões

Primeira fase do estudo

No Quadro 3 são mostradas as médias dos três cozimentos realizados para cada surfactante na primeira fase do estudo e, também, a média para os cozimentos realizados sem surfactante.

Na literatura consultada não foi encontrada nenhuma publicação sobre utilização de surfactantes fluorados como aditivos do cozimento kraft. Entretanto, esperava-se, considerando a elevada capacidade de redução da tensão superficial de líquidos dessas substâncias em relação aos demais tipos de surfactantes utilizados (SANTOS, 1999), que a penetração do licor de cozimento kraft fosse favorecida, resultando em cozimentos mais uniformes, com maior grau de deslignificação e menor teor de rejeitos. Entretanto, os resultados obtidos demonstraram que os surfactantes fluorados não apresentaram

resultados satisfatórios, para nenhuma das variáveis analisadas, exceto para a viscosidade apresentada pela polpa que utilizou o surfactante fluorado aniônico (surfactante nº 2), conforme pode ser verificado no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultados médios dos cozimentos kraft com e sem adição de surfactantes*
Table 3 – Average results of kraft pulping with and without surfactants

Nº. de identificação	Surfactante	DCM, %	Rendimento depurado, %	Número Kappa	Teor rejeito, %	Álcali efetivo consumido, %	Viscosidade, mPa.s-1
1	Fluorado	0,220 ^a	52,9 ^a	17,1 ^a	0,23 ^a	86,8 ^a	48,5 ^a
2	Fluorado	0,202 ^a	53,0 ^a	17,5 ^a	0,27 ^a	86,8 ^a	49,6 ^b
3	Siliconado	0,218 ^a	53,0 ^a	17,4 ^a	0,26 ^a	87,3 ^a	47,9 ^a
4	Álcool etoxilado linear	0,151 ^a	53,1 ^a	17,2 ^a	0,17 ^b	86,7 ^a	50,0 ^b
5	Álcool etoxilado linear	0,146 ^a	52,8 ^a	17,6 ^a	0,17 ^b	87,4 ^a	48,3 ^a
6	Álcool etoxilado linear	0,149 ^a	52,7 ^a	17,8 ^a	0,23 ^a	87,0 ^a	48,4 ^a
7	Álcool etoxilado linear	0,132 ^a	52,6 ^a	18,1 ^a	0,30 ^a	87,3 ^a	49,0 ^b
8	Álcool etoxilado linear	0,116 ^b	52,6 ^a	17,4 ^a	0,20 ^a	87,1 ^a	48,9 ^b
9	Álcool etoxilado linear	0,164 ^a	52,8 ^a	17,8 ^a	0,17 ^b	87,4 ^a	47,3 ^a
10	Sem surfactante	0,188 ^a	52,8 ^a	17,6 ^a	0,28 ^a	86,9 ^a	47,1 ^a

*As médias, sobrescritas pela mesma letra, são estatisticamente iguais, quando comparados ao tratamento sem surfactante, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

DUGGIRALA (1999b) utilizou surfactante siliconado em cozimentos de madeira de folhosas e obteve resultados favoráveis, com redução do teor de resina da polpa de 0,453 para 0,396% e do número kappa de 16,7 para 15,2. Como demonstrado no Quadro 3, a utilização do surfactante siliconado não apresentou efeitos favoráveis significativos para nenhuma das variáveis analisadas.

Os surfactantes fluorados e siliconado resultaram em polpas com teores de extrativos solúveis em DCM superiores ao cozimento sem surfactante, porém estatisticamente iguais. Estes surfactantes, embora considerados como eficientes redutores de tensão superficial (SANTOS, 1999), não proporcionaram remoção significativa dos extrativos da madeira na etapa de cozimento. Mesmo apresentando potencial para auxiliar na remoção dessas substâncias, por alguma razão não foi possível removê-las mais eficientemente nas etapas de cozimento e lavagem.

Embora os resultados de rendimento depurado, de número kappa e de álcali consumido, mostrados no Quadro 3, não tenham apresentado diferenças estatisticamente significativas para os surfactantes à base de hidrocarbonetos em relação ao teste referência, houve redução de 39% no teor de rejeitos quando foram utilizados surfactantes à base de álcoois etoxilados, tanto não-iônico (surfactantes nº 4 e 5) quanto aniônico (surfactante nº 9).

Analisando-se as viscosidades apresentadas no Quadro 3, verifica-se que os melhores resultados, estatisticamente significativos, foram alcançados para o surfactante fluorado aniônico (surfactante nº 2) cujo valor foi 5,3% superior ao tratamento sem surfactante (nº. 10), para o álcool etoxilado não-iônico (surfactante nº 4) cujo valor foi 6,2% superior ao sem surfactante, e para os álcoois etoxilados aniônicos (surfactantes nº 7 e 8) que, respectivamente, apresentaram viscosidades 4,0% e 3,8% superiores ao tratamento sem surfactante.

Apesar de não terem sido investigadas neste estudo as razões por não terem sido detectados benefícios dos surfactantes fluorados e siliconado na polpação kraft de *Eucalyptus*, e considerando que essas substâncias apresentam grande poder de redução da tensão superficial de líquidos, outros estudos com esses ativos poderiam ser realizados.

Talvez por causa de suas constituições químicas, os álcoois etoxilados, tanto os não-iônicos como os aniônicos, são substâncias que apresentaram condições potenciais para reduzirem o teor de substâncias hidrófobas na polpa, quando utilizados como aditivos da polpação. A remoção dos extrativos hidrófobos é desejável, pois estas substâncias podem gerar problemas de deposição de pitch em etapas subseqüentes e, ou, comprometer a qualidade da polpa. Todos os álcoois etoxilados utilizados na primeira fase deste estudo, conforme mostrado no Quadro 3, resultaram em teores de extrativos na polpa inferiores ao da polpa sem surfactante, mas apenas o álcool etoxilado nº 8 resultou em teor de extrativo inferior e estatisticamente significativo ao resultado obtido com o tratamento sem surfactante.

Conforme mostrado no Quadro 3, uma análise global de todos os surfactantes utilizados demonstra que, apesar de alguns resultados não terem apresentado diferenças estatisticamente significativas em relação ao tratamento sem surfactante, o álcool etoxilado com 58,7% de etoxilação (Surfactante nº 4) resultou no rendimento depurado mais elevado e nos menores valores de número kappa, de teor de rejeitos e de álcali consumido. A aplicação deste surfactante resultou numa redução de 19,7% no teor de extrativos em DCM quando comparado ao cozimento sem surfactante. Entretanto, tal diferença não foi estatisticamente significativa.

Segunda fase do estudo

No Quadro 4 são apresentados os resultados médios dos cozimentos obtidos com os surfactantes selecionados para a segunda fase.

A potencialidade dos álcoois etoxilados para remoção de substâncias hidrófobas foi novamente constatada nesta fase dos testes (Quadro 4), confirmando, mais uma vez, os resultados descritos em literatura por FIŠEROVÁ e LUŽÁKOVÁ (2000) e DUGGIRALA (1999b). Apesar de todos os resultados não terem sido estatisticamente significativos, possivelmente em razão do pequeno número de repetições, os álcoois etoxilados utilizados na segunda fase do estudo resultaram em teores de extrativos solúveis em DCM inferiores ao obtido sem surfactante. Os surfactantes n^{os} 11 e 12 destacaram-se dos demais, apresentando melhorias na remoção desses extrativos de 60 e 40%, respectivamente, em comparação com o cozimento sem surfactante. Estes resultados demonstram que a aplicação destes aditivos no cozimento kraft poderia diminuir o potencial de deposição de pitch e aumentar o grau de pureza da polpa.

Os extrativos apolares da madeira de eucalipto são, em grande parte, neutros e estão localizados, em maior proporção, no interior das células de parênquima, sendo, portanto, de difícil acesso pelo licor de cozimento. Uma possível explicação para o bom desempenho dos álcoois etoxilados na remoção desses extrativos poderia ser suas propriedades de umectação e solubilização. Estas propriedades favoreceriam a lixiviação dos extrativos para o exterior das células, mantendo-os solubilizados e dispersos no licor, facilitando sua remoção na etapa de lavagem. Os resultados favoráveis ocasionados pelos surfactantes demonstram que estes aditivos permaneceram estáveis nas condições drásticas de alcalinidade e de temperatura do cozimento kraft.

Quadro 4 – Resultados médios dos cozimentos kraft com e sem a utilização de surfactantes*
Table 4 – Average results of kraft pulping with and without surfactants

N ^o de Identificação	Surfactante	DCM, %	Rendimento Depurado, %	Número Kappa	Teor de Rejeitos, %	AE Consumido, %	Viscosidade, mPas-1
11	Álcool etoxilado linear	0,062 ^d	53,0 ^a	17,7 ^a	0,17 ^a	86,9 ^a	47,5 ^a
12	Álcool etoxilado linear	0,095 ^b	53,1 ^b	17,7 ^a	0,27 ^c	87,0 ^a	46,3 ^a
13	Álc. etoxilado ramificado primário	0,120 ^a	52,9 ^a	17,7 ^a	0,20 ^a	87,2 ^a	46,0 ^a
14	Álc. etoxilado ramificado primário	0,135 ^a	53,0 ^a	17,6 ^b	0,17 ^a	87,2 ^a	44,2 ^a
15	Álc. etoxilado ramificado primário	0,130 ^a	53,0 ^a	17,9 ^a	0,20 ^a	87,3 ^a	47,2 ^a
16	Álcool etoxilado secundário	0,112 ^a	53,0 ^a	17,9 ^a	0,20 ^a	86,7 ^a	43,9 ^a
17	Álcool etoxilado secundário	0,140 ^a	52,7 ^a	18,5 ^a	0,20 ^a	87,0 ^a	44,9 ^a
18	Álcool etoxilado secundário	0,151 ^a	53,2 ^b	17,7 ^a	0,13 ^b	86,9 ^a	44,5 ^a
19	Álcool etoxilado secundário	0,118 ^a	52,9 ^a	18,2 ^a	0,20 ^a	87,0 ^a	43,5 ^a
20	Álcool etoxilado secundário	0,130 ^a	53,0 ^a	18,3 ^a	0,33 ^c	87,2 ^a	45,8 ^a
21	Álcool etoxilado secundário	0,128 ^a	53,3 ^b	17,8 ^a	0,17 ^a	87,1 ^a	44,9 ^a
22	Sem surfactante	0,158 ^a	52,7 ^a	18,1 ^a	0,19 ^a	87,2 ^a	45,0 ^a

*As médias, sobrescritas pela mesma letra, são estatisticamente iguais, quando comparados ao tratamento sem surfactante, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme pode ser observado no Quadro 4, os surfactantes testados na segunda fase do estudo, de modo geral, apresentaram efeitos benéficos mais tênues nas características de seletividade do processo kraft, como número kappa, rendimento, teor de rejeitos, viscosidade e consumo de álcali. Esperava-se que os álcoois etoxilados reduzissem a tensão superficial do licor de cozimento kraft o suficiente para aumentar o poder umectante do mesmo, o que poderia contribuir com o aumento da eficiência de impregnação dos cavacos, resultando, conseqüentemente, em melhoria da seletividade do cozimento. As condições de cozimento utilizadas neste estudo, como, por exemplo, a dosagem de 0,05% dos surfactantes, talvez não tenham sido suficientes para proporcionarem melhorias mais expressivas. Entretanto, alguns resultados obtidos demonstraram a eficiência de alguns surfactantes para algumas variáveis específicas dos cozimentos. Os álcoois etoxilados n^{os} 12, 18 e 21 resultaram em rendimentos depurados mais elevados e estatisticamente diferentes do obtido sem surfactante (n^o 22). O rendimento depurado mais elevado foi o obtido pelo surfactante n^o 21 (álcool etoxilado secundário, aniônico, com 82,5% de óxido de eteno) que proporcionou aumento de 1,1% no rendimento quando comparado ao tratamento referência. Apenas um dos surfactantes utilizados, o surfactante n^o 14 (álcool etoxilado ramificado primário, não-iônico, com HLB 12,4 e 64% de óxido de eteno), proporcionou designificação mais eficiente do que o tratamento sem surfactante, diminuindo o número kappa de 18,1 para 17,6. O surfactante n^o 18, que favoreceu o rendimento depurado em 0,9%, foi o único que causou diminuição do teor de rejeitos, diminuindo-o em 31,6% em relação ao tratamento sem surfactante. Nenhum dos surfactantes desta fase do estudo, aplicados no cozimento kraft, apresentou efeito

significativo na viscosidade e no consumo de álcali, não tendo sido detectadas diferenças estatisticamente significativas para estas variáveis, em relação ao tratamento sem surfactante.

De modo geral, pode ser observado no Quadro 4 que o álcool etoxilado linear não-iônico com teor de óxido de eteno de 48,6% (surfactante n° 11) foi o que resultou em benefícios para todas as variáveis, ou seja, todos os resultados melhores que o teste referência. Outros surfactantes que apresentaram desempenho satisfatório para todas as variáveis, exceto viscosidade, foram o álcool ramificado primário não-iônico com teor de óxido de eteno de 64% (surfactante n° 14) e os álcoois secundários, não-iônico e aniônico, com teor de óxido de eteno de 87% e 82,5% (surfactantes n° 18 e 21, respectivamente).

Efeito do teor de óxido de eteno da molécula do surfactante na remoção de extrativos

Não foi encontrada, nas literaturas consultadas, nenhuma informação sobre a influência do teor de óxido de eteno da molécula dos surfactantes nas variáveis ou na qualidade da polpa quando aplicados na etapa de cozimento. Por outro lado, o efeito do teor de óxido de eteno da molécula na remoção de resina da polpa na etapa de lavagem alcalina, para surfactantes não-iônicos, foi estudado por BORCHART e colaboradores, 1997 e O'MERA e PATERSON, 1960.

No presente estudo foi possível avaliar o efeito do teor de óxido de eteno nas variáveis estudadas, uma vez que foram utilizados surfactantes com ampla faixa de variação do teor de óxido de eteno (39,8 a 87%) e com pequena faixa de variação do número de carbono na fração hidrófoba das moléculas (C_{12} a C_{14}). Foi, portanto, verificado o efeito do grau de etoxilação dos surfactantes nas variáveis analisadas. Os resultados obtidos não apresentaram tendência satisfatória, exceto para o teor de extrativos solúveis em DCM. As análises foram, portanto, concentradas no teor de extrativos DCM nas polpas. Na Figura 1 são mostrados os efeitos dos diferentes álcoois, contendo diferentes teores de óxido de eteno, no teor de extrativos em DCM das polpas.

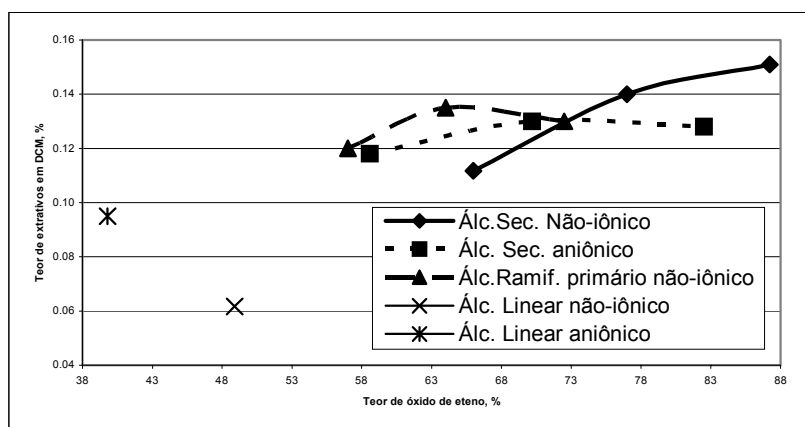


Figura 1 – Efeito do teor de óxido de eteno da molécula de surfactante na remoção de extrativos hidrófobos no cozimento kraft.

Figure 1 – Effect of the amount of ethene oxide in the surfactant molecule on removal of hydrophobic extractives.

Na Figura 1 pode ser observado que os álcoois ramificados primários não-iônicos e os secundários não-iônicos e aniônicos apresentaram tendência de maior remoção de extrativos quando constituídos por teores mais baixos de óxido de eteno na molécula. Estudos realizados por O'MERA e PATERSON (1960), para polpa sulfito de fibra longa, e por BORCHART e colaboradores (1997), para polpa de fibra curta, demonstraram que as maiores remoções de resinas das polpas ocorreram para moléculas de surfactantes com teores de óxido de eteno próximo a 75%. Foram estudados álcoois com grau de etoxilação variando de 60 a 85%. Por outro lado, no presente trabalho, utilizando álcool etoxilado na etapa de cozimento, os melhores resultados para remoção de resina foram alcançados com teores de óxido de eteno mais baixos.

Na Figura 2 é mostrado o efeito do teor de óxido de eteno das moléculas de surfactantes na remoção de extrativos solúveis em DCM, classificando-os em não-iônicos e aniônicos. Pode ser verificada tendência de remoção mais eficiente desse tipo de extrativos durante o cozimento quando utilizados teores de óxido de eteno menores, na faixa abrangida neste estudo, independente da carga iônica da molécula.

A maior aptidão para remoção de resina da madeira, apresentada pelas moléculas de menor grau de etoxilação, pode ser consequência dos seguintes fatores:

- Maior afinidade dos surfactantes com menor teor de óxido de eteno pelos extrativos hidrófobos, quando comparados aos de maior grau de etoxilação que são mais hidrófilos;
- Melhor acessibilidade desses surfactantes ao interior das células de parênquima onde estão situados a maior proporção dos extrativos na madeira de eucalipto;
- Maior facilidade de locomoção desses surfactantes, em razão de apresentarem peso molecular e comprimento de cadeia hidrófila inferiores;
- Maior capacidade de redução da tensão superficial de líquidos, portanto maior poder de molhabilidade;
- Maior capacidade de solubilizar e manter dispersos os extrativos da madeira, dificultando sua deposição sobre a polpa e, ou, em locais de difícil acesso durante a etapa de lavagem.

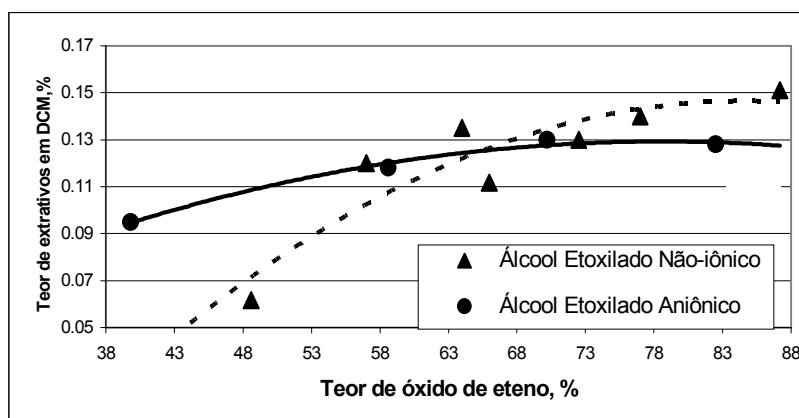


Figura 2 – Efeito do teor de óxido de eteno das moléculas de álcoois não-iônicos e aniônicos no teor de extrativos em DCM.

Figure 2 – Effect of the amount of ethene oxide in the molecule of non-ionic and anionic alcohols on removal of DCM extractives.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir:

1. Dos três tipos de surfactantes avaliados (fluorados, siliconado e hidrocarbonetos), estes últimos, representados neste estudo pelos álcoois etoxilados, apresentaram os melhores benefícios.
2. Dentre os surfactantes avaliados nas primeira e segunda fases, os álcoois etoxilados lineares não-iônicos com teores de óxido de eteno de 58,7 e 48,6%, respectivamente, apresentaram os melhores resultados para todas as variáveis analisadas.
3. Os álcoois lineares, não-iônico e aniônico, com teores de óxido de eteno de 48,6 e 39,8%, respectivamente, resultaram em remoções de extrativos mais eficientes, e estatisticamente significativas (60 e 40%, respectivamente).
4. O teor de óxido de eteno na molécula dos álcoois etoxilados foi inversamente proporcional à intensidade de remoção de resina da madeira.
5. A utilização de surfactantes resultou em alguns benefícios, estatisticamente significativos em relação ao tratamento sem surfactante, nas seguintes variáveis:
 - a. rendimento depurado: surfactantes n^{os}. 12, 18 e 21;
 - b. número kappa: surfactante n^o. 14;
 - c. teor de rejeito: surfactantes n^{os}. 4, 5, 9 e 18;
 - d. viscosidade: surfactantes n^{os}. 2, 4, 7 e 8.

Os álcoois etoxilados avaliados neste trabalho se mostraram promissores para serem utilizados na etapa de cozimento, especialmente quando se deseja polpa com menor teor de substâncias hidrófobas. Em razão disso, e por esses surfactantes terem apresentado resultados benéficos em outros estudos descritos na literatura, eles devem ser detalhadamente avaliados, principalmente como auxiliar de impregnação da madeira e em associação com outros aditivos, como por exemplo a antraquinona.

4. Literatura citada

- AHLUWALIA, M.R. Method of producing pulp. US Patent n° 5,032,224. July, 1991.
- ALMEIDA, J.M.; SILVA, D.J. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 24 - 29 de agosto, 1997, Salvador. **Anais...** IUFRO, 1997. v.3, p.228-233, 417p.
- BACK, E.L., EKMAN, R. Definitions of wood resin and its components. In: BACK, E.L., ALLEN, L.H. **Pitch Control, Wood Resin and Deresination**. 2000.
- BLACKSTONE, M. et al. Method of enhancing the cooking of wood chips for pulp production. US Patent n° 4,906,331. March, 1990.
- BLACKSTONE, M. Composition for enhancing the pulping of wood chips. US Patent n° 5,298,120. March, 1994.
- BORCHARDT, J.K.; BIANCALANA, R.P.; MAHONEY, C.L. Improved deresination agents: laboratory and mill results. In: **PULPING CONFERENCE. Proceedings...** Book 1 San Francisco, CA. October 19 - 23, 1997. p395 - 413. 601p.
- CHEN, G.C. Application of a surfactant as a kraft pulping additive. **Tappi Journal**. 77(2): 125-128. 1994.
- COSTA. M.M. **Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp.** Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1997. p.94. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- DUGGIRALA, P.Y. Anthraquinone and surfactant pulping technology for kraft softwood. In: **PULPING CONFERENCE. Proceedings...** Boston, 5 – 8 November, 2000
- DUGGIRALA, P.Y. Evaluation of surfactants as digester additives for kraft softwood pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, 82(11):121-127.1999a.
- DUGGIRALA, P.Y. Evaluation of surfactant technology for bleachable and high yield hardwood kraft pulps. **Appita Journal**, 52(4):305–311.1999b.
- FIŠEROVÁ, M.; LUŽÁKOVÁ, V. Aplicação de surfactantes como aditivos na polpação kraft. **O Papel**. 51(11):96-103. 2000.
- GUTIERREZ, A. et al. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. **TRENDS in Biotechnology**. 19(9):340-348. 2001.
- O'MERA, D.; PATERSON, R.M.L. Deresination of sulfite pulps with nonionic surfactants. **Tappi** 43(11):927-933. 1960.
- OTSUKI, H. et al. Caracterização de alguns extrativos de eucaliptos que possam influir em processos de polpação. In: CENTRO TÉCNICO EM CELULOSE E PAPEL. Trabalho apresentado pelo IPT no XVIII Congresso Anual da ABTCP, São Paulo, IPT, 1980. p.7-25
- RATNIEKS, E. et al. Sazonalidade no abate da madeira de *Eucalyptus*: efeitos sobre a polpação kraft e formação do pitch. In: 22º Congresso ABTCP. São Paulo. **Anais...** 20 – 24 de novembro, 1989. p.93-118
- SANTOS, A.M.C.S. Fluorosurfactantes e a prevenção de defeitos de pintura. **Paint&Pintura**. 30(10):140-144. 1999.
- SILVA JR., F.G.; RESENDE, A.; TONELLI, E.; SANTOS, J.T.; ZOLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: 30º Congresso ABTCP. São Paulo. **Anais...** 03 a 07 de novembro, 1997. p.191-204.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI**. Test methods. Atlanta, 2000. 1v.
- VASCONCELOS DIAS, R.L. et al. Uma nova abordagem para o estudo de resinas: o uso de cromatografia gasosa. In: 17º Congresso ABTCP. São Paulo. **Anais...** 1984. Vol. 2 p. 491-511.
- VICTOR, M-S.S. et al. Composition containing a polymethylalkyl siloxane for enhancing white liquor penetration into wood chips. US Patent n° 6,036,817. March, 2000.
- VICTOR, M-S.S. et al. Process for enhancing white liquor penetration into wood chips by contacting the chips with a mixture of the white liquor and a polymethylalkyl siloxane. US Patent n°5,728,265. March, 1998.

Agradecimentos

Os autores agradecem as significativas contribuições dos colaboradores do Setor de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, em especial a do Analista Cássio Anderson Martins Caetano e a da Secretária Maria Auxiliadora de Souza Lima; a importante ajuda financeira do CNPq e a todos os fornecedores dos surfactantes utilizados neste estudo.