

FABRÍCIO JOSÉ DA SILVA

**IMPACTOS DA SULFIDEZ E ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NAS
EMISSÕES DE METILMERCAPTANA, NAS CARACTERÍSTICAS E NA
BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT DE *Eucalyptus***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001

FABRÍCIO JOSÉ DA SILVA

**IMPACTOS DA SULFIDEZ E ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NAS
EMISSÕES DE METILMERCAPTANA, NAS CARACTERÍSTICAS E NA
BRANQUEABILIDADE DE POLPAS KRAFT DE *Eucalyptus***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 2 de abril de 2001.

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

Prof. Luiz Cláudio de A. Barbosa

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

A Deus.

À minha mãe.

Aos meus irmãos e sobrinhos.

AGRADECIMENTO

Ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, pelos ensinamentos, pelo incentivo e pela amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado Silva, pelos ensinamentos ministrados durante o curso.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa concedida.

À Aracruz Celulose S/A, pelo suporte financeiro ao projeto de pesquisa.

Aos funcionários e colegas do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, pela colaboração e amizade.

Aos amigos do curso, especialmente Alfredo Mokfienski, Eduarda M. D. Frinhani, Humberto Fantuzzi Neto e Gustavo Ventorin, pela colaboração e amizade.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

FABRÍCIO JOSÉ DA SILVA, filho de José Sebastião da Silva e Vera Lúcia de Souza Silva, nasceu em 26 de dezembro de 1974, em Vitória - ES.

Em dezembro de 1994, concluiu o curso de Técnico em Metalurgia na Escola Técnica Federal do Espírito Santo (CEFET), Vitória - ES.

Em março de 1995, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, no curso de Química, graduando-se em março de 1999.

Em abril de 1999, ingressou no Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 2 de abril de 2001.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE QUADROS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Sulfidez.....	3
2.2. Antraquinona.....	6
2.3. Emissões poluentes.....	10
2.4. Qualidade da polpa.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1. Polpação kraft-AQ.....	17
3.2. Coleta dos gases não-condensáveis e dos condensados contaminados.....	20
3.3. Procedimentos analíticos.....	21
3.3.1. Análise de metanotiol (CH ₃ SH).....	21
3.3.2. Caracterização dos condensados contaminados.....	22
3.3.3. Análise de carboidratos.....	22

	Página
3.3.4. Análise de ácidos hexenurônicos.....	23
3.4. Branqueamento das polpas.....	24
3.4.1. Deslignificação com oxigênio (OO).....	25
3.4.2. Estágios de dioxidação (D).....	25
3.4.3. Estágio de extração oxidativa (Eo).....	25
3.4.4. Estágio de peróxido pressurizado (PO).....	26
3.5. Testes físico-mecânicos.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1. Polpação.....	28
4.1.1. Deslignificação.....	28
4.1.2. Rendimento depurado.....	30
4.1.3. Viscosidade.....	31
4.1.4. Licor negro.....	32
4.2. Conteúdo de carboidratos e teor de ácidos hexenurônicos.....	33
4.3. Características dos gases não-condensáveis e condensados contaminados.....	34
4.4. Deslignificação com oxigênio.....	37
4.5. Branqueamento das polpas.....	38
4.6. Propriedades físico-mecânicas.....	41
4.6.1. Consumo de energia de refino (E).....	42
4.6.2. Índice de arrebentamento (IA).....	45
4.6.3. Índice de rasgo (IR).....	46
4.6.4. Energia de deformação.....	47
4.6.5. Volume específico aparente (VEA).....	48
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
APÊNDICE.....	57

LISTA DE FIGURAS

	Página
1- Clivagem sulfidolítica de ligações β -aril éter em unidades de lignina fenólica.....	5
2- Conversão das estruturas β -aril éter em unidades de β -aroxiestireno sob condições de polpação soda.....	5
3- Redução eletroquímica da antraquinona.....	7
4- Mecanismo redox da ação catalítica da AQ.....	8
5- Reações de transferência de elétrons entre íons de AHQ e componentes da madeira.....	9
6- Clivagem dos grupos metoxílicos pelos íons hidrossulfeto e metanotiolato.....	10
7- Formação de ácido hexenurônico durante a polpação kraft.....	13
8- Reação proposta para a formação do complexo lignina-AHex.....	15
9- Coleta dos gases não condensáveis e do condensado contaminado no sistema acoplado ao digestor M&K.....	21
10- Efeito da AQ na deslignificação kraft de eucalipto.....	29
11- Números kappa em função da sulfidez e AQ.....	30
12- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ no rendimento de polpação.....	31
13- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na viscosidade da polpa.....	32

	Página
14- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ no teor de sólidos do licor negro.....	33
15- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na formação de CH ₃ SH.....	35
16- Efeito da redução da sulfidez na DQO e na DBO dos condensados contaminados.....	36
17- Efeito da redução da sulfidez na concentração de TRS nos condensados.....	36
18- Efeito da redução da sulfidez e da adição de AQ na seletividade da designificação com oxigênio.....	38
19- Perfil de alvura ao longo do branqueamento.....	40
20- Consumo de H ₂ O ₂ no estágio final (PO) para se atingir alvura de 90±0,5 %ISO.....	41
21- Consumo de energia de refino em função do índice de tração.....	43
22- Consumo de energia em função do índice de arrebentamento.....	43
23- Consumo de energia em função da energia de deformação.....	44
24- Consumo de energia em função do índice de rasgo.....	44
25- Relação entre o índice de arrebentamento e o índice de tração.....	45
26- Relação entre o índice de rasgo e o índice de tração.....	46
27- Relação entre a energia de deformação e o índice de tração.....	47
1A- Cromatograma obtido na análise dos gases não-condensáveis por cromatografia em fase gasosa.....	64
2A- Cromatograma obtido na análise de caboidratos por cromatografia de fase líquida.....	64
3A- Cromatograma obtido na análise dos ácidos hexenurônicos por cromatografia de fase líquida.....	64

LISTA DE QUADROS

	Página
1- Cozimentos kraft/antraquinona em digestor rotativo.....	18
2- Condições utilizadas para os cozimentos kraft/antraquinona em digestor rotativo.....	18
3- Condições utilizadas para os cozimentos com diferentes níveis de sulfidez e dosagens de AQ.....	19
4- Condições empregadas nos estágios de branqueamento.....	24
5- Normas TAPPI para a avaliação das propriedades físico-mecânicas e óticas das polpas.....	27
6- Números kappa obtidos nas diferentes dosagens de AQ e níveis de sulfidez.....	29
7- Dosagens de AQ nos diferentes níveis de sulfidez para obtenção de número kappa $17\pm 0,5$	30
8- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ nas características do licor negro residual.....	33
9- Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ nas características químicas da polpa.....	34
10- Resumo dos resultados da deslignificação com oxigênio.....	37
11- Condições e resultados do branqueamento das polpas pela seqüência (OO)DEoD(PO), até alvura $90\pm 0,5$ % ISO.....	39
12- Perfil de alvura das polpas durante o branqueamento.....	39

	Página
1A- Resultados dos cozimentos Kraft-AQ utilizando álcali efetivo de 16,3%, tempo de 100 minutos temperatura de 160°C.....	58
2A- Condições e resultados obtidos após a deslignificação com oxigênio.....	59
3A- Resultados do branqueamento da polpa S33 pela seqüência DEoD(PO).....	59
4A- Resultados médios do branqueamento da polpa S28 pela seqüência DEoD(PO).....	60
5A- Resultados médios do branqueamento da polpa S20 pela seqüência DEoD(PO).....	61
6A- Resultados médios do branqueamento da polpa S15 pela seqüência DEoD(PO).....	62
7A- Resultados médios das propriedades físico-mecânicas e óticas das polpas branqueadas.....	63

RESUMO

SILVA, Fabrício José da, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2001. **Impactos da sulfidez e adição de antraquinona nas emissões de metilmercaptana, nas características e na branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus*.** Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da redução da sulfidez e adição de antraquinona (AQ) na geração de metanotiol (CH_3SH), nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto. Foram utilizados carga de álcali efetivo (16,3%), tempo de cozimento de 100 minutos e temperatura de 160°C , constantes para todos os experimentos. Utilizou-se um delineamento experimental em que foram feitos cozimentos com sulfidez de 15, 20, 25, 30 e 35% e cargas de AQ de 0,0, 0,03, 0,06 e 0,10% (base madeira) para cada nível de sulfidez. Foi estabelecido um modelo matemático utilizando-se número kappa, níveis de sulfidez e cargas de AQ ($\text{Ln}(k) = b_0 + b_1\text{Ln}(S) + b_2\text{Ln}(AQ)$), por meio de análise de regressão múltipla. A equação foi utilizada para estabelecer combinações de sulfidez e AQ para o mesmo grau de deslignificação ($\text{kappa}=17\pm 0,5$). As polpas foram branqueadas utilizando-se a seqüência (OO)DEoD(PO). As polpas

branqueadas foram refinadas em vários níveis de refino. Verificou-se que aumentos da carga de AQ acima de determinado nível não intensificaram a deslignificação. A diminuição da sulfidez de 33 para 15%, com adição de AQ, reduziu a formação de metanotiol 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 diminuiu com a redução da sulfidez e adição de AQ. Houve ganho em termos de refinabilidade, causado pelo menor consumo de energia para se atingir o mesmo índice de tração. As outras propriedades da polpa não foram afetadas com a redução da sulfidez e adição de AQ.

ABSTRACT

SILVA, Fabrício José da, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April, 2001.
Impacts of the sulfidity and addition of anthraquinone on methylmercaptan emission and on the characteristics and bleachability of kraft pulps of *Eucalyptus* spp. Adviser: José Lívio Gomide. Committee members: Jorge Luiz Colodete and Cláudio Mudado Silva.

The objective of this work was to evaluate the effect of the sulfidity reduction and addition of anthraquinone on the methanethiol formation (CH_3SH), chemical characteristics, bleachability and physico-mechanical properties of the pulp made of *Eucalyptus* species. Constant effective alkali charge of 16,3%, cooking time of 100 minutes and cooking temperature of 160°C were used in all experiments. An experimental design was used where cookings with sulfidities of 15,20, 25, 30 and 35% with charges of anthraquinone of 0.0, 0.03, 0.06 and 0.1% (dry wood) were used for each level of sulfidity. Kappa numbers, sulfidity levels and charges of anthraquinone were used in a multi-regression analysis to obtain a mathematical model ($\text{Ln}(k) = b_0 + b_1\text{Ln}(S) + b_2\text{Ln}(AQ)$). The equation was used to establish the adequate combinations of sulfidity and charge of anthraquinone to reach the same degree of delignification ($\text{Kappa } 17 \pm 0,5$). The pulps produced were bleached using (OO)DEoD(PO) bleaching sequence. Bleached pulps were

refined to several levels of refining. The results showed that increases of anthraquinone charge above a certain level did not intensify the delignification. The reduction of sulfidity (33% to 15%) with addition of anthraquinone reduced the formation of methanethiol up to 63%. The addition of anthraquinone resulted in an increase of pulp yield and also in a reduction of pulp viscosity. The use of anthraquinone produced a higher retention of xylans on the pulp and had no effect on hexenuronic acids content. The bleachability of the pulp decreased with sulfidity reduction and addition of anthraquinone. However, gains were obtained on pulp refineability with respect to the energy required to reach the same tensile index. Other properties were not affected by sulfidity reduction and addition of anthraquinone.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose está cada vez mais focada na maior eficiência de deslignificação do processo kraft, devido a pressões de mercado e ambientais. Os conceitos de deslignificação seletiva, com o objetivo principal de aumentar o rendimento sem prejudicar a qualidade da polpa, alcançados pela uniformização da carga de álcali e diminuição da temperatura no digestor, são exemplos de tecnologias utilizadas na produção de polpas com baixo impacto ambiental. Polpas com baixos números kappa reduzem a demanda de reagentes químicos e, conseqüentemente, a carga poluente do processo de branqueamento.

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 (“Total Reduced Sulfur”), como o metanotiol (também chamado de metilmercaptana), o dimetilssulfeto, o dimetildissulfeto e o sulfeto de hidrogênio, que são corrosivos e responsáveis pelo desagradável odor do processo.

Os compostos reduzidos de enxofre são fortes poluentes atmosféricos, mesmo em níveis de parte por bilhão (ppb). Longas exposições a estes compostos podem causar danos à saúde, como dificuldades crônicas de respiração, irritação nos olhos, dores de cabeça, anemia, etc. Entretanto, a quantidade formada pelo

processo kraft é baixa, e esses compostos se encontram diluídos na concentração final em que são emitidos.

A modificação do processo kraft pelo uso de aditivos e pela utilização de baixos níveis de sulfidez pode constituir uma alternativa para a redução da carga poluente.

As razões mais comuns para o uso da antraquinona na indústria de celulose são o aumento de rendimento, a menor produção de sólidos no licor negro e a redução do número kappa (BIASCA, 1998). A utilização desse aditivo geralmente objetiva eliminação de gargalos, devido à aceleração na taxa de deslignificação e ao aumento de rendimento, tendo como principais áreas envolvidas as caldeiras de recuperação, a caustificação e os digestores (BLAIN, 1998).

A produção de polpas de alta qualidade com impacto ambiental mínimo tem sido alvo da indústria de celulose. As condições de polpação têm grande influência nas emissões poluentes e na qualidade da polpa, tanto na viscosidade como nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físicas.

Aditivos que possibilitam a redução da sulfidez dos cozimentos kraft e, conseqüentemente, a redução do odor devido aos compostos de enxofre constituem uma alternativa para a redução da carga poluente. No entanto, são raras as publicações que relatam o emprego de aditivos na redução de emissões atmosféricas.

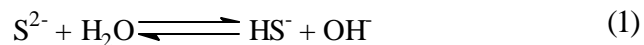
O objetivo deste estudo foi avaliar o impacto do uso da antraquinona e da redução da sulfidez na geração dos compostos de enxofre, bem como os efeitos na branqueabilidade, nas propriedades físicas e nas características químicas da polpa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

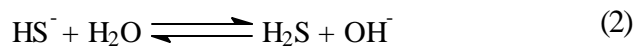
4.7. Sulfidez

A presença do sulfeto de sódio no licor de cozimento, característica do processo kraft, é essencial para a seletividade do cozimento, que eficientemente degrada a lignina e limita o ataque aos carboidratos pelos íons OH (RYDHOLM, 1965).

O enxofre presente no processo de polpação pode ocorrer em três diferentes formas: S^{2-} , HS^- e H_2S (TORMUND e TEDER, 1989). As três formas estão em equilíbrio e suas quantidades relativas são determinadas pelas constantes de equilíbrio, dependentes da temperatura, da força iônica e da concentração do íon hidroxila.



$$K_{S^{2-}/HS^-} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}$$



$$K_{HS^-/H_2S} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]}$$

O H₂S dissolvido está, ainda, em equilíbrio com o H₂S na fase gasosa, de acordo com o equilíbrio:



$$K_g = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_g}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

em que [H₂S]_g é a concentração de H₂S em mol/L no gás. Sob condições de cozimento kraft, o enxofre no licor de cozimento está praticamente presente como íons hidrossulfeto, desde que o equilíbrio (1) esteja quase completamente deslocado para direita e a concentração do íon hidroxila seja substancialmente maior que a constante de equilíbrio K_{HS⁻/H₂S}. Dessa forma, uma alta sulfidez representa alta concentração de íons HS⁻.

A literatura mostra que a química do sulfeto durante a polpação kraft é bastante complexa. Considerando que a sulfidez é expressa como porcentagem do sulfeto de sódio em relação ao álcali ativo, modificações na quantidade de hidróxido de sódio no licor de cozimento causam alterações na sulfidez (GRACE et al., 1989).

Além disso, em estudos onde há variação da sulfidez, é preciso estar atento, também, para o fato de que a concentração dos íons OH⁻, advindos do hidróxido de sódio e do sulfeto de sódio, deve permanecer constante para não mascarar o efeito da sulfidez. Para isso, a prática mais comum é fixar a carga de álcali efetivo, ou seja, a concentração dos íons OH⁻, e variar somente a concentração de íons HS⁻.

Para efetiva deslignificação, é particularmente importante que a concentração de íons hidrossulfeto seja alta na parte inicial do cozimento (TORMUND e TEDER, 1989). A clivagem das ligações β-aril éter em estruturas de lignina fenólica é a principal reação de degradação da lignina nessa fase (Figura 1). Na ausência de íons hidrossulfeto, isto é, nas condições de cozimento soda, as estruturas β-aril éter da lignina não são quebradas, mas sofrem a eliminação do grupo hidroxílico terminal, como formaldeído, com conseqüente

formação das estruturas β -aroxiestireno (Figura 2), resistentes ao álcali (GIERER, 1980).

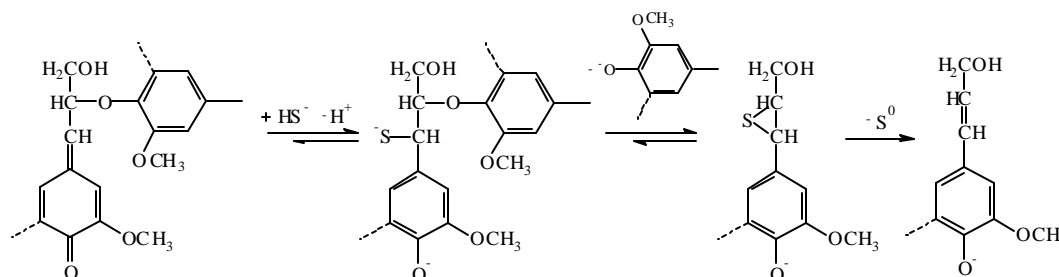


Figura 1 - Clivagem sulfidolítica de ligações β -aril éter em unidades de lignina fenólica (GIERER, 1980).

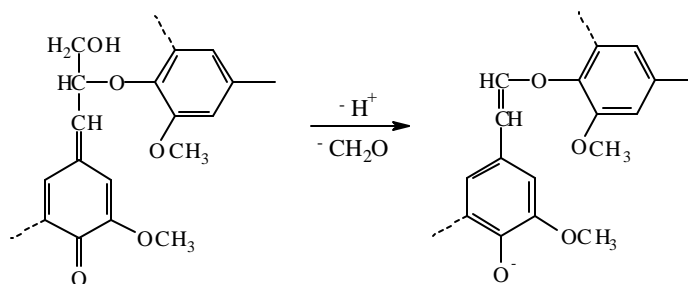


Figura 2 - Conversão das estruturas β -aril éter em unidades de β -aroxiestireno sob condições de polpação soda (GIERER, 1980).

A redução da sulfidez, como foi dito anteriormente, pode ser uma alternativa para reduzir as emissões gasosas. Além disso, a redução da sulfidez tem a vantagem de que menos álcali ativo é requerido para manter uma dada concentração de álcali efetivo, reduzindo dessa maneira a quantidade de álcali circulado no sistema. Essas considerações devem ser ponderadas com o fato de que o aumento na sulfidez reduz o custo da caustificação (GRACE et al., 1989).

GRACE et al. (1989) afirmam que, para madeiras de fibra curta, as vantagens de níveis de sulfidez acima de 20% são marginais, sendo manifestadas principalmente como acréscimo na alvura da polpa. Para madeiras de fibra longa, uma sulfidez de 25 a 30% é considerada desejável, especialmente para polpas branqueáveis, e as vantagens de níveis de sulfidez mais elevados são questionáveis. Acima de 25%, o odor e as emissões de enxofre de uma fábrica aumentam prontamente.

4.8. Antraquinona (AQ)

Desde quando introduzida como aditivo do processo de polpação alcalina em 1977 (BLAIN, 1998), a AQ constitui o principal aditivo desse processo. Graças ao seu mecanismo de reação, a AQ é capaz de acelerar a taxa de deslignificação e aumentar o rendimento de polpação (GRATZL, 1980; GOMIDE e OLIVEIRA, 1980, 1981).

A AQ, sendo continuamente regenerada, apresenta elevada eficiência no aumento do rendimento e na remoção de lignina; ao produto de redução, a antraidroquinona (AHQ), é também atribuída parte da melhoria do processo (GRATZL e CHEN, 1993).

Inicialmente, a AQ é insolúvel no licor de cozimento. Para ser efetiva, as moléculas de AQ devem estar solúveis no licor. BLAIN (1993) afirma que a sua solubilização ocorre via redução eletroquímica, onde elétrons dos grupos terminais redutores dos polissacarídeos são transferidos para a molécula de AQ, resultando na conversão dos grupos aldeídicos em grupos carboxílicos terminais. Essa transformação estabiliza os polissacarídeos contra o processo conhecido como despolimerização terminal, resultando no aumento de rendimento do processo por meio da preservação da integridade química das cadeias de celulose e hemiceluloses.

A Figura 3 (DIMMEL, 1996) mostra como ocorre a transferência de elétrons para a molécula de AQ e sua conseqüente conversão para a forma

parcialmente reduzida, o ânion radical antraidroquinona ($AHQ^{\cdot-}$), e para o diânion antraidroquinona (AHQ^{2-}).

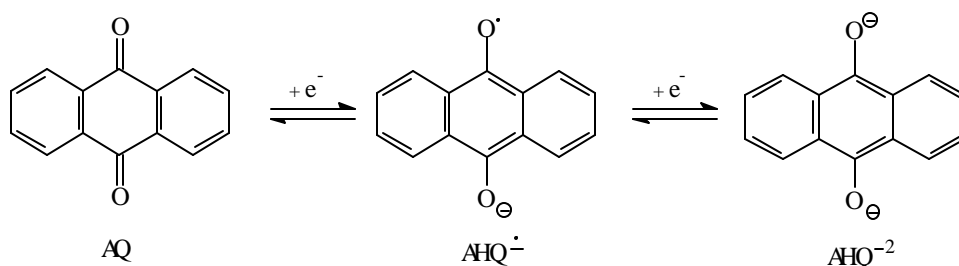


Figura 3 - Redução eletroquímica da antraquinona.

Na Figura 4 é apresentado um esquema simplificado do mecanismo de reação da AQ com os carboidratos e a lignina. O ciclo redox sugere que a antraquinona seja responsável tanto pela aceleração da deslignificação quanto pela estabilização dos carboidratos. Literaturas relatam que a AQ pode também participar de outras reações além das descritas anteriormente (Hise et al., 1987, citados por BLAIN, 1993). Há evidências de que a AQ pode oxidar algumas estruturas da lignina e de que a AHQ pode reduzir os polissacarídeos (GRATZL e CHEN, 1993).

O sistema redox AQ/AHQ^{2-} pode ocorrer durante todas as fases do cozimento, e, conseqüentemente, a oxidação dos grupos terminais redutores pode ser estendida aos gerados pela hidrólise das ligações glicosídicas ao longo da cadeia dos polissacarídeos, que ocorre em temperatura acima de 130 a 140°C (GRATZL e CHEN, 1993).

O mecanismo de reação da AQ com a lignina, descrito por GRATZL e CHEN (1993), mostra que a deslignificação ocorre não apenas pela clivagem redutiva das ligações β -aril éter fenólicas (GRATZL, 1980) promovida pela AHQ^{2-} , mas também pela clivagem oxidativa de ligações α -aril éter não-fenólicas promovida pela AQ.

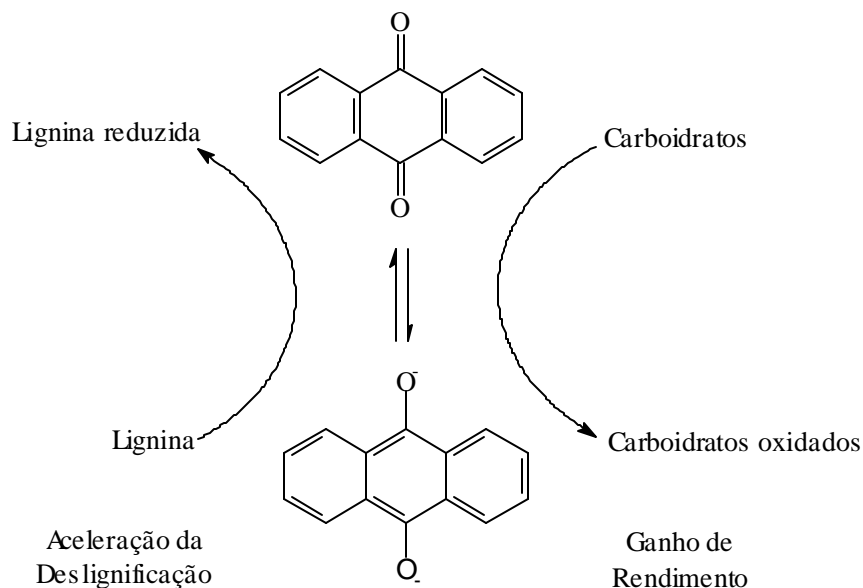


Figura 4 - Mecanismo redox da ação catalítica da antraquinona.

Em estudos mais recentes, DIMMEL (1996) conclui que as reações da AQ na polpação envolvem uma série de passos, resultando na transferência de um elétron (Figura 5). O mecanismo de reação da AQ, estabelecido por meio de estudos eletroquímicos e chamado pelo autor de “*single electron transfer*” (SET), envolve a transferência de um elétron da AHQ² tanto no processo de degradação da lignina quanto na oxidação dos carboidratos.

Os benefícios do uso da AQ, em termos do aumento da taxa de deslignificação e de aumento de rendimento, dependem da madeira e das condições de cozimento, incluindo a carga de álcali efetivo e o nível de sulfidez. Segundo BLAIN (1993), o uso de AQ resulta em 2 a 4% menos material orgânico removido da madeira e em cerca de 6 a 10% menos material inorgânico no licor negro. Essas mudanças resultam no aumento de 1 a 2% no rendimento e na redução de 6 a 10% na carga de álcali aplicado.

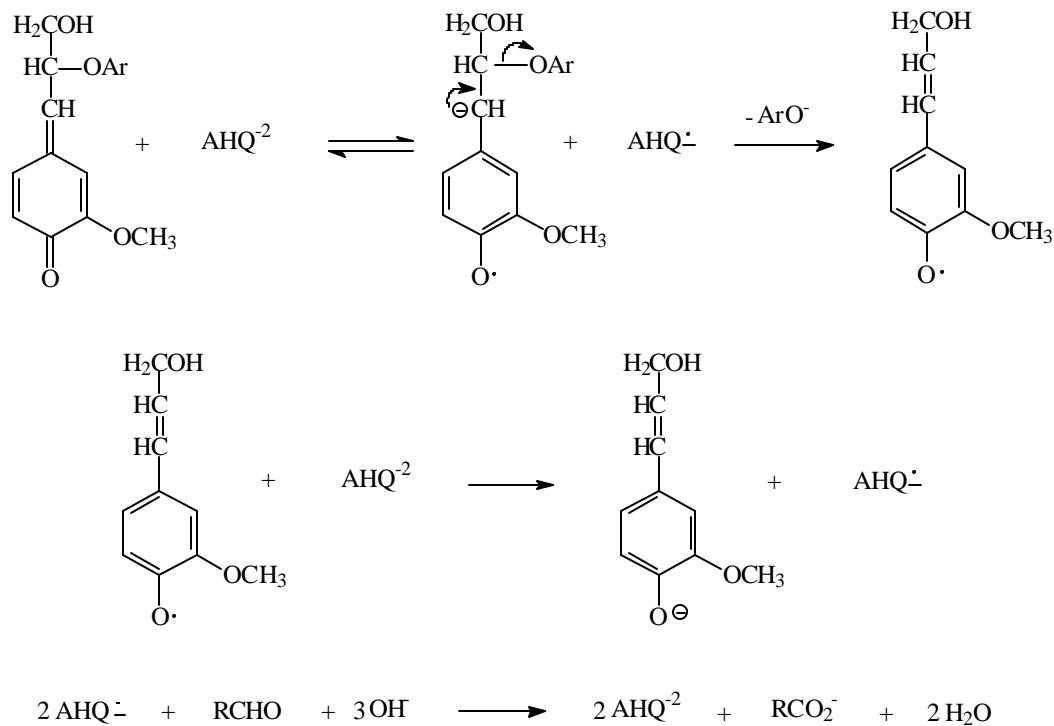


Figura 5 - Reações de transferência de elétrons entre íons de AHQ e componentes da madeira (DIMMEL, 1996).

A redução no teor de sólidos no licor negro permite, em linhas gerais, aumentar a produção do processo, em termos de consumo de madeira, mantendo-se a quantidade original de sólidos que vai para a caldeira de recuperação, ou diminuir a quantidade de licor enviada para a recuperação em fábricas com limitada capacidade de queima de sólidos (BLAIN, 1998).

Os principais problemas com o uso da AQ são a formação de depósitos na evaporação e a viscosidade mais alta do licor negro concentrado. Este último, usualmente, ocorre apenas se os níveis de álcali efetivo forem excessivamente reduzidos, resultando em baixo álcali residual. Segundo LAUBACH (1998), na maioria dos casos esses problemas não ocorrem ou podem ser evitados.

4.9. Emissões poluentes

Os compostos de enxofre responsáveis pelo odor característico do processo kraft 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 o metanotiol (CH_3SH) e a estrutura catecol correspondente (Figura 6). Os íons metanotiolato podem, subseqüentemente, 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 hidroxila, sendo nucleófilos mais fracos, reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável (GIERER, 1985; McKEAN JR. et al., 1965; DOUGLAS e PRICE, 1966).

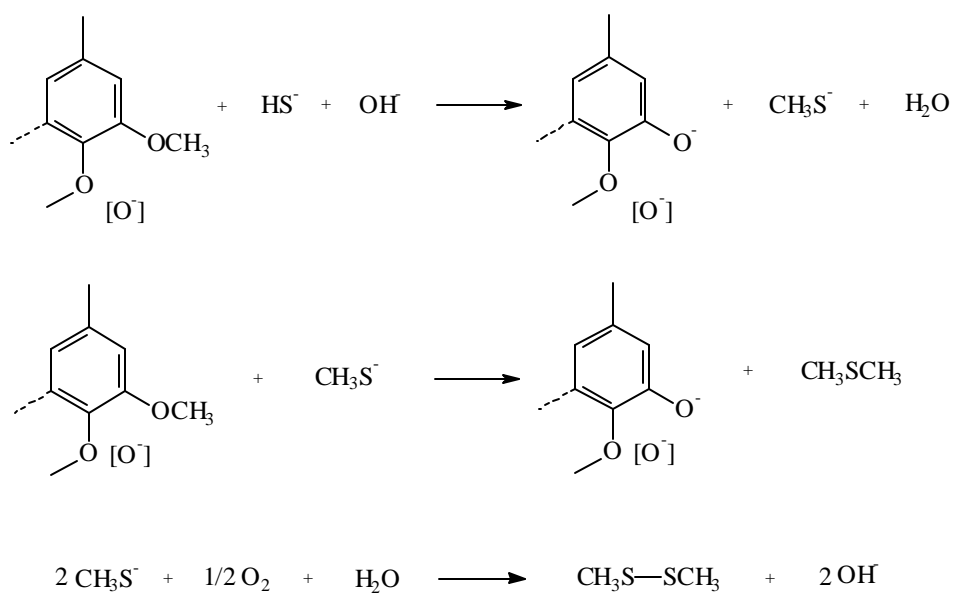


Figura 6 - Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metanotiolato (GIERER, 1985).

Os compostos reduzidos de enxofre podem ser classificados em três grupos, conforme a origem (MISHAL, 1975, citado por MOURA et al., 2000):

- 1) Gases de caldeira de recuperação.
- 2) Gases de fontes de pequeno volume e de alta concentração, como os gases da descarga e degasagem do digestor, de evaporadores de múltiplo efeito, etc. Esses gases normalmente são enviados para o forno de cal ou para caldeiras e incineradores.
- 3) Gases de fontes de grande volume e de baixa concentração, como os de tanque de dissolução do material fundido da caldeira (“smelt”), de lavadores, de depuradores, etc.

Segundo D’ALMEIDA (1985), entre os fatores que influenciam a formação dos compostos de enxofre estão a matéria-prima e as condições de polpação, como sulfidez, tempo, temperatura de cozimento e pH.

Devido ao fato de haver predominância de unidades siringil na lignina de madeiras de fibra curta, há maior quantidade de grupos metoxila nesta madeira do que nas de fibra longa, onde predominam as unidades guaiacil. Logo, no processo kraft, forma-se maior quantidade de TRS quando são utilizadas madeiras de fibra curta (SARKANEN et al., 1970).

Aumentos na sulfidez, no tempo ou na 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 do que a energia de ativação para a reação de deslignificação, o que significa que esses compostos são formados em temperaturas inferiores à temperatura de cozimento (SARKANEN et al., 1970; McKEAN JR. et al., 1967). Por outro lado, quanto maior o pH, menor a formação de CH_3SH . Em contrapartida, um pH mais alto favorece a ionização desse composto e, conseqüentemente, sua conversão em dimetilssulfeto ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) (SARKANEN, 1970).

Alguns autores têm relatado os efeitos das condições de polpação na formação de TRS (Andersson, 1970, citado por CHAI et al., 2000; D’ALMEIDA, 1985). CHAI et al. (2000) analisaram as concentrações de CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ em amostras de licores kraft obtidos com alta (30%)

e baixa (10%) sulfidez, com e sem AQ (0,05%). Como esperado, houve redução na formação de CH_3SH nas condições de polpação com baixos níveis de sulfidez. A adição de AQ reduziu significativamente a formação de CH_3SH e $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ para um dado número kappa.

Normalmente, mudanças na polpação para baixos níveis de sulfidez e adição de AQ objetivam a redução nas emissões de TRS. No entanto, existem poucas informações quantitativas na literatura sobre a formação desses compostos. Segundo BLAIN (1993), em algumas fábricas, reduções nas emissões de TRS foram resultantes de reduções na sulfidez. LIMA et al. (1993) afirmam que reduções 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%.

A formação de compostos orgânicos voláteis (COV) também tem sido uma preocupação ambiental. Os COVs são solúveis em água e constituem uma importante fonte de material orgânico biodegradável, aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos condensados gerados no processo de polpação. Esses compostos correspondem a cerca de 20% da DBO em madeiras de fibra longa (BLACKWELL et al., 1979). O metanol é considerado o principal composto orgânico volátil produzido na polpação alcalina (WILSON e HRUTFORD, 1971; CHAI et al., 1998; Bethge e Ehrenborg, 1967, citados por ZHU et al., 2000). Segundo Clayton (1963), citado por ZHU et al. (1999), o metanol pode ser formado pela rápida reação de hidrólise alcalina dos resíduos de ácidos 4-O-metilglucorônicos nas hemiceluloses (4-O-metilglucoronoxilanas).

O metanol pode ser formado, também, pela reação de desmetilação dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons OH (BLACKWELL et al., 1979; Sarkanen et al., 1963, citados por ZHU et al., 1999). Segundo ZHU et al. (2000), a formação de metanol por meio das hemiceluloses de madeiras de fibra longa contribui com cerca de 40% do total do metanol formado. Considerando que cerca de 25% são liberados naturalmente da madeira, os 35% restantes devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina. Portanto, é razoável assumir que a maior parte do metanol é formada por meio da hidrólise

dos grupos de ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas (Figura 7). Madeiras de fibra curta produzem mais metanol que madeiras de fibra longa, pois as primeiras são mais ricas em xilanas e possuem maior quantidade de ácidos 4-O-metilglucorônicos.

Os ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas, além de formarem metanol pela hidrólise alcalina, são convertidos, simultaneamente, em ácidos hexenurônicos (4-deoxihex-4-enurônico), conforme Figura 7. O teor de grupos de ácidos hexenurônicos na polpa depende da temperatura de cozimento, do tempo, da concentração dos íons hidroxila e da força iônica (VUORINEN et al., 1996).

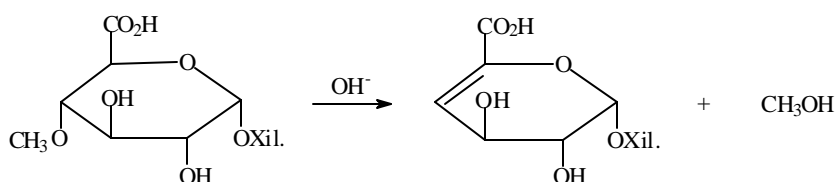


Figura 7 - Formação de ácido hexenurônico durante a polpação kraft (BUCHERT et al., 1995).

Em estudos recentes, ZHU et al. (2000) constataram 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 antraquinona reduzem a formação desse álcool. Em ambos os casos, o aumento da taxa de deslignificação possibilitou menor tempo de cozimento e, conseqüentemente, redução na formação de metanol.

4.10. Qualidade da polpa

As condições de polpação influenciam a qualidade da polpa, afetando a viscosidade, as características químicas, a branqueabilidade e as propriedades físicas (PHANEUF et al., 1998; COLODETTE et al., 1998; JIANG et al., 2000).

Estudo de PHANEUF et al. (1998) demonstrou que redução da sulfidez, principalmente na faixa de 20 a 0%, resultou em decréscimo da viscosidade da polpa. Em contrapartida, a adição de AQ proporcionou acréscimo na viscosidade de até 5 cP, na faixa de 0 a 15% de sulfidez, em relação ao processo convencional. Esses resultados demonstram que a adição de AQ e a alta sulfidez, isto é, alta concentração de íons HS^- , são essenciais na seletividade do cozimento kraft, degradando a lignina e protegendo os carboidratos contra os íons OH^- .

Segundo LAI et al. (1998), as condições de polpação têm influência significativa na reatividade da lignina kraft residual na deslignificação com oxigênio.

JIANG et al. (2000) relataram que a utilização de antraquinona reduziu a eficiência da deslignificação com oxigênio e a branqueabilidade das polpas polissulfeto-AQ, em relação às polpas polissulfeto e kraft convencional. Esses autores sugerem que a utilização de antraquinona como aditivo de polpação, para obtenção de polpa química de alto rendimento, e o oxigênio no estágio de deslignificação podem contribuir para formação de ligações covalentes entre a lignina e os carboidratos via mecanismos radicalares. A formação do complexo lignina-AHex (Figura 8), proposto por JIANG et al. (2000), tornaria os ácidos hexenurônicos e a lignina mais resistentes às reações de deslignificação e branqueamento.

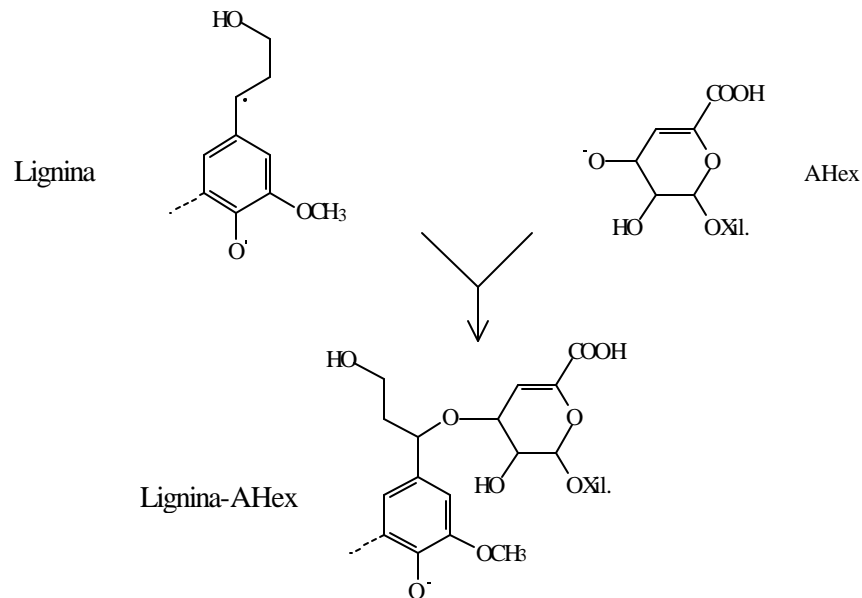


Figura 8 - Reação proposta para a formação da ligação covalente entre a lignina e os AHexs (JIANG et al., 2000).

Os ácidos hexenurônicos contêm uma dupla ligação muito reativa, que reage com vários reagentes químicos do branqueamento, como cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos (VUORINEN et al., 1996), com exceção do oxigênio e peróxido de hidrogênio. O permanganato reage com os AHexs, contribuindo dessa forma para o número kappa da polpa (LI e GELLERSTEDT, 1997, 1998).

AKIM et al. (2000) relataram que a probabilidade de formação de ligações lignina-carboidratos durante a deslignificação com oxigênio, ancorando a lignina na fibra, está sendo investigada. CHIRAT et al.(1998) também propuseram que a presença dessas ligações explicaria o fato de as polpas kraft, especialmente as de fibra curta, serem deslignificadas com oxigênio em níveis de apenas 40%.

Tem sido demonstrado que a adição de AQ implica maior retenção de hemiceluloses na polpa. DIAS (1979) relatou que a adição de AQ, em determinado nível de sulfidez, contribuiu para o aumento no conteúdo de xilanas na polpa de eucalipto.

Em relação às propriedades físico-mecânicas, BLAIN (1998) afirmou 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. PHANEUF et al. (1998) relataram que a adição de AQ (0,03%) aumentou a viscosidade da polpa, principalmente na faixa de 0 a 15% de sulfidez. No entanto, nenhum efeito nas propriedades físicas foi observado e, em alguns casos, houve deterioração da resistência das polpas.

Segundo DIAS (1979), a adição de AQ reduz a energia de refino em até 30%, quando comparada à polpa kraft convencional. Entretanto, não foram encontrados efeitos adversos nas propriedades físicas, quando comparados aos do índice de tração.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizados cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus* spp. fornecidos pela Aracruz Celulose S/A. Os cavacos foram classificados de acordo com a norma SCAN-CM 40:94, utilizando-se os que passaram pela peneira de barras de 8 mm e ficaram retidos na peneira de malha de 7 mm. As cascas e os nós foram eliminados manualmente.

Após a classificação, os cavacos foram secos ao ar, homogeneizados e armazenados em sacos de polietileno, para evitar variações no teor de umidade e ataque de microrganismos. O teor de umidade foi determinado por secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$.

3.1. Polpação kraft-AQ

Esta fase do experimento foi dividida em duas etapas. A primeira teve como objetivo avaliar os efeitos da redução da sulfidez e adição de antraquinona no grau de deslignificação das polpas kraft-AQ, gerando um conjunto de dados compostos pelos diferentes níveis de sulfidez, cargas de antraquinona e números kappa resultantes. Na segunda etapa foi avaliado o impacto da redução da sulfidez e adição de antraquinona nas emissões do metanotiol, para o mesmo grau de deslignificação das polpas (número kappa $17\pm 0,5$). As polpas produzidas

nesta etapa foram branqueadas, sendo determinadas suas propriedades físico-mecânicas.

Na primeira etapa, os cozimentos foram realizados em digestor rotativo, aquecido eletricamente e dotado de quatro reatores de 2 litros cada um, permitindo a realização de quatro cozimentos simultâneos. Foi estabelecido um delineamento experimental com vários níveis de sulfidez e cargas de antraquinona, conforme o Quadro 1. As condições utilizadas na realização desses cozimentos são apresentadas no Quadro 2. Cada cozimento foi realizado com uma repetição.

Quadro 1 - Cozimentos kraft/antraquinona em digestor rotativo

Sulfidez, %	Carga de Antraquinona, %			
35	0,00	0,03	0,06	0,10
30	0,00	0,03	0,06	0,10
25	0,00	0,03	0,06	0,10
20	0,00	0,03	0,06	0,10
15			0,06	0,10

Quadro 2 - Condições utilizadas para os cozimentos kraft/antraquinona em digestor rotativo

Cavacos.....	250 g
Álcali efetivo (como NaOH).....	16,3%
Sulfidez.....	15, 20, 25, 30 e 35%
Antraquinona.....	0,0, 0,03, 0,06, 0,10%
Relação licor/madeira.....	4/1
Temperatura inicial.....	25°C
Temperatura máxima.....	160°C
Tempo até temperatura máxima.....	90 minutos
Tempo na temperatura máxima.....	100 minutos

Na segunda etapa foi utilizado o conjunto de dados da etapa anterior, para a análise de regressão múltipla, tendo sido determinado um modelo matemático, em que o número kappa é função da sulfidez e da dosagem de antraquinona.

A partir da equação de regressão, determinaram-se as cargas de antraquinona necessárias, nos diferentes níveis de sulfidez preestabelecidos, para obter o mesmo grau de deslignificação ($kappa = 17 \pm 0,5$). Esses cozimentos foram realizados em digestor batch laboratorial M&K, aquecido eletricamente, com capacidade de 6 litros. As condições de álcali efetivo, tempo e temperatura são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Condições utilizadas para os cozimentos com diferentes níveis de sulfidez e dosagens de AQ

Cavacos.....	500 g
Álcali efetivo (como NaOH).....	16,3%
Sulfidez.....	33, 28, 20 e 15%
Antraquinona.....	determinada pela equação
Relação licor/madeira.....	4/1
Temperatura inicial.....	25°C
Temperatura máxima.....	160°C
Tempo até temperatura máxima.....	90 minutos
Tempo na temperatura máxima.....	100 minutos

Os cavacos cozidos foram lavados com cerca de 20 litros de água a aproximadamente 80°C, facilitando a lixiviação da lignina degradada. Em seguida, foi realizada lavagem com água corrente em excesso, à temperatura

ambiente. Após a lavagem, a massa foi desfibrada em “hidrapulper” laboratorial de 25 litros. As fibras individualizadas foram depuradas em depurador laboratorial Voith dotado de placa com abertura de 0,20 mm. Posteriormente, foram determinados os rendimentos total e depurado.

Os números kappa e as viscosidades das polpas foram determinados de acordo com as normas da TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (1998-1999), TAPPI T236 cm-85 e TAPPI T230 om-94, respectivamente.

Os licores residuais foram titulados conforme a norma TAPPI, e os teores de sólidos no licor negro foram determinados pela secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante e, posteriormente, incineração em mufla a 595°C .

As polpas produzidas foram caracterizadas em termos de seus conteúdos de carboidratos, teor de ácidos hexenurônicos, branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas.

3.2. Coleta dos gases não-condensáveis e dos condensados contaminados

Foi adaptado um sistema de coleta ao digestor M&K, para coleta dos gases não-condensáveis e dos condensados contaminados, conforme a Figura 9. Ao final de cada cozimento, antes da descarga, a válvula superior do reator era aberta, permitindo a retirada dos gases e do vapor. Ao passarem pelo condensador, o vapor e parte dos gases liberados eram condensados, constituindo o condensado contaminado, que era retido no fundo do acumulador. Os gases não-condensáveis permaneciam no acumulador, ocupando o volume vazio. O volume V foi determinado, medindo-se o volume total das tubulações, o volume do frasco de contenção, o volume interno do condensador e o volume vazio do acumulador.

O efeito da redução da sulfidez na geração TRS foi avaliado medindo-se as concentrações de CH_3SH , componente presente em maior quantidade nos gases não-condensáveis (CHAI et al., 2000; GAJARAWALA e VORA, 1990). Os condensados foram caracterizados pelas análises de DQO e DBO_5 .

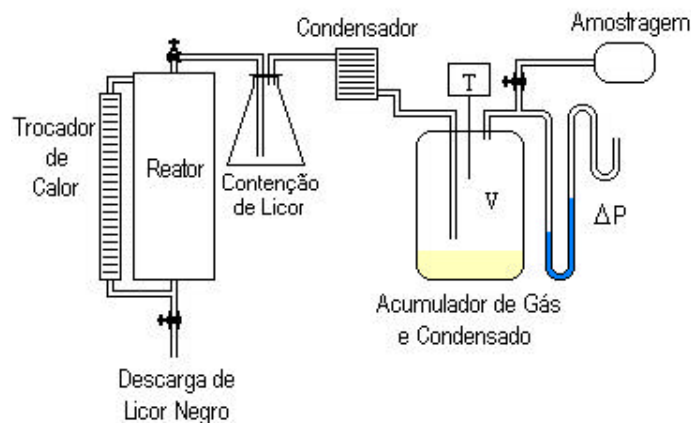


Figura 9 - Coleta dos gases não-condensáveis e do condensado contaminado no sistema acoplado ao digestor M&K.

3.3. Procedimentos analíticos

3.3.1. Análise de metanotiol (CH_3SH)

Alguns métodos para análise de compostos orgânicos voláteis de enxofre estão descritos na literatura (BÉRUBÉ et al., 1999; CHAI et al., 2000).

Os gases amostrados de acordo com o item 3.2 foram coletados em sacos de polietileno, hermeticamente fechados, e analisados por cromatografia em fase gasosa, pela técnica de injeção direta.

As concentrações de CH_3SH foram determinadas utilizando-se cromatógrafo a gás SHIMADZU, modelo GC-17A, equipado com detector de ionização de chamas. Foi utilizada uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. As condições de análise foram as seguintes: temperatura de 40°C para o injetor, 40°C para a coluna e 170°C **para o**

detector, razão de split de 1:50, volume de injeção de 400 μ L, nitrogênio como gás carreador com fluxo de 1,0 mL/min e tempo de corrida de cinco minutos. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrão comercial de CH_3SH , com concentrações variando de 1,7 a 12,5 ppm.

No Apêndice está apresentado um exemplo dos cromatogramas obtidos na análise de CH_3SH (Figura 1A).

3.3.2. Caracterização dos condensados contaminados

Os condensados contaminados foram coletados, como descrito no item 3.2., e armazenados em frascos plásticos hermeticamente fechados. Posteriormente, foram caracterizados por meio de análise de DQO e DBO_5 .

Além das determinações de DQO e DBO_5 , foram realizadas titulações dos condensados, a fim de determinar as concentrações aproximadas do enxofre total reduzido. A metodologia empregada nesse procedimento está descrita no Apêndice.

3.3.3. Análise de carboidratos

Amostras de aproximadamente 0,3 g de polpa, absolutamente secas, foram hidrolisadas em tubos de ensaios contendo 3 mL de H_2SO_4 72%, durante uma hora, a 30°C. Após esse período, as misturas foram transferidas para frascos de vidro e foram adicionados 84 mL de água deionizada, diluindo-se o H_2SO_4 para 3%. Os frascos foram fechados com tampa de borracha, lacrados com lacre de alumínio e transferidos para uma autoclave, para realização da hidrólise. A autoclave foi pré-aquecida durante 15 minutos para atingir a pressão de aproximadamente 103 kPa, com temperatura interna em torno de 120°C. Após o período de uma hora nessas condições, as misturas foram filtradas a quente, coletando-se os hidrolisados em balões de 250 mL, completando-se o volume em seguida.

Posteriormente, foi adicionada quantidade conhecida de padrão interno (eritritol) em 50 mL dos hidrolisados. A mistura foi neutralizada com hidróxido de bário a pH 5,3 e, em seguida, centrifugada. Foi necessária a concentração das amostras (aproximadamente 10 vezes) para a determinação dos açúcares.

As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de índice de refração, RID-10A, colunas HPX 87P (7,8 mm x 300 mm) e SCR 101P (7,9 mm x 300 mm), acopladas e aquecidas a 80°C. As amostras foram eluídas com água deionizada a um fluxo de 0,4 mL/min e tempo de corrida de 70 minutos. Foram utilizados padrões analíticos de glicose, xilose, manose e arabinose para a construção das curvas de calibrações e quantificação dos carboidratos.

No Apêndice é apresentado um exemplo dos cromatogramas obtidos na análise de carboidratos (Figura 2A).

3.3.4. Análise de ácidos hexenurônicos

Vários métodos para análise de AHex são descritos na literatura (GELLERSTEDT e LI, 1996; TENKANEN et al., 1999). A metodologia desenvolvida neste estudo foi baseada em recente método descrito por JIANG et al. (1999).

Amostras de aproximadamente 0,3 g de polpa, absolutamente secas, foram tratadas com 3 mL de H₂SO₄ a 72% e hidrolisadas, após diluição para 3%, em autoclave, a aproximadamente 103 kPa de pressão e temperatura em torno de 120°C, conforme descrito no item anterior.

As misturas foram filtradas a quente e os filtrados foram coletados em balões de 250 mL, completando-se o volume em seguida. Os hidrolisados foram analisados por cromatografia de fase líquida (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de UV-Visível, modelo SPD-10A, e coluna SCR 102H (8 mm x 300 mm), aquecida a 40°C. As amostras foram eluídas com HClO₄ (5 mmol/L), com fluxo de

1,0 mL/min e tempo de corrida de 40 minutos. Foi utilizado padrão comercial do ácido 2-furanocarboxílico para a construção da curva de calibração e quantificação dos ácidos hexenurônicos.

No Apêndice é apresentado um exemplo dos cromatogramas obtidos na análise de ácidos hexenurônicos (Figura 3A).

3.4. Branqueamento das polpas

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 seqüência ECF (livre de cloro elementar), (OO)DEoD(PO), conforme condições mostradas no Quadro 4.

Cada estágio foi realizado com uma repetição. Ao final de cada estágio foram confeccionadas folhas de acordo com os procedimentos da CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION (1986), CPPA E1, para as medições de alvuras, viscosidades e dos números kappa após os estágios de deslignificação com oxigênio (OO) e extração oxidativa (Eo). As medições de alvura das polpas foram feitas segundo a norma TAPPI T452 om-98.

Os procedimentos para as medições de reversão de alvura (envelhecimento) das polpas após estágio final (PO) foram realizados conforme norma TAPPI.

Quadro 4 - Condições empregadas nos estágios de branqueamento

Condições	Estágio de branqueamento				
	(OO)	D ₀	Eo	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	~11,0	3,5-4,0	~10,8

3.4.1. Deslignificação com oxigênio (OO)

O estágio de deslignificação com oxigênio foi realizado em reator QUANTUM MARK V com capacidade de 3,6 litros. Foram utilizadas amostras de 290 g de polpa absolutamente seca. A polpa foi adicionada ao reator com água destilada em quantidade suficiente para o pré-aquecimento da massa. O hidróxido de sódio foi adicionado ao reator, na quantidade de 20 kg por tonelada de polpa, quando a temperatura estava em torno de 85°C. Em seguida, adicionou-se água destilada suficiente para ajustar a consistência para 10%. Após o período de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análise de pH, e a polpa foi lavada com água destilada.

3.4.2. Estágios de dioxidação (D)

Os estágios de dióxido de cloro (ClO_2) foram realizados utilizando cerca de 130 g de polpa absolutamente seca, em sacos de polietileno. A consistência e o pH foram ajustados pela adição de água destilada e ácido sulfúrico diluído. As cargas de dióxido de cloro foram calculadas como cloro ativo, utilizando-se fator kappa (FK) de 0,20. As polpas foram pré-aquecidas em forno de microondas e, em seguida, acondicionadas em banho a vapor nas temperaturas predeterminadas. Após o período de reação, foram extraídas amostras dos licores residuais, para análise do pH e residual de dióxido de cloro. As polpas foram lavadas com água destilada.

3.4.3. Estágio de extração oxidativa (Eo)

Os estágios de extração oxidativa foram realizados no reator QUANTUM, com amostras de 240 g de polpa absolutamente seca. A polpa foi adicionada ao

reator com água em quantidade suficiente para o seu pré-aquecimento. Quando a temperatura estava em torno de 75°C, foram adicionados 8 kg de NaOH por tonelada de polpa e água suficiente para ajustar a consistência para 10%. O oxigênio foi aplicado ao reator na pressão de 200 kPa durante 20 minutos. Ao final desse período, a pressão era liberada e a reação prosseguia por mais 70 minutos. Ao final da reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análise de pH, e as polpas foram lavadas com água destilada.

3.4.4. Estágio de peróxido pressurizado (PO)

Os estágios de peróxido pressurizado foram realizados em tubos de vidro, dentro de autoclave rotativa (REGMED). Foram utilizados em torno de 50 g de polpa absolutamente seca. Quando a temperatura estava em torno de 95°C, o oxigênio foi aplicado ao reator na pressão de 300 kPa. A quantidade de NaOH adicionado (~6 kg/t) foi suficiente para se atingir um pH final de reação em torno de 10,8. Foi realizada uma curva de adição de H₂O₂ para se chegar à carga necessária para atingir uma alvura final de 90±0,5% ISO. Após o período de reação, foram extraídas amostras dos licores residuais, para análise de pH e residual de H₂O₂. Em seguida, a polpa foi lavada com água destilada.

3.4.5. Testes físico-mecânicos

Esta etapa teve como objetivo avaliar o impacto da redução da sulfidez e adição de antraquinona nas propriedades físicas das polpas branqueadas. As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, em vários níveis de revoluções (0, 300, 750, 1.500 e 3.000 revoluções). As folhas foram formadas em formadora tipo TAPPI, com aproximadamente 60 g/m² de gramatura, e testadas de acordo com as normas TAPPI apresentadas no Quadro 5.

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho INSTRON, modelo 4202, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min, célula de carga de 1000 N 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.

Quadro 5 - 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
IT, MOE, AL e TEA	TAPPI T404 om-92
Índice de rasgo	TAPPI T414 om-87
Índice de arrebentamento	TAPPI T403 om-97
Resistência à passagem de ar	TAPPI T460 om-96
Opacidade	TAPPI T425 om-96
Peso específico aparente	TAPPI T220 om-88
Volume específico aparente	TAPPI T220 om-88

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Polpação

4.1.1. Deslignificação

No Quadro 6 estão apresentados os valores médios dos números kappa obtidos nas condições de cozimento apresentadas no Quadro 2. Os resultados obtidos (Figura 10) demonstram que a adição de AQ aumentou a taxa de deslignificação até determinada carga de AQ (aproximadamente 0,05%); a partir dessa dosagem o número kappa praticamente não foi afetado. Observou-se, também, que a adição de AQ foi mais efetiva em níveis mais baixos de sulfidez, apresentando maior taxa de deslignificação que em níveis mais altos.

Os números kappa obtidos com os diferentes níveis de sulfidez e cargas de AQ (Quadro 7) foram utilizados numa análise de regressão múltipla, tendo sido determinado o modelo matemático abaixo, em que o número kappa (K) é função da sulfidez (S) e antraquinona (AQ).

$$[\ln(k) = 3,2430 - 0,2060 \ln(S) - 0,0722 \ln(AQ)]$$

$R^2 = 0,970$ em nível de 0,1% de significância

Quadro 6 - Números kappa obtidos em 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

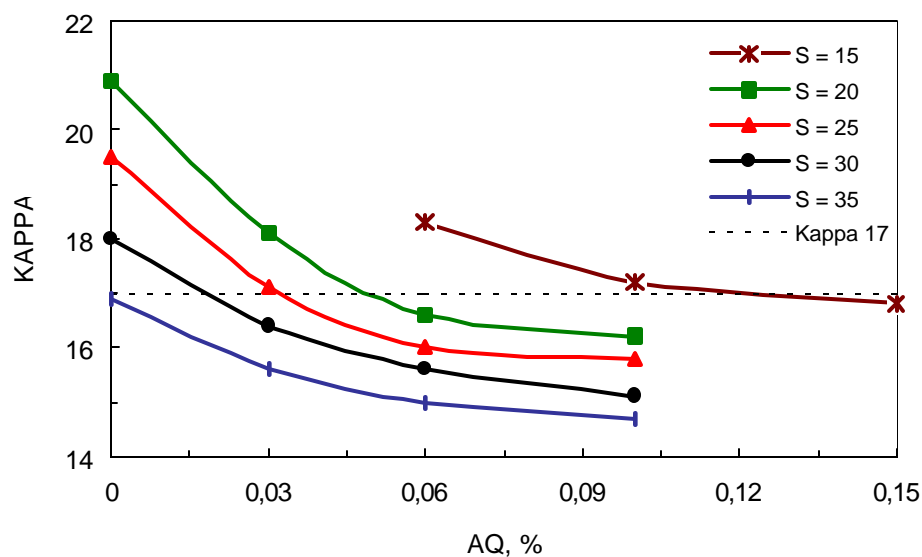


Figura 10 - Efeito da AQ na deslignificação kraft de eucalipto.

A partir do modelo de regressão, foi possível estabelecer diferentes curvas de número kappa, utilizando-se combinações de sulfidez e AQ para se atingir o mesmo grau de deslignificação (Figura 11). Para 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 necessárias de AQ foram calculadas utilizando-se o modelo matemático citado. As outras condições de cozimento foram as apresentadas no Quadro 3. As dosagens de AQ e os números kappa obtidos estão apresentados no Quadro 7.

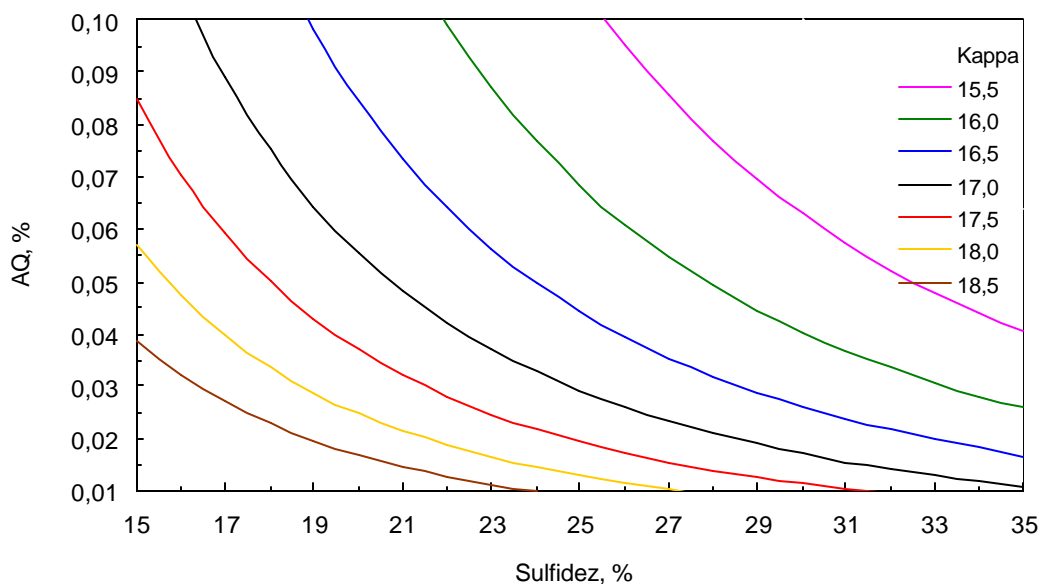


Figura 11 - Números kappa em função da sulfidez e AQ.

Quadro 7 - Dosagens de AQ nos diferentes níveis de sulfidez, para obtenção de número kappa $17 \pm 0,5$

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

4.1.2. Rendimento depurado

Sabe-se que o rendimento de polpação aumenta com a adição de AQ para um dado número kappa. Neste estudo, foi avaliado o impacto da redução da sulfidez com adição de AQ no rendimento de polpação em um mesmo nível de deslignificação, mantendo-se a carga de álcali efetivo ([OH]) e temperatura e tempo de cozimento constantes. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

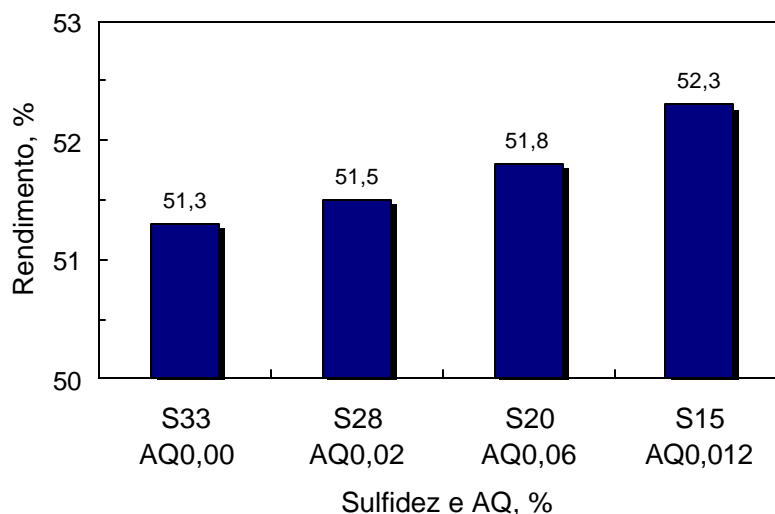


Figura 12 - Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ no rendimento de polpação.

Pode ser observado que a adição de AQ teve impacto positivo, contribuindo para manter o grau de deslignificação e preservando os carboidratos, tendo sido alcançado aumento de rendimento de até um ponto percentual.

4.1.3. Viscosidade

Os resultados de rendimento demonstram que a AQ teve importante desempenho na preservação dos carboidratos. Entretanto, o aumento de rendimento foi acompanhado por decréscimo na viscosidade da polpa (Figura 13). Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que a maior estabilização de

carboidratos de cadeias curtas (hemiceluloses), possivelmente, contribuiu para a redução da viscosidade, uma vez que essa propriedade representa o grau médio de polimerização dos carboidratos da polpa. Além disso, a redução da sulfidez diminui a seletividade do cozimento.

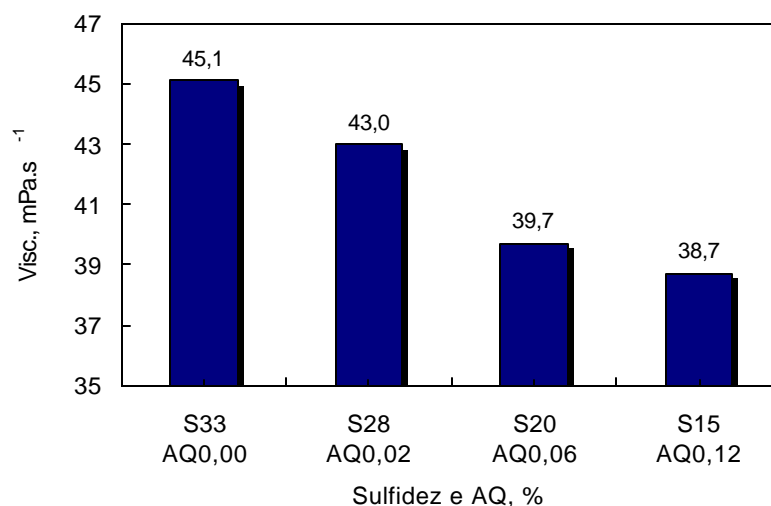


Figura 13 - Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na viscosidade da polpa.

4.1.4. Licor negro

No Quadro 8 pode ser verificado que a redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali efetivo (AE) para o mesmo grau de deslignificação das polpas. Isso sugere que a mesma quantidade de íons OH foi consumida na degradação e solubilização da lignina. A adição AQ compensou a redução na concentração dos íons HS⁻, mantendo o mesmo nível de deslignificação.

Por outro lado, houve redução no teor de sólidos totais do licor negro, tanto nos sólidos inorgânicos quanto nos orgânicos, o que pode ser explicado

pela diminuição da carga de compostos de enxofre e pelo aumento do rendimento, respectivamente. Esse efeito pode ser mais bem visualizado na Figura 14.

Quadro 8 - 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 ₂ S, g/L (como 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

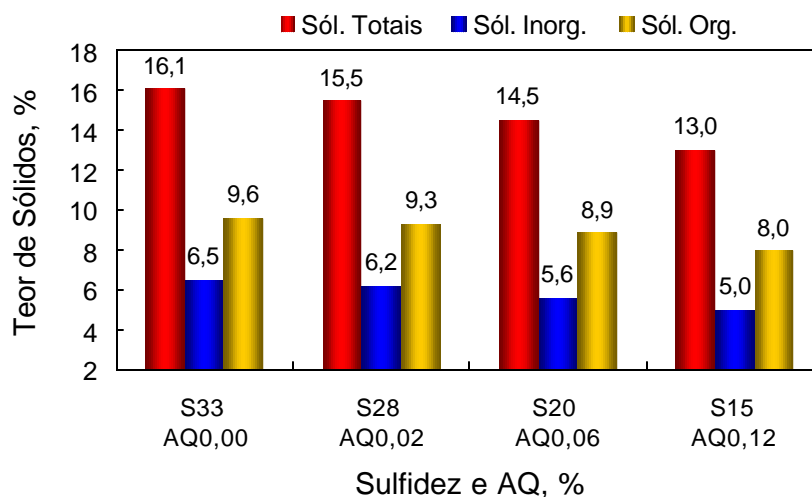


Figura 14 - Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ no teor de sólidos do licor negro.

4.2. Conteúdo de carboidratos e teor de ácidos hexenurônicos

No Quadro 9 estão apresentados os resultados obtidos pelas análises de cromatografia em fase líquida. Os resultados demonstraram que o aumento de rendimento observado foi acompanhado por maior 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 9 pode ser observado que o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado pela redução da sulfidez e adição de AQ. Esses resultados estão coerentes, pois a formação dos ácidos hexenurônicos depende da temperatura, do tempo de cozimento e, principalmente, da concentração de íons OH, que permaneceram constantes nos diferentes cozimentos realizados.

Quadro 9 - 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

4.3. Caracterização dos gases não-condensáveis e do condensado contaminado

Foi avaliada a influência dos diferentes níveis de sulfidez e dosagens de AQ na formação de CH₃SH. Os resultados apresentados na Figura 15 mostram a correlação entre a sulfidez e a formação de CH₃SH. Observa-se que a redução da sulfidez de 33 para 15%, com adição de AQ, reduziu em 63% a formação de CH₃SH. Esses resultados estão coerentes com os de CHAI et al. (2000), que

conseguiram obter reduções na formação de compostos voláteis de enxofre com o efeito catalítico da AQ e com a redução da sulfidez.

Os resultados das análises DQO e DBO₅ dos condensados estão apresentados na Figura 16. Observa-se que tanto a DQO como a DBO₅ também decresceram com a redução da sulfidez. Os TRSs contribuem para o aumento da DQO e DBO₅. Uma diminuição na quantidade de TRS presente nos gases não-condensáveis deve resultar em diminuição na quantidade de gases dissolvidos nos condensados contaminados.

Os resultados anteriores estão coerentes com os obtidos pela titulação do enxofre total reduzido no condensado contaminado. A Figura 17 mostra que a redução da sulfidez resultou no decréscimo da concentração do enxofre total reduzido nos condensados contaminados.

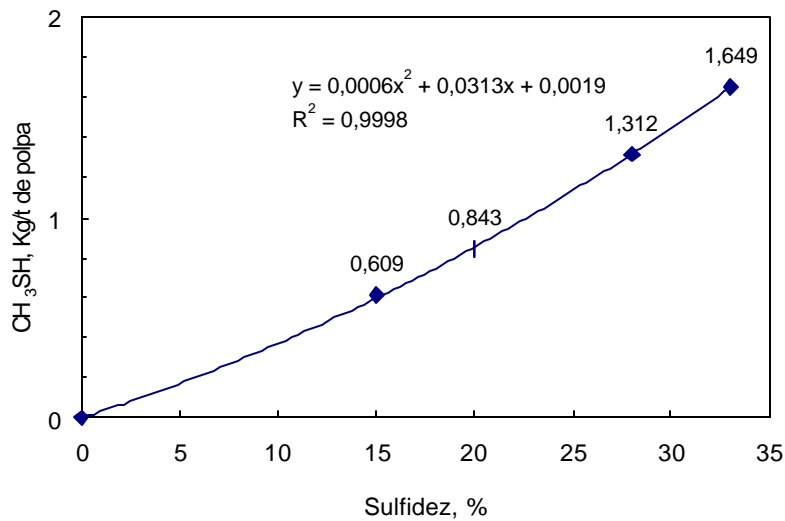


Figura 15 - Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na formação de CH₃SH.

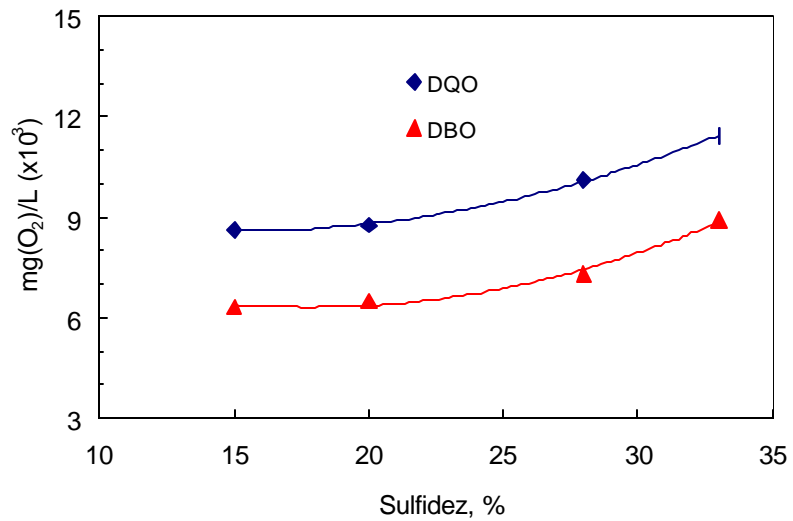


Figura 16 - Efeito da redução da sulfidez na DQO e na DBO₅ dos condensados contaminados.

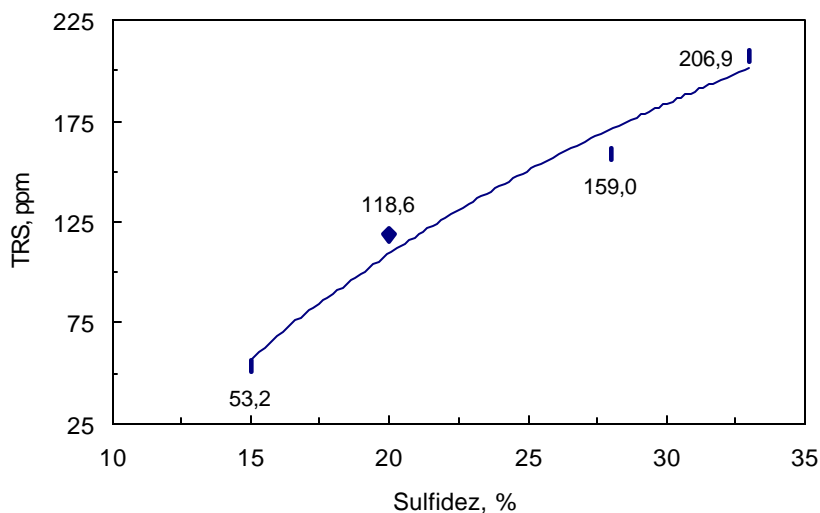


Figura 17 - Efeito da redução da sulfidez na concentração de TRS nos condensados.

4.4. Deslignificação com oxigênio

As condições de polpação kraft influenciam significativamente a reatividade da lignina kraft residual na deslignificação com oxigênio (LAI et al., 1998). Alguns autores (JIANG et al., 2000; JIANG e LOWE, 1994; COLODETTE et al., 1998) têm demonstrado que mudanças nas condições químicas da polpação, como o uso de antraquinona e polissulfetos, não apenas afetam o rendimento e a eficiência de deslignificação do processo, como também a branqueabilidade das polpas.

Neste estudo, foi avaliado o efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na deslignificação com oxigênio. No Quadro 10 é apresentado um resumo dos resultados obtidos após a deslignificação com oxigênio, os quais demonstraram claramente que o rendimento de deslignificação foi praticamente o mesmo para todas as polpas, com redução em torno de 41% no número kappa.

A redução da sulfidez e a adição de AQ melhoraram significativamente a seletividade do processo. As polpas marrons com maiores viscosidades iniciais apresentaram maior redução nessa propriedade após a deslignificação com

oxigênio, como mostrado na Figura 18. Os valores de seletividades foram determinados pela razão entre a queda do número kappa e a queda de viscosidade ($\Delta K/\Delta Visc.$).

Quadro 10 - Resumo dos resultados da deslignificação com oxigênio

Polpa	Queda do kappa, %	Alvura, % ISO		Viscosidade, mPa.s ⁻¹	
		Polpa marrom	Polpa O ₂	Polpa marrom	Polpa 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

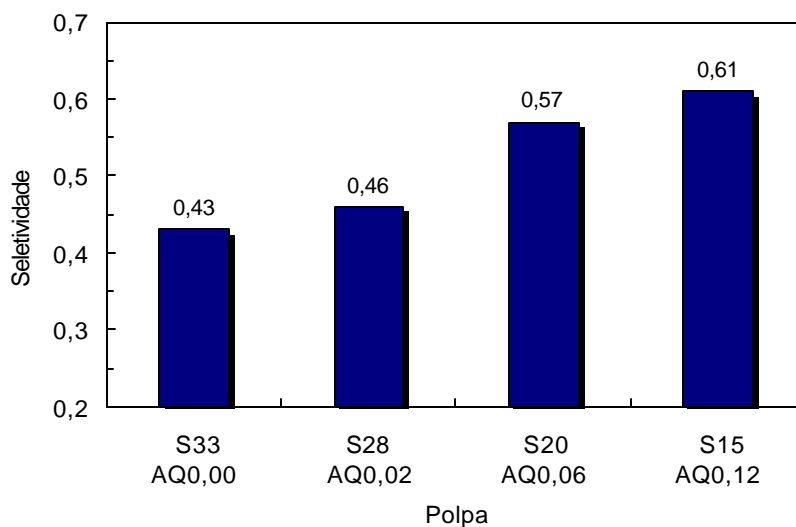


Figura 18 - Efeito da redução da sulfidez e da adição de AQ na seletividade da deslignificação com oxigênio.

4.5. Branqueamento das polpas

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, em um mesmo nível de sulfidez (25%).

Foi avaliado o efeito da sulfidez e da AQ na branqueabilidade das polpas pela seqüência ECF, (OO)DEoD(PO). No Quadro 11 é apresentado um resumo dos resultados encontrados no branqueamento das polpas.

Quadro 11 - Condições e resultados de viscosidades após o branqueamento das polpas pela seqüência (OO)DEoD(PO), até alvura de $90 \pm 0,5\%$ 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

Os resultados demonstraram que a branqueabilidade das polpas foi afetada pelas condições de polpação, implicando maior consumo de reagentes devido à redução da sulfidez e adição de AQ. Além disso, do mesmo modo que na deslignificação com oxigênio, as polpas com maiores valores de viscosidade exibiram maiores quedas nessa propriedade após o branqueamento. No Quadro 12, pode ser verificado que as polpas produzidas com níveis mais altos de sulfidez apresentaram alvuras mais elevadas, desde a polpa marrom até o estágio

de branqueamento D_1 . Essas observações são mais bem visualizadas na Figura 19, onde é mostrado o perfil de alvura ao longo do branqueamento para os níveis mais alto (33%) e mais baixo (15%) de sulfidez.

Quadro 12 - Perfil de alvura das polpas durante o branqueamento

Polpa	Alvura da Polpa, % ISO				
	Marrom	Polpa O_2	D_0	Eo	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

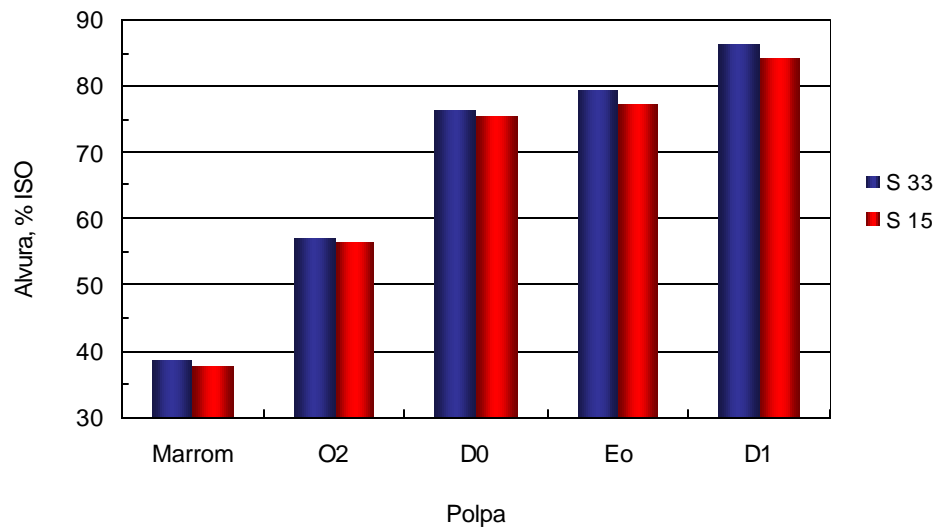


Figura 19 - Perfil de alvura ao longo do branqueamento.

A branqueabilidade foi negativamente afetada com a redução da sulfidez e adição de AQ. Esse efeito pode ser observado na Figura 20, onde é apresentado o consumo de H_2O_2 no último estágio (PO) para se atingir a alvura-objetivo ($90 \pm 0,5\%$ ISO). Os resultados estão de acordo com a literatura. PHANEUF et al. (1998) relataram que polpas produzidas em níveis mais altos de sulfidez responderam melhor ao branqueamento ECF e que a adição de AQ prejudicou a branqueabilidade das polpas. JIANG et al. (2000) também afirmam que a AQ tem impacto negativo no branqueamento.

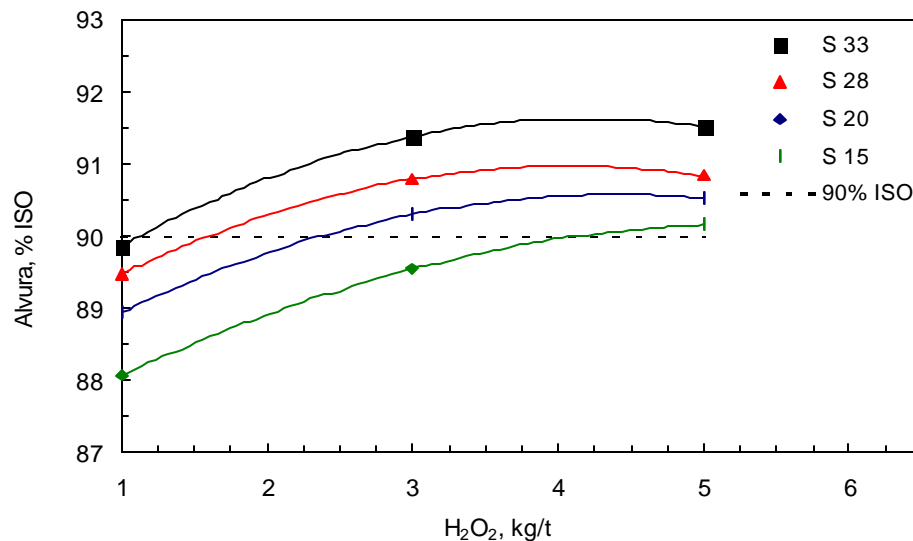


Figura 20 - Consumo de H_2O_2 no estágio final (PO) para se atingir alvura de $90 \pm 0,5\%$ ISO.

4.6. Propriedades físico-mecânicas

Os efeitos da adição de AQ nas propriedades físicas de polpas produzidas com diferentes níveis de sulfidez têm sido pouco estudados. 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 e, respectivamente, 0,0 e 0,12% de AQ foram refinadas em diferentes níveis de refino. As propriedades físico-mecânicas das polpas foram avaliadas quanto a consumo de energia de refino (E), índice de rasgo (IR), índice de arrebentamento (IA) e energia de deformação (TEA).

É comum expressar as propriedades físicas em função de alguma propriedade de maior importância para a indústria papelreira. Nesse caso, as propriedades foram correlacionadas com o índice de tração (IT). Este índice, que representa a resistência do papel quando submetido a esforços de tração, é controlado por vários fatores, como resistência intrínseca das fibras, comprimento médio das fibras, formação e estrutura da folha (HARTLER, 1997).

4.6.1. Consumo de energia de refino (E)

O consumo de energia no refino é um importante parâmetro para a indústria papelreira. Uma menor demanda energética para atingir determinado nível de refino resulta em economia para a indústria. Alguns autores relatam que aditivos de polpação podem melhorar o refino das polpas (ROBLES, 1996; GOMIDE et al., 1987).

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que a redução da sulfidez e a adição de AQ proporcionaram maior facilidade de refino das polpas. Em outras palavras, houve economia de energia para se atingir o mesmo índice de tração. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento no conteúdo de hemiceluloses (xilanas), as quais facilitam a hidratação das fibras, em razão das suas estruturas amorfas, da baixa massa molecular, das cadeias laterais e

ramificações, que, conseqüentemente, aumentam a refinabilidade da polpa. Além disso, o aumento no conteúdo de hemiceluloses pode facilitar as ligações interfibras, o colapso das fibras, a formação das folhas e, com isso, aumentar a resistência à tração. Os mesmos resultados foram observados nas outras propriedades, como o índice de arrebatamento (Figura 22) e a energia de deformação (Figura 23), com exceção do índice de rasgo (Figura 24), que não foi afetado.

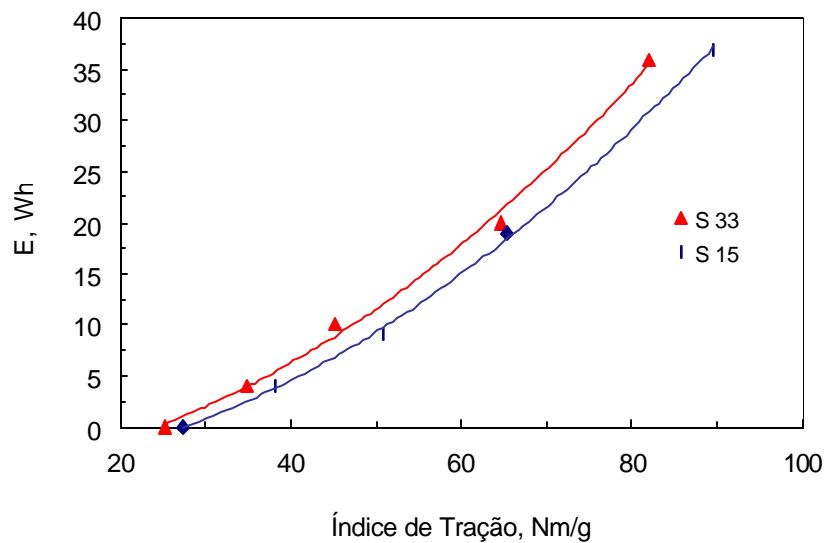


Figura 21 - Consumo de energia de refino em função do índice de tração.

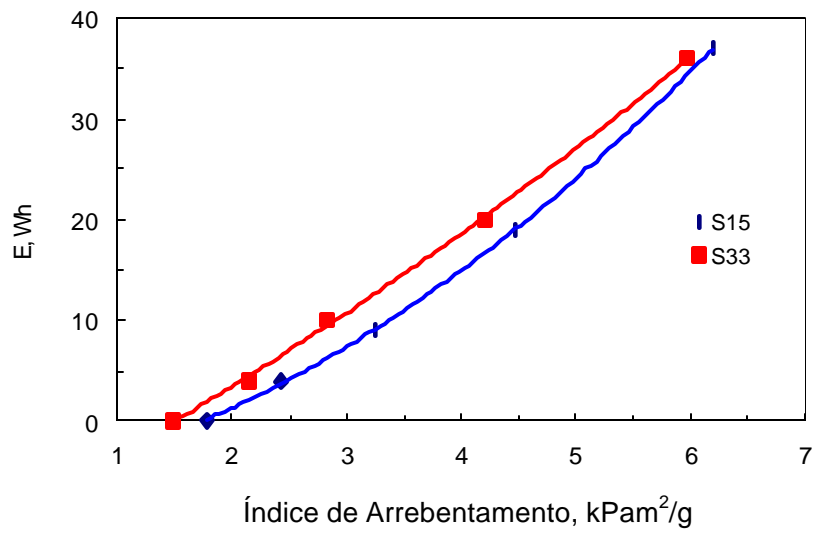


Figura 22 - Consumo de energia de refino em função do índice de arrebetamento.

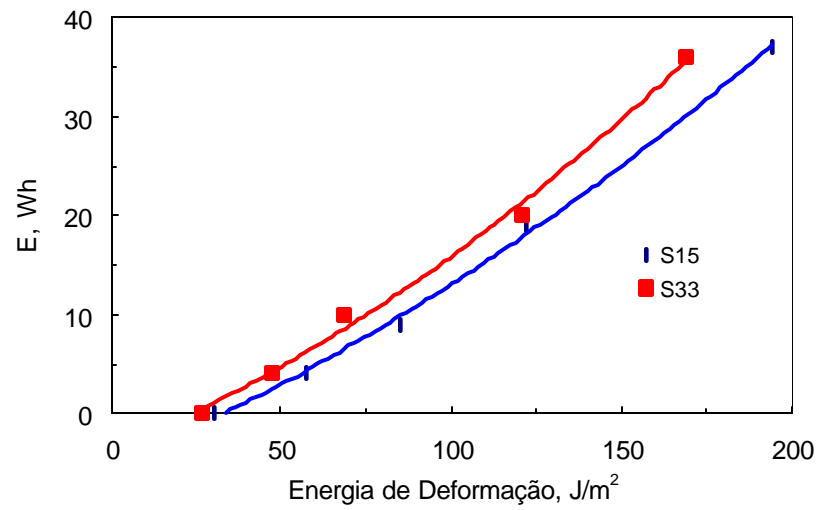


Figura 23 - Consumo de energia de refino em função da energia de deformação.

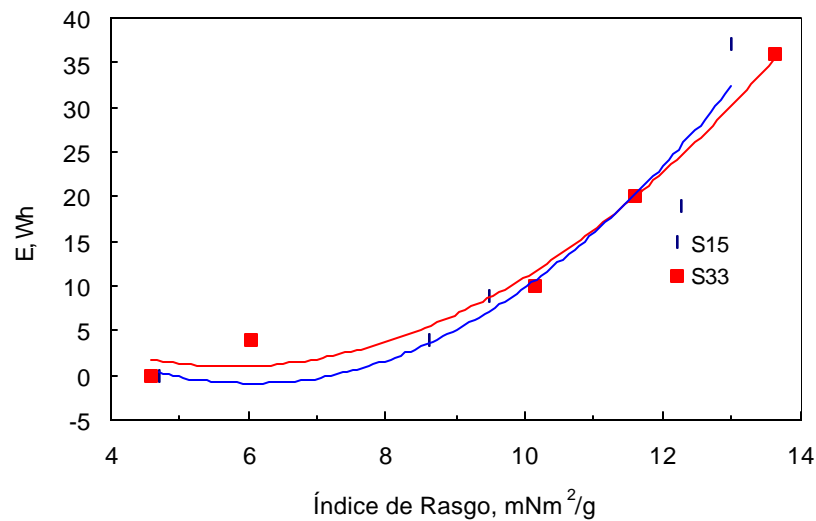


Figura 24 - Consumo de energia de refino em função do índice de rasgo.

4.6.2. Índice de arrebentamento (IA)

O teste de arrebentamento consiste em submeter a folha a uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico circular, até provocar o arrebentamento desta.

Na Figura 25 está apresentada a relação entre o índice de arrebentamento e o índice de tração. Os resultados demonstraram que o índice de arrebentamento não foi afetado com a redução da sulfidez e a adição de AQ.

Essa propriedade é influenciada, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força dessas ligações. Portanto, assim como o índice de tração, ela depende do colapso entre as fibras e do número e da força das ligações. Isso sugere que essas propriedades estão intimamente interligadas, o que explica o efeito observado, em que o aumento do índice de tração com a evolução do refino foi acompanhado por aumento no índice de arrebentamento, nas mesmas proporções.

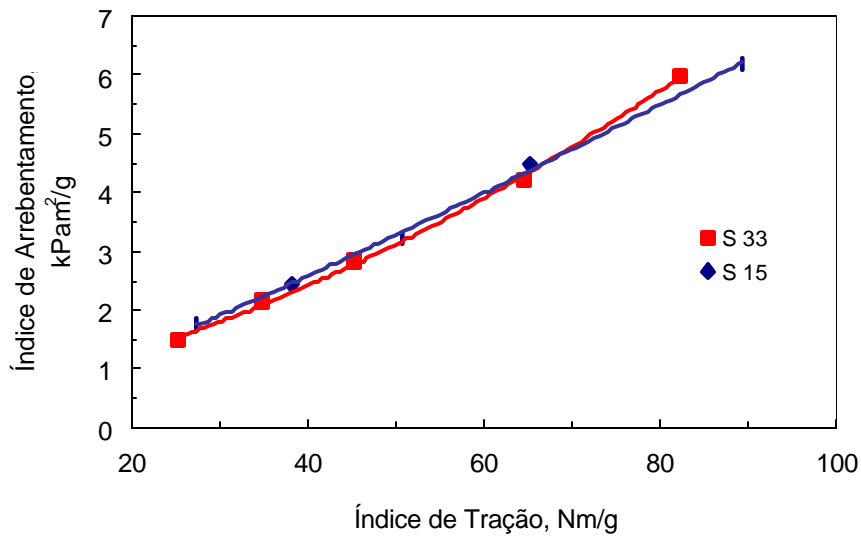


Figura 25 - Relação entre o índice de arrebatamento e o índice de tração.

4.6.3. Índice de rasgo (IR)

A resistência ao rasgo mede o trabalho realizado ao se rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento especificado ter sido realizado.

O índice de rasgo é influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento e pela espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras. Na Figura 26 está apresentado o comportamento do índice de rasgo correlacionado com o índice de tração. Pode ser observado que o índice de rasgo não foi afetado com a redução da sulfidez e a adição de AQ.

A queda de viscosidade resultante da diminuição da sulfidez e adição de AQ (Quadro 11) poderia ser uma evidência da deterioração das propriedades intrínsecas e morfológicas 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 na resistência das polpas ocasionados pela redução da sulfidez e adição de AQ. Esses resultados estão coerentes com outros estudos (DIAS, 1979; PHANEUF et al., 1998).

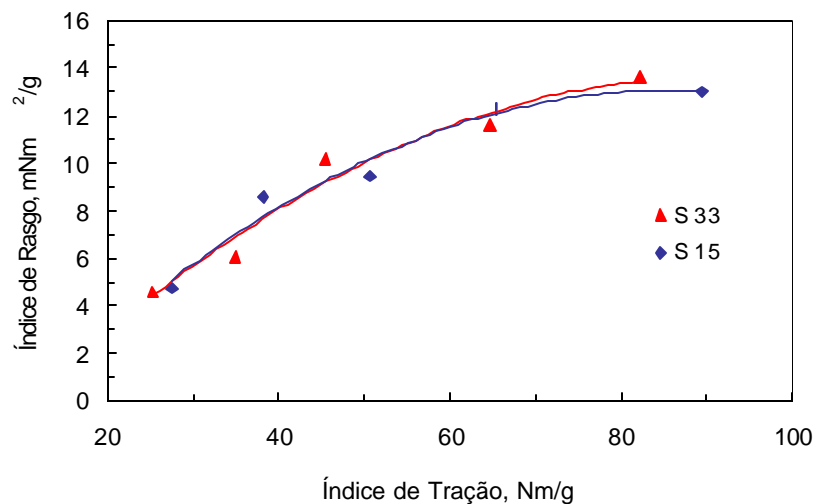


Figura 26 - Relação entre o índice de rasgo e o índice de tração.

4.6.4. Energia de de formação (TEA)

A energia de deformação expressa a habilidade do material em absorver energia, quando submetido a esforços de tração. É uma medida do trabalho realizado, quando o papel é submetido a esforços crescentes de tração até a sua ruptura.

Na Figura 27 estão apresentados os resultados da relação entre a energia de deformação e o índice de tração. Pode ser observado que a energia de deformação não foi afetada pelas condições de polpação.

Como discutido anteriormente para o índice de arrebentamento, a energia de deformação também está estreitamente relacionada com o índice de tração, ou seja, o aumento do índice de tração com a evolução do refino foi acompanhado por aumento da energia de deformação, nas mesmas proporções (Figura 23).

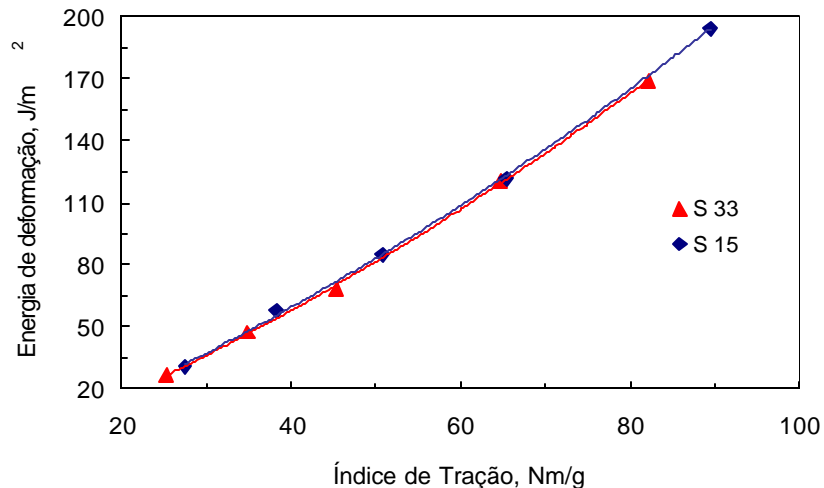


Figura 27 - Relação entre a energia de deformação e o índice de tração.

4.6.5. Volume específico aparente (VEA)

O volume específico aparente expressa, indiretamente, a quantidade de espaços vazios presentes na estrutura da folha. Quanto menor o colapso das fibras, menor a formação de ligações entre elas. Conseqüentemente, há um aumento nos espaços vazios, aumentando o volume específico aparente da folha.

Os resultados da relação entre o volume específico aparente e o índice de tração estão apresentados na Figura 28. Pode ser observado que a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiu para o aumento do volume específico aparente. Essa propriedade é um importante parâmetro para a fabricação de papéis absorventes em geral, por estar diretamente relacionada com a maciez do papel. Dessa forma, a redução da sulfidez com a adição de AQ contribuiria para o aumento da maciez da polpa.

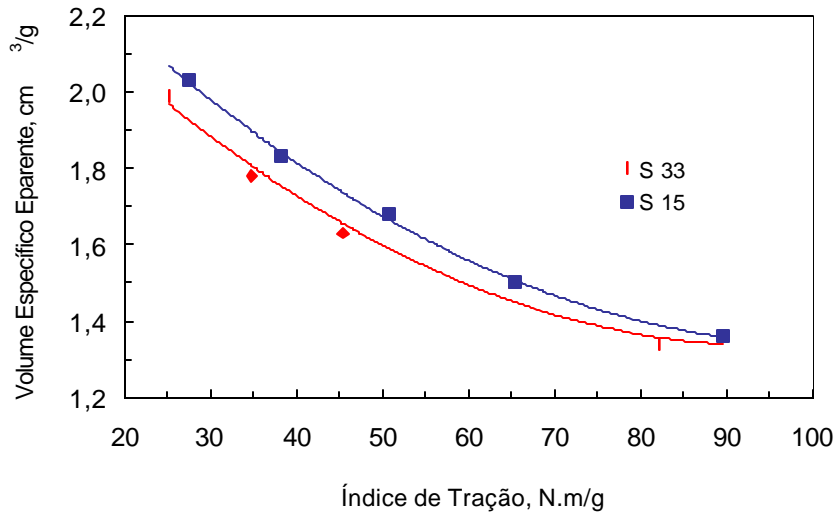


Figura 28 - Relação entre o volume específico aparente e o índice de tração.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo, foram avaliados os efeitos da redução da sulfidez e da adição de AQ nas emissões de metanotiol (CH_3SH), nas características químicas, na branqueabilidade e nas propriedades físicas das polpas kraft de eucalipto. Foram realizados cozimentos com 33, 28, 20 e 15% de sulfidez

e cargas de AQ de 0,0, 0,02, 0,06 e 0,12%, respectivamente, com o objetivo de se alcançar o mesmo grau de deslignificação (número kappa $17 \pm 0,5$). As outras variáveis, como carga de álcali efetivo, temperatura e tempo de cozimento, foram mantidas constantes.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

- A adição de AQ proporcionou aumento do rendimento de polpação de até 1%, mesmo quando a sulfidez foi reduzida de 33 para 15%.
- A ação da AQ contribuiu para maior retenção dos carboidratos, tendo esse efeito sido mais pronunciado nas xilanas.
- A redução da sulfidez e a adição de AQ resultaram em licor negro com menor concentração de sólidos, tanto orgânicos quanto inorgânicos.
- A redução da sulfidez de 33 para 15% e a adição de AQ ocasionaram queda na viscosidade da polpa marrom de até $6,4\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$.
- A redução da sulfidez não afetou a formação dos AHexs, indicando que a formação dos AHexs é influenciada, principalmente, pela concentração dos íons OH^- no licor de cozimento e pelas outras variáveis do cozimento, que foram mantidas constantes.
- Os resultados demonstraram que a formação de TRS é diretamente influenciada pela sulfidez, tendo sido atingida redução na formação de metanotiol de até 63% nos gases não-condensáveis.
- A DQO e DBO_5 dos condensados contaminados foram reduzidas com a diminuição da sulfidez e adição de AQ.
- A redução da viscosidade resultante da diminuição da sulfidez e adição de AQ foi mais pronunciada para as polpas de viscosidade mais e levadas.
- A seletividade ($D_{\text{kappa}}/D_{\text{visc.}}$) da deslignificação com oxigênio foi favorecida pela redução da sulfidez e adição de AQ.
- A redução da sulfidez e a adição de AQ resultaram em alvuras mais baixas das polpas marrons, o que permaneceu após a deslignificação com oxigênio e o branqueamento.
- A branqueabilidade das polpas pela seqüência (OO)DEoD(PO) foi negativamente afetada pela redução da sulfidez e adição de AQ.

- A redução da sulfidez e a adição de AQ aumentaram a refinabilidade das polpas, tendo sido observado menor consumo de energia para se atingir determinado índice de tração.
- As propriedades físico-mecânicas das polpas não foram afetadas pela redução da sulfidez e adição de AQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

- AKIM, L.G., COLODETTE, J.L., ARGYROPOULOS, D.S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULPING BLEACHING CONFERENCE, 2000, Halifax. **Proceedings...** Montreal, 2000, p.103-113.
- BÉRUBÉ, P.R., PARKINSON, P.D., ERIC, R.H., Measurement of reduced sulfur compounds contained in aqueous matrices by direct injection into a gas chromatograph with a flame photometric detector. **Journal Chromatography A**, v.830, p.485-489, 1999.
- BIASCA, K.L., A survey of pulp mill use of anthraquinone. **Tappi Journal**, v.81, n.1, p.78-79, 1998.
- BLACKWELL, B.R., MACKAY, W.B., MURRAY, F.E. Review of kraft foul condensates: Sources, quantities, chemical composition, and environmental effects. **Tappi Journal**, v.62, n.10, p.33-37, 1979.
- BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. **Tappi journal**, v.76, n.3, p.137-146, 1993.
- BLAIN, T.J. AQ pulping: towards the 21st century. In: PULPING CONFERENCE, 1998, Montreal. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1998, v.1, p.61-93.
- BUCHERT, J., TELEMAN, A., HARJUNPÄÄ, V., TENKANEN, M., VIKARI, L., 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.
- CHAI, X.-S., DHASMANA, B., 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.
- CHAI, X.-S., LIU, P.-H., 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.
- CHIRAT, C., LACHENAL, D. Limits of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1998, Montreal. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1998, v.2, p.619-624.

- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., de BRITO, A.C.H., MEHLMAN, S.K., ARGYROPOULOS, D.S. Effect of the pulping process on pulp bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching sequences. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1998, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki, 1998, n.1, p.61.
- 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.
- DIAS, R.L.V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito – Fatores para a redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: 12º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1979, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1979, p.133-140.
- DIMMEL, D. Pulping with anthraquinone: Fundamental chemistry. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1996, Nashville. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1996, v.1, p.53-58.
- 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.
- GAJARAWALA, H.M., VORA, V.M. Care and concerns in dealing with total reduced sulfur (TRS) compounds. In: PULPING CONFERENCE, 1990, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1990.
- GELLERSTEDT, G., LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, n.294, p.41-51, 1996.
- GIERER, J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**. v.19, p.289-312, 1985.
- GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**. v.14, p.241-266, 1980.
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **O Papel**, v.42, n.1, p.67-72, 1980.
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C. Influência da sulfidez e da adição de antraquinona na produção de polpa celulósica. **Revista ceres**, v.28, n.155, p.71-84, 1981.

- GOMIDE, J.L., VIVONE, R.R., MARQUÊS, A.R. Utilização do processo soda/antraquinona de celulose branqueável de Eucaliptus spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPELDA ABTECP, 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1987. p.35-42.
- GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOM, E.W. Process variables. In: GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOM, E.W (Ed). **Pulping and paper manufacture**. 3. ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, 1989, v.5, p.74-113.
- GRATZL, J.S., CHEN, C.L. Redox-process in alkaline pulping in presence of anthraquinone compounds - an overview. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Beijing, 1993. **Proceedings...** Beijing: ISWPC, 1993, v.1 (Folheto não paginado).
- GRATZL, J.S. The reaction mechanisms of anthraquinone in alkaline pulping. In: EUCEPA SYMPOSIUM, 1980, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki, 1980, n.12, p.1-27.
- HARTLER, N. Presente and future of kraft pulping. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockolm, v.12, n.2, p.115-118, 1997.
- JIANG, J.E., LOWE, R.W., Extended modified cooking of southern pine with polysulfide: Effect on elemental chlorine-free bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1994, Portland. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1994, n.2, p.205.
- JIANG, Z.-H., AUDET, A., SULLIVAN, J., LIEROP, B. V., BERRY, R., A new method for quantifying hexeneuronic acid groups in chemical pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1999, Japan. **Proceedings...** Japan,1999, p.384-389.
- JIANG, Z.-H., LIEROP, B. V., NOLIN, A., BERRY, R., A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULPING BLEACHING CONFERENCE, 2000, Halifax. **Proceedings...** Montreal, 2000, p.163-168.
- LAI, Y.-Z., LUO, S., YANG, R. The influence of alkaline pulping conditions on the efficiency of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1998, Montreal. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1998, p.119-127.
- LAUBACH, G.D. Survey of pulping additives – AQ and chip penetrants. In: BRAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta, 1998. Georgia: Tappi Press. p.103.

- LI, J., GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, n.302, p.213-218, 1997.
- LI, J., GELLERSTEDT, G. On the structural significance of the kappa number measurement. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.13, n.2, p.153-158, 1998.
- LIMA, A.F., TURQUETTI, A., BARRETO, F., VENTURA, J.W., SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões de TRS – a experiência da Riocell. In: 26º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993, p. 777-791.
- 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.
- 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.
- MOURA, A.M., FOEKEL, C.E.B., FRIZZO, S.M.B. Análise de compostos reduzidos de enxofre: Desenvolvimento de metodologia baseada em conjunto de elementos filtrantes seletivos. 33º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. p.127-142.
- PHANEUF, D., BROWNLEE, D., SIMARD, L., 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, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Georgia: Tappi Press, 1998, p.123-132.
- PRASAD, D.Y., JAMEEL, H., GRATZL, J. Extended delignification of hardwood with anthraquinone and polysulfide. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1995, Chicago. **Proceedings...** Atlanta, 1995, p.371-391.
- ROBLES, Y.A.M., GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L. Utilização de antraquinona e polissulfetos como aditivos do processo kraft, para produção de celulose de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996. p.267-282.

- RYDHOLM, A.S. **Pulping process**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.
- SARKANEN, K.V., HRUTFIORD, B.F., JOHANSON, LN., GARDNER, H.S. Kraft odor. **Tappi Journal**, v.53, n.5, p.766-783, 1970.
- TAPPI test methods 1998-1999. Atlanta: TAPPI, 1998. n.p.
- TENKANEN, M., GELLERSTEDT, G., VUORINEN, T., TELEMAN, A., PERTTULA, M., LI, J., BUCHERT, J. Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.9, p.306-311, 1999.
- TORMUND, D., TEDER, A. New findings on sulfide chemistry in kraft pulping liquors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1989, Raleigh. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1989, p. 247-254.
- 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, 1996, Washington. **Proceedings...** Atlanta: Tappi Press, 1996, v.1, p.43-52.
- WILSON, D.F., 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.
- ZHU, J.Y., CHAI, X.S., DHASMANA, B. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.7, p.256-262, 1999.
- ZHU, J.Y., YOONG, S.-H., LIU, P.-H., CHAI, X.S. Methanol formation during alkaline wood pulping. **Tappi Journal**, v.83, n.7, 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE

Quadro 1A - Resultados dos cozimentos Kraft-AQ utilizando álcali efetivo de 16,3%, tempo de 100 minutos e temperatura de 160°C

Sulf., %	AQ, %	Número kappa			Rend. Depurado, %		
		A	B	\bar{X}	A	B	\bar{X}
35	0,00	16,8	17,0	16,9	51,2	50,8	51,0
35	0,03	16,0	15,2	15,6	51,3	51,1	51,2
35	0,06	15,4	14,6	15,0	51,8	50,4	51,1
35	0,10	15,2	14,2	14,7	50,6	51,6	51,1
30	0,00	17,6	18,3	18,0	51,1	50,8	51,0
30	0,03	16,2	16,6	16,4	51,5	51,5	51,5
30	0,06	15,3	15,8	15,6	51,1	51,2	51,2
30	0,10	14,8	15,4	15,1	51,9	51,4	51,7
25	0,00	19,6	19,3	19,5	51,1	50,8	51,0
25	0,03	17,3	16,8	17,1	51,4	51,4	51,4
25	0,06	16,0	16,0	16,0	51,8	52,3	52,1

25	0,10	15,6	15,9	15,8	51,9	51,6	51,8
20	0,00	20,8	21,0	20,9	51,6	52,1	51,9
20	0,03	18,0	18,1	18,1	51,8	51,5	51,7
20	0,06	16,5	16,7	16,6	51,5	52,2	51,9
20	0,10	16,0	16,3	16,2	52,4	52,0	52,2
15	0,06	18,3	-	18,3	-	-	-
15	0,10	17,2	-	17,2	-	-	-

Quadro 2A - Condições e resultados obtidos após a deslignificação com oxigênio

Condições e Resultados	Polpa			
	S 33	S 28	S 20	S 15
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	95	95	95
Tempo, min	90	90	90	90
Pressão, KPa	600	600	600	600
O ₂ , kg/t	18	18	18	18
NaOH, kg/t	20	20	20	20
pH final	11,89	11,92	11,78	11,84
Alvura, % ISO	57,3	58,0	56,3	56,3
Número Kappa	9,9	9,8	10,2	10,2
Viscosidade, dm ³ /kg	29,1	27,4	27,1	27,2
Rendimento, %	96,4	96,8	96,6	97,0

Quadro 3A - Resultados do branqueamento da polpa S33 pela seqüência DEoD(PO)

Condições Parâmetros avaliados	e Polpa S33			
	D _o	E _o	D ₁	PO
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	55	80	75	95
Tempo, min	20	20+70	210	60
Pressão, Kpa	-	200	-	300
Fator Kappa	0,20	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	19,8	-	7	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	1,1
NaOH, kg/t	-	8	-	6
H ₂ SO ₄ , kg/t	2	-	0,25	-
pH final	3,03	11,43	3,97	11,3
Reagente residual, kg/t	0,2	-	-	-
Alvura, % ISO	76,5	79,5	86,4	90,0
Número Kappa	-	4,9	-	-
Alvura Revertida	-	-	-	1,6
Viscosidade, dm ³ /kg	-	25,7	-	19,8
Rendimento, %	99,6	99,4	99,2	99,0

Características iniciais da polpa: kappa: 9,9; viscosidade: 29,1mPa.s⁻¹; alvura: 57,3% ISO.

Quadro 4A - Resultados médios do branqueamento da polpa S28 pela seqüência DEoD(PO)

Condições Parâmetros avaliados	e Polpa S28			
	D _o	E _o	D ₁	PO
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	55	80	75	95
Tempo, min	20	20+70	210	60
Pressão, Kpa	-	200	-	300
Fator Kappa	0,20	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ , kg/t	19,6	-	7	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	1,6
NaOH, kg/t	-	8	-	6
H ₂ SO ₄ , kg/t	2	-	0,25	-
PH final	2,99	11,4	4,5	11,6

Reagente residual, kg/t	0,1	-	-	-
Alvura, % ISO	76,0	78,7	87,2	89,5
Alvura Revertida				1,8
Número Kappa	-	4,9	-	-
Viscosidade, dm³/kg	-	24,5	-	19,9
Rendimento, %	99,9	99,5	99,5	98,1

Características iniciais da polpa: kappa: 9,8; viscosidade: 27,4mPa.s⁻¹; alvura: 58,0% ISO.

Quadro 5A - Resultados médios do branqueamento da polpa S20 pela seqüência DEoD(PO)

Condições Parâmetros avaliados	e Polpa S20			
	D_o	E_o	D₁	PO
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	55	80	75	95
Tempo, min	20	20+70	210	60
Pressão, Kpa	-	200	-	3
Fator Kappa	0,20	-	-	-
ClO₂ como Cl₂, kg/t	20,4	-	7	-

H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	2,3
NaOH, kg/t	-	8	-	6
H ₂ SO ₄ , kg/t	2	-	0,25	-
pH final	3,05	11,36	4,4	11,2
Reagente residual, kg/t	0,3	-	-	-
Alvura, % ISO	75,8	77,2	85,3	89,5
Alvura Revertida				1,6
Número Kappa	-	5,2	-	-
Viscosidade, dm ³ /kg	-	24,5	-	18,0
Rendimento, %	98,3	99,0	99,2	98,5

Características iniciais da polpa: kappa: 10,2; viscosidade: 27,1mPa.s⁻¹; alvura: 56,3% ISO.

Quadro 6A - Resultados médios do branqueamento da polpa S15 pela seqüência DEoD(PO)

Condições Parâmetros avaliados	e Polpa S15			
	D _o	E _o	D ₁	PO
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	55	80	75	95

Tempo, min	20	20+70	180	60
Pressão, Kpa	-	200	-	300
Fator Kappa	0,20	-	-	-
ClO₂ como Cl₂, kg/t	20,4	-	7	-
H₂O₂, kg/t	-	-	-	4
NaOH, kg/t	-	8	-	6
H₂SO₄, kg/t	2	-	0,25	-
pH final	3,12	11,34	4,02	10,9
Reagente residual, kg/t	0,3	-	-	-
Alvura, % ISO	75,7	77,3	84,3	90,5
Alvura Revertida				1,6
Número Kappa	-	5,1	-	-
Viscosidade, dm³/kg	-	24,2	-	17,8
Rendimento, %	99,4	99,5	99,4	99,2

Características iniciais da polpa: kappa: 10,2; viscosidade: 27,2mPa.s⁻¹; alvura: 56,3% ISO.

Metodologia para a determinação do enxofre total reduzido

Foi transferida um alíquota de 10 mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionaram-se 25 mL de solução de iodo 0,01 N e 5 mL

de ácido sulfúrico 4 N. Posteriormente, titulou-se a mistura com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, sob agitação constante. Foram adicionadas algumas gotas de solução de amido 0,5% (indicador) e prosseguiu-se a titulação até que a mistura ficasse incolor. Para a realização dos cálculos foi titulada uma amostra em branco.

Cálculos:

$$\text{TRS} = \frac{(A - B) \times N \times 16,033 \times 1000}{V}$$

em que

A = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio na titulação da amostra em branco;

B = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio na titulação da amostra;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

V = volume da alíquota utilizada na titulação; e

16,033 = equivalente-grama do enxofre total reduzido.