

POLPAÇÃO SODA DE EUCALIPTO COM ADIÇÃO DE TETRAIDROANTRAQUINONA ^{1/}

José Lívio Gomide ^{2/}

Rubens Chaves de Oliveira ^{2/}

1. INTRODUÇÃO

Em geral, os superintendentes de fábricas de celulose demonstram uma atitude céptica, aliás, perfeitamente justificável, em relação a qualquer novo aditivo tido como capaz de melhorar a taxa de deslignificação, aumentar o rendimento e reduzir o teor de rejeitos dos processos convencionais de polpação. Diante disso, é surpreendente o grande interesse que alguns compostos quinona, principalmente a antraquinona, têm despertado, tanto entre os estudiosos da teoria da polpação como entre os produtores de celulose. A antraquinona é, hoje, considerada como sendo o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial, para a polpação alcalina. Quando adicionada em quantidades extremamente pequenas (500 g/tonelada de madeira), acelera fortemente a polpação soda ou kraft, causando, ainda, um significativo aumento do rendimento (2, 3, 4, 5, 6, 8). Quando adicionada ao cozimento soda, proporciona a esse processo características que o tornam compatível com o processo kraft, sem os problemas odoríferos de poluição atmosférica.

Nos últimos anos, vários trabalhos técnicos sobre a utilização da antraquinona na polpação soda e kraft de madeiras têm sido divulgados (3) e menor atenção tem sido dada a compostos quimicamente semelhantes à antraquinona. A tetraidroantraquinona apresenta características químicas semelhantes às da antraquinona (Figura 1) e, possivelmente, potencial comparável, ou mesmo superior, como aditivo, para a polpação alcalina de madeira.

^{1/} Recebido para publicação em 04-09-1980.

^{2/} Departamento de Engenharia Florestal da U.F.V. 36570 Viçosa, MG.

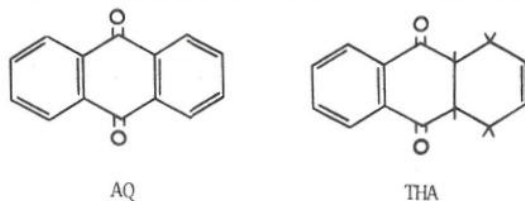


FIGURA 1 - Fórmulas estruturais da antraquinona (AQ) e da tetraidroantraquinona (THA).

Estudos realizados com tetraidroantraquinona, THA (7), demonstraram que a adição de 0,02 - 0,05% dessa quinona ao cozimento soda resulta em aumento de rendimento e na aceleração da deslignificação. A adição de 0,02% de THA ao cozimento soda causou sensível melhoria nas propriedades de resistência da polpa, que não atingiu, entretanto, as resistências da polpa kraft. Em linhas gerais, as resistências da polpa soda-THA atingiram, para um mesmo número kappa, valores médios entre os das polpas soda e kraft convencionais.

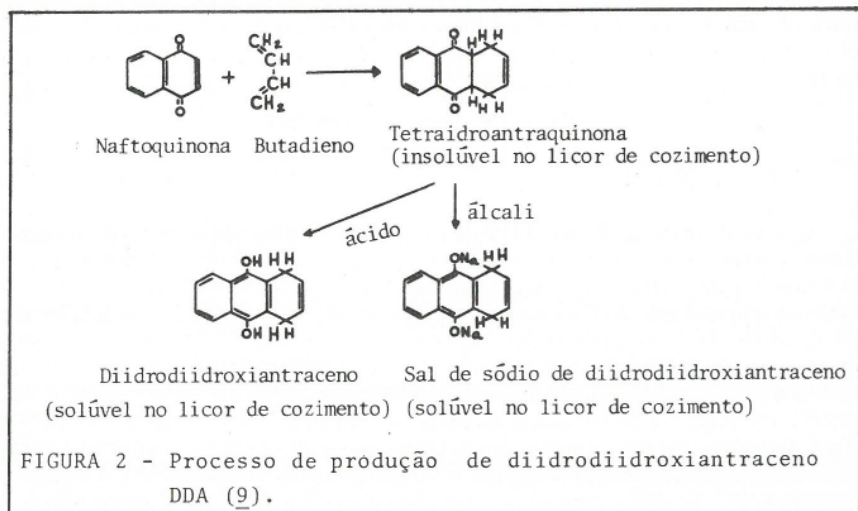
Investigando 26 diferentes compostos com características potenciais para utilização como aditivo na polpação kraft, NOMURA (9) verificou que o hidroxiantraquinona, o dihidroxiantraquinona, o tetraidroxiantraquinona e o dihidrodiidroxiantraceno, com potenciais redox inferiores ao da antraquinona, apresentavam ligeira superioridade, em relação à antraquinona, na deslignificação e no rendimento e os mesmos resultados quanto às resistências das polpas. Foi verificado que qualquer aditivo da polpação kraft capaz de causar um significativo aumento do rendimento e intensificar a deslignificação deverá ter um potencial redox (Eo) entre 0,1 e 0,2 v e apresentar estrutura enediol.

Há informações (9) sobre uma fábrica japonesa que utiliza 0 1,4 diidro 9,10 diidroxiantraceno (DDA) como aditivo para a produção de polpa kraft para papelão (1.700 t/dia) e de polpa branqueada (200 t/dia). Na Figura 2 está esquematizado o processo industrial empregado por essa fábrica para a produção do DDA, utilizando a reação de Diels Alder. As vantagens do DDA sobre a AQ seriam: a) potencial redox inferior, ao da AQ, resultando em melhores rendimentos, melhor taxa de cozimento e propriedades da polpa, mesmo com a utilização de menor quantidade de DDA; b) maior solubilidade no licor de cozimento, sendo, portanto, mais fácil de ser utilizado nas instalações industriais existentes; c) a AQ é produzida, principalmente, por meio de um processo de oxidação do antraceno, que permanece parcialmente não-oxidado; embora o antraceno remanescente ocorra em quantidades desprezíveis, é considerado como substância com características cancerígenas.

Resultados de estudos relativos à adição de DDA a cozimentos kraft de madeiras de folhosas e coníferas (9) indicaram que a adição de 0,02%, base madeira, dessa quinona resulta em aumento de 1,5%, base madeira, no rendimento, na possibilidade de redução de 5°C na temperatura de cozimento e em aumentos de 10% nas resistências da polpa. A adição de 0,02 - 0,05% de DDA torna possível a produção de polpa, pelo processo soda e pelo processo kraft de baixa sulfidez (5%), com características comparáveis às da polpa kraft convencional, além de proporcionar a eliminação ou um pronunciado decréscimo da produção de H_2S e CH_3SH . Testes de comparação entre o DDA e a AQ demonstraram que, em cozimento kraft de folhosas, para obtenção de polpas com número kappa 30, o DDA apresenta um acréscimo de rendimento 0,2 - 0,75% superior ao da AQ.

A literatura especializada é extremamente deficiente com relação à utilização da THA como aditivo para a polpação alcalina de madeiras de eucalipto. A finali-

dade deste estudo foi, portanto, analisar tecnologicamente o processo-THA, utilizando madeira de eucalipto, e comparar esse processo com os processos kraft e soda convencionais e com o processo soda-AQ.



2. MATERIAL E MÉTODOS

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

Os cozimentos foram realizados em autoclave rotativa, com capacidade de 20 litros, aquecida eletricamente, com 4 compartimentos individuais, com capacidade de 2 litros cada um, possibilitando a realização de 4 cozimentos simultâneos. O processo de polpação utilizado foi o soda, sendo todos os cozimentos realizados com uma repetição. As condições empregadas nos cozimentos foram as seguintes: a) cavacos = 300g a.s., b) álcali ativo, como Na_2O = 12, 14 e 16%; c) teor de antraquinona ou tetraidroantraquinona = 0, 0,02, 0,05 e 0,10%, em relação ao peso seco da madeira; d) temperatura máxima = 170°C; e) tempo até temperatura = 100 min; f) tempo à temperatura = 50 min; g) relação licor/madeira = 4/1. Antes da realização dos cozimentos, a quinona foi adicionada a cerca de 200 ml do licor de cozimento, juntamente com determinada quantidade de sacarose necessária à sua solubilização. A mistura foi aquecida a cerca de 90°C. Depois da dissolução, a quinona foi adicionada aos cavacos, no digestor, juntamente com o restante do licor de cozimento. Foram realizados cozimentos kraft (25% de sulfidez) nas mesmas condições dos cozimentos soda, para servirem de referência na análise do processo soda-THA. Depois do cozimento, os cavacos foram desfibrados em moinho de discos Bauer, e a polpa foi depurada num classificador Brecht-Holl, dotado de tela

com fendas de 0,2mm de abertura. As análises das polpas foram realizadas segundo as normas do ABCP ou da TAPPI. Para a determinação da viscosidade e dos teores de alfa, beta e gama-celulose, as polpas foram submetidas a um tratamento com clorito de sódio e ácido acético, a 75°C, segundo a metodologia proposta por CUNDY e BECK (1). A confecção de folhas para testes de resistência foi realizada em formador Köthen-Rapid. Os refinamentos das polpas, para desenvolvimento de resistências, foram realizados em moinho centrifugal Jokro, em consistências de 6%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Deslignificação

A tetraidroantraquinona, THA, demonstrou ter uma eficiente ação deslignificadora, acelerando a taxa de polpação e causando um significativo decréscimo do número kappa, mesmo quando adicionada ao cozimento soda em dosagens de 0,02% (Figuras 3 e 4). A THA apresentou maior eficiência em níveis mais baixos de álcali ativo (12%); quando adicionados teores superiores a 0,05%, sua eficiência apresentou uma tendência de estabilização. Os resultados obtidos demonstraram que, para melhoria da deslignificação, considerando fatores econômicos, a THA deverá ser adicionada em teores iguais ou inferiores a 0,05%. A adição de 0,05% de THA, em álcali de 14%, causou um decréscimo de 15 unidades no número kappa, possibilitando a obtenção de polpa branqueável. Em álcali de 16%, a adição de apenas 0,01% de THA possibilitaria a obtenção de polpa com número kappa 20, causando um decréscimo de 6 unidades no número kappa. Embora a THA tenha apresentado maior eficiência em álcali de 12%, a adição de 0,10% não foi suficiente para a obtenção de número kappa 20, indicando insuficiência de álcali para uma deslignificação mais completa.

Considerando que, para a obtenção de número kappa 20, sem utilização de THA, é necessário realizar o cozimento soda com 18% de álcali ativo e que, com a adição de 0,05% de THA, o teor de álcali ativo necessário é 14%, a adição de THA possibilita uma economia de álcali ativo da ordem de 20%. Trabalhando num mesmo nível de álcali ativo, a adição de THA provavelmente possibilitará a realização de cozimentos em tempos mais curtos, proporcionando economia de energia.

A ação benéfica da THA, mesmo quando adicionada em teores extremamente baixos (menos de 0,05%), base madeira), confirma resultados anteriores, obtidos, tanto para madeiras de eucalipto como para outras madeiras de folhosas de clima temperado (2, 4, 5, 6, 8), com a utilização de antraquinona, substância quimicamente semelhante à THA.

3.2. Rendimentos

A adição de THA ao cozimento soda resulta em decréscimo do rendimento total (Figuras 5 e 6), o que se explica como sendo resultado de sua eficiente ação na degradação e conseqüente solubilização da lignina. Em teores superiores a 0,02% a influência da THA sobre o rendimento total tende a estabilizar-se. Do mesmo modo que na deslignificação, o decréscimo do rendimento total é mais pronunciado em teores de até 0,02% de THA e em álcalis ativos mais baixos (12%).

O maior rendimento depurado, 53,5%, foi obtido com 14% de AA e 0% de THA (Figura 7). Em álcali ativo de 14% a adição de THA causou pequena modificação no rendimento depurado e em álcali ativo de 16% só ocorreu aumento do rendimento depurado quando foi adicionado 0,10% de THA ao cozimento.

Em baixo álcali ativo (12%), a THA apresentou uma eficiente ação no decrés-

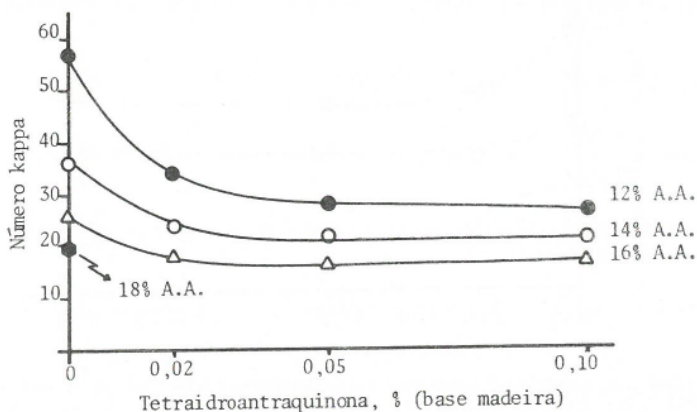


FIGURA 3 - Relação entre o número Kappa e o teor de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

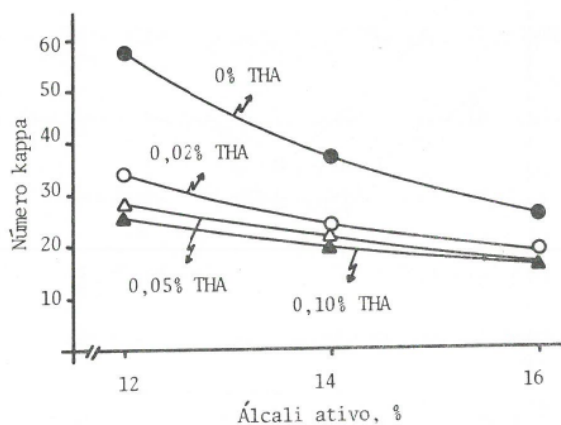


FIGURA 4 - Relação entre número Kappa e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes concentrações de tetraidroantraquinona.

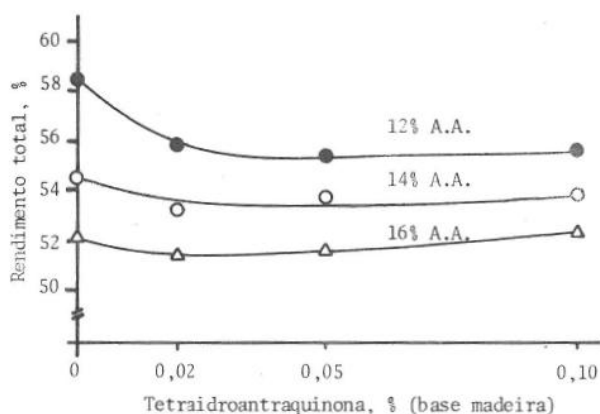


FIGURA 5 - Relação entre rendimento total e teor de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

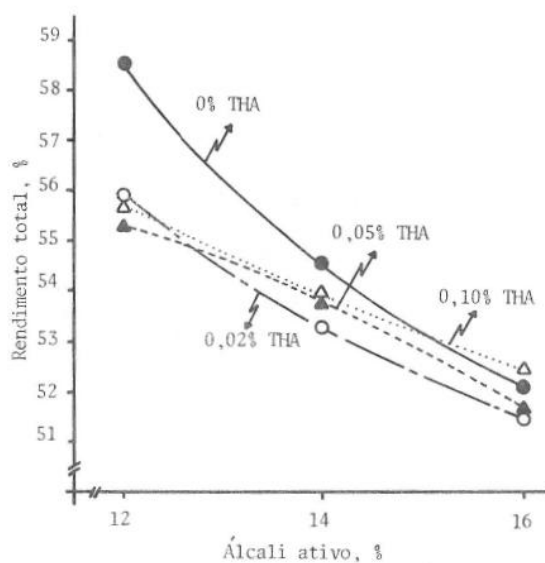


FIGURA 6 - Relação entre rendimento total e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de tetraidroantraquinona.

cimo dos rejeitos, quando adicionada em níveis de até 0,05% (Figura 8), demonstrando proporcionar melhor uniformidade ao cozimento. Nessas condições, o teor de rejeitos diminuiu de 5,7% para 1,9%. Em 14% de álcali ativo o efeito da THA sobre o teor de rejeitos foi pequeno e em 16% de álcali ativo não apresentou influência significativa.

Para análise de validade prática nas fábricas de celulose, o rendimento de um processo de polpação deverá ser relacionado com o teor residual de lignina na polpa. Na Figura 9 encontram-se os resultados obtidos para essa análise, considerando os diferentes níveis de álcali ativo utilizados. Para um mesmo número kappa, a adição de THA, em complementação ao uso de álcalis ativos mais baixos, resultou em significativo aumento do rendimento total. Para número kappa 20, por exemplo, a adição de THA resultou num aumento de 1,4%, base madeira, no rendimento total, quando o álcali ativo foi diminuído de 18 para 16%, e num aumento de 3,3%, base madeira, quando o álcali ativo foi diminuído de 18 para 14%. Na Figura 10 observa-se claramente a influência da adição de diferentes dosagens de THA no aumento do rendimento total, para um mesmo nível de deslignificação. Em dosagem superior a 0,05%, a ação benéfica da THA tende a estabilizar-se.

3.3. Consumo de Álcali Ativo

Para um mesmo grau de deslignificação, o consumo de álcali ativo decresce com o aumento do teor de THA. Na Figura 11 é demonstrado o efeito do teor de THA no consumo de álcali ativo, expresso em relação ao peso da madeira. Os cozimentos foram realizados com 18, 16 e 14% de álcali ativo e 0, 0,02 e 0,10% de THA, respectivamente, tendo sido obtidas, em todos os cozimentos, polpas com número kappa cerca de 20. A economia de álcali foi bastante significativa com a adição de 0,02% de THA, tendência que não se manteve com adições mais elevadas. Essa ação da THA poderá ser vantajosamente utilizada na economia de NaOH no cozimento, possibilitando o uso de menor carga de álcali para obtenção de um mesmo grau de deslignificação.

3.4. Comparação entre AQ e THA na Deslignificação

De acordo com a Figura 12, pode-se fazer uma análise comparativa da eficiência da AQ e da THA na deslignificação soda da madeira de eucalipto, utilizando 14% de álcali ativo. A THA mostrou-se ligeiramente mais eficiente que a AQ, principalmente nos níveis mais baixos de adição, possibilitando a utilização de menor teor de THA para obtenção de um mesmo grau de deslignificação. Assim, por exemplo, na produção de polpa com número kappa 20, seria necessário adicionar 0,07% de AQ em álcali ativo de 14% ou apenas 0,065% de THA para o mesmo álcali ativo. A utilização da THA ou da AQ irá depender, portanto, de fatores econômicos, principalmente do preço dessas quinonas.

3.5. Influência da THA sobre a Viscosidade e Teores de Alfa, Beta e Gama-Celulose

Encontram-se no Quadro 1 as condições de cozimento empregadas na produção de polpas soda, soda-THA e kraft de referência, com número kappa cerca de 20. Essas polpas foram utilizadas nos estudos de viscosidade, teores de α , β e γ -celulose e confecção de folhas para testes físico-mecânicos. As determinações das viscosidades e dos teores de α , β e γ -celulose foram realizadas nas holoceluloses dessas polpas, após deslignificação, conforme a metodologia descrita em Material e Métodos.

A adição de THA ocasionou aumento da viscosidade, tendo a viscosidade da polpa soda convencional com 0% de THA aumentado de 20,9 cP para 31,7 cP com

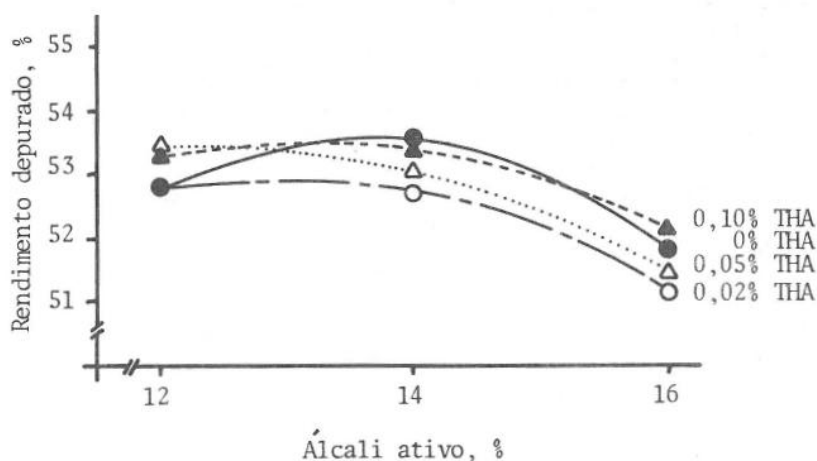


FIGURA 7 - Relação entre rendimento depurado e álcali ativo, em cozimentos soda, com adição de diferentes dosagens de tetraidroantraquinona.

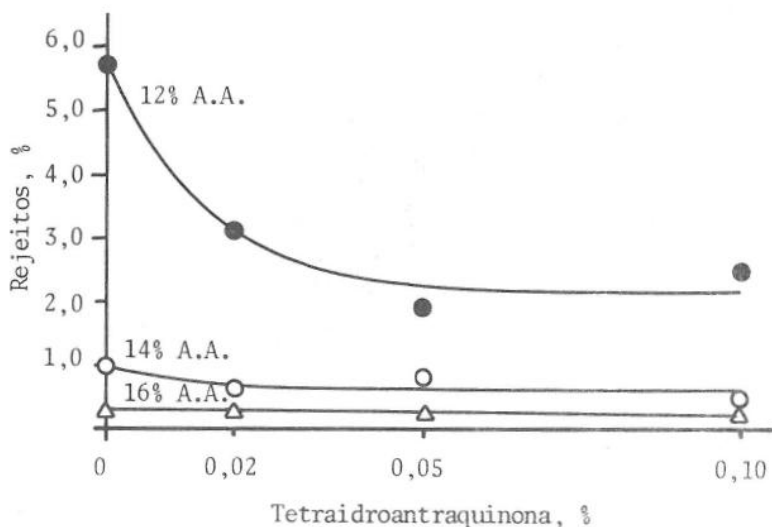


FIGURA 8 - Relação entre teor de rejeitos e dosagem de tetraidroantraquinona, em função do álcali ativo, no processo soda.

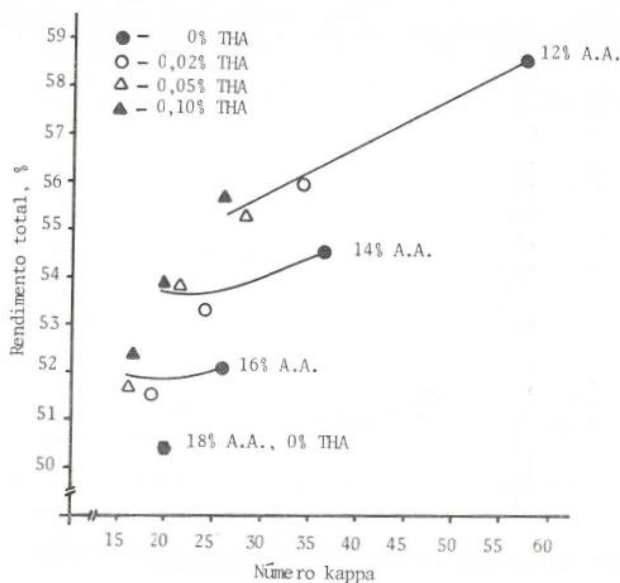


FIGURA 9 - Influência do álcali ativo na relação entre rendimento total e número Kappa, em função do teor de tetraidroantraquinona, no processo soda.

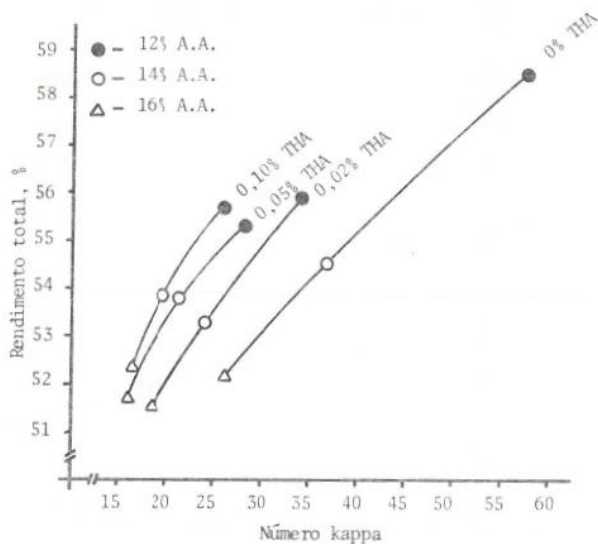


FIGURA 10 - Influência do teor de tetraidroantraquinona na relação entre rendimento total e número Kappa, em função de diferentes níveis de álcali ativo, no processo soda.

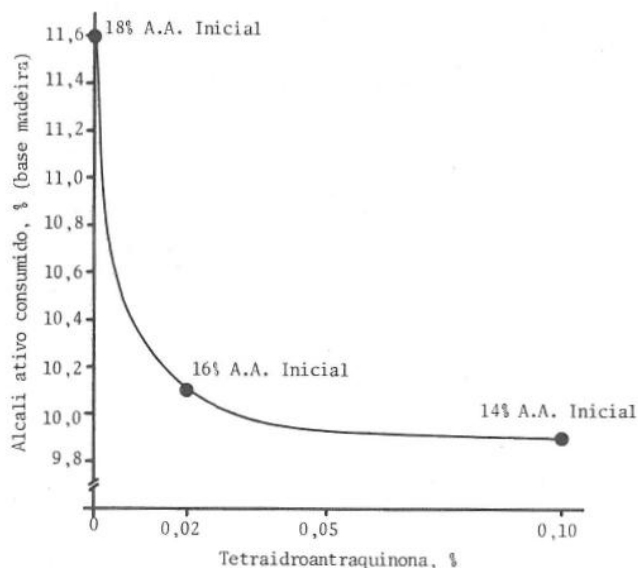


FIGURA 11 - Relação entre álcali ativo consumido e dosagem de tetraidroantraquinona, no processo soda.

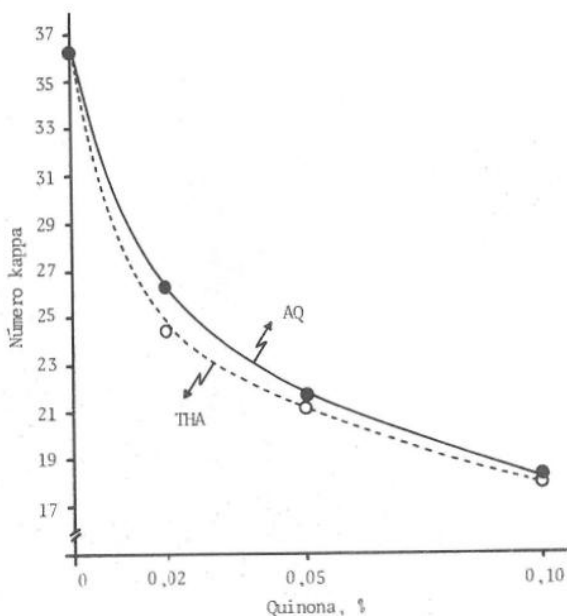


FIGURA 12 - Influência da antraquinona e da tetraidroantraquinona na deslignificação da madeira de *E. grandis* pelo processo soda.

QUADRO 1 - Condições de cozimento e características das polpas soda, soda-THA e kraft*

Polpa	Alcali Ativo, %	THA %	Rendimentos, %			Número Kappa	Viscosidade cP	Celulose, %
			Total	Depurado	Rejeitos			
Soda	18	0	50,4	50,3	0,1	19,9	20,9	95,1 4,2 0,7
Soda-0,02% THA	16	0,02	52,2	52,2	0,3	20,1	25,5	94,1 4,6 1,3
Soda-0,10% THA	14	0,10	53,5	52,8	0,7	19,9	31,7	92,4 6,1 1,5
Kraft	12,7	0	53,5	52,8	0,7	20,1	48,5	89,2 8,5 2,3

* Parâmetros de cozimento: temperatura máxima = 170°C; tempo até temperatura = 100 min; tempo à temperatura = 50 min; relação licor/madeira = 4/1.

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

3.6. Propriedades de Resistências

As propriedades de resistência das polpas soda, soda-THA e kraft, com número kappa cerca de 20, encontram-se no Quadro 2. As condições de cozimento utilizadas, bem como outras características das polpas, são apresentadas no Quadro 1. A adição de THA ao processo soda ocasionou sensível melhoria das propriedades de resistência, tanto a 45 como a 60°SR. O aumento das resistências foi proporcional ao teor de THA, tendo a adição de 0,10% de THA resultado em polpa com elevadas propriedades de resistência. A adição de 0,02% de THA ao cozimento soda resultou em aumentos significativos das resistências da polpa, que, entretanto, não atingiram os níveis da polpa kraft, à exceção da resistência à tração, a 45°SR. A polpa soda obtida com a adição de 0,10% de THA apresentou excelentes propriedades de resistências, que atingiram valores superiores aos da polpa kraft convencional, à exceção da resistência ao rasgo, a 45°SR. De modo geral, as resistências da polpa soda com 0,10% de THA foram 5-7% superiores às da polpa kraft, excetuando-se a resistência ao arrebentamento, a 60°SR, que foi 19% superior, e a resistência ao rasgo, a 45°SR, que apresentou superioridade de 5% da polpa kraft.

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

4. RESUMO

Foi analisada a influência da adição de tetraidroantraquinona (THA) na polpação soda de madeira de *Eucalyptus grandis*, nos níveis de adição de 0,02, 0,05 e 0,10%, base madeira, empregando-se 10, 12 e 14% de álcali ativo. Cozimentos soda e kraft convencionais e soda-antraquinona (soda-AQ) foram também realizados para servirem de referência. A THA demonstrou uma eficiente ação deslignificadora, mesmo quando adicionada em dosagem de 0,02%, principalmente nos níveis mais baixos de álcali ativo. Para um mesmo número kappa, a adição de THA resultou em significativo aumento do rendimento total, economia do álcali ativo consumido e aumentos da viscosidade e dos teores de β e γ - celulose. A adição de THA ao processo soda ocasionou sensível melhoria das propriedades de resistência, tendo o aumento das resistências sido proporcional ao teor de THA adicionado. A adição de 0,10% de THA resultou em polpa com resistências, em geral, 5 - 7% superiores às da polpa kraft convencional. A THA mostrou-se ligeiramente mais eficiente que a AQ.

QUADRO 2 - Propriedades físico-mecânicas das polpas soda, soda-THA e kraft de *Eucalyptus grandis*, a 45 e 60°SR

Propriedades	45°SR				60°SR			
	Soda	Soda 0,02% THA	Soda 0,10% THA	Kraft	Soda	Soda 0,02% THA	Soda 0,10% THA	Kraft
Comp. auto-ruptura, km	7,5	8,2	8,7	8,1	8,0	8,4	9,2	8,8
Índice de arrebatamento	37	42	52	49	45	49	62	52
Índice de rasgo	145	142	168	177	135	144	155	147
Esticamento, %	2,7	3,1	3,2	3,6	2,8	3,3	3,5	4,0
Densidade aparente, g/cm ³	0,605	0,610	0,625	0,620	0,620	0,630	0,640	0,640
Volume específico, cm ³ /g	1,653	1,639	1,600	1,613	1,613	1,587	1,562	1,563

5. SUMMARY

The effect of tetrahydroanthraquinone (THA) on soda pulping of *Eucalyptus grandis* wood was analyzed using 0.02, 0.05 and 0.10 percent of THA (based on wood) and 10, 12, and 14 percent of active alkali. Soda, kraft, and soda-anthraquinone (soda-AQ) cooks were also performed for reference. THA showed an efficient delignifying action mainly at lower alkalinity and when added in extremely low concentrations (less than 0.05 percent). For a given kappa number level, addition of THA resulted in higher yield, savings in active alkali consumed, higher pulp viscosity, and higher β and γ - cellulose content. Addition of 0.10 percent of THA resulted in pulps with strength properties 5 - 7 percent higher than the reference kraft pulp. THA showed a slightly higher effectiveness as a delignifying agent than AQ.

6. LITERATURA CITADA

1. CUNDY, P.F. & BECK, M.M. The determination of alpha-cellulose in unbleached pulps. *Paper Trade Journal* 124(18):36-37. 1947.
2. GHOSH, K.L., VENKATESH, V., CHIN, W.J. & GRATZL, J.S. Quinone additives in soda pulping of hardwoods. *Tappi* 60(11):127-131. 1977.
3. GOMIDE, J.L. *Antraquinona — um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras*. Viçosa, SIF, 1980. 27 p. (Bol. Técnico n.º 6).
4. GOMIDE, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. *Revista Árvore* 3(2):208-220. 1979. *O Papel* 41(1):67-72. 1980.
5. GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C. & COLODETTE, J.L. Soda-AQ: um novo processo para produção de polpa celulósica de eucalipto. *Revista Árvore* 4(1):75-90. 1980.
6. HOLTON, H. Soda additive softwood pulping: a major new process. *Pulp and Paper Canada* 78(10):T218 — T223. 1977.
7. KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTDA. *Quinone compound for none-pollution delignification process*. Japan, 1978. 46 p. (Tech. Bulletin).
8. LACHENAL, D., CHOUDENS, C. & MONZIE, P. Cuisson soude-anthraquinone. 1-cas des bois feuillus. *Atip* 33(5):213-220. 1979.
9. NOMURA, Y. *Quinone additive cooking-sulphate pulping with addition of 1,4 dihydro 9,10 dihydroxianthracene*. Tokyo, Central Research Lab. Honshu Paper Co. Ltda. s/d. 26 p.