



ABTCP 2001

34º Congresso Anual de Celulose e Papel

34th Annual Pulp and Paper Meeting

22 a 25 de Outubro de 2001 / October 22nd – 25th, 2001

**Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ,
nas emissões poluentes e na qualidade da
polpa kraft de eucalipto.**

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

Fabício J. Silva
José L. Gomide
Jorge L. Colodette

(Universidade Federal de Viçosa)

Alberto Carvalho de Oliveira Filho
(Aracruz Celulose S/A)



Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
Rua Ximbó, 165 – Aclimação CEP 04108-040 - São Paulo / SP – Brasil
Fone: (11) 5574-0166 - Fax: (11) 5571-6485 / 5549-1844 E-mail: expo@abtcp.com.br

EFEITO DA REDUÇÃO DA SULFIDEZ, COM ADIÇÃO DE AQ, NAS EMISSÕES POLUENTES E NA QUALIDADE DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

Fabrcio J. Silva¹, Jose L. Gomide¹, Jorge L. Colodette¹,
Alberto Carvalho de Oliveira Filho².

¹Laboratrio de Celulose e Papel. Departamento de Engenharia Florestal - UFV. Viçosa. Brasil.

²Aracruz Celulose S/A. Aracruz. Brasil.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da redução da sulfidez e adição de antraquinona (AQ) na geração de mercaptanas, nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto. Foi utilizada carga de álcali efetivo de 16,3%, tempo de cozimento de 100 minutos e temperatura de 160C, constantes para todos os experimentos. Utilizou-se um delineamento experimental, tendo sido realizados cozimentos com sulfidez de 20, 25, 30 e 35% e, para cada nível de sulfidez, cargas de AQ de 0,0, 0,03, 0,06 e 0,10% (base madeira). Estabeleceu-se, por meio de análise de regressão, o modelo matemático $Ln(k) = b_0 + b_1Ln(S) + b_2Ln(AQ)$, utilizando-se números kappa, níveis de sulfidez e cargas de AQ. A equação foi utilizada para estabelecer combinações de sulfidez e AQ para o mesmo grau de deslignificação ($Kappa=17\pm 0,5$). As polpas foram branqueadas utilizando-se a seqncia (OO)DEoD(PO). As polpas branqueadas foram refinadas a vários níveis de refino. Verificou-se que aumentos da carga de AQ acima de determinado nível não intensificou a deslignificação. A redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu a formação de metilmercaptana em até 63%. A adição de AQ proporcionou aumento do rendimento de polpação e redução da viscosidade. A ação da AQ resultou em maior retenção de xilanas, mas o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado. A branqueabilidade da polpa foi prejudicada pela redução da sulfidez e adição de AQ. Estas condições resultaram, também, em menor consumo de energia para se atingir o mesmo ndice de tração, mas as outras propriedades físico-mecânicas não foram afetadas.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the impact of sulfidity reduction and AQ addition on TRS production, chemical characteristics, bleachability and physical-mechanical properties of Eucalyptus kraft pulp. Identical effective alkali charge (16.3%), cooking time (100min) and cooking temperature (160C) were used for all experiments. Different levels of sulfidities 20; 23; 30 and 35% and several charges of AQ for each sulfidity level (0.0, 0.03, 0.06 and 0.10 %) were used. Kappa numbers, sulfidity levels and AQ charges were used to establish a mathematical model ($Ln(k) = b_0 + b_1Ln(S) + b_2Ln(AQ)$) using multi-regression analysis. The equation was used to calculate different combinations of sulfidity and AQ to obtain the same kappa number (17 ± 0.5). The pulps produced were bleached by the sequence (OO)DEoD(PO) and refined using PFI mill. The results showed that increasing AQ charge above a certain level did not intensify delignification. Reduction of sulfidity from 33% to 15% with AQ addition reduced formation of methylmercaptan up to 63%. AQ addition resulted in higher yield, lower pulp viscosity, better xylan retention but had no effect on hexeneuronic acid content. Sulfidity reduction and addition of AQ decreased pulp bleachability but resulted in better pulp refinability in terms of energy required to reach the same tensile index. Others properties were not affected with reduction of sulfidity and addition of AQ.

Palavras-chaves TRS, Sulfidez, Antraquinona, Xilanas, cidos hexenurônicos, Branqueabilidade, Propriedades físico-menicas.

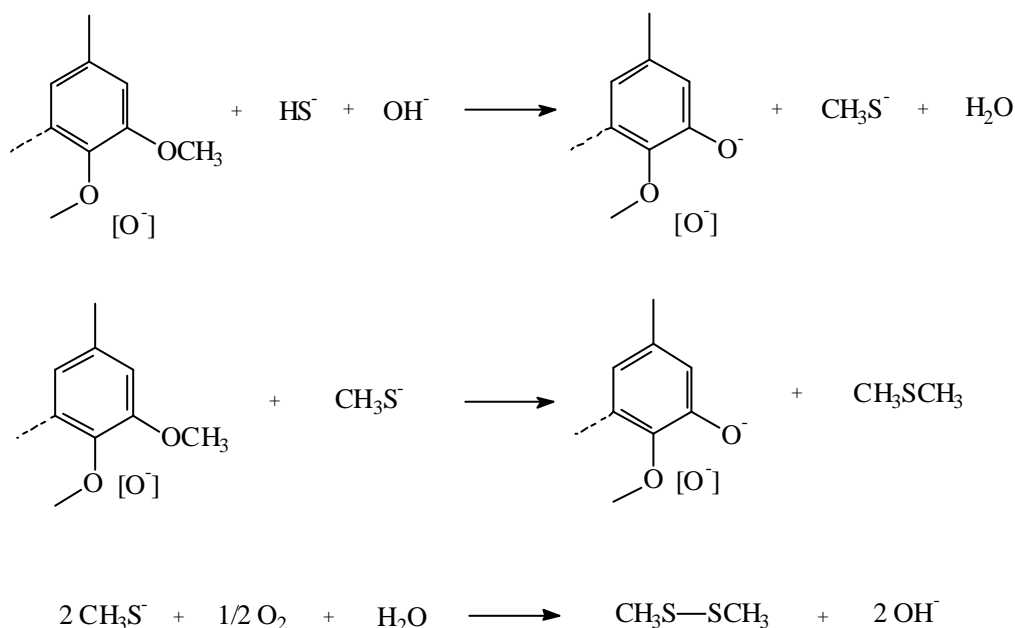
Key Words: TRS, Sulfidity, Anthraquinone, Xylans, Hexenuronic acid, Bleachability, Physical mechanical properties.

INTRODUÇÃO

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

No entanto, as modernas tecnologias dos processos kraft modificados não eliminam e nem mesmo diminuem uma das suas principais desvantagens, a inevitável formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), como a metilmercaptana (CH_3SH), o dimetilssulfeto (CH_3SCH_3) e o dimetildissulfeto (CH_3SSCH_3), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

Os compostos de enxofre são formados pela reação entre os íons hidrossulfeto e os grupos metoxílicos da lignina. Devido ao caráter fortemente nucleofílico, os íons hidrossulfeto clivam os grupos metoxílicos da lignina formando a metilmercaptana (CH_3SH) e a estrutura catecol correspondente (Esquema 1). Os íons CH_3S^- podem, subsequentemente, clivar o grupo metoxílico para formar o dimetilssulfeto, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, ou podem ser oxidados e formar o dimetildissulfeto, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Os íons hidroxilas, sendo nucleófilos mais fracos, reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável (1, 2, 3).



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

Aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS. Além disso, as energias de ativação para formação de CH_3SH e $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ são menores que as das reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento (4, 5).

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

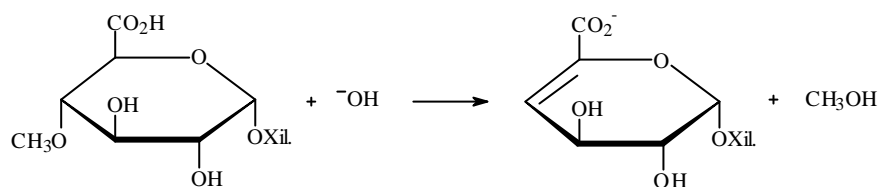
A AQ tem sido utilizada pela indústria de celulose visando aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número kappa (6). Essas aplicações geralmente

objetivam a eliminação de gargalos, tendo como as principais áreas envolvidas as caldeiras de recuperação, a caustificação, os digestores e a planta de branqueamento (7).

Alguns autores têm reportado os efeitos das condições de polpação na formação de TRS (9,10,11). Segundo BLAIN (8), algumas reduções nas emissões dos compostos reduzidos de enxofre foram alcançadas mediante reduções da sulfidez. LIMA et al. (1993) relatam que uma redução na sulfidez de 16 a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de TRS (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%. Segundo CHAI et al. (12), utilizando-se baixos níveis de sulfidez, foi possível reduzir as concentrações de CH_3SH no licor kraft. A adição de AQ também reduziu significativamente a formação de CH_3SH e $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$, para um dado número kappa, devido à aceleração na taxa de deslignificação.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) presentes nos condensados têm constituído, também, uma preocupação ambiental. Os COVs constituem uma importante fonte de material orgânico biodegradável, aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos condensados gerados no processo de polpação. Esses compostos são responsáveis por cerca de 20% da DBO_5 na polpação de madeiras de coníferas (13).

O metanol é considerado o principal composto orgânico volátil produzido na polpação alcalina (12, 14, 15). Esse álcool é formado pela hidrólise alcalina dos ácidos 4-O-metilglucurônicos das hemiceluloses (4-O-metilglucuronoxilanas) em ácidos hexenurônicos, conforme mostrado no Esquema 2 (16). O teor de grupos de ácidos hexenurônicos na polpa depende da temperatura e tempo de cozimento, da concentração dos íons hidroxilas e da força iônica (17).



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

A reação de desmetilação dos grupos metoxílicos da lignina também pode formar metanol (13, 16). No entanto, a quantidade de grupos metoxílicos que podem ser desmetilados é muito pequena (16). Portanto, é razoável assumir que a maior parte do metanol é formada através da hidrólise dos grupos de ácidos 4-O-metilglucurônicos das xilanas. Segundo ZHU et al. (16), a formação de metanol a partir das hemiceluloses de madeiras de fibra longa contribui com cerca de 40% do total do metanol formado. Considerando que cerca de 25% é liberado naturalmente da madeira, os 35% restantes devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina.

Em estudos recentes (15), constatou-se que a formação de ácidos hexenurônicos (AHex) está diretamente relacionada com a formação de metanol e que o aumento da sulfidez, para uma dada carga de álcali ativo, e a adição de AQ reduzem a formação deste álcool. Em ambos os casos, o aumento da taxa de deslignificação possibilitou menor tempo de cozimento e, conseqüentemente, uma redução na formação de metanol.

Tem sido demonstrado que as condições de polpação influenciam significativamente a qualidade da polpa, afetando a viscosidade, as características químicas, a branqueabilidade e as propriedades físicas das polpas (19, 20, 21). Segundo LAI et al. (22), as condições de polpação exercem influências significantes na reatividade da lignina kraft residual durante ao branqueamento com oxigênio. JIANG et al. (21) reportaram que a utilização de AQ reduziu a eficiência da deslignificação com oxigênio e a branqueabilidade de polpas polissulfeto-AQ, em relação às polpas polissulfeto e kraft convencional.

Com relação às propriedades físico-mecânicas, alguns autores relatam que, em geral, o uso de AQ na polpação kraft não afeta a resistência das polpas quando a sulfidez e o número kappa objetivo permanecem constantes (7, 19, 23).

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

EXPERIMENTAL

A polpação kraft-AQ foi realizada em digestor laboratorial rotativo, constituído de quatro reatores. Para cada cozimento foram utilizados 250g de cavacos e carga de álcali efetivo de 16,3%, como NaOH. Os níveis de sulfidez foram 20, 25, 30, 35% e cargas de antraquinona 0,0, 0,03, 0,06 e 0,10% (base madeira), para cada nível de sulfidez. O digestor foi aquecido por 90 minutos, até atingir a temperatura de cozimento (160°C), e foi mantido nessa temperatura durante 100 minutos. Ao final do cozimento, o digestor foi resfriado para drenagem do licor negro e as polpas foram exaustivamente lavadas.

Os números kappa obtidos com os diferentes níveis de sulfidez e antraquinona foram utilizados numa análise de regressão múltipla, tendo sido determinado um modelo matemático $[Ln(k) = b_0 + b_1Ln(S) + b_2Ln(AQ)]$ onde o número kappa (K) era função da sulfidez (S) e da dosagem de antraquinona (AQ). Utilizando-se essa equação, foram determinadas as cargas de antraquinona necessárias para produzir polpas com o mesmo número kappa ($17 \pm 0,5$), empregando-se diferentes níveis de sulfidez (33, 28, 20 e 15%). Cozimentos com diferentes sulfidez e dosagens necessárias de AQ para obter polpas com kappa $17 \pm 0,5$ foram realizados em digestor laboratorial M&K dotado de trocador de calor e circulação forçada de licor. Ao final de cada cozimento foram coletados os gases não condensáveis e condensados contaminados. As polpas produzidas foram lavadas exaustivamente e, posteriormente, foram determinados os números kappa e viscosidades.

A formação de TRS foi determinada analisando-se as concentrações de CH_3SH nos gases não condensáveis. As análises foram realizadas por cromatografia de fase gasosa, utilizando-se a técnica de injeção direta. Os condensados contaminados foram caracterizados por meio das análises de DQO e da DBO_5 . O teor de TRS nos condensados contaminados foi determinado por meio de titulação do enxofre total reduzido, empregando-se solução de iodo e ácido sulfúrico, seguido de titulação com tiosulfato de sódio. As análises de carboidratos e ácidos hexenurônicos foram realizadas por cromatografia de fase líquida (HPLC).

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

Tabela 1 – Condições empregadas nos estágios de branqueamento

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

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI, a vários níveis de revoluções (0, 300, 750, 1500 e 3000). As folhas para teste físico-mecânicos foram confeccionadas conforme norma TAPPI, com aproximadamente $60g/m^2$, que foram testadas conforme descrito na Tabela 2. Os testes relacionados a esforços de tração foram realizados em aparelho INSTRON, modelo 4202, com distância entre garras de 100mm, velocidade de teste de 25mm/min, célula de carga de 1000N e aquisição automática de dados. Os testes de resistência ao rasgo e arrebentamento foram realizados em aparelhos Elmendorf e Müllen, respectivamente. A opacidade foi medida em aparelho DATACOLOR 2000.

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

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Polpação

Na Tabela 3 estão apresentados os números kappa obtidos utilizando-se as condições descritas na Tabela 1. Esses resultados demonstraram que a adição de AQ aumentou o grau de deslignificação até determinada carga de AQ (cerca de 0,5%) e que acima desta dosagem o número kappa praticamente não foi afetado. Observou-se, também, que adição de AQ foi mais efetiva em níveis mais baixos de sulfidez.

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

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

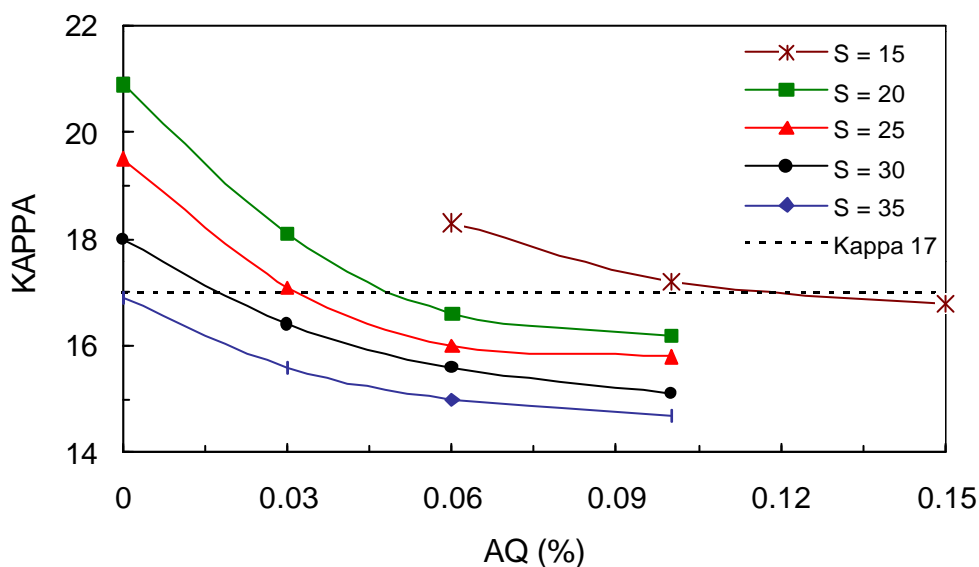


Figura 1 – Efeito da AQ na deslignificação kraft de eucalipto

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

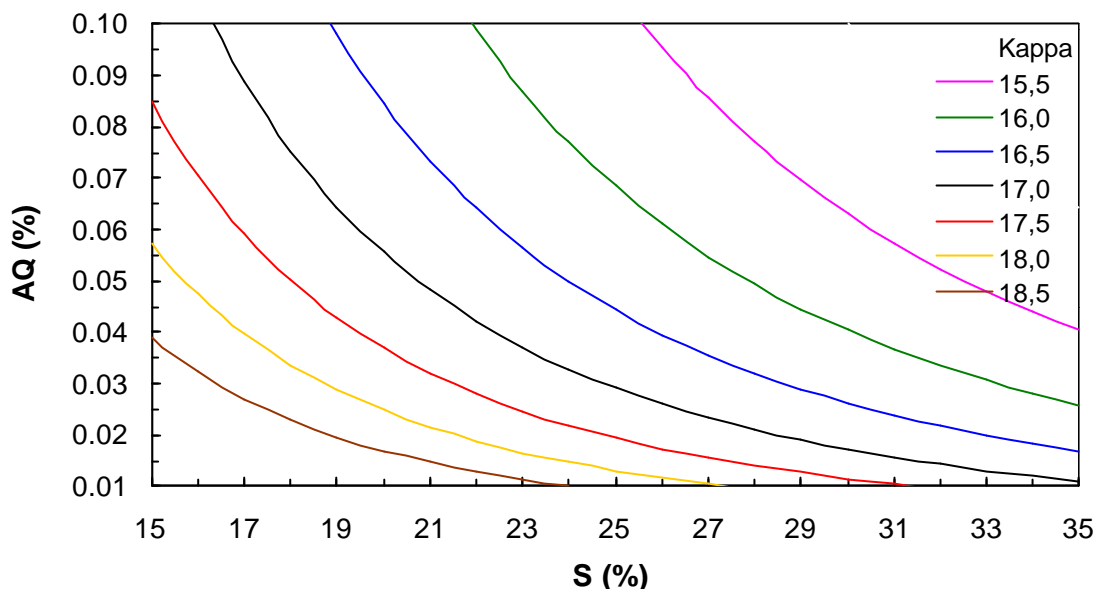


Figura 2 – Números kappa em função da sulfidez e AQ.

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

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

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

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

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

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

A adição de AQ teve um impacto positivo, contribuindo para manter o grau de deslignificação e preservando os carboidratos, tendo sido alcançado um aumento de rendimento de até 1%. Esses resultados demonstram que a AQ teve uma importante ação na preservação dos carboidratos. Entretanto, o aumento de rendimento foi acompanhado por um decréscimo na viscosidade da polpa. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que uma maior estabilização de carboidratos de cadeias curtas (hemiceluloses), possivelmente, contribuiu para a redução da viscosidade.

Na Tabela 6 pode ser verificado que a redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali efetivo (AE). Isso sugere que a mesma quantidade de íons OH^- foi consumida na degradação e solubilização da lignina. A adição de AQ compensou a redução na concentração dos íons HS^- , mantendo o mesmo grau de deslignificação. No entanto, houve uma redução no teor de sólidos totais do licor negro, tanto nos sólidos inorgânicos quanto nos orgânicos. Esse fato pode ser explicado pela diminuição da carga de compostos de enxofre e aumento do rendimento, respectivamente. Esse efeito pode ser melhor visualizado na Figura 7.

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

Licor Negro	Amostra			
	S 33	S 28	S 20	S 15
NaOH, g/L	3,0	3,6	5,5	6,0
Na_2S , g/L (c/NaOH)	8,1	6,6	2,9	1,6
pH	11,5	11,5	11,5	11,5
AE, g/L	7,1	6,9	7,0	6,8
Sólidos Totais, %	16,1	15,5	14,5	13,0
Sólidos Orgânicos, %	9,6	9,3	8,9	8,0
Sólidos Inorgânicos, %	6,5	6,2	5,6	5,0

Conteúdo de Carboidratos e Ácidos Hexenurônicos

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos pelas análises de carboidratos e ácidos hexenurônicos. Os resultados demonstram que o aumento de rendimento foi acompanhado por uma maior estabilização e retenção dos carboidratos, especialmente as xilanas. Isso sugere que as xilanas foram mais sensíveis à ação da AQ, resultando em aumento de rendimento.

Como mencionado anteriormente, a hidrólise alcalina dos grupos 4-O-metilglucorônicos das xilanas forma ácido hexenurônico e metanol. No Quadro 10 pode ser observado que o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado pela redução da sulfidez e adição de AQ. Estes resultados estão coerentes, pois a formação dos ácidos hexenurônicos depende da temperatura, do tempo de cozimento e, principalmente, da concentração dos íons OH^- , que mantidos constantes nos diferentes cozimentos realizados.

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

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

Caracterização dos Gases não Condensáveis e Condensados Contaminados

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram a correlação entre a sulfidez e a formação de CH_3SH . Observa-se que a redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu em 63% a formação de CH_3SH .

As análises dos condensados contaminados demonstraram que tanto a DQO como a DBO também decresceram com a redução da sulfidez (Figura 4). Esses resultados estão coerentes com as determinações titulométricas do enxofre total reduzido no condensado contaminado. De acordo com a

Figura 5, a redução da sulfidez resultou no decréscimo da concentração de TRS nos condensados. Os TRSs interferem nas análises de DQO e DBO, contribuindo para o aumento das mesmas. Portanto, uma diminuição na formação de TRS deve resultar em uma diminuição na quantidade desses gases dissolvidos nos condensados.

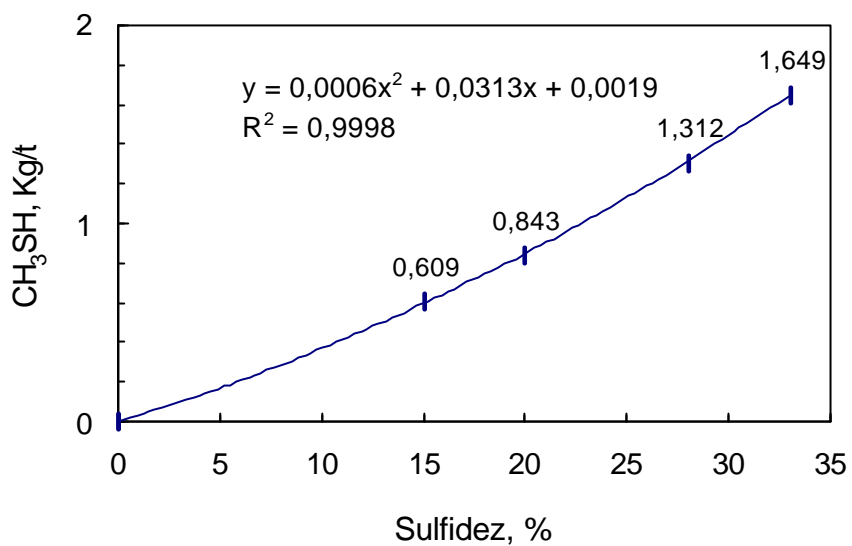


Figura 3 – Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na formação de CH₃SH

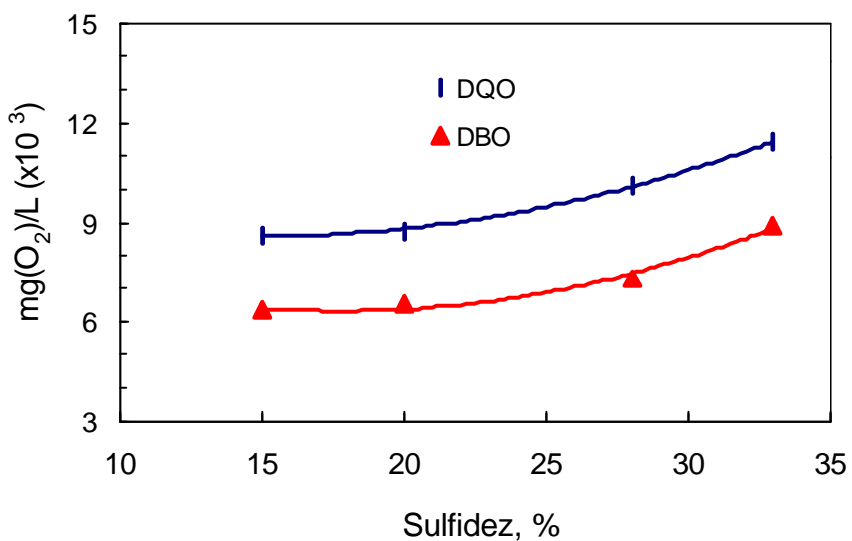


Figura 4 – Efeito da redução da sulfidez na DQO e na DBO dos condensados contaminados

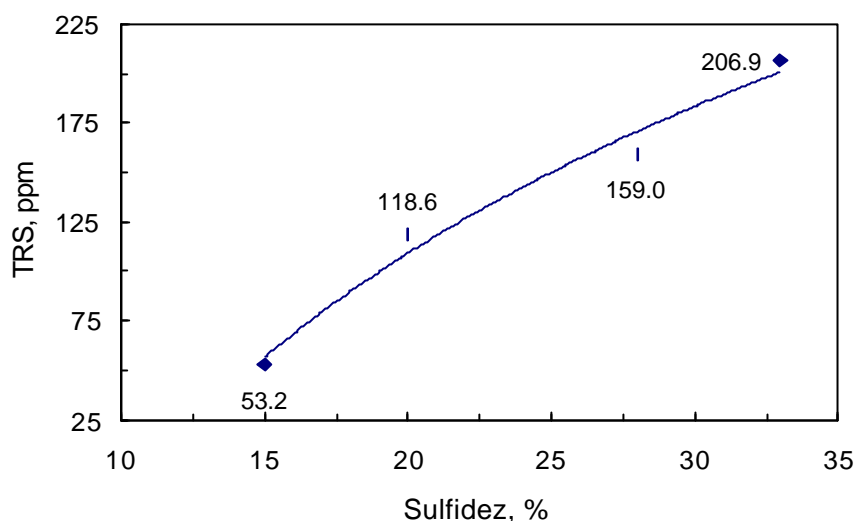


Figura 5 – Efeito da redução da sulfidez na concentração de TRS nos condensados

Deslignificação com Oxigênio

Alguns autores (JIANG, 2000; JIANG e LOWE, 1994; COLODETTE et al., 1998) têm demonstrado que mudanças nas condições química da polpação, como o uso da antraquinona e polissulfetos, não apenas afetam o rendimento e a eficiência de deslignificação do processo como, também, a branqueabilidade das polpas.

Os efeitos das condições de polpação na deslignificação com oxigênio estão apresentados, de forma resumida, na Tabela 8. Os resultados demonstraram que o rendimento de deslignificação foi praticamente o mesmo para todas as polpas, com redução em torno de 41% no número kappa. No entanto, a seletividade da deslignificação foi significativamente afetada pela redução da sulfidez e adição de AQ. As polpas marrons que possuíam as maiores viscosidades iniciais apresentaram as maiores reduções nessa propriedade, após a deslignificação com oxigênio, como mostrado na Figura 6. Os valores de seletividades foram determinados pela razão entre a queda do número kappa e a queda de viscosidade ($\Delta K/\Delta Visc$).

Tabela 8 – Resumo dos resultados da deslignificação com oxigênio

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

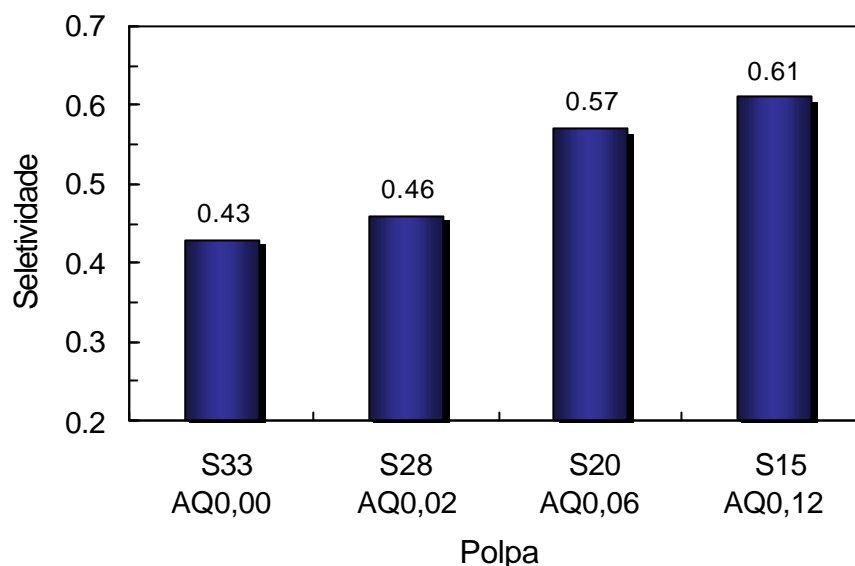


Figura 6 – Efeito da redução da sulfidez e da adição de AQ na seletividade da deslignificação com oxigênio.

Branqueamento

Tem sido observado que a redução da sulfidez e a adição de AQ podem afetar negativamente a branqueabilidade das polpas, em relação ao processo kraft convencional (PHANEUF et al., 1998; JIANG, et al., 2000). COLODETTE et al. (1998) relataram que polpas kraft-AQ apresentaram menor branqueabilidade que as produzidas pelos processos kraft-Sn e kraft-AQ-Sn, a um mesmo nível de sulfidez (25%).

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

Na Tabela 10 pode ser verificado que as polpas produzidas com os níveis mais altos de sulfidez apresentaram as alvuras mais elevadas, desde a polpa marrom até o estágio de branqueamento D₁. Essas observações são melhores visualizadas na Figura 7, onde é mostrado o perfil de alvura ao longo do branqueamento, para o nível mais alto (33%) e o mais baixo (15%) de sulfidez.

O impacto negativo da diminuição da sulfidez, compensada pela adição de AQ, na branqueabilidade pode ser observado na Figura 8, onde tem-se o consumo de H_2O_2 no último estágio (PO) para se atingir a alvura objetivo ($90 \pm 0,5\%$ ISO).

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

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

Tabela 10 – Perfil de alvura das polpas durante o branqueamento

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

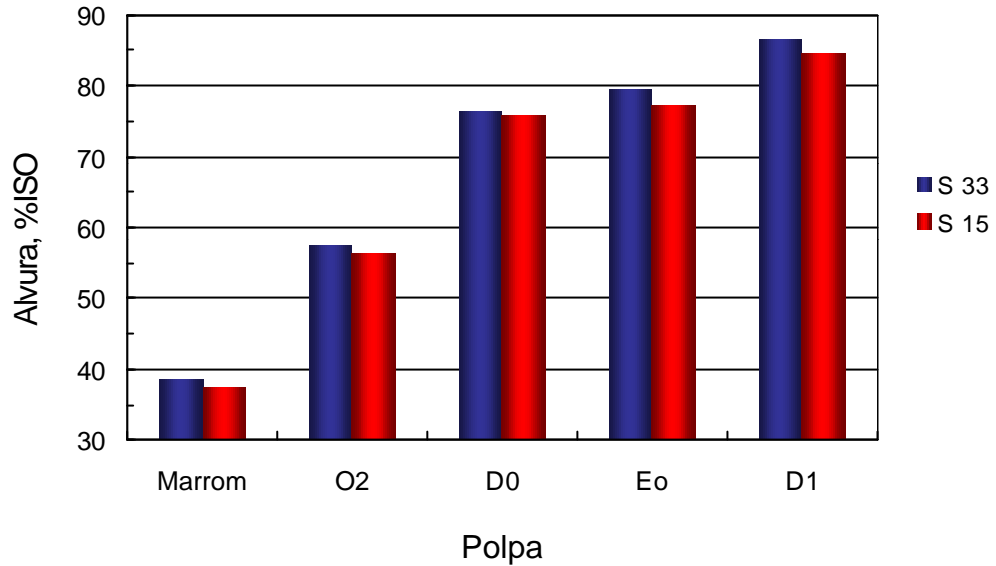


Figura 7 – Perfil de alvura ao longo do branqueamento.

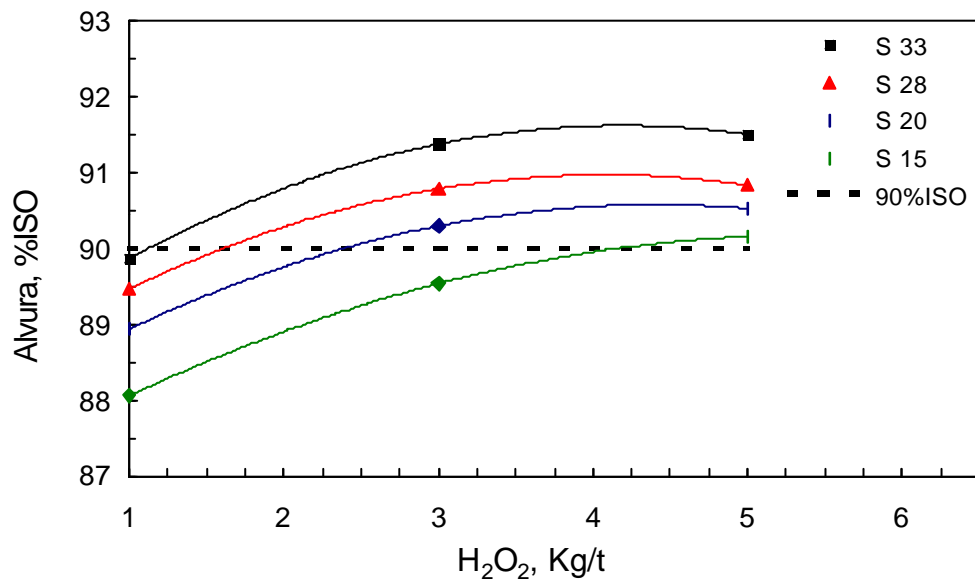


Figura 8 – Consumo de H₂O₂ no estágio final (PO) para se atingir alvura de 90±0,5%ISO.

Propriedades Físico-Mecânicas

Segundo alguns autores, a adição de AQ pode reduzir a energia de refino, mas, em geral, as propriedades físicas não são afetadas (DIAS, 1979; PRASAD et al., 1995; PHANEUF et al., 1998). Neste estudo, as polpas produzidas com 33% e 15% de sulfidez foram refinadas a diferentes níveis de refino e suas propriedades físico-mecânicas foram avaliadas em função do índice de tração (IT) e quanto ao consumo de energia de refino (E, Wh).

A queda de viscosidade resultante da diminuição da sulfidez e adição de AQ poderia ser uma indicação de deterioração das propriedades intrínsecas das fibras. Entretanto, a maior retenção de hemiceluloses (xilanas) ocasionada pela ação da AQ pode ter contribuído para o aumento de ligações interfibras. De fato, não foram observados efeitos adversos nas resistências das polpas ocasionados pela redução da sulfidez e adição de AQ, como mostra as Figuras 9 e 10.

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

Por outro lado, de acordo com a Figura 11, a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiu para o aumento do volume específico aparente (VEA). O VEA pode ser correlacionado com a propriedade de maciez. Desta forma, a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiria para o aumento da maciez da polpa. Essa propriedade é um importante parâmetro para a fabricação de papéis absorventes em geral.

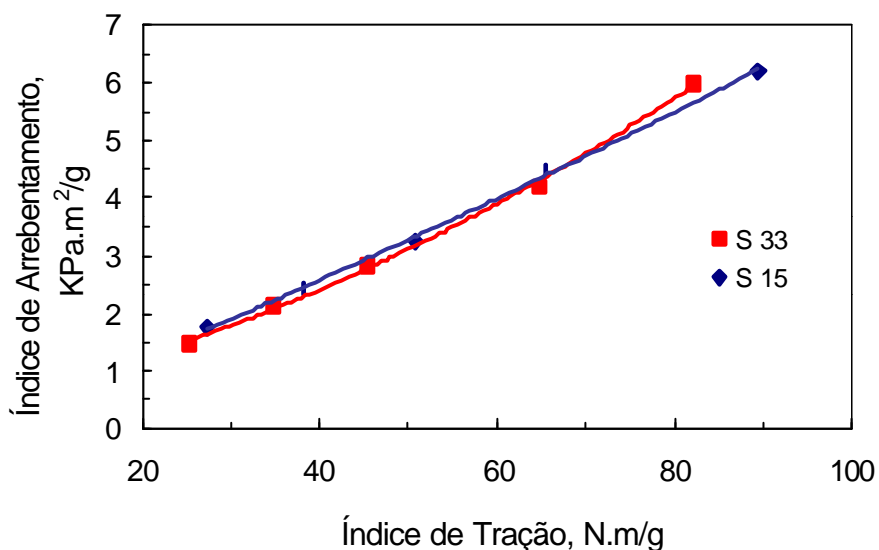


Figura 9 – Relação entre o índice de arrebentamento e o índice de tração.

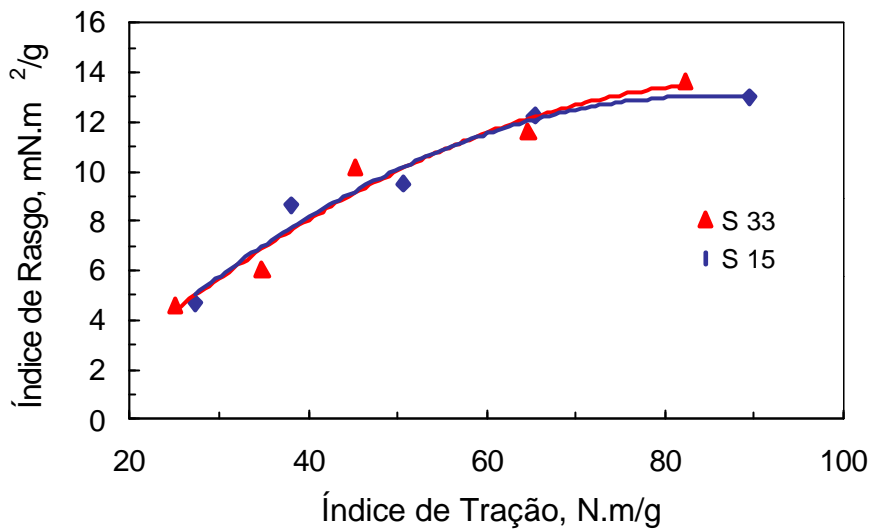


Figura 10 – Relação entre o índice de rasgo e o índice de tração.

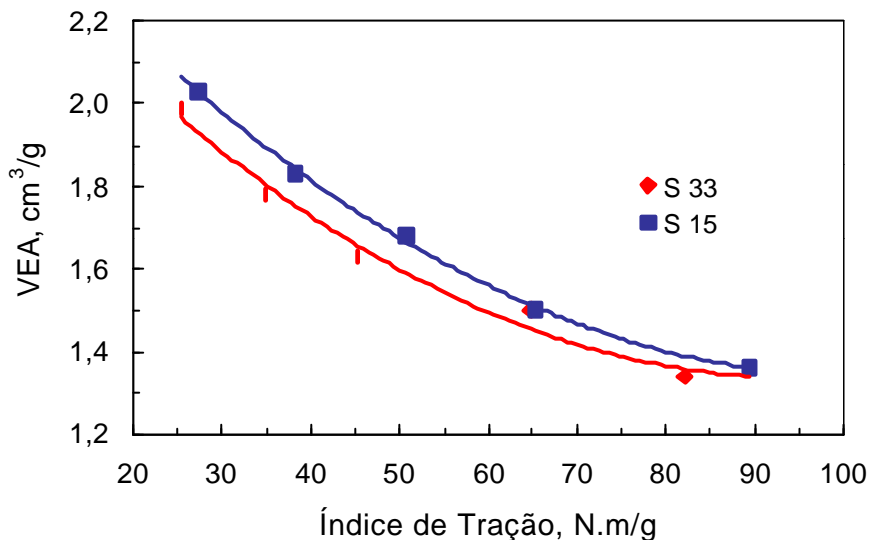


Figura 11 – Relação entre o volume específico aparente e o índice de tração.

Consumo de Energia de Refino (E)

Os resultados apresentados na Figura 12 demonstram que a redução da sulfidez e a adição de AQ proporcionaram maior facilidade de refino das polpas. Em outras palavras, houve uma economia de energia para se atingir o mesmo índice de tração. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento no teor de hemiceluloses (xilanas), facilitando a hidratação das fibras. Essa maior facilidade de hidratação pelo aumento do teor de hemiceluloses, que pode ser explicado pelas características das hemiceluloses (estruturas amorfas, baixo peso molecular e cadeias laterais), favorece a refinabilidade da polpa. Além disso, o aumento no teor de hemiceluloses pode facilitar as ligações interfibras, o colapsamento das fibras, a formação das folhas e, com isso, aumentar a resistência à tração.

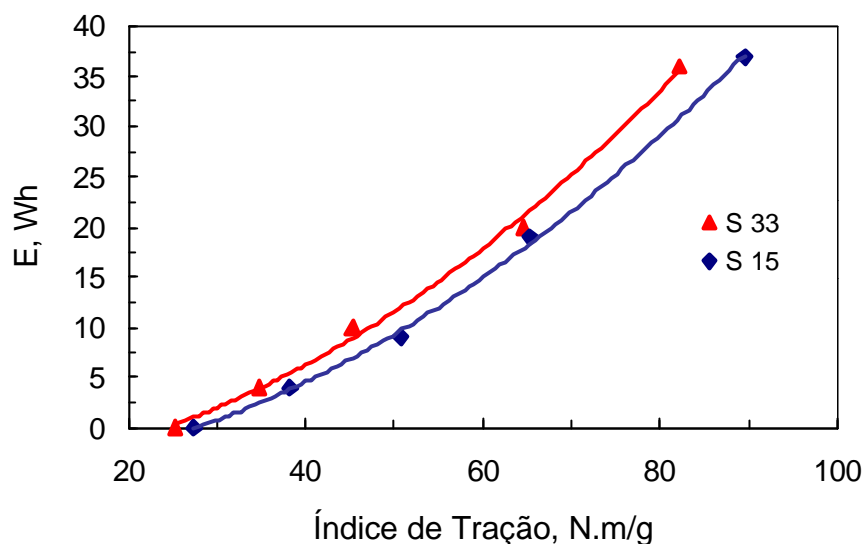


Figura 12 – Consumo de energia de refino em função do índice de tração.

CONCLUSÕES

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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