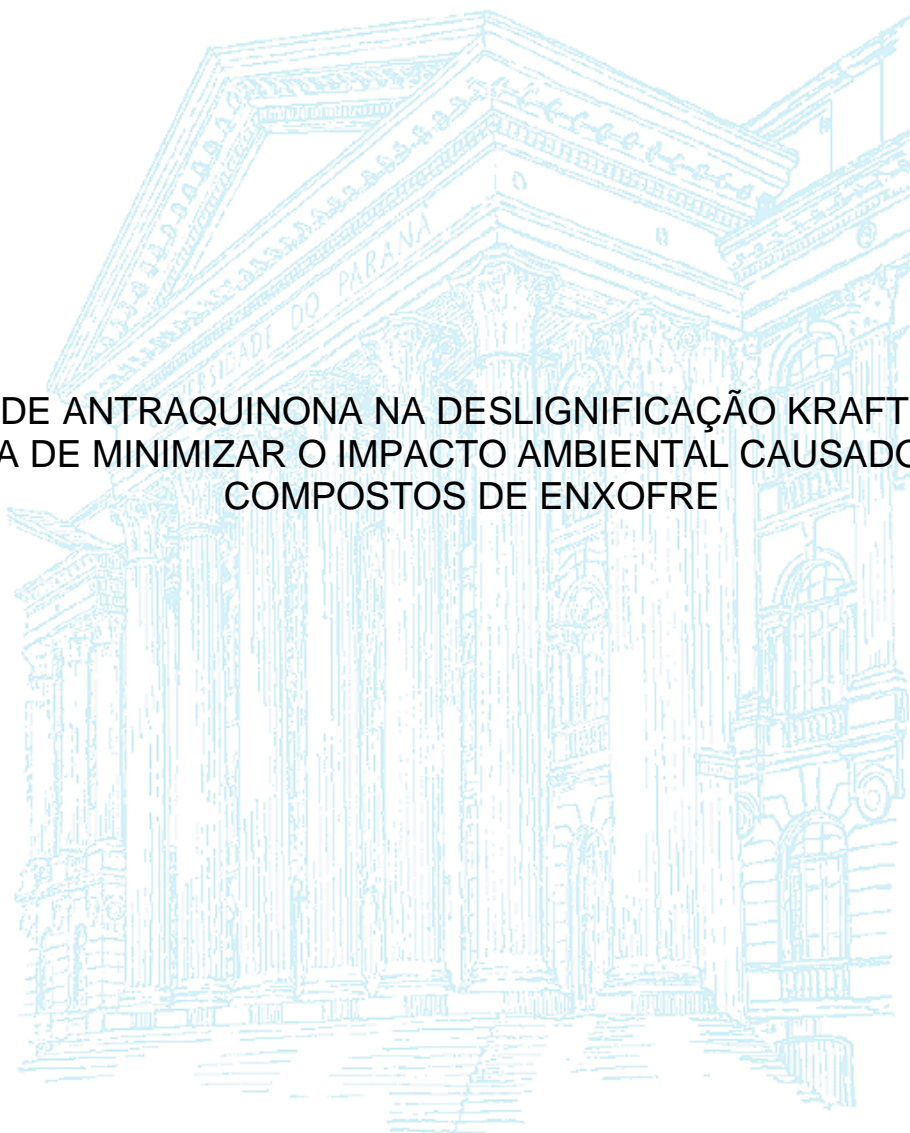


SANDRA MARA MARTINS

USO DE ANTRAQUINONA NA DESLIGNIFICAÇÃO KRAFT COMO
FORMA DE MINIMIZAR O IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO PELOS
COMPOSTOS DE ENXOFRE



CURITIBA
2011

SANDRA MARA MARTINS



USO DE ANTRAQUINONA NA DESLIGNIFICAÇÃO KRAFT COMO
FORMA DE MINIMIZAR O IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO PELOS
COMPOSTOS DE ENXOFRE

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Meio
Ambiente ao Programa de Pós-Graduação em
Meio Ambiente Urbano e Industrial, do Setor de
Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Arislete Dantas de Aquino

CURITIBA

2011

Martins, Sandra Mara

Uso de antraquinona na deslignificação Kraft como forma de minimizar o impacto ambiental causado pelos compostos de enxofre / Sandra Mara Martins. – Curitiba, 2011.

84 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Arislete Dantas de Aquino

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Polpa de madeira. 3. Compostos de enxofre - Impacto ambiental. I. Aquino, Arislete Dantas de. II. Título.

CDD 676.126

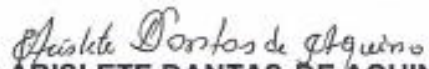
TERMO DE APROVAÇÃO

SANDRA MARA MARTINS

**USO DE ANTRAQUINONA NA DESLIGNIFICAÇÃO KRAFT COMO FORMA DE
MINIMIZAR O IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO PELOS COMPOSTOS DE
ENXOFRE**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a):


Prof(a). Dr(a). **ARISLETE DANTAS DE AQUINO**
DEQ/UFPR


Prof(a). Dr(a). **SIMONE RIBEIRO MORRONE**
DETF/UFPR


Prof(a). Dr(a). **JUAREZ SOUZA DE OLIVEIRA**
DEQ/UFPR



Prof. Dr. **ALVARO LUIZ MATHIAS 09409-9**
Coordenador do TC/MAUI-UFPR

Curitiba, 21 de dezembro de 2011.

Ao Iverlando
e meus filhos Guilherme,
Leonardo e Fernando
Ofereço

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter-me dado os dons da vida, sabedoria e humildade, sem os quais não teria chegado até aqui e por me fornecer capacidade de continuar o meu caminho, indo muito mais além.

Aos meus pais, Airton (*in memoriam*) e Clair, pela dedicação, amor, compreensão, motivação, carinho, a eles o meu sincero agradecimento, pois foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Iveraldo João Martins, grande responsável por essa conquista, pelo amor, carinho, ajuda e paciência, pois nos momentos mais difíceis sempre me incentivou.

Aos meus filhos, Guilherme, Leonardo e Fernando pelo amor e carinho e pela compreensão da ausência em certas horas, pois mesmos sendo difícil, compreenderam a importância dessa ausência.

A toda a minha família pelo amor, compreensão e incentivo dado por eles.

A Prof^a Dr^a Arislete Dantas de Aquino pela orientação, dedicação e paciência na realização deste trabalho.

Ao SENAI – Serviço Nacional Aprendizagem Industrial pela oportunidade de realizar esse mestrado e com isso adquirir mais conhecimento.

A Universidade Federal do Paraná, ao SENAI e a Universidade de Stuttgart-Alemanha pela oportunidade e em especial aos professores do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial - MAUI, pelos ensinamentos ministrados durante o curso, pelas palavras de encorajamento e pela amizade.

A KLABIN S.A. pelo apoio material com relação as amostras de madeira e licor branco para os cozimentos, assim como o empréstimo do equipamento para medir a emissão de gases poluentes. Em especial aos funcionários Valdir Oliveira e Henrique Luvison Gomes da Silva pela colaboração.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização dessa etapa na minha vida e para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

A produção de polpa celulósica é de grande importância nas indústrias de celulose e papel e na economia brasileira, uma vez que o Brasil se destaca mundialmente por sua elevada produção e exportação de papel. Dentre as várias operações unitárias que constituem o processo de obtenção de celulose, a mais crítica é com certeza a que envolve as reações químicas no reator, pois é principalmente nessa etapa que se define a qualidade da polpa produzida, assim como pode tornar mais fácil as etapas posteriores, ou seja, o branqueamento e a recuperação química dos produtos residuais. A recuperação química é constituída pelos processos de evaporação do licor negro, pela queima de sólidos na caldeira de recuperação e a etapa de caustificação. No Brasil, o método mais utilizado para a produção de celulose é o processo Kraft, o qual apresenta como vantagens a alta qualidade da polpa produzida e o fato de ser possível a recuperação de produtos químicos residuais. Como desvantagem desse processo tem-se o baixo rendimento e o considerável impacto ambiental causado pela utilização do sulfeto de sódio no licor de cozimento, o qual leva à formação de gases a base de enxofre, sendo estes grandes poluentes. Nesse sentido foi desenvolvido um esquema experimental constando de um digestor com câmeras individuais e um analisador de gases. Utilizou-se como aditivo a antraquinona, em substituição parcial ao sulfeto de sódio, no cozimento da madeira de *Eucalyptus grandis*, com diversos teores de sulfeto de sódio (0%, 14%, 21% e 28%) para verificar o efeito desta adição no grau de deslignificação, e nos rendimentos bruto e depurado do processo. O Fator H mantido constante em todos os cozimentos foi definido para se atingir valores aproximados de número kappa igual a 30. Para o grau de deslignificação observou-se que para o mesmo teor de sulfeto de sódio houve uma redução no número kappa e que conforme se aumentava o teor de sulfeto de sódio essa tendência se tornava menor. Quanto ao rendimento bruto observou-se que ocorreram ganhos com a adição de antraquinona em todos os níveis de sulfeto de sódio. Para o rendimento depurado houve a mesma tendência, ou seja, houve ganhos. O menor teor de sulfeto de sódio aplicado no licor de cozimento mostrou ser uma possibilidade interessante para diminuir o impacto ambiental do processo Kraft, pois se conseguiu uma redução significativa na formação dos gases, SO_2 e H_2S , que são os principais responsáveis pelo odor característico das indústrias de papel e celulose. Foi verificado ainda que para valores de Fator H constante, a carga de antraquinona aplicada e a respectiva redução no teor de sulfeto de sódio influenciaram os parâmetros avaliados do processo Kraft, podendo dessa forma obter polpas celulósicas no padrão desejado causando um menor impacto ambiental com a redução dos gases derivados do enxofre.

Palavras-chave: Processo Kraft; Antraquinona; Deslignificação; Impacto Ambiental; Poluição Atmosférica; Enxofre Total Reduzido

ABSTRACT

The production of pulp is very important in pulp and paper industries. Brazil stands out worldwide for its high production and export of paper. Among the various unit operations that constitute the process of obtaining cellulose, the most critical is certainly the one involving chemical reactions in the reactor, it is mainly at this stage that defines the quality of pulp produced, and may make it easier for later stages, ie, bleaching and chemical recovery of waste products. The chemical recovery process consists of the evaporation of black liquor, in the burning of the solids in the recovery boiler and causticizing step. In Brazil, the most widely used method for the production of pulp is the Kraft process, which has advantages such as high-quality pulp produced and the fact that it is possible to regenerate residual chemicals. The disadvantage of this process is the low yield and considerable environmental impact caused by the use of sodium sulfide in the cooking liquor, which leads to the formation of sulfur-based gases, which are major pollutants. So, an experimental scheme was developed consisting of a digester with individual cameras and a gas analyzer. It was used as an additive to Anthraquinone in the partial replacement of sodium sulfide in the cooking of *Eucalyptus grandis* with various concentrations of sodium sulfite (0%, 14%, 21% and 28%) to determine the effect of this addition the degree of delignification, yield and the screened yield. The Factor H kept constant in all cooking was set to achieve approximate values of kappa number equal to 30. For the degree of delignification was observed that for the same amount of sodium sulfide was a reduction in kappa number and as it increased the sodium sulfide content this trend became less. The yield showed that gains occurred with the addition of anthraquinone at all levels of sodium sulfide. For the screened yield the same trend, ie, there were gains. The lower content of sodium sulfide used in cooking liquor proved to be an interesting possibility to reduce the environmental impact of the Kraft process, because it was possible a significant reduction in the formation of gases, SO₂ and H₂S, which are primarily responsible for the characteristic odor of pulp and paper industries. It was also verified that for values of factor H in the load applied and its anthraquinone reduction in the sodium sulfide content influenced the evaluated parameters of the Kraft process and can thereby obtain the desired pattern pulps causing less environmental impact by reducing gas sulfur derivatives.

Keywords: Kraft process; Anthraquinone; Delignification, Environmental Impact, Air Pollution, Total Reduced Sulfur

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL	23
FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E RECUPERAÇÃO QUÍMICA.....	24
FIGURA 3 – ETAPAS DO PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO.....	25
FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE	27
FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DA HEMICELULOSE	28
FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA.....	30
FIGURA 7 – CURVA DO FATOR H.....	34
FIGURA 8 – SETORES DE MAIOR IMPORTÂNCIA NA GERAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS E TRS NA INDÚSTRIA DE CELULOSE	38
FIGURA 9 – COZIMENTO PROLONGADO CONTÍNUO E MODIFICADO (EMCC)	43
FIGURA 10 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ANTRAQUINONA.....	46
FIGURA 11 – PRODUTOS DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DA ANTRAQUINONA	47
FIGURA 12 – MECANISMO REDOX DA ATUAÇÃO DA AQ/AHQ NO PROCESSO DE COZIMENTO	48
FIGURA 13 – CAVACOS DE <i>EUCALYPTO GRANDIS</i> ANTES DA CLASSIFICAÇÃO.....	50
FIGURA 14 – CAVACOS DE <i>EUCALYPTUS GRANDIS</i> APÓS CLASSIFICAÇÃO	51
FIGURA 15 – DIGESTOR ROTATIVO	52
FIGURA 16 – DEPURADOR DE POLPA CELULÓSICA	53
FIGURA 17 – APARELHO TEMPEST 100	54
FIGURA 18 – MONITOR DE EMISSÕES TEMPEST 100 ACOPLADO A VÁLVULA DE DEGASAGEM DO DIGESTOR	57
FIGURA 19 – DESCARGA DA POLPA CELULÓSICA.....	58
FIGURA 20 – POLPA DEPURADA (ACEITE)	59
FIGURA 21 – EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO.....	64

FIGURA 22 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA E DA REDUÇÃO DO SULFETO DE SÓDIO NO NÚMERO KAPPA.....	66
FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DO TEOR SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO BRUTO.....	69
FIGURA 24 – EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO DEPURADO	71
FIGURA 25 – EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NA EMISSÃO DE SO ₂ .	73
FIGURA 26 – EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NA EMISSÃO DE H ₂ S.	75
FIGURA 27 – VALOR MÉDIO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE NO GÁS AMOSTRADO	76
FIGURA 28 – PERCENTUAL DE REDUÇÃO NA EMISSÃO DE SO ₂ E H ₂ S	76

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	37
QUADRO 2 – EMISSÕES POR FONTES EM INDÚSTRIA PRODUTORA DE CELULOSE.....	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EXPORTAÇÃO POR ÁREA PLANTADA.....	18
TABELA 2 – PRINCIPAIS EMPRESAS PRODUTORAS DE CELULOSE NO BRASIL E A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (2008/2009)	19
TABELA 3 – MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE CELULOSE E PAPEL – 2009	20
TABELA 4 – SUBSTÂNCIAS MACROMOLECULARES DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA	27
TABELA 5 – ODOR CARACTERÍSTICO E O LIMITE DE PERCEPÇÃO (LPO) DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE	35
TABELA 6 – EFEITO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO NOS SERES HUMANOS	36
TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES TÍPICAS DE GASES TRS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT	40
TABELA 8 – IONIZAÇÃO DO SULFETO DE SÓDIO EM FUNÇÃO DO PH.....	41
TABELA 9 – ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO TEMPEST 100.....	54
TABELA 10 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	55
TABELA 11 – EFEITO DA VARIAÇÃO DO FATOR H NO NÚMERO KAPPA.....	63
TABELA 12 – VALORES DE NÚMERO KAPPA OBTIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS.	64
TABELA 13 – VALORES DE NÚMERO KAPPA OBTIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS.	65
TABELA 14 – RESULTADOS DE RENDIMENTO BRUTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA.....	68
TABELA 15 – RESULTADOS DE RENDIMENTO DEPURADO EM FUNÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA.....	70
TABELA 16 – VALORES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE MEDIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	72
TABELA 17 – VALORES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS	74

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
1.1.OBJETIVO GERAL.....	16
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.O PAPEL	17
2.2.PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CELULOSE	18
2.2.1.Eucalyptus.....	20
2.2.2.Processos de polpação alcalina	21
2.2.2.1.Processo Soda.....	21
2.2.2.2.Processo Kraft.....	22
2.3.PROCESSO DE COZIMENTO KRAFT	22
2.3.1.Variáveis operacionais do Processo Kraft	26
2.3.1.1.Relação licor-madeira.....	26
2.3.1.2.Tempo de cozimento e temperatura	26
2.3.1.3.Matéria-prima	26
2.3.2.Teor de sulfeto de sódio.....	31
2.3.3.Descrição cinética do processo	32
2.3.4.Fator H.....	33
2.4.EMISSIONES ATMOSFÉRICAS	35
2.5.DESLIGNIFICAÇÃO INTENSIVA	41
2.6.MODIFICAÇÃO NO PROCESSO KRAFT.....	42
2.6.1.Cozimentos modificados	42
2.6.2.Cozimento com aditivos	43
2.6.2.1.Antraquinona.....	45
3.MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1.MATERIAL	50
3.1.1.Cavacos de madeira.....	50
3.1.2.Licor branco	51
3.1.3.Solução de antraquinona	51
3.1.4.Sistema experimental utilizado para obtenção da celulose	52
3.1.5.Reator	52

3.1.6. Depurador	53
3.1.7. Analisador de combustão e monitor de emissões gasosas.....	53
3.2. METODOLOGIA.....	55
3.2.1. Análise do Licor Branco	55
3.2.2. Cozimento Experimental	55
3.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	56
3.3.1. Determinação do rendimento em celulose	58
3.3.2. Determinação do número kappa	60
3.3.2.1. Procedimento da análise do número Kappa	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1. EFEITO DO FATOR H NA ETAPA DE COZIMENTO DO PROCESSO KRAFT	63
4.2. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO (NÚMERO KAPPA).....	63
4.3. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO (NÚMERO KAPPA)	65
4.4. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO BRUTO.....	67
4.5. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO DEPURADO.....	70
4.6. EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE Na ₂ S NA EMISSÃO DE SO ₂	72
4.7. EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NA EMISSÃO DE H ₂ S	74
4.8. VALOR MÉDIO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE NO GÁS AMOSTRADO	75
4.9. PERCENTUAL DE REDUÇÃO NA EMISSÃO DE SO ₂ E H ₂ S.....	76
5. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de celulose e papel, destacando-se mundialmente por produzir e abastecer os mercados com expressivas quantidades de papel de embalagem, papel para impressão e papel cartão.

Ao longo desses anos, o Brasil vem obtendo celulose a partir de matérias-primas como o *Pinus* e o *Eucalyptus*, que apresentam respectivamente fibras longas e fibras curtas, sendo que obtenção de fibras curtas vem se destacando no contexto nacional.

O processo químico mais empregado para a produção de polpa celulósica é o processo Kraft devido às vantagens que o mesmo apresenta sobre os demais processos químicos, tais como, obtenção de polpa com alta resistência mecânica, flexibilidade em relação à matéria-prima utilizada e a possível recuperação do licor de cozimento, onde através da queima na caldeira de recuperação, o material orgânico é queimado sendo utilizado como fonte de energia para geração de vapor e o material inorgânico é convertido em produtos possíveis de recuperação (carbonato de sódio e sulfeto de sódio).

O processo Kraft apresenta algumas desvantagens, como o baixo rendimento e o odor característico desse processo, que é devido à formação de compostos de enxofre, que não devem ser menosprezados, pois provocam efeitos negativos ao meio ambiente.

Uma das formas de eliminar o problema dos gases gerados seria aplicar uma menor quantidade de sulfeto de sódio no processo Kraft, mas isso levaria a uma diminuição no rendimento e na qualidade da polpa produzida. Ao eliminar totalmente o sulfeto de sódio do processo Kraft se estaria convertendo o mesmo para o processo Soda que apresenta como características, baixos rendimentos e baixa qualidade de polpa, devido ao longo tempo de cozimento, as altas temperaturas e elevadas cargas alcalinas.

A questão ambiental envolvendo os problemas gerados por indústrias químicas vem sendo alvo de constantes debates. A conscientização das pessoas e a participação das mesmas em programas que tem como objetivo reduzir a poluição, além da postura de muitos setores produtivos, no intuito de reduzir a descarga de

substâncias poluentes no meio ambiente vem se propagando cada vez com mais intensidade.

O final do século XX foi marcado pela globalização e pela percepção do seu efeito à degradação ambiental. Esta percepção elencou uma série de medidas reguladoras, inicialmente em escala regional, como legislação ambiental focada em meios específicos (água, solo, ar), mecanismos de controle e licenciamento de indústrias.

No final da década de 60, ficou nítida a necessidade de uma integração entre os diversos segmentos da sociedade e de ações globalizadas direcionadas ao meio ambiente.

A preocupação com a evolução dos processos para obtenção de polpa celulósica tem sido constante, pois com o aumento da produção de papel surge a necessidade de melhorar a eficiência e a seletividade desse processo através de alterações nos projetos dos diversos equipamentos que o constituem, assim como nos conceitos envolvidos. Isso se faz necessário para aumentar o rendimento em polpa celulósica, sem provocar maior impacto ambiental.

Atualmente as indústrias de celulose estão focadas na maior eficiência da remoção da lignina pelo processo Kraft, devido às pressões ambientais e de mercado. A deslignificação seletiva realizada através da distribuição alcalina e da diminuição da temperatura máxima de cozimento, tendo em vista o aumento do rendimento sem prejuízo na qualidade da polpa, é um exemplo de processos de obtenção de polpa com baixo impacto ambiental.

Segundo Silva *et al.* (2001) os processos Kraft modificados não eliminam a formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS – Total Reduced Sulfur), tais como a metilmercaptana (CH_3SH), o dimetilssulfeto (CH_3SCH_3) e o dimetildissulfeto (CH_3SSCH_3), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

De acordo com Springer (1999) mudanças no processo Kraft, como por exemplo, a redução da quantidade de sulfeto de sódio com a adição de antraquinona (AQ), pode representar uma alternativa para reduzir a carga poluente liberada na atmosfera durante o processo de alívio dos gases contidos no digestor, tais como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o dióxido de enxofre (SO_2).

Normalmente, a AQ tem sido empregada pelas indústrias de celulose visando o aumento de rendimento, menor produção de sólidos para a recuperação e redução

do número kappa e, com isso melhor desempenho em determinados setores, tais como, digestores, caldeira de recuperação, caustificação (FRAGA et al., 2002).

Dependendo das características de operação de cada indústria produtora de celulose é possível esperar uma redução de TRS com a adição de pequenas quantidades de antraquinona e uma redução do teor de sulfeto de sódio aplicado no processo.

As novas tecnologias para a produção de polpas celulósicas representam uma significativa melhoria no processo Kraft tornando-o mais competitivo e com a produção de polpas com melhor qualidade. A adição de antraquinona assim como a redução do teor de sulfeto são de grande importância para o setor de celulose devido a possibilidade de aumentar a produção de polpas a partir de *Eucalyptus grandis*, assim como a redução da formação de gases poluentes.

Para uma empresa ser reconhecida e buscar sua excelência, deve obrigatoriamente ter um bom rendimento econômico, respeitar o meio ambiente e exercer o seu papel na sociedade onde está instalada.

Segundo Santi (2011) a disputa por mercados é cada vez mais acirrada devido a globalização. No contexto setorial do papel, as questões ambientais ganham importância diariamente, em especial pelo aumento da consciência social sobre o meio ambiente e a necessidade de sua preservação.

Diante disso surgiram mecanismos de comprovação, tanto no setor florestal como no setor de produção, os quais atestam a qualidade do produto que mantém uma relação amigável com o meio ambiente em seus processos produtivos, desde o reflorestamento até o produto chegar às mãos do consumidor.

Neste sentido o presente trabalho teve por objetivo avaliar o uso da antraquinona, como substituto parcial do sulfeto de sódio no processo Kraft convencional, utilizando como matéria-prima a madeira de *Eucalyptus grandis*, de forma a contribuir para tornar esse processo mais competitivo comercialmente, pelo aumento no rendimento e também por minimizar os danos ambientais, pela menor emissão de poluentes atmosféricos à base de enxofre, indo ao encontro ao apelo por “tecnologia limpa” de produção.

1.1 OBJETIVO GERAL

A presença de sulfeto de sódio no licor de cozimento Kraft promove uma deslignificação rápida da matéria-prima empregada, porém proporciona a inconveniente formação de compostos a base de enxofre que possuem odores desagradáveis.

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o impacto da substituição parcial do sulfeto de sódio pela antraquinona na geração e emissão dos compostos de enxofre, na redução do grau de deslignificação, nos rendimentos bruto e depurado da polpa celulósica obtida pelo processo Kraft.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem como objetivos específicos

- Verificar e quantificar experimentalmente a formação dos gases, SO_2 e H_2S , liberados durante o cozimento de polpas celulósicas no processo Kraft, após a substituição parcial do sulfeto de sódio pela antraquinona;
- Avaliar a influência da adição de antraquinona em substituição parcial do sulfeto de sódio no número kappa da polpa celulósica obtida experimentalmente pelo processo Kraft;
- Verificar experimentalmente a influência da adição de antraquinona e a redução parcial do uso de sulfeto de sódio sobre a quantidade de rejeitos formados;
- Avaliar experimentalmente o efeito da adição da antraquinona e a redução parcial do sulfeto de sódio sobre o rendimento bruto e o rendimento depurado no processo Kraft.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O PAPEL

Nos primórdios de sua história o ser humano registrava suas atividades em pedras ou em metais. O papel também vem sendo utilizado para a humanidade contar a sua história, tendo como origem o papiro – planta nativa dos pântanos egípcios.

A história da fabricação do papel pode ser rastreada até cerca de 105 D.C, quando Ts'ai-Lun produziu uma folha de papel usando trapos velhos e tecidos (SIXTA, 2006). Por mais de 600 anos os chineses detiveram esse conhecimento, sendo este segredo desvendado no ano de 751 quando o exército árabe atacou a cidade de Samarcanda, dominada pelo império chinês (BRACELPA, 2011).

A fabricação de papel começou na Europa no século XI através da Espanha, e no século XIV já existia uma série de indústrias de papel, particularmente na Espanha, França e Alemanha (SIXTA, 2006).

No século XVIII iniciou-se a modernização da indústria papelreira, devido a Revolução Industrial e, com a intensificação da indústria têxtil, houve maior disponibilidade de trapos, uma das matérias-primas da época.

Desde os tempos remotos até o final do século XVIII, a fabricação do papel foi manual. Em 1799, o francês Louis Nicolas Robert inventou a primeira máquina para fazer papel, sendo que pouco tempo depois os irmãos Fourdrinier apresentaram o método de fabricar papel de forma contínua. Em 1852, no Rio de Janeiro, instalou-se a primeira indústria de papel imprensa no Brasil. Em 1899, a Klabin Irmãos e Cia, iniciaram suas atividades no setor, operando sua primeira máquina de papel em 1906 (BRACELPA, 2011).

No Brasil, essa fase de desenvolvimento econômico ficou registrada na história como a substituição na importação de papel.

Atualmente exige-se dos fabricantes um acompanhamento sistemático das mudanças, devendo levar em conta o consumidor, que hoje se preocupa não somente com a qualidade dos produtos, mas também com os aspectos ligados ao meio ambiente.

A TABELA 1 apresenta valores relativos do setor de celulose e papel e alguns produtos agrícolas quanto à exportação por hectare plantado no Brasil.

TABELA 1 – EXPORTAÇÃO POR ÁREA PLANTADA

PRODUTOS	EXPORTAÇÕES US\$ milhões	ÁREA PLANTADA Mil ha	US\$/ha
Complexo de Soja	17.240	22.194	777
Celulose e Papel	5.001	2.250	2.223
Café	4.279	2.110	2.028
Milho	1.390	13.587	102
Algodão	845	1.044	809

FONTE: BRACELPA, 2011

Considerando as exportações por área plantada, pode-se verificar pelos valores apresentados que o setor de celulose e papel se encontra em posição de destaque em relação aos produtos agrícolas, contribuindo, portanto de forma significativa com a balança comercial.

O setor de celulose e papel tem grande importância nas exportações brasileiras, sendo que, nos últimos anos, intensificou as operações de comércio exterior, conseguindo novos mercados, mantendo o saldo comercial positivo, o qual segundo a Bracelpa (2011) totalizou US\$ 4,9 bilhões em 2010.

2.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

A estrutura da madeira é complexa, sendo os tecidos vegetais constituídos de vários componentes químicos, que são repartidos de forma uniforme na estrutura anatômica. A composição química varia entre as espécies, dentro da mesma espécie e inclusive na mesma parede fibrosa.

A maior parte da madeira é composta de macromoléculas que formam cadeias tridimensionais interpenetradas e portam entre elas vários tipos de ligações.

A celulose é o constituinte mais importante na madeira, tanto do ponto de vista quantitativo como do ponto de vista industrial, sendo à base de numerosos produtos derivados, como as fibras têxteis: algodão, linho, rayon, viscose, verniz.

As fibras podem ser individualizadas pela dissolução seletiva da lignina com o uso de reagentes químicos ou por processos mecânicos ou ainda por processos semi-químicos (IPT, 1988).

A etapa de polpação é aquela que ocorre por processos químicos e térmicos provocando a separação das fibras que constituem a matéria-prima utilizada para a obtenção da polpa celulósica. Sob o ponto de vista técnico, a celulose é o resíduo da

madeira ou de outras matérias-primas, depois da remoção da lignina e dos demais componentes (CARDOSO *et al.*, 2006).

A TABELA 2 apresenta as principais empresas produtoras de celulose no país entre os anos 2008 e 2009.

TABELA 2 – PRINCIPAIS EMPRESAS PRODUTORAS DE CELULOSE NO BRASIL E A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (2008/2009)

Empresas	Produção (ton)		Participação	
	2008	2009	2008 (%)	2009 (%)
Fibria	4.606.800	5.177.402	36,3	38,9
Suzano Papel e Celulose	2.120.324	2.308.931	16,7	17,3
Klabin AS	1.496.694	1.458.730	11,8	11,0
Celulose Nipo-Brasileira SA Cenibra	1.158.482	1.204.258	9,1	9,0
International Paper do Brasil Ltda	810.620	807.990	6,4	6,1
Veracel Celulose SA (Stora Enso)	550.178	519.978	4,3	3,9
Jari Celulose AS	390.346	332.520	3,1	2,5
Lwarcel Celulose Ltda	223.011	240.363	1,8	1,8
Rigesa Celulose, Papel e Embs Ltda	222.667	216.663	1,8	1,6
Norske Skog Pisa Ltda	173.808	151.320	1,4	1,1
Orsa Celulose, Papel e Embs Ltda	109.624	111.912	0,9	0,8
Iguaçu Celulose, Papel AS	112.784	110.665	0,9	0,8
Celulose Irani AS	96.313	77.380	0,8	0,6
Melhoramentos Papéis Ltda	130.851	62.021	1,0	0,5
Stora Enso Arapoti Ind de Papel Ltda	82.410	61.572	0,6	0,5
Nobrecel SA – Celulose e Papel	61.794	58.838	0,5	0,4
Melhoramentos Florestal AS	-	55.228	0,0	0,4
Primo Tedesco AS	59.285	54.178	0,5	0,4
Demais	290.555	304.924	2,3	2,3

FONTE BRACELPA, 2011

Como pode ser visto na TABELA 2 apenas quatro empresas lideram o *ranking* das maiores produtoras de celulose no Brasil, respondendo em 2008 por aproximadamente 74% da produção nacional de celulose e em 2009 responderam por 76% da produção.

Carvalho (2005) lembra que desde o início das atividades no Brasil, o setor de celulose e papel teve por objetivo as exportações, por isso sempre buscou produzir de forma econômica, dentro de padrões de qualidade para poder concorrer com as empresas produtoras de países desenvolvidos.

Segundo Bracelpa (2011), o Brasil tem um papel de destaque na produção mundial de celulose, ocupando a 4ª posição no *ranking* mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Canadá.

De forma semelhante na produção de papel o Brasil ocupa a na 9ª posição no *ranking* mundial, sendo que diante dos investimentos que os produtos de celulose

e papel vêm fazendo melhores posições devem ser alcançadas em breve.

A TABELA 3 mostra a posição do Brasil entre os maiores produtores mundiais de celulose e papel.

TABELA 3 – MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE CELULOSE E PAPEL – 2009

CELULOSE		PAPEL	
País	Mil toneladas	País	Mil toneladas
1. EUA	48.329	1. China	86.391
2. China	20.813	2. EUA	71.613
3. Canadá	17.079	3. Japão	26.279
4. Brasil	13.315	4. Alemanha	20.902
5. Suécia	11.463	5. Canadá	12.857
6. Finlândia	9.003	6. Suécia	10.933
7. Japão	8.506	7. Finlândia	10.602
8. Rússia	7.235	8. Coreia do Sul	10.481
9. Indonésia	5.971	9. Brasil	9.428
10. Chile	5.000	10. Indonésia	9.363
11. Índia	3.803	11. Índia	8.693
12. Alemanha	2.542	12. Itália	8.449
Demais	24.898	Demais	84.696
TOTAL MUNDO	177.957	TOTAL MUNDO	370.687

FONTE: BRACELPA (2011)

2.2.1. *Eucalyptus*

Originário da Austrália e da Indonésia, o gênero *Eucalyptus* agrupa mais de 600 espécies, é uma das mais importantes fontes de matéria-prima para a produção de papel. No Brasil, o *Eucalyptus* encontrou ótimas condições de clima e solo para se desenvolver o que permite que seu crescimento seja mais rápido que nos demais países e apresente alto índice de produtividade (BRACELPA, 2011).

No Brasil, o *Eucalyptus* leva aproximadamente sete anos para ser colhido, sendo normalmente realizado o desbaste pelo regime de corte raso (onde todas as árvores são cortadas no mesmo momento), para aproveitamento da característica de brotação, ou seja, a partir do tronco surgem brotos que dão origem a uma nova árvore (BRACELPA, 2011).

As florestas plantadas com *Eucalyptus* estão distribuídas estrategicamente, em sua maioria, nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São

Paulo, Minas Gerais e Espírito Santo. Essas florestas visam suprir de matéria prima da indústria de papel e celulose, siderurgia a carvão vegetal, lenha, compensados, aglomerados, chapas de fibras e MDF.

Em 2010, a área ocupada por plantios florestais de *Eucalyptus* e *Pinus* no Brasil totalizou 6.510.693 ha, sendo 73,0% correspondente à área de plantios de *Eucalyptus* e 27,0% plantios de *Pinus* (ABRAF, 2011). Isso representa aproximadamente 4,7 milhões de ha de *Eucalyptus*, sendo que desse total 1,8 milhão é cultivado pela indústria de celulose e papel, o que corresponde a 81,6% das florestas plantadas desse setor (BRACELPA, 2011).

2.2.2. Processos de polpação alcalina

Segundo Sixta (2006), o termo polpação alcalina inclui todos os métodos de produção de polpa celulósica, nos quais as matérias-primas contendo fibras de celulose são tratadas com soluções alcalinas, em condições de pH que variam da faixa de 13-14 no início do cozimento até 11-12 no final.

O objetivo da polpação química da madeira consiste na remoção da lignina com a consequente separação das fibras, com danos mínimos à celulose e hemicelulose. Um dos principais objetivos de uma indústria produtora de celulose é aumentar o rendimento do processo de polpação, permitindo o aumento da produção e a redução de custos específicos de madeira (SANTIAGO e NETO, 2008).

Entre os principais processos químicos de polpação alcalina existentes pode-se citar o processo Soda e o processo Kraft.

2.2.2.1. Processo Soda

O processo Soda, precursor do processo Kraft, foi originalmente patenteado em 1854, sendo que, o principal reagente é o hidróxido de sódio. Esse processo é utilizado principalmente para o cozimento de plantas anuais e, em combinação com pequenas quantidades de antraquinona para polpação de madeiras (SIXTA, 2006)

O processo Soda apresenta desvantagens, como baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica. Segundo Gomide e Oliveira (1980), isso se deve ao tempo de deslignificação longo e às altas temperaturas e concentrações de soda necessárias para obtenção de polpas a serem branqueadas.

2.2.2.2. Processo Kraft

De acordo com Sixta (2006) o processo Kraft foi desenvolvido por Dahl em 1879, sendo patenteado em 1884, e na atualidade predomina como processo de obtenção de polpa celulósica. A polpação Kraft se desenvolveu como o processo de cozimento principal, respondendo por 89% das polpas químicas. Em comparação, apenas 5,3% da produção mundial de celulose química é obtida pelo processo Sulfito.

Os processos Soda e Kraft são semelhantes, sendo a principal diferença entre esses processos os produtos químicos utilizados para suprir as perdas do ciclo de recuperação dos reagentes na etapa de polpação. No processo Kraft utiliza-se sulfato de sódio (Na_2SO_4) enquanto que no processo Soda é utilizado o carbonato de sódio (Na_2CO_3).

2.3. PROCESSO DE COZIMENTO KRAFT

A madeira proveniente de florestas é levada ao pátio da indústria, onde seu comprimento é reduzido para adequar-se ao processo de descascamento e de redução de tamanho, para a formação dos cavacos, os quais são enviados para o digestor, onde são tratados quimicamente com uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, a qual é denominada de licor de cozimento.

Durante esse tratamento, os cavacos sofrem impregnação pelo licor de cozimento, sendo a temperatura elevada gradativamente até atingir a temperatura em torno de 170°C . Esta temperatura é mantida constante por um tempo adicional para a remoção eficiente da lignina.

Ao longo do processo realiza-se a remoção de gases que são gerados para o controle da pressão e da temperatura. Durante o tratamento termoquímico, a lignina sofre degradação, permitindo então a separação das fibras celulósicas e a obtenção de uma massa constituída de fibras individualizadas e de um licor residual, que pela sua cor escura é denominado de licor negro.

A polpa celulósica é enviada aos filtros lavadores para a remoção do licor negro residual e posteriormente armazenada. Dependendo do tipo de papel a ser produzido, a polpa celulósica pode passar pelo processo de branqueamento, constituído de uma sequência de múltiplos estágios. O tipo e o número de estágios de branqueamento de polpa Kraft dependem de alguns fatores, tais como, a proteção ao

meio ambiente, uso final da polpa branqueada, da cor desejada e do número kappa da polpa marron.

A polpa marron e a polpa branqueada são estocadas após a lavagem com um teor seco de 10 a 14%. Em indústrias que possuem máquinas de papel, a polpa é enviada para o preparo de massa e em seguida passa pelo processo de formação do papel. Já em indústrias de celulose que não possuem máquinas de papel integradas em seu processo, a polpa deve ser desaguada a teores secos entre 90 e 95% para reduzir o custo de transporte.

A FIGURA 1 apresenta as etapas do processo de produção de celulose e papel.

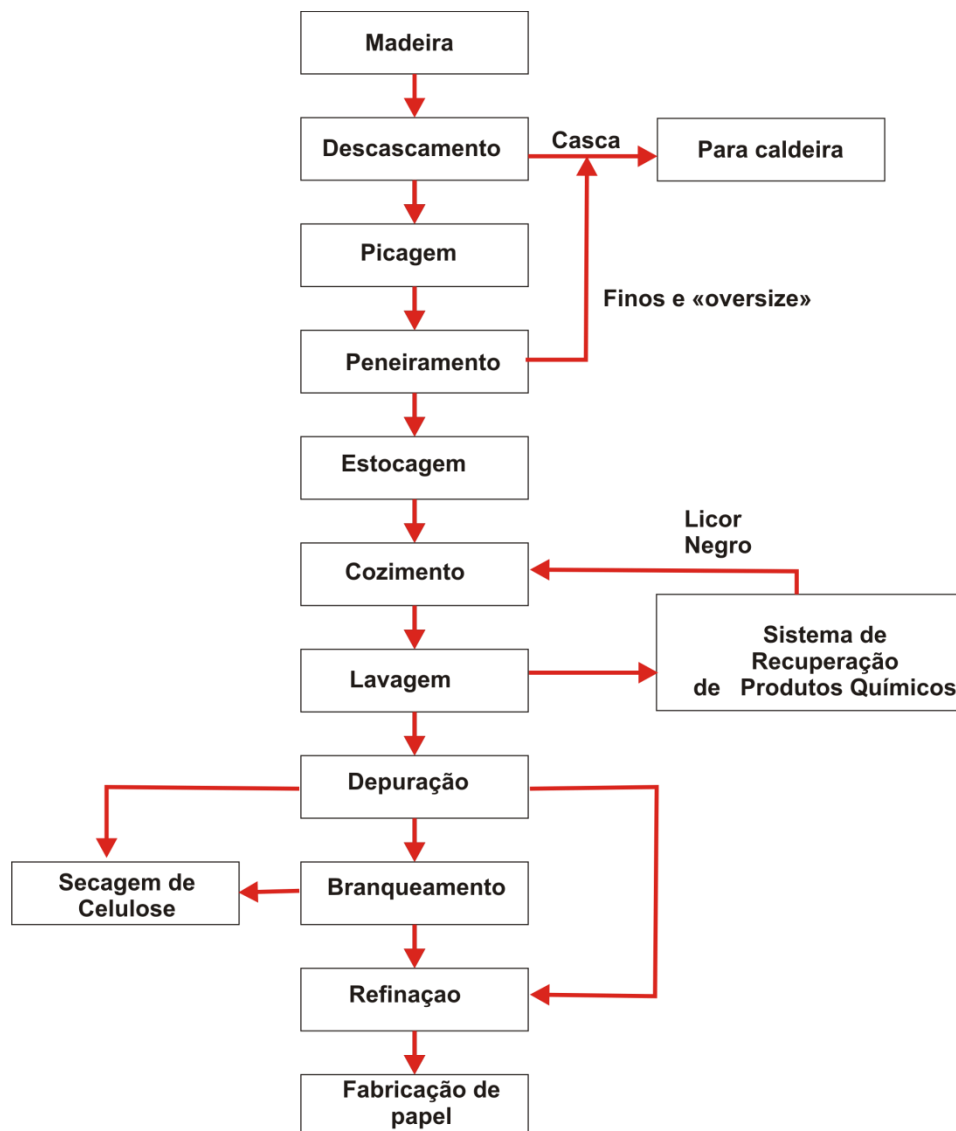


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL
 FONTE: A autora (2011)

O licor negro contendo os reagentes químicos residuais do cozimento e parte da madeira que foi degradada é enviado ao setor de recuperação, passando pelo processo de evaporação para o aumento da sua concentração, sendo posteriormente queimado para a produção de energia e recuperação do NaOH e Na₂S.

Segundo Gomide (2002), as indústrias de celulose que utilizam o processo Kraft são constituídas por:

- Linha de fibra: pátio de madeira, polpação, lavagem, branqueamento, secagem e expedição;
- Linha de Recuperação: lavagem, evaporação, caldeira de recuperação e caustificação/forno de cal;
- Utilidades: Tratamento de água e efluentes, produção de compostos químicos, geração de vapor e de ar comprimido.

A FIGURA 2 mostra as etapas do processo de obtenção de polpa celulósica e de papel

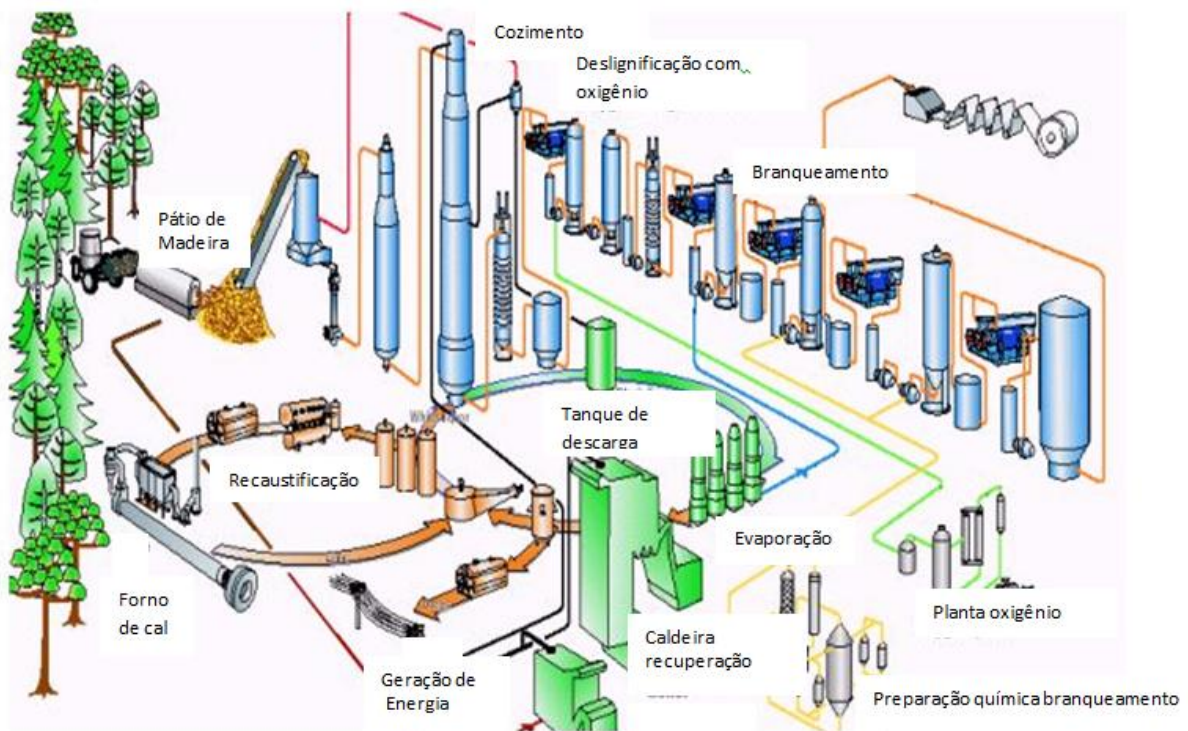


FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E RECUPERAÇÃO QUÍMICA

FONTE: www.tappsa.co.za, 2011

O processo de deslignificação é constituído basicamente de três etapas, apresentadas na FIGURA 3 e descritas a seguir (IPT, 1988):

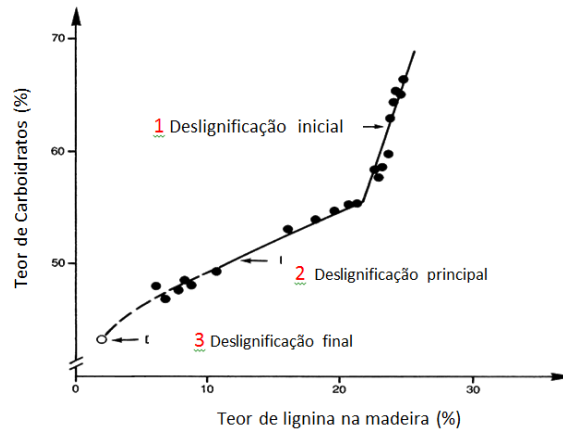


FIGURA 3 – ETAPAS DO PROCESSO DE DESLIGNIFICAÇÃO
 FONTE: IPT, 1988

- Etapa inicial (1): essa etapa é intensa e rápida, na qual os compostos voláteis presentes na madeira começam a se desprender por volatilização até a temperatura de 150°C; sendo a solubilização da lignina pequena, da ordem de 15% a 25% do total;
- Etapa principal (2): esta etapa sofre a influência da concentração de álcali e do teor de sulfeto de sódio, ocorrendo à solubilização da lignina. Esta etapa ocorre em temperaturas na faixa de 150°C e 170°. A temperatura máxima pode ser alcançada após o período de 1 hora a 1,5 horas, o que permite ao licor de cozimento penetrar nos cavacos. A cocção se mantém então na temperatura máxima até que se atinja o fator H desejado (SMOOK, 1990).
- Etapa final (3), lenta e pouco seletiva, ocorre a solubilização de parte da lignina residual e diminui o conteúdo de carboídratos. O ataque aos carboídratos acontece pelo fato de que a maior parte da lignina já foi removida na etapa principal, deixando os carboídratos mais expostos à ação dos reagentes químicos presentes no licor de cozimento. Os reagentes possuem, então, maior facilidade em atacar a cadeia celulósica enquanto se remove parte da lignina residual para atingir o número kappa desejado.

2.3.1. Variáveis operacionais do Processo Kraft

2.3.1.1. Relação licor-madeira

A relação licor-madeira fixa a concentração inicial dos reagentes no cozimento. Como as reações químicas têm maior probabilidade de ocorrer com o aumento do número de choques entre as moléculas, quanto mais concentrado for o licor, maior a velocidade de reação química (CARDOSO *et al.*, 2006).

Segundo a literatura, para o *Eucalyptus*, a proporção comumente utilizada situa-se comumente na faixa de 3,2 a 4,0 litros por kg de madeira seca (IPT, 1988).

2.3.1.2. Tempo de cozimento e temperatura

O tempo e a temperatura são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento (CARDOSO *et al.*, 2006).

O cozimento normalmente se realiza em temperaturas variando de 165°C a 170°C. Nesta faixa de temperatura o tempo de cozimento é pequeno e o ataque à celulose, é mínimo. O tempo de cozimento está ainda relacionado com outras variáveis, tais como a concentração de sulfeto de sódio e a concentração do álcali ativo.

2.3.1.3. Matéria-prima

A matéria-prima normalmente utilizada para a produção de polpa celulósica é a madeira, responsável por grandes diferenças na qualidade e propriedades da polpa produzida.

A madeira é composta principalmente por três elementos, carbono, oxigênio e hidrogênio, bem como alguns elementos inorgânicos, como sódio, potássio, cálcio, magnésio e silício, compostos estes que estão mais envolvidos no metabolismo das células vivas durante a formação e o crescimento (SIXTA, 2006).

Esses compostos formam macromoléculas, isto é, polímeros, que representam a célula principal composta de celulose, hemicelulose e lignina.

A composição química da lignina e das hemiceluloses difere dependendo do tipo de madeira, enquanto que a celulose é um componente relativamente uniforme

em todas as madeiras (SIXTA, 2006).

Segundo Cardoso *et. al.* (2006) a celulose é o constituinte mais importante na madeira, tanto do ponto de vista quantitativo como do ponto de vista industrial.

A TABELA 4 apresenta a composição percentual das madeiras macias e duras, normalmente utilizadas para a produção de polpa celulósica.

TABELA 4 – SUBSTÂNCIAS MACROMOLECULARES DA PAREDE CELULAR DA MADEIRA

	Composição % Madeira macia	Composição % Madeira dura
Celulose	40 – 44	40 – 44
Hemicelulose	30 – 32	15 – 35
Lignina	25 – 32	18 – 25

FONTE: SMOOK, 1990

- Celulose

A celulose é um hidrato de carbono, o que significa que é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, com os dois últimos elementos na mesma proporção que na água. A celulose também é um polissacarídeo, o que indica que contém muitas unidades de açúcar. Sua fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização, ou seja, o número de unidades repetitivas.

As unidades formadoras da celulose são os monossacarídeos β -D-glucose, que estão ligados através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear com grau de polimerização médio na faixa de 1.000 a 15.000.

Smook (1990) afirma que o grau de polimerização da polpa celulósica varia de acordo com a matéria-prima utilizada e do tratamento recebido por esta durante o processo de obtenção dessa polpa.

A unidade de repetição consiste em duas unidades consecutivas de anidrogucose, conhecidas como celobiose. A estrutura da celulose é representada na FIGURA 4.

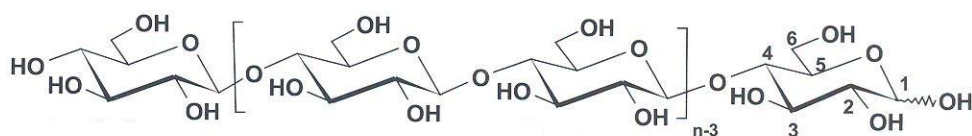


FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE

FONTE: SIXTA (2006), adaptada pelo auto

- Hemicelulose

De acordo com Smook (1990) em contraste com a celulose, que é um polímero constituído somente por unidades de glucose, as hemiceluloses são constituídas de polímeros mistos de hexoses, de pentoses e ácidos urônicos que podem ser lineares ou ramificados.

São polímeros mais complexos que a celulose, quimicamente heterogêneos, constituídos por combinações de diferentes monossacarídeos de cinco carbonos (xilose, arabinose) e seis carbonos (glucose, manose e galactose). Esses monossacarídeos, em conjunto com os ácidos urônicos, formam várias estruturas poliméricas; sendo algumas associadas com a porção celulósica da planta, enquanto outras estão mais ligadas com a lignina (CARDOSO *et al.*, 2006).

A FIGURA 5 demonstra a estrutura química da hemicelulose para madeiras duras e madeiras macias.

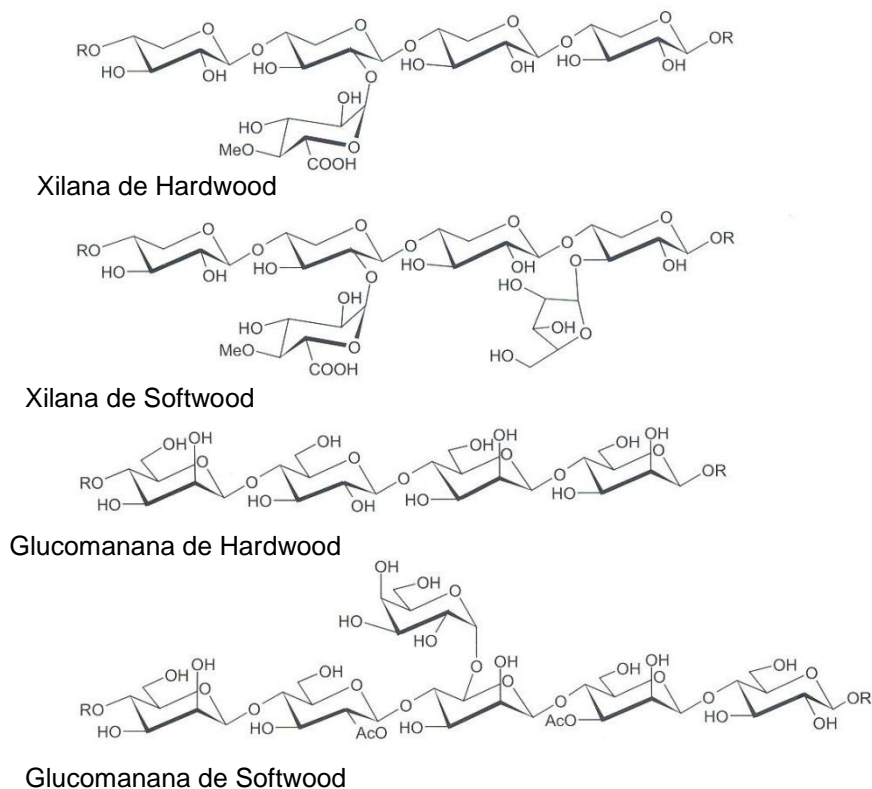


FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DA HEMICELULOSE
 FONTE: SIXTA (2006), adaptada pelo autor

Segundo Smook (1990), durante o tratamento químico da madeira para a produção de polpa celulósica, as hemiceluloses em comparação com a celulose são mais facilmente degradadas e solubilizadas. Isto se deve a sua maior reatividade que é resultado do menor grau de polimerização, por sua cadeia ser ramificada e por apresentar regiões amorfas.

As hemiceluloses atuam como matriz de suporte para as microfibrilas de celulose na parede celular. Sua natureza e proporção variam sensivelmente entre as espécies de matérias-primas. Nas coníferas predominam os galacto-mananos, enquanto nas folhosas são mais frequentes os xilanos (CARDOSO *et al.*, 2006).

Nos licores alcalinos os hexosanos são mais suscetíveis à degradação e solubilização que os pentosanos, todavia nos cozimentos com licores ácidos mostra-se uma estabilidade inversa (CARDOSO *et al.*, 2006).

- Lignina

As plantas madeireiras contém junto com a celulose e a hemicelulose uma substância amorfa, altamente polimerizada, denominada lignina. É um dos principais constituintes da madeira, representando em média de 15 a 35% dos tecidos vegetais.

Seu papel principal é formar a lamela média que une as fibras entre si, sendo que uma parte adicional da lignina está contida também na parede da fibra. A lignina proporciona rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira age como se fosse uma cola unindo as células entre si, resultando em uma estrutura forte, resistente a impactos e ataque de microorganismos (SMOOK, 1990).

Apesar de ser encontrada em muitas plantas do reino vegetal, a estrutura da lignina não é a mesma em todas elas, podendo variar em função da natureza da madeira (Angiosperma ou Gymnospermas), de acordo com a idade do vegetal (madeira jovem ou tardia, de acordo com as condições de crescimento de árvore (madeira normal ou madeira de reação).

A FIGURA 6 apresenta a estrutura da lignina que consiste principalmente de unidades de fenilpropano unidas entre si de forma tridimensional. As três ligações entre as cadeias laterais de propano e os anéis benzênicos se rompem durante as operações da polpação química liberando as fibras celulósicas (SMOOK, 1990).

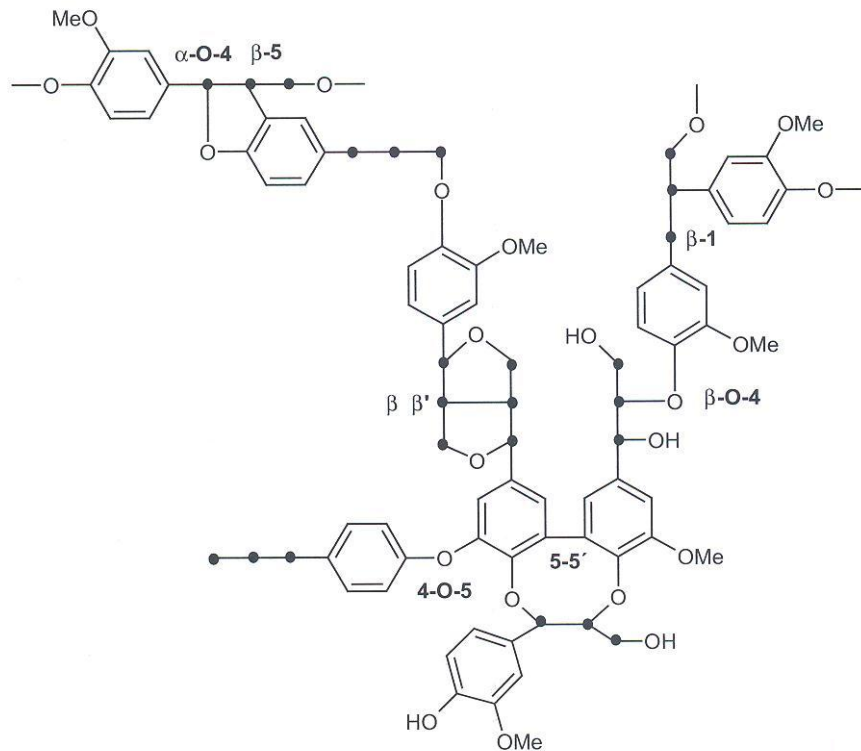


FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DA LIGNINA
 FONTE: SIXTA (2006).

- Extrativos

Além da celulose, hemicelulose e da lignina, um certo número de substâncias diversas podem estar presentes nas fibras nativas, como por exemplo, ácidos resínicos, ácidos graxos, terpenos e álcoois. A maioria dessas substâncias são solúveis em água ou solventes orgânicos neutros (SMOOK, 1990).

- Substâncias minerais

Certo número de constituintes minerais é necessário para o crescimento dos vegetais. As substâncias minerais da madeira são constituídas essencialmente por sais de cálcio, potássio e magnésio, sendo os teores dos mesmos dependentes das condições e do local de crescimento.

A porcentagem e a composição química são geralmente determinadas pela análise das cinzas após a combustão das matérias orgânicas da madeira, sob altas temperaturas.

2.3.2. Teor de sulfeto de sódio

A presença de sulfeto de sódio no licor de cozimento acelera as reações de remoção da lignina, obtendo-se polpas com fibras mais resistentes para um mesmo grau de deslignificação (SMOOK, 1990).

Para madeiras de eucalipto admite-se serem muito reduzidas às vantagens do uso de teores de sulfeto de sódio acima de 20%, para madeira de coníferas recomenda-se o uso de 25 a 30%, especialmente na obtenção de polpas a serem branqueadas. Teores de sulfeto de sódio acima de 25% trazem o indesejável aumento no nível de odor nos efluentes das indústrias (IPT, 1988).

Segundo Smook (1990) cozimentos de madeira utilizando concentrações de sulfeto de sódio maiores que 14% sobre o total de álcali ativo presente não apresentam ganhos significativos no rendimento ou resistências físicas na polpa obtida, enquanto concentrações inferiores a 14% de sulfeto de sódio, relacionado ao álcali ativo durante a polpação, pouco ajudam na deslignificação da polpa.

O sulfeto de sódio em solução aquosa hidrolisa-se de acordo com a reação abaixo:



Existe um equilíbrio entre os quatro reagentes mostrados na reação. Dessa forma, o sulfeto de sódio presente no licor aumenta a disponibilidade de hidróxido de sódio conforme este vai sendo consumido pelas reações com a matéria-prima durante o cozimento.

A presença de sulfeto de sódio aumenta a velocidade e a efetividade da remoção da lignina, provavelmente porque o grupo-SNa (enxofre e sódio) reage com a mesma tornando-a mais solúvel. Durante o processo Kraft forma-se tiolignina, juntamente com lignina sódica (SMOOK, 1990).

Um dos inconvenientes da presença de sulfeto de sódio no licor de cozimento é a formação durante o processo de cozimento de compostos de odores desagradáveis, entre os quais se destacam as mercaptanas e tio-éteres (SMOOK, 1990).

2.3.3. Descrição cinética do processo

No processo Kraft são utilizados como reagentes o NaOH e o Na₂S, sendo que estes eletrólitos fortes em solução aquosa dissociam-se completamente em Na⁺, OH⁻ e S⁻². O íon S⁻² em meio aquoso reage segundo as reações abaixo:



Existem discordâncias sobre quem fornece a melhor mensuração da concentração química para o cozimento Kraft, se o hidróxido de sódio ou o sulfeto de sódio.

Embora tanto o hidróxido de sódio e sulfeto de sódio tomem parte na reação de cozimento, o responsável pela principal força de reação é o hidróxido de sódio, pois o sulfeto hidrolisa em solução. Sendo que apenas ½ do sulfeto de sódio é realmente efetivo na cinética da reação (Smook, 1990).

Nos processos Kraft com bom controle do teor de sulfeto de sódio, pouca diferença prática existe quando a quantificação na aplicação química é realizada pelo álcali ativo ou pelo álcali efetivo.

De acordo com Smook (1990), as reações que se processam durante o cozimento são complexas, a remoção da lignina é lenta e difícil, sendo os carboidratos de baixo peso molecular dissolvidos sob a forma de sais sódicos. O ataque às hemiceluloses é amenizado pela presença do NaHS (Sulfeto ácido de sódio).

O complexo lignina e hemicelulose é desfeito, os grupos metoxil da lignina sofrem hidrólise, sendo este fato evidenciado pela formação de metanol, pela eliminação do grupo metoxil e pela formação de produtos de odor desagradável, tais como H₂S e mercaptanas (IPT, 1988).

O sulfeto de sódio aumenta a velocidade de deslignificação. A presença de compostos sulfidizados provenientes da lignina são causadores da cor escura das polpas.

O processo Kraft pode ser descrito cineticamente pelas diferentes etapas apresentadas a seguir:

- Transporte de massa, por difusão de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos;
- Difusão dos íons da superfície dos cavacos para o interior dos mesmos;
- Reações químicas entre os íons e componentes da madeira;
- Difusão dos produtos das reações para a superfície externa dos cavacos;
- Transporte dos produtos das reações da superfície dos cavacos para o licor de cozimento.

2.3.4. Fator H

O cozimento ocorre mediante uma série de reações químicas, sendo as mesmas regidas pela cinética, ou seja, a taxa pela qual a reação ocorre. Usualmente, a taxa de reação é afetada pela concentração dos reagentes químicos aplicados no cozimento e pela temperatura da reação. Quando aumentamos a concentração de NaOH ou a temperatura, aumenta-se a taxa de reação.

Em todos os processos químicos de produção de celulose para papel as variáveis tempo e temperatura de deslignificação são de máxima importância pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final.

Vroom, em 1957, conseguiu expressar através de uma única variável a correlação existente entre a solubilização da lignina e as variáveis tempo e temperatura. Esta variável foi denominada de Fator H e é calculada com base na área sob a curva da velocidade de reação em função do tempo, pela equação descrita abaixo (SMOOK, 1990).

$$\text{Fator H} = \int_0^t e^{43,2 - (16.161/T)} dt \quad [4]$$

Sendo:

e = número de Euler;

43,2 = fator de frequência, (T = 373K, k = 1);

EA / R = 16.16, (EA = 32.097 cal/mol e R = 1,986 cal/mol.K);

T = temperatura (K);

t = tempo (h).

Os cozimentos com Fator H semelhante para diferentes relações de tempo e temperatura, permanecendo as demais condições constantes, produziram polpas com rendimento e concentração de lignina residual semelhantes. Entretanto para uma perfeita aplicação do Fator H são necessárias condições pré-fixadas de madeira e de licor de cozimento, sem as quais o índice de associação tempo e temperatura não representa o fenômeno com sucesso (CARDOSO *et. al.*, 2006).

A FIGURA 7 apresenta a relação entre diferentes Fatores H e o percentual de lignina residual.

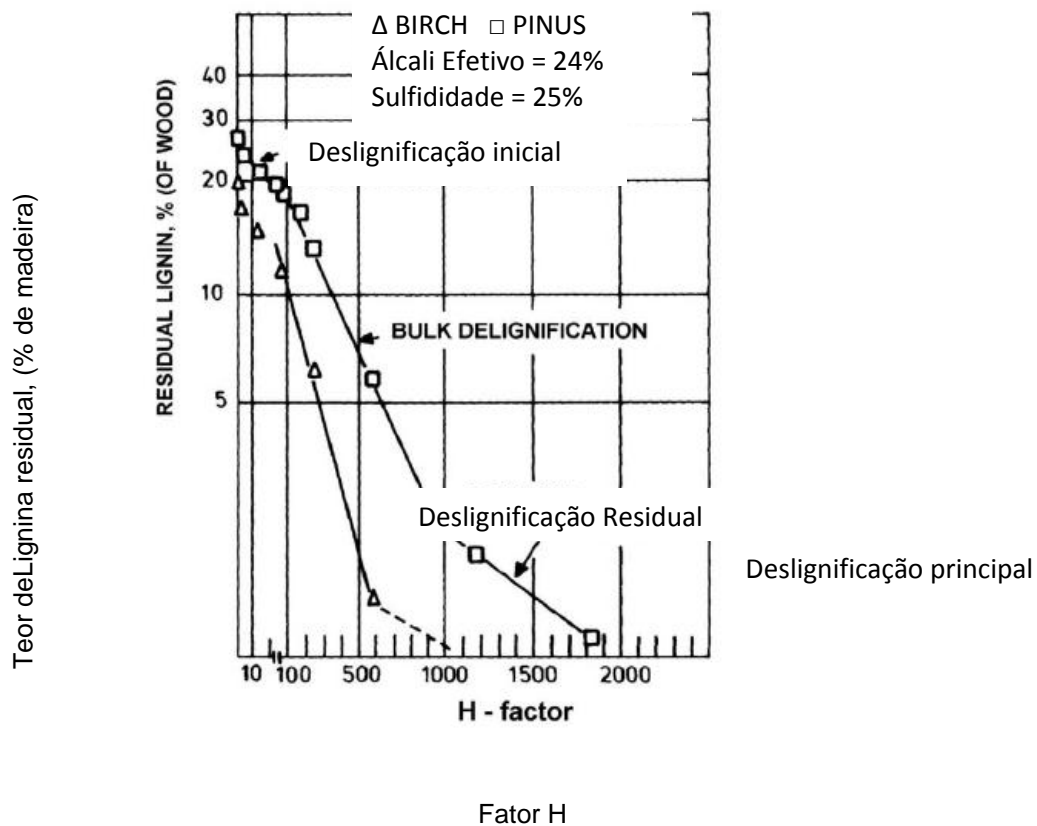


FIGURA 7 – CURVA DO FATOR H
 FONTE: SMOOK (1990)

Conforme demonstrado na FIGURA 7, quando maior o Fator H, menor a quantidade de lignina residual na polpa celulósica, isto se deve ao maior tempo de cozimento, ou a temperatura máxima mais elevada ou ainda, à soma dos efeitos dessas duas variáveis. Pode-se dizer que a área que se encontra sob a curva de velocidade de reação contra o tempo de reação fornece a medida da quantidade de deslignificação obtida.

2.4. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Segundo Sixta (2006), durante a etapa de cozimento no processo Kraft, compostos fétidos e tóxicos são formados devido às reações da lignina com o enxofre contido no sulfeto de sódio, sendo que grandes esforços devem ser feitos para coletar estes gases e convertê-los em compostos inofensivos por reações de oxidação.

De acordo com Neuberger (2008), os gases de alívio dos digestores e os gases do tanque de descarga são encaminhados aos condensadores, onde ocorre a formação do condensado contaminado com TRS. Os gases incondensáveis são enviados para o forno de cal ou em alguns casos para um incinerador específico com o intuito de diminuir o impacto ambiental causado pelas emissões odoríferas.

Da mesma forma, as emissões não condensáveis de compostos reduzidos de enxofre provenientes da planta de evaporação e do condensador de licor negro da caldeira de recuperação são encaminhadas ao forno de cal.

Apesar de empresas produtoras de celulose pelo processo Kraft fazerem uso da tecnologia disponível, a emissão remanescente possui compostos odoríferos em concentração capaz de causar malefícios à sociedade, devido ao Limite de Percepção de Odor (LPO) dessas substâncias. Para minimizar esse efeito, as indústrias liberam sua emissão final através de chaminés que possuem grandes alturas, visando uma boa dispersão desses gases (JERÔNIMO, 2000).

Os compostos TRS, sulfeto de hidrogênio, metilmercaptana, dimetilssulfeto e dimetildissulfeto, além de terem odores repugnantes, possuem baixos limites de percepção de odor (EPA, 2006, *apud* NEUBERGER, 2008).

A TABELA 5 apresenta odores característicos e o limite de percepção dos compostos de enxofre.

TABELA 5 – ODOR CARACTERÍSTICO E O LIMITE DE PERCEPÇÃO (LPO) DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE

Composto	Odor Característico	LPO (ppbv)
H ₂ S	Ovo podre	4
CH ₃ SH	Repolho podre	2
(CH ₃) ₂ S	Repolho podre	4
(CH ₃) ₂ S ₂	Repolho podre	6

FONTE: EPA, 2006, *apud* NEUBERGER (2008)

Foelkel *et al.* (2000) afirmam que a quantidade e o tipo de lignina interferem na geração de TRS. A explicação provavelmente estaria na fragmentação da lignina, onde ocorrem reações de adição de enxofre aos fragmentos da mesma, produzindo compostos organossulfurados, sendo alguns desses compostos de baixo peso molecular e por isso voláteis.

Outros compostos gerados são de alto peso molecular e permanecem no licor negro, e quando este é evaporado ou queimado na caldeira de recuperação pode gerar compostos voláteis.

Os compostos reduzidos de enxofre são severos poluentes atmosféricos, mesmos em concentrações baixas e podem causar desde irritação nas vias respiratórias até a morte. A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, no que diz respeito ao aspecto cumulativo ou não, e se os efeitos causados são completamente reversíveis.

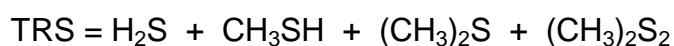
Os aspectos extremamente tóxicos do H₂S são evidenciados na TABELA 6, segundo a concentração e o tempo de exposição.

TABELA 6 – EFEITO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO NOS SERES HUMANOS

Concentração H ₂ S (ppm)	Tempo de Exposição (min)	Efeitos nos Seres Humanos
0,05 – 5	1	Detecção do odor característico
10 – 30	6 – 8	Irritação dos olhos
50 – 100	30 – 60	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 – 200	2 – 15	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 – 15	Distúrbios, respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2	Colapso, morte

FONTE: II SIMPÓSIO E EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA – SEGeT', 2005

De acordo com Wimberly (1985), citado por Foelkel *et al.* (2000), a ausência de oxigênio em determinado processo que contenha enxofre favorece a reação do enxofre monoatômico com hidrogênio, formando os compostos reduzidos de enxofre. Geralmente os constituintes desses compostos são apresentados como equivalente de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e expressos em ppm.



[5]

Sendo:

TRS = Enxofre Total Reduzido, expresso em ppm, equivalente a H₂S, com base nos gases isentos de umidade, às vezes corrigidos para um nível constante de oxigênio;

H₂S = Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico), expresso em ppm de H₂S;

CH₃SH = Metil mercaptana, expresso em ppm de H₂S

(CH₃)₂S = Dimetil sulfeto, expresso em ppm de H₂S

(CH₃)₂S₂ = Dimetil dissulfeto, expresso em ppm de H₂S

Os compostos reduzidos de enxofre podem ser classificados em três grupos (RECH, 2007):

- a) Gases de fontes de pequeno volume e de alta concentração, como os provenientes do alívio dos gases e de descarga do digestor e evaporadores de múltiplo efeito. Esses gases podem estar sendo encaminhados para o forno de cal ou caldeira e incinerados.
- b) Gases de fontes de grande volume e de baixa concentração, como tanque de dissolução de smelt, lavadores.
- c) Gases da caldeira de recuperação.

O QUADRO 1 apresenta a composição qualitativa resumida dos poluentes atmosféricos de uma indústria produtora de celulose.

Categoria	Composição Qualitativa
Particulados	carbonato de sódio, sulfeto de sódio, carbono e cinzas
TRS	sulfeto de hidrogênio e sulfeto de metila, metil mercaptana, dissulfeto de metila, etil mercaptana, isopropil mercaptana, N-propil mercaptana, sulfeto de etila e outros
Outros gases	monóxido de carbono, dióxido de enxofre, cloro, dióxido de cloro, dióxido de carbono álcool metílico, álcool etílico e acetona

QUADRO 1 – COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS
 FONTE: EPA, 2006 *apud* Neuberger, 2008

5 - Depurador	24 - Diluição
6 - Filtros lavadores	25 - Lavador de dregs
7 - Reciclo de água	26 - Dregs
8 - Depurador	27 - Cal
9 - Deslignificação com oxigênio	28 - Grits
10 - Lavagem da polpa	29 - Slaker
11 - Tanque de estocagem	30 - Caustificadores
12.- Planta de branqueamento	31 - Clarificador de licor branco
13 - Polpa branqueada	32 - Licor branco
14 - Licor preto fraco	33 - Diluição da lama de cal
15 - Evaporadores multifeito	34 - Lavador da lama de cal
16 - Concentrador	35 - Estocagem da lama de cal
17 - Caldeira de Recuperação	36 - Filtro lavador de lama de cal
18 - Vapor d'água	37 - Forno de cal
19 - Cinzas	38 - Água alcalina

O QUADRO 2 apresenta as emissões atmosféricas geradas em diversas fontes da indústria de celulose.

Fonte	Emissões
Digestor	Vapor de água e TRS
Depuradores e tanques de lavagem	Névoas e TRS
Armazenagem de licor negro	TRS
Torre de oxidação de licor negro	TRS
Evaporadores de múltiplo efeito	TRS
Caldeira de recuperação	Particulados, TRS, SO ₂ , NO ₂
Tanque de dissolução de fundidos	Névoas e TRS
Forno de cal	Particulados, TRS, SO ₂ , NO ₂
Tanques de caustificação	Névoas e TRS
Caldeira geradora de energia	Particulados, SO ₂ , NO ₂ , CO, CH ₄

QUADRO 2 – EMISSÕES POR FONTES EM INDÚSTRIA PRODUTORA DE CELULOSE
 FONTE: EPA (2006) *apud* NEUBERGER (2008).

A fonte emissora “digestor” pode influenciar de forma significativa nas demais fontes emissoras, pois quanto maior a dosagem de sulfeto de sódio aplicada no cozimento, maior será a carga de compostos a base de enxofre resultante desse processo.

Ao término do cozimento a polpa é enviada para os tanques de estocagem e lavadores carregando consigo uma carga de poluentes. Da mesma forma, o licor residual do cozimento ao ser enviado para o setor de recuperação química (evaporação, caldeira de recuperação) vai sobrecarregar os mesmos com os

compostos de enxofre.

Os valores típicos de concentração de gases que constituem os compostos de enxofre reduzido (TRS) e suas respectivas fontes em uma planta de celulose Kraft estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – CONCENTRAÇÕES TÍPICAS DE GASES TRS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

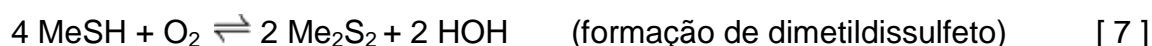
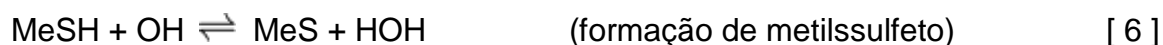
Fonte	Concentração (ppm por volume)			
	H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂
Digestor em Batelada				
Gases do blow tank	0 – 1.000	0 – 10.000	100 – 45.000	10 – 10.000
Gases de alívio	0 – 2.000	10 – 5.000	100 – 60.000	100 – 60.000
Digestor contínuo	10 – 300	500 – 10.000	1.500 – 7.500	500 – 3.000
Respiro/ filtros lavadores	0 – 5	0 – 5	0 – 15	0 -3
Selo do tanque do filtrado	0 – 2	10 – 50	10 – 700	1 – 150
Evaporadores – tanque de água quente	600 – 9.000	300 – 3.000	500 – 5.000	500 – 6.000
Torre de oxidação do licor negro	0 – 10	0 – 25	10 – 500	2 – 95
Caldeira de recuperação (após evaporador de contato direto)	0 – 1.500	0 – 200	0 – 100	2 – 95
Tanque de dissolução	0 – 75	0 – 2	0 – 4	0 – 3
Forno de cal	0 – 250	0 – 100	0 – 50	0 – 20
Respiro do slaker	0 – 20	0 – 1	0 – 1	0 – 1

FONTE: EPA (2006) *apud* Neuberger (2008).

A temperatura ambiente, a metilmercaptana (MeSH) e o sulfeto de hidrogênio se encontram no estado gasoso. Já o dimetilsulfeto (Me₂S) e o dimetildissulfeto (Me₂S₂) são compostos líquidos e voláteis a baixas temperaturas.

A metilmercaptana é formada a partir das reações do grupo metoxila da lignina com o íon hidrossulfeto durante o processo de cozimento.

Esse composto se dissocia em soluções aquosas, sendo completa a dissociação em pH com valores acima de 12, segundo as reações abaixo:



A TABELA 8 apresenta a reação de ionização do sulfeto de sódio em função do pH do meio e a formação de íons hidrossulfeto.

TABELA 8 – IONIZAÇÃO DO SULFETO DE SÓDIO EM FUNÇÃO DO pH

		1ª dissociação	2ª dissociação
	H ₂ S	HS ⁻ + H ⁺	S ⁻ + 2H ⁺
pH	8	10	12

FONTE: a autora (2011)

As informações sobre os efeitos do TRS à saúde humana, referem-se normalmente a ação do sulfeto de hidrogênio, cujos efeitos são notados a partir de concentrações próximas a 20 ppm. No entorno de uma indústria produtora de celulose Kraft, a concentração encontrada no ar é bem inferior, da ordem de ppb, ou seja, mil vezes menor. Contudo, mesmo em concentrações menores, em geral 4 ppb, já começa a ser percebido pelo olfato e identificado pelo seu odor desagradável (FOELKEL, 2011).

O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás que apresenta efeitos adversos à saúde humana, sendo irritante do sistema respiratório superior e inferior, olhos e pele, podendo causar queimaduras. No Brasil, o anexo número 11 da Norma Regulamentadora 15 (NR 15) determina que no ambiente de trabalho a concentração máxima para uma exposição semanal de até 48 horas é de 4 ppm e na caracterização desta situação o ambiente é considerado de insalubridade máxima (GAMA GASES, 2011).

2.5. DESLIGNIFICAÇÃO INTENSIVA

A seletividade das reações de deslignificação durante o cozimento decresce de forma acentuada em baixos níveis de lignina residual, ocasionando a degradação dos carboidratos, com a consequente perda de rendimento e de qualidade da polpa produzida. Devido a isto, a produção comercial de polpas celulósicas com valores de lignina residual significativamente mais baixo que os tradicionalmente utilizados com o processo Kraft convencional não são viáveis. Na produção de polpa a ser branqueada, o baixo teor de lignina é desejável, pois reduz a quantidade da mesma a

ser removida durante o branqueamento, assim como melhora o balanço global de energia pela combustão do licor com maior teor de lignina reduzindo a quantidade de rejeito (GOMIDE, 1997).

Várias tecnologias encontram-se disponíveis para a modificação do processo Kraft convencional, visando obter a deslignificação intensiva, sem comprometer a qualidade da celulose. Dentre essas tecnologias podem-se citar os cozimentos contínuos modificados (MCC), cozimento contínuo modificado estendido (EMCC) e o uso de aditivos como a antraquinona (AQ) e o polissulfeto (GOMIDE, 1997).

Segundo Santiago e Neto (2008), outras modificações no processo Kraft que têm impacto sobre o rendimento de celulose são a adição de antraquinona (AQ) e a mudança no perfil da carga química, juntamente com a recirculação de licor ao longo do digestor, o que leva a uma melhor seletividade no processo, permitindo a extensão da deslignificação sem diminuir o rendimento da polpa.

2.6. MODIFICAÇÃO NO PROCESSO KRAFT

2.6.1. Cozimentos modificados

Vários digestores contínuos foram convertidos para a tecnologia de cozimento contínuo modificado (*Modified Continuous Cooking – MCC*) e cozimento prolongado contínuo e modificado (*Extended Modified Cooking – EMCC*) para uma melhoria no processo de deslignificação (SIXTA, 2006).

Em um digestor, que opera pelo processo contínuo modificado, o cozimento é realizado em duas zonas, sendo uma com fluxo operando concorrente e a outra contracorrente. A carga de químicos é dividida entre a alimentação e as zonas concorrente e contracorrente. Aproximadamente 50% da carga total de licor branco é enviado para o sistema de alimentação dos cavacos, antes da fase de impregnação. O restante do licor branco é dividido em partes iguais, com uma parte para a circulação de transferência, que carrega os cavacos do vaso de impregnação para o digestor, e uma parte vai para a circulação da zona de cozimento contracorrente no topo da zona de lavagem. As temperaturas aplicadas no cozimento concorrente, bem como no processo contracorrente, são mantidas em torno de 165°C.

Este processo permite obter uma polpa de maior resistência mecânica, possibilitando que se efetue o cozimento até um número kappa mais baixo, quando comparado com o processo convencional (SIXTA, 2006).

O processo EMCC (FIGURA 9) caracteriza-se por permitir que o cozimento continue até valores mais baixos de número kappa. Pode-se conseguir número kappa igual 12 sem grandes prejuízos na qualidade da polpa produzida.

Inicialmente, diminui-se a concentração de hidróxido de sódio e aumenta-se a quantidade deste na zona de cozimento contracorrente. A extensão do cozimento é obtida através do uso da região inferior do digestor para o cozimento (CARDOSO *et al.*, 2006).

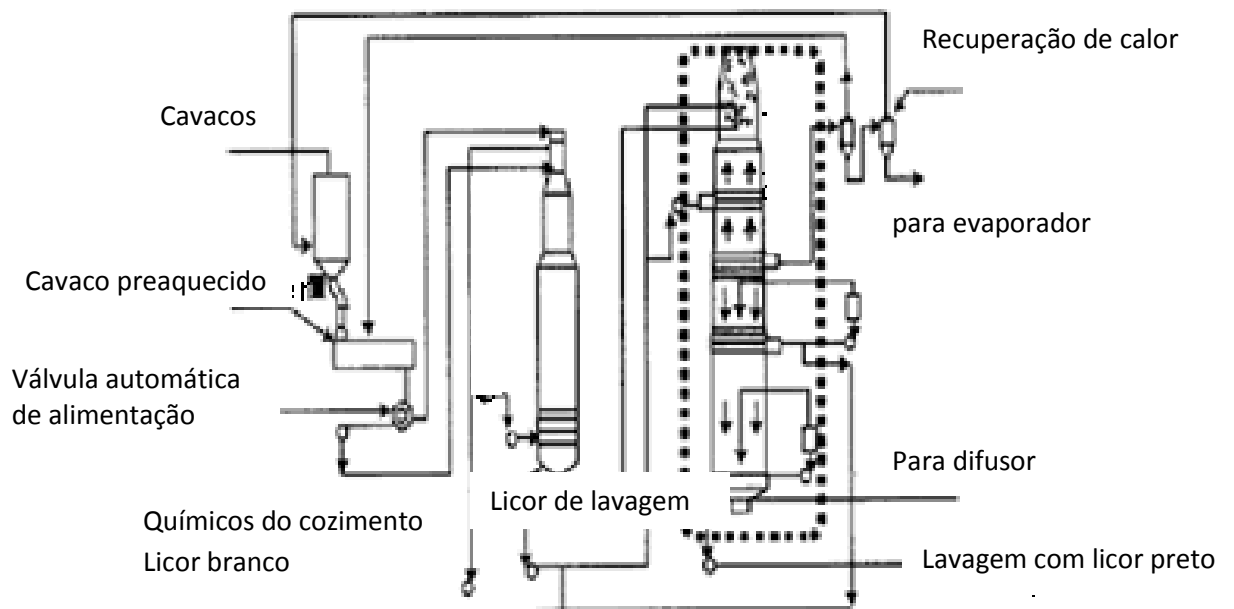


FIGURA 9 – COZIMENTO PROLONGADO CONTÍNUO E MODIFICADO (EMCC)
 FONTE: KAVNER PULPING (2011), traduzido pelo autor

2.6.2. Cozimento com aditivos

Bassa *et al.* (2002) afirmam que vários tipos de aditivos têm sido estudados para melhorar o desempenho dos processos de cozimento da madeira. Entre esses pode-se destacar a antraquinona, como sendo o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor econômico no processo de polpação alcalina.

A antraquinona pode ser considerada como um agente flexibilizador, pois apresenta efeitos que podem ser explorados no processo em escala industrial.

Quando aplicada ao processo Soda em condições otimizadas de deslignificação, tem-se mostrado propícia para melhorias na taxa de deslignificação, o que pode significar que a polpa obtida no processo Soda poderia substituir as obtidas pelo processo Kraft.

Segundo Holton & Chapman (1977), a utilização de antraquinona como aditivo em processo de obtenção de polpa celulósica alcalina já ocorria no final da década de setenta, quando ficou comprovado que a adição de AQ mesmo em pequenas dosagens, propiciava aumento do rendimento, maior taxa na deslignificação, resultando em menor quantidade de lignina na polpa marron, ou seja, maior redução do número kappa do cozimento, acarretando com isso uma menor quantidade de produtos químicos na etapa de branqueamento da polpa celulósica.

De acordo com Mudri (1995) a adição de 0,02% em peso de 1,4 dihidro, 9,10 dihidroxi-antraceno (DDA) sobre a madeira seca aumenta o rendimento do processo de cozimento em 1,5%. O ciclo redox entre AQ (insolúvel) e AHQ (forma solúvel reduzida de AQ) é responsável pela pequena carga de AQ usada no cozimento Kraft (SANTIAGO e PASCOAL NETO, 2008).

Experimentos realizados por Carneiro *et. al.* (2003), com eucalipto, tanto em escala laboratorial como industrial, mostraram aumento no rendimento e na viscosidade com o aumento da dosagem de antraquinona. O maior efeito da adição de antraquinona ocorreu entre 0,04% e 0,06%, base madeira seca.

O uso de antraquinona nas formas de pó e dispersa em solução foi avaliado, tanto em escala de laboratório como industrial, verificando-se melhores resultados com o produto usado sob a forma dispersa em solução.

Os resultados desse trabalho mostraram que, com a aplicação da dosagem de 0,06% de antraquinona dispersa, houve em relação ao processo Kraft referencial, um aumento na carga alcalina aplicada no digestor (de 18,8% para 19,7%), e uma redução no teor de sólidos do licor negro por tonelada de celulose produzida de 1,70 para 1,55 TSS/adt (sólidos totais suspensos/tonelada de celulose seca ao ar), redução do número kappa (de 15,6 para 14,2) com um aumento do rendimento da polpa marron (de 53,6% para 56,1%) e um aumento no rendimento da polpa branqueada (de 50 para 52,2%).

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que com a utilização de antraquinona ocorreram ganhos de produção, sendo estes maiores para a antraquinona dispersa, assim como a redução de sólidos no licor negro a ser

recuperado e uma melhoria na viscosidade para o mesmo número kappa. Observou-se ainda que não ocorreram mudanças significativas nas propriedades físico-mecânicas das polpas produzidas pelo processo Kraft e Kraft/AQ.

Segundo Silva *et al.* (2002), a substituição do sulfeto pela antraquinona tem como vantagem a diminuição do odor, podendo ser aplicada em equipamentos convencionais de polpação e sem problemas adicionais de corrosão.

De acordo com Silva (2001), dentre as principais vantagens na utilização de antraquinona vale destacar:

- aumento de rendimento no processo de cozimento;
- redução do teor de sulfeto de sódio;
- redução nos odores causados pelo enxofre;
- redução de sólidos na caldeira de recuperação;
- oxidação da cadeia de carboidratos;
- redução no teor de lignina residual.

De acordo com Gomide *et al.* (1980), o uso de antraquinona mostrou-se eficiente na deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla*, principalmente quando aplicada em concentrações baixas, ou seja, menores que 1%, em relação à madeira seca.

A adição de antraquinona no processo de cozimento pode viabilizar a redução de sulfeto de sódio presente no licor de cozimento, e isso constitui uma alternativa para minimizar a carga poluente das indústrias produtoras de celulose pelo processo Kraft. Reduções nas emissões dos compostos reduzidos de enxofre foram conseguidas mediante a redução da sulfidez (BLAIN, 1992).

2.6.2.1. Antraquinona

Os aditivos que têm se mostrado mais eficientes nos processos de cozimento são os compostos quinônicos e, entre eles, destaca-se a antraquinona (SILVA JUNIOR, 1997).

A AQ surgiu como um aditivo para os processos de polpação, capaz de possibilitar o aumento do rendimento e da taxa de deslignificação. Geralmente, a sua aplicação tem como objetivo impedir que ocorra baixo rendimento em áreas como

caldeiras de recuperação, caustificação e forno de cal pela diminuição de sólidos no licor negro.

A antraquinona é um composto orgânico com massa molecular 208,23, que apresenta coloração amarela, estrutura cristalina, com temperatura de fusão 286 °C e de ebulição 379,9 °C (760 mmHg), com massa específica é de 1,438 g/cm³ e fórmula molecular C₁₄H₈O₂ e sua fórmula estrutural está apresentada na FIGURA 10 (LIMA *et al.*, 1994).

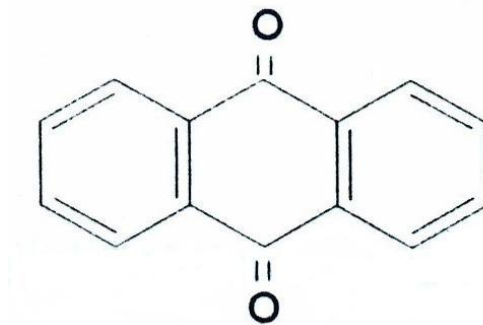


FIGURA 10 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ANTRAQUINONA.
FONTE: LIMA *et al.* (1994).

A AQ é obtida a partir da oxidação do antraceno, utilizada com frequência nas indústrias de tintas e corantes, na produção de produtos químicos para processos de foto-imagem e como catalisador na síntese do peróxido de hidrogênio (LIMA *et al.*, 1994).

A maior parte da AQ se dispersa no licor de cozimento a 80°C e sua solubilização é total a temperatura entre 150 °C e 170°C, quando a polpação atinge a temperatura máxima de cozimento, resultando em uma solução vermelha (GOMIDE, 1980).

A antraquinona é utilizada nos processos Kraft e Soda devido à sua alta atividade catalítica nas reações de extração da lignina e proteção das cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal durante a etapa de cozimento.(DURAN, 1998).

De acordo com Hamilton (1980), o princípio de ação da AQ durante o cozimento se baseia em que primeiramente esse composto é reduzido a antrahidroquinona (AHQ), pelos carboidratos da madeira, sendo os mesmos oxidados simultaneamente, ficando assim estáveis à reação de *peeling* (FIGURA 11). Em seguida a AHQ é oxidada pela lignina removida e solubilizada durante a polpação

alcalina, convertendo-se novamente a AQ. Essa reação reduz os terminais ativos da lignina, podendo causar a quebra das ligações β -arilas, inibindo assim a repolimerização da lignina (*apud* FOELKEL, 2000)

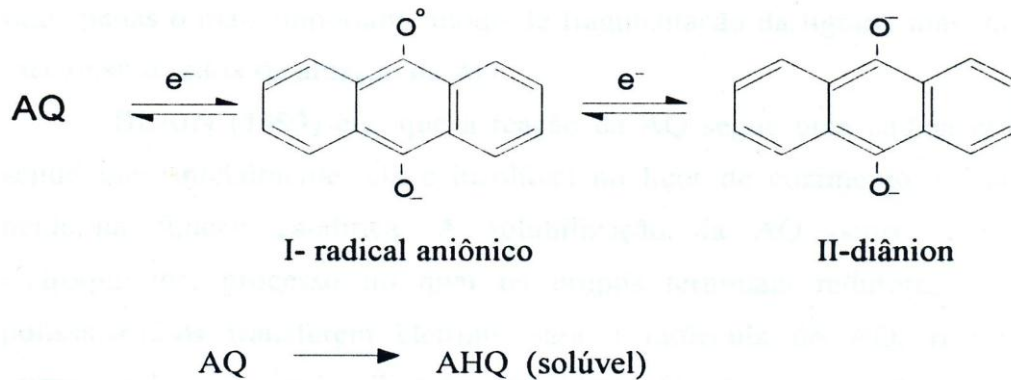


FIGURA 11 – PRODUTOS DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DA ANTRAQUINONA
 FONTE: KAWASAKI (1992a) *apud* KIYOHARA (1995).

Segundo Kiyohara (1995), vários autores concluíram que a AQ funciona como um catalisador redox, proporcionando a remoção da lignina e melhorando o rendimento do processo. Tanto a celulose quanto a lignina atuam como agentes redutores para a AQ e agentes oxidantes para AHQ, originando o ciclo redox, apesar de se considerar o material celulósico como um agente redutor para AQ e a lignina como um agente oxidante para AHQ. O sistema redox AQ/AHQ apresenta a vantagem de atuar durante toda a etapa do cozimento.

A solubilização da AQ ocorre por redução eletroquímica, processo no qual os grupos terminais redutores dos polissacarídeos (GTR) transferem elétrons para a molécula de AQ, resultando na formação de grupo carboxílico no carboidrato. A AQ protege os polissacarídeos da reação de despolimerização terminal, ou seja, estabiliza as moléculas dos mesmos contra a perda das unidades terminais redutoras, melhorando dessa forma as propriedades físicas da polpa obtida. O mecanismo da reação da AQ está apresentado na FIGURA 12.

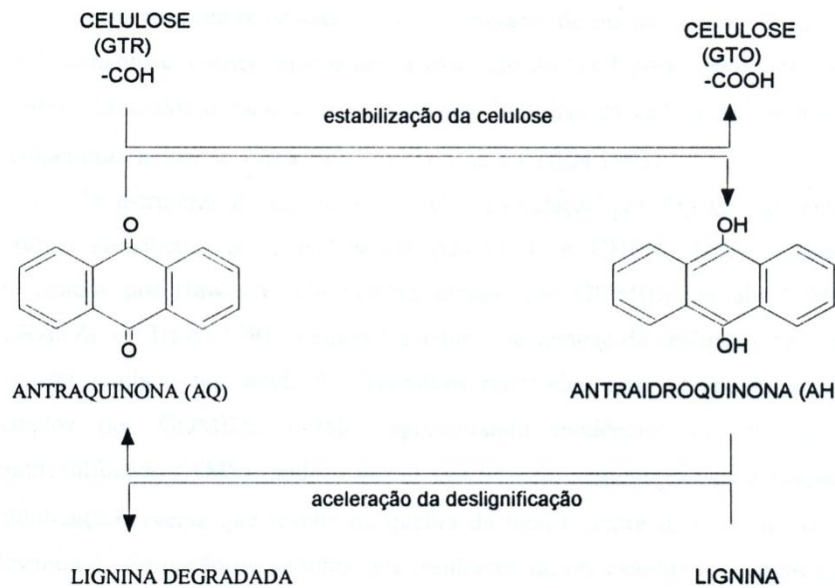


FIGURA 12 – MECANISMO REDOX DA ATUAÇÃO DA AQ/AHQ NO PROCESSO DE COZIMENTO
 FONTE: KAWASAKI. (1992a) apud KIYOHARA (1995)

Por outro lado, a AQ reduzida acelera as reações de deslignificação em relação ao processo Kraft convencional, permitindo a obtenção de polpas com menos lignina.

Com a adição de AQ na polpação Kraft da madeira, ocorre a redução de AQ para AHQ. A reação predominante é a oxidação dos grupos terminais redutores da celulose e hemiceluloses e dos grupos formados pela hidrólise alcalina dos polissacarídeos, durante a fase principal do cozimento. Essas reações originam os ácidos aldônicos que são estáveis em relação à despolimerização terminal, reduzindo dessa forma o consumo de álcali. A reação de estabilização é significativa na polpação alcalina, visto que compete com as reações de despolimerização terminal, resultando em maior rendimento no processo e, de certa forma, em economia de álcali.

Segundo os estudos de Kiyohara (1995), nos primeiros 10 minutos de polpação, a AQ permanece insolúvel no digestor. Com o aumento da temperatura a 90-100°C, ocorre uma rápida redução e dissolução da AQ, resultado da sua reação com os carboidratos da madeira. A concentração dos compostos reduzidos de AQ atinge o limite máximo a temperaturas em torno de 120°C. Entre 125 °C e 170°C, os pontos ativos produzidos na lignina começam a receber elétrons, acelerando a

deslignificação. Com o aumento da velocidade de deslignificação, o teor de AQ reduzida diminui, devido a conversão para sua forma original oxidada.

Para se obter a máxima eficiência com a adição de AQ no processo, a mesma deve estar presente desde o início da polpação, pois a despolimerização terminal dos polissacarídeos já se desenvolve na fase inicial do cozimento e a fase de deslignificação principal inicia-se antes de ser atingida a temperatura máxima do processo, que normalmente é de 170°C.

Segundo Blain (1992), grande parte da AQ utilizada no processo de cozimento fica no licor, sendo que, aproximadamente, 60% encontra-se ligada à lignina dissolvida, de 10% a 25% permanece livre e uma pequena quantidade continua combinada ou adsorvida à lignina residual da polpa. A AQ que permanece no licor residual de cozimento é queimada na caldeira de recuperação e a AQ contida na polpa é praticamente toda removida, durante a fase de branqueamento, podendo chegar a níveis não detectáveis.

Em síntese, as funções básicas da AQ na polpação alcalina são: a aceleração da deslignificação, principalmente pela degradação das ligações β -aril éter fenólica e estabilização dos carboidratos através da oxidação do grupo aldeídico terminal para grupos carboxílicos.

Dentre as vantagens do uso da antraquinona e os efeitos advindos dessas vantagens na polpação alcalina podem-se citar a economia de reagentes e de energia, o aumento de produção e a redução da poluição atmosférica.

Dentre os efeitos observados no processo, podem-se destacar: a polpa com menor número kappa, o menor tempo de cozimento e temperatura de cozimento, a menor carga alcalina, o processo de branqueamento mais simples e o menor teor de sulfeto de sódio, com a consequente redução da poluição atmosférica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. Cavacos de madeira

Os cavacos de *Eucalyptus grandis* com 7 anos de idade, utilizados nos cozimentos experimentais foram obtidos em uma empresa de celulose e papel. No laboratório do Senai, os cavacos foram submetidos a uma classificação manual para selecionar os que estavam com a dimensão do comprimento entre 25 mm e 32 mm, eliminando-se impurezas, tais como: pedaços de casca, finos, madeira com nós.

Após esta etapa os cavacos foram homogeneizados, sendo coletadas três amostras para determinação do teor de umidade e o restante acondicionado em sacos de polietileno.

A FIGURA 13 mostra os cavacos de *Eucalyptus grandis* antes da classificação manual.



FIGURA 13 – CAVACOS DE *EUCALIPTUS GRANDIS* ANTES DA CLASSIFICAÇÃO
FONTE: A autora (2011)

O tamanho dos cavacos influencia na impregnação do licor de cozimento e por consequência nas reações dos compostos químicos com a lignina presente na matéria. Os cavacos maiores (superdimensionados) para serem totalmente impregnados exigem mais tempo, enquanto que cavacos menores sofrem degradação durante o processo de cozimento devido ao tempo excessivo em que estão expostos à altas temperaturas e reagentes químicos.

Para que o processo de cozimento seja o mais uniforme possível, uma operação que deve ser realizada é a seleção dos cavacos, onde os mesmos sofrem a separação, sendo classificados em aceites, finos e superdimensionados. Os aceites são encaminhados ao digestor, enquanto que os finos e superdimensionados são normalmente enviados para queima em caldeiras geradoras de vapor.

A FIGURA 14 apresenta os cavacos de *Eucalyptus grandis* selecionados por processo manual.



FIGURA 14 – CAVACOS DE *EUCALYPTUS GRANDIS* APÓS CLASSIFICAÇÃO
FONTE: A autora (2011)

3.1.2. Licor branco

Neste trabalho, utilizou-se licor industrial de cozimento Kraft, sendo composto basicamente por hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e carbonato de sódio. Os agentes ativos (álcali ativo) presentes no licor e que promovem a solubilização da lignina são o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio, na proporção de 1 NaOH:½ Na₂S.

3.1.3. Solução de antraquinona

Uma solução comercial de antraquinona a 50% em volume de concentração utilizada nos cozimentos experimentais.

3.1.4. Sistema experimental utilizado para obtenção da celulose

O sistema experimental utilizado neste trabalho é composto pelos seguintes equipamentos:

- Reator
- Depurador
- Sistema de análise de gases

3.1.5. Reator

Os cozimentos foram realizados em um reator rotativo (autoclave) de aço inoxidável, aquecido por resistências elétricas, dotado de termômetro e manômetro, válvula de segurança e de descarga.

O digestor era constituído por quatro câmaras individuais, com capacidade de dois litros cada uma, possibilitando o processamento de quatro amostras, simultânea e independentemente.

A FIGURA 15 mostra o digestor utilizado nos experimentos.



FIGURA 15 – DIGESTOR ROTATIVO
FONTE: A autora (2011)

3.1.6. Depurador

Para a separação de fibras não individualizadas a polpa celulósica foi tratada em depurador laboratorial do tipo Flat Screen com placa ranhurada de 0,2 mm, sendo classificado como aceite o material que passou através das ranhuras e de rejeito o material que ficou retido sobre a placa ranhurada.

A Figura 16 mostra um depurador laboratorial de polpa celulósica.



FIGURA 16 – DEPURADOR DA POLPA CELULÓSICA
FONTE: A autora, 2011

3.1.7. Analisador de combustão e monitor de emissões gasosas

Para o acompanhamento do todo o processo reacional utilizou-se o analisador de gases modelo Tempest 100, comercializado pela empresa Confor, com sensores Eletroquímicos Citycell Gold Class, para análise da concentração dos gases poluentes, H_2S e SO_2 , produzidos durante o processo de cozimento (FIGURA 17).



FIGURA 17 – APARELHO TEMPEST 100
 FONTE: A autora (2011)

A TABELA 9 descreve as especificações do aparelho Tempest 100 contidas no manual de instruções do equipamento.

TABELA 9 – ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO TEMPEST 100

Parâmetros medidos	Faixa	Precisão
Oxigênio (O ₂)	0 – 25%	+/- 0,2%
Monóxido de carbono (CO)	0 – 10.000 ppm	< 100 ppm: +/- 5 ppm >100 ppm: +/- 5%fsd
Dióxido de enxofre (SO ₂)	0 – 2000 ppm	< 0,10%: +/- 5 ppm >0,10%: +/- 5%fsd
Óxido de nitrogênio (NO)	0 – 1000 ppm	< 100 ppm: +/- 5 ppm >100 ppm: +/- 5%fsd
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	0 – 200 ppm	< 20 ppm: +/- 5 ppm >20 ppm: +/- 5%fsd
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	0 – 200 ppm	+/- 1 ppm
Cloreto de hidrogênio (HCl)	0 – 100 ppm	+/- 1 ppm
Temperatura dos gases	Até 800°C	+/- 3%
Temperatura ambiente	Até + 60°C	+/-3%
Pressão/Tiragem	+/- 150 mbar	+/- 0,5% fsd

FONTE: Catálogo Tempest 100 (cortesia Empresa Confor), 2011

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Análise do Licor Branco

A análise do licor de cozimento (licor branco) foi desenvolvida conforme a norma TAPPI T624 cm- 85.

3.2.2. Cozimento Experimental

O valor da concentração de sulfeto de sódio utilizado no reator foi determinado pelo número Kappa. De acordo com Vasconcelos (2005), as polpas com número Kappa igual ou menor que 30 são indicadas para a obtenção de polpas branqueáveis, isto é, polpas com maior valor agregado.

Para a realização deste trabalho foram realizados cozimentos exploratórios buscando o número Kappa próximo a 30.

Desta forma, baseando-se na literatura, optou-se por realizar os primeiros cozimentos exploratórios com concentração de sulfeto de sódio em 14% para determinar qual Fator H a ser utilizado para se atingir o número kappa igual a 30.

A título de comparação foram realizados cozimentos com concentrações de sulfeto de sódio abaixo e acima da indicada por Smook (1990), ou seja, zero, 21% e 28%.

Os parâmetros utilizados nos cozimentos experimentais Kraft e Kraft/AQ estão reportados na TABELA 10.

TABELA 10 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS

Parâmetros	Condições
Teor de umidade do cavaco, %	45,53
Álcali ativo, g/L como Na ₂ O	96,95
Álcali total titulável, g/L como Na ₂ O	107,60
Álcali efetivo, g/L como Na ₂ O	83,37
Teor de sulfeto de sódio no licor, %	14 e 28
Madeira úmida, g	183,59
Álcali ativo sobre madeira seca, %	15
Relação Licor: Madeira, ml/g	4 : 1
Antraquinona (AQ), % base cavaco seco	0,0 e 0,04
Fator H objetivo	500
Temperatura máxima de cozimento (°C)	170

FONTE: A autora (2011)

Álcali total titulável no processo Kraft inclui hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e carbonato de sódio. Álcali ativo no processo Soda inclui somente o hidróxido de sódio, já no processo Kraft inclui hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Os álcalis podem ser expressos como óxido de sódio, carbonato ou hidróxido de sódio.

3.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente as quatro câmaras do digestor laboratorial foram carregadas com 183,59g úmidas de cavaco de *Eucalyptus grandis*, equivalentes a 100g em base seca. Em seguida foram adicionados 0,08g de antraquinona em solução a 50% de concentração, 155 mL de licor branco e 161 mL de água para completar o fator de diluição pré-estabelecido.

Após o carregamento, o sistema de rotação do digestor foi acionado e assim se manteve até o final do processo de cozimento. O sistema de aquecimento também foi ligado, para que ocorresse a elevação da temperatura inicial (ambiente) até a temperatura máxima de cozimento previamente estabelecida em 170°C.

Quando o termostato registrou a temperatura de 90°C, foi parado o digestor e realizada a abertura das válvulas das quatro câmaras para alívio de gases já formados, para assim ser possível controlar a pressão e temperatura do equipamento.

Após essa operação, o digestor foi novamente colocado em rotação e quando atingiu temperatura igual a 100°C, iniciou-se o registro da elevação de temperatura a intervalos de tempo de 2 minutos até atingir a temperatura máxima, para levantamento de dados da reação, ou seja, Fator H atingido durante a elevação de temperatura e assim determinar o tempo necessário de cozimento na temperatura máxima de 170°C.

Quando a temperatura atingiu o valor de 170°C, o sistema de aquecimento foi desligado, sendo que, conforme a temperatura começava a diminuir o sistema era religado para que a temperatura se mantivesse constante a 170°C e assim foi procedido até o final do cozimento, ou seja, até que se atingiu o fator H estipulado e igual a 500.

O tempo de retenção dos cavacos na temperatura máxima foi determinado em função do fator H atingido durante a elevação de temperatura e o fator H final desejado.

Ao ser atingido o Fator H estipulado, foi realizado o resfriamento parcial do digestor, dessa forma encerrando as reações do cozimento. Quando se atingiu a temperatura de 130°C foram realizadas as análises dos gases, conectando o monitor de emissões gasosas “Tempest 100” nas válvulas superiores de alívio de gases do digestor, sendo conectada uma de cada vez (FIGURA 18). A válvula foi aberta gradativamente para a liberação dos gases gerados durante o cozimento dos cavacos, sendo a saída dos mesmos registrados pelo aparelho.



FIGURA 18 – MONITOR DE EMISSÕES TEMPEST 100 ACOPLADO A VÁLVULA DE DEGASAGEM DO DIGESTOR
FONTE: A autora (2011)

Depois de realizado o alívio dos gases das quatro câmaras, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e a polpa celulósica foi descarregada para tratamentos posteriores.

3.3.1. Determinação do rendimento em celulose

Após o cozimento a polpa foi descarregada do digestor em peneiras com tela de 200 mesh, para a retenção do material fibroso, sendo a câmara do equipamento lavada até o total desprendimento da polpa obtida, como pode ser visto na FIGURA 19.



FIGURA 19 – DESCARGA DA POLPA CELULÓSICA
FONTE: A autora, 2011

Após a descarga nas peneiras a polpa foi lavada com água para a remoção do licor residual, e desagregada por um período de 10 minutos em um desagregador REGMED DSG 2000, de acordo com a Norma ABNT-NBR 14030 (1998), e encaminhada a um depurador (FIGURA 16), contendo placas com ranhuras de 0,2 mm. O material retido sobre a tela do depurador foi conduzido à secagem realizada em estufa a temperatura de 105 +/- 3°C até atingir peso constante.

O teor de rejeito foi determinado de acordo com a equação 8.

$$R = (b/a) \times 100$$

[8]

Sendo:

a = Massa seca total do cavaco de *Eucalyptus* no cozimento

b = Massa seca do material retido no depurador

R = teor de rejeito em percentual

O material que passou através das ranhuras da placa do depurador, foi coletado em uma peneira com abertura de 200 mesh, sendo denominado de polpa depurada (FIGURA 20).



FIGURA 20 – POLPA DEPURADA (ACEITE)
FONTE: A autora (2011)

A maior parte da água contida na polpa foi removida por pressão manual, realizando-se em seguida a pesagem dessa polpa. A partir da polpa depurada foram tomadas amostras em triplicatas para a determinação do teor seco, necessário para a determinação do rendimento depurado, de acordo com a Norma ABNT NBR 13998:1987. O rendimento depurado foi determinado pela equação 9.

$$\eta_d = (c/a) \times 100$$

[9]

Sendo:

a = massa seca total de cavaco de eucalyptus no cozimento.

c = massa seca de polpa que passou através das ranhuras do depurador.

η_d = rendimento depurado em percentual.

O rendimento bruto foi determinado pela soma do rendimento depurado e do percentual de rejeito, conforme a equação 10.

$$\eta_b = \eta_d + R \quad [10]$$

Sendo:

η_d = rendimento depurado em percentual

R = teor de rejeito em percentual

η_b = rendimento bruto em percentual

3.3.2. Determinação do número kappa

O número kappa é uma indicação do teor de lignina presente em pastas celulósicas, ou seja, representa a facilidade de branqueamento.

Para a determinação do número kappa utilizou-se a polpa depurada conforme metodologia descrita anteriormente e soluções de permanganato de potássio 0,1N, iodeto de potássio 1N e tiosulfato de sódio a 2N para reagir com a lignina presente na polpa celulósica.

O grau de deslignificação das polpas produzidas foi avaliado de acordo com a Norma ABNT ISO 302:2005.

3.3.2.1. Procedimento da análise do número Kappa

- Lavar e depurar a polpa celulósica
- Pesar uma quantidade equivalente a um peso seco, cujo consumo de permanganato de potássio seja de 30% a 70% do que foi colocado inicialmente.

- Pesar inicialmente o equivalente a 2 g de polpa seca.
- Desagregar a pasta em 500 mL de água destilada.
- Transferir a pasta desagregada para um béquer de 2000 mL e completar com água destilada para um volume total final de 790 mL e ajustar a temperatura para 25°C.
- Levar o béquer a um agitador e ajustar o vórtice para uma profundidade de aproximadamente 2,5 cm (menos que isso, a reação será demorada, acima disso puxará muito ar, podendo interferir na reação com o permanganato).
- Pipetar 100 mL/fator do permanganato de potássio 0,1N e 100 mL de ácido sulfúrico 4N e misturá-los em um béquer ajustando a temperatura para 25°C.
- Transferir a mistura, ácido mais permanganato, para o béquer contendo a celulose, lavando o béquer com no máximo 10 mL de água destilada, acionar o cronômetro.
- Após exatamente 5 minutos, medir a temperatura da reação.
- Após exatamente 10 minutos, parar a reação, adicionando 20 mL de solução de iodeto de potássio 1N.
- Titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio. Quando atingir coloração amarela, colocar algumas gotas de amido indicador e continuar a titulação até ocorrer o branqueamento da celulose.
- Fazer uma determinação em branco usando exatamente o mesmo procedimento, mas sem a pasta celulósica.
- Calcular o número kappa pelas equações:

$$V_1 = [(V_2 - V_3) \cdot N \cdot f] / 0,1 \quad [11]$$

$$K = (V_1 \cdot d) / m \quad [12]$$

Sendo:

K: número kappa

V_1 : volume de permanganato consumido na determinação em mL

V_2 : volume de tiosulfato de sódio na prova em branco em mL

V_3 : volume da solução de tiosulfato na determinação do número kappa

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio

m: massa seca da polpa celulósica

f: fator do tiosulfato de sódio

d: fator de correção para 50% (massa/massa) do consumo de permanganato; d é dependente do valor de V_1 .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. EFEITO DO FATOR H NA ETAPA DE COZIMENTO DO PROCESSO KRAFT

O Fator H é uma variável que afeta o grau de deslignificação da polpa celulósica, maior Fator H implica em maior deslignificação, ou seja, menor número kappa.

A TABELA 11 apresenta os resultados do grau de deslignificação para diferentes valores do Fator H em cozimentos Kraft convencional.

TABELA 11 – EFEITO DA VARIAÇÃO DO FATOR H NO NÚMERO KAPPA

Cozimentos Exploratórios		
Número de Cozimentos	Fator H	Nº Kappa
1	400	88,46
2	450	65,91
3	500	32,12
4	550	19,72

A TABELA 11 apresenta o efeito da variação do Fator H para o cozimento Kraft, onde se pode observar que ao aumentar o Fator H ocorreu uma redução no número kappa da polpa celulósica obtida, isso quer dizer que uma maior quantidade de lignina foi solubilizada durante o processo de cozimento.

4.2. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO (NÚMERO KAPPA)

Os resultados de número Kappa obtidos nos cozimentos experimentais com diferentes teores de sulfeto de sódio estão apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 – VALORES DE NÚMERO KAPPA OBTIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS

Número de cozimentos	Cozimentos sem antraquinona			
	Teor de sulfeto de sódio (%)			
	0	14	21	28
1	59,32	32,07	25,06	24,55
2	60,25	30,01	27,05	24,34
3	58,38	30,55	26,05	24,13
4	59,46	31,56	27,15	24,34
5	59,46	34,66	25,30	22,34
6	58,38	33,41	24,68	24,76
7	59,45	33,19	26,06	23,19
8	60,55	32,45	26,15	23,37
9	59,15	30,91	27,05	23,99
10	58,83	31,88	26,01	24,41
Média	59,32	32,07	26,06	23,94
Desvio	0,70	1,42	0,86	0,75

% em massa

Os resultados de número kappa obtidos nos cozimentos experimentais com mesmo fator H de valor 500 indicam variações nos cozimentos com diferentes cargas de sulfeto de sódio aplicado. Esta observação era esperada, visto que, o sulfeto de sódio é um elemento ativo do processo de deslignificação, promovendo até certo ponto uma maior velocidade de deslignificação.

O efeito do teor de sulfeto de sódio no grau de deslignificação está representado na FIGURA 21.

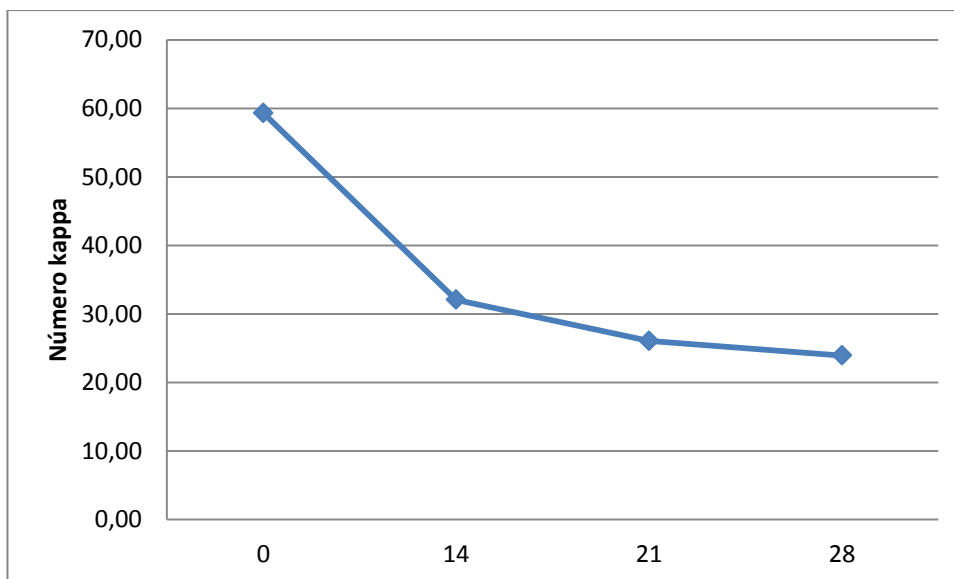


FIGURA 21 – EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NO GRAU DESLIGNIFICAÇÃO

Pode-se verificar que, nos cozimentos Kraft, o aumento no teor de sulfeto de sódio resultou em uma maior deslignificação quando utilizado o mesmo tempo de cozimento, o que foi comprovado pela redução do número Kappa.

Pode-se observar ainda que nos cozimentos, a redução do número kappa médio foi mais significativa para a faixa de teor de sulfeto de sódio de 0% a 14%, atingindo um valor de 45,94%. Para a faixa de teores de sulfeto de sódio de 14% a 28% a redução do número kappa médio foi de 23,35%.

Ao aumentar o teor de sulfeto de sódio de 14% para 21% a redução no número Kappa médio foi de 18,74%, enquanto que ao aumentar o teor de sulfeto de sódio de 21% para 28% a redução foi apenas de 8,14%. Essa diminuição na redução do número kappa pode ser explicada pelo fato de que ao aumentar a concentração de sulfeto de sódio no álcali ativo do licor de cozimento se diminui a concentração de hidróxido de sódio, reagente responsável pela solubilização da lignina.

4.3. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO (NÚMERO KAPPA)

Os resultados de número Kappa obtidos nos cozimentos experimentais com aplicação de diferentes teores de sulfeto de sódio e adição de antraquinona estão apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 – VALORES DE NÚMERO KAPPA OBTIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS

Número de cozimentos	Cozimentos sem antraquinona				Cozimentos com antraquinona			
	Teor de sulfeto de sódio (%)				Teor de sulfeto de sódio (%)			
	0	14	21	28	0	14	21	28
1	59,32	32,07	25,06	24,55	46,77	28,79	24,01	19,00
2	60,25	30,01	27,05	24,34	46,15	28,15	23,77	17,00
3	58,38	30,55	26,05	24,13	48,82	28,45	24,60	18,12
4	59,46	31,56	27,15	24,34	48,17	26,48	24,36	19,74
5	59,46	34,66	25,30	22,34	46,55	27,43	22,15	19,32
6	58,38	33,41	24,68	24,76	46,19	28,15	23,88	21,07
7	59,45	33,19	26,06	23,19	47,99	29,09	24,00	18,95
8	60,55	32,45	26,15	23,37	46,15	28,00	25,86	18,46
9	59,15	30,91	27,05	23,99	46,27	27,95	25,83	19,45
10	58,83	31,88	26,01	24,41	44,59	28,05	23,37	19,06
Média	59,32	32,07	26,06	23,94	46,77	28,05	24,18	19,02
Desvio	0,70	1,42	0,86	0,75	1,24	0,72	1,10	1,06

% em massa

Ao adicionar a antraquinona no cozimento observa-se o mesmo comportamento, ou seja, conforme se aumenta o teor de sulfeto de sódio ocorre à redução no número kappa, sendo que essa tendência diminui conforme se aumenta os teores de sulfeto de sódio.

Para a variação no teor de sulfeto de sódio de 0% a 14% a redução no número kappa foi de 40,03%, observa-se ainda que no intervalo de 14% a 28% no teor de sulfeto de sódio, a redução foi de 32,19%.

A antraquinona tem a capacidade de acelerar a reação de solubilização da lignina no cozimento. A FIGURA 22 apresenta os resultados obtidos nos cozimentos com relação ao efeito da adição de antraquinona e da redução do teor de sulfeto de sódio sobre o número kappa.

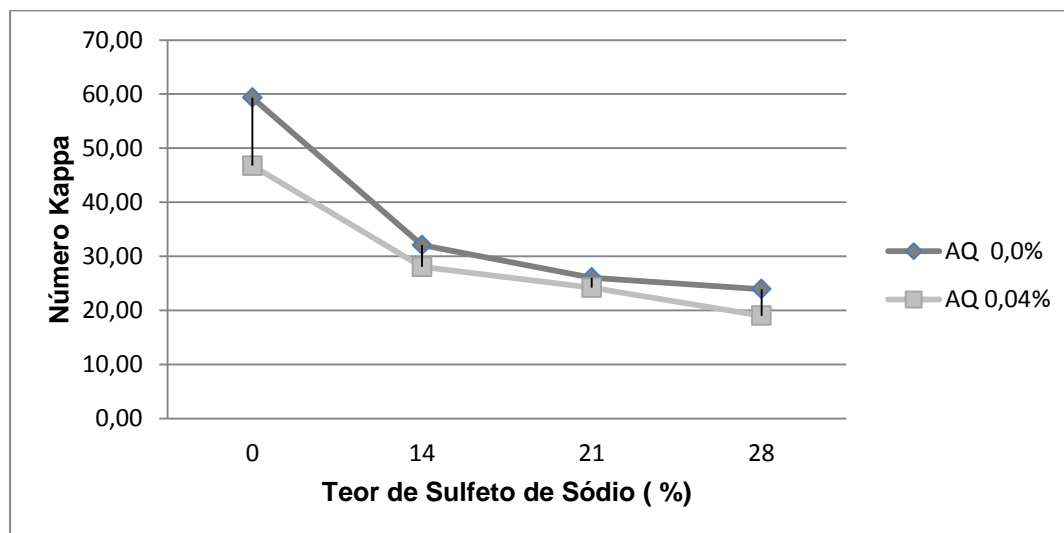


FIGURA 22 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA E DA REDUÇÃO DO SULFETO DE SÓDIO NO NÚMERO KAPPA

Comparando os cozimentos experimentais com a aplicação e sem a aplicação de aditivos, pode-se observar que para o mesmo teor de sulfeto de sódio aplicado, a presença de antraquinona favoreceu a solubilização da lignina, ou seja, houve maior redução do número kappa, este fato é mais evidenciado no processo sem sulfeto de sódio. Para os cozimentos Kraft com aplicação de sulfeto de sódio nos teores de 14%, 21% e 28% também ocorreu maior velocidade de deslignificação, fato comprovado pela redução do número kappa, sendo as mesmas de respectivamente 12,5%; 7,21% e 20,55%.

Nos cozimentos sem antraquinona, ao aumentar o teor de sulfeto de sódio de 21 para 28% observou-se uma redução no número Kappa médio de apenas 8,14%, enquanto que nos cozimentos com antraquinona ao aumentar o teor de sulfeto de sódio de 21% para 28% a redução do número Kappa médio foi de 21,34%.

Para o mesmo fator H de cozimento, a adição da antraquinona resultou em menor teor de lignina residual, sendo este fato de grande importância para polpas celulósicas a serem branqueadas, pois menor teor de lignina implica na redução de produtos químicos aplicados nos estágios de branqueamento.

Como alguns produtos químicos aplicados no branqueamento não são tão seletivos em relação aos carboidratos (celulose e hemiceluloses) a redução dos mesmos levará a uma maior preservação dos carboidratos, levando a polpa branqueada a apresentar maior rendimento e propriedades de resistência.

Alguns produtos químicos, tais como, cloro e dióxido de cloro utilizados no branqueamento podem apresentar problemas de toxicidade, e com a redução no emprego desses compostos se estaria minimizando o significativo impacto ambiental causado pelos mesmos.

A adição de antraquinona acelera a deslignificação, trazendo a possibilidade de redução no fator H, ou seja, no tempo, na temperatura ou até mesmo em ambos para se obter o mesmo número kappa.

O tempo total de cozimento é um parâmetro importante, pois influencia no dimensionamento de uma planta química para obtenção de celulose; dessa forma, quanto menor o tempo de cozimento maior será a produtividade do digestor e, para uma mesma capacidade produtiva menor a necessidade de digestores de grandes volumes e menor temperatura de cozimento resultando em economia de energia no processo de obtenção de polpa, o que levaria a menor necessidade de produção de vapor.

4.4. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO BRUTO

O rendimento bruto é uma variável de grande importância do ponto de vista econômico e corresponde a relação entre a polpa produzida e a madeira alimentada, sem levar em consideração o teor de rejeitos ainda presentes na polpa.

Quanto maior a solubilização da matéria prima processada menor será o rendimento bruto. A TABELA 14 apresenta os valores de rendimento bruto calculado a partir dos dez cozimentos experimentais realizados neste trabalho.

TABELA 14 – RESULTADOS DE RENDIMENTO BRUTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA

	Número de cozimento	Cozimentos sem antraquinona				Cozimentos com antraquinona			
		Teor de sulfeto de sódio (%)				Teor de sulfeto de sódio (%)			
		0	14	21	28	0	14	21	28
Rendimento Bruto	1	46,1	54,97	53,46	51,98	47,60	52,45	53,31	54,19
	2	47,05	53,25	51,73	50,23	46,88	56,17	57,15	57,16
	3	45,54	54,32	52,85	50,98	48,93	57,71	58,25	57,16
	4	46,82	55,37	53,89	52,47	48,51	54,95	56,10	57,99
	5	46,75	56,15	55,65	53,13	47,54	54,13	55,17	56,13
	6	45,43	56,01	54,08	52,46	46,80	55,71	56,52	56,88
	7	46,6	54,35	53,25	51,75	48,00	54,45	55,27	56,19
	8	47,17	55,19	53,29	51,86	45,63	54,75	55,55	55,87
	9	45,93	55,72	54,23	52,71	47,21	56,19	57,45	56,83
	10	45,7	54,38	52,55	51,48	45,02	55,83	56,91	57,31
	Média	45,7	54,97	53,50	51,91	47,41	55,23	56,17	56,57
	Desvio	0,61	0,90	1,07	0,86	1,21	1,43	1,41	1,05

O rendimento bruto está relacionado ao consumo específico de madeira bem como a geração de sólidos para a queima em caldeira de recuperação.

O consumo específico de madeira no processo de polpação é um fator crítico, pois o mesmo representa uma grande parcela do custo de produção de polpa celulósica causando impacto no setor de reflorestamento, maiores rendimentos resultam em menor consumo específico de madeira e por consequência em menor custo de produção.

A fração da madeira não convertida em polpa celulósica se encontra no licor negro resultante do processo devendo o mesmo passar por um processo de evaporação e posteriormente ser queimado na caldeira de recuperação.

Quanto menor o rendimento bruto maior a quantidade de sólidos orgânicos presentes no licor.

A FIGURA 23 apresenta os resultados da variação do teor de sulfeto de sódio e da adição de antraquinona em relação ao rendimento bruto dos cozimentos experimentais realizados neste trabalho.

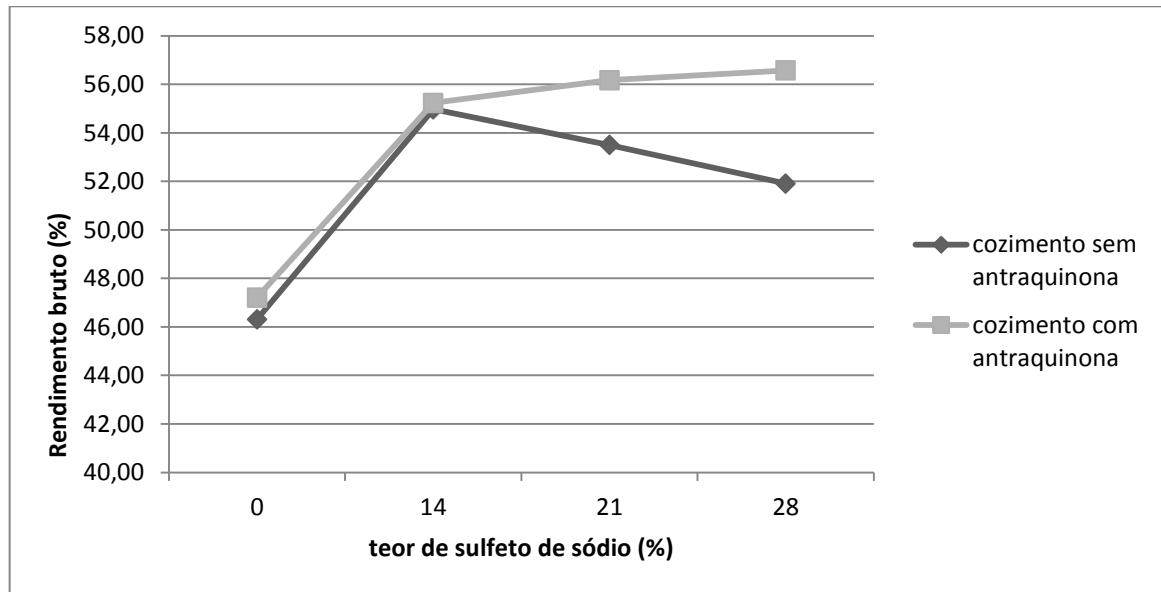


FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE SULFETO SÓDIO E DA ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO BRUTO

Como pode ser visto na FIGURA 23 a presença de sulfeto de sódio até certo limite no processo de cozimento favorece o rendimento bruto, podendo-se observar que no cozimento sem sulfeto de sódio o rendimento foi menor.

Dos cozimentos Kraft experimentais, ou seja, com presença de sulfeto de sódio, o menor rendimento bruto médio foi 51,91% com teor de sódio de 28%, comparando esse resultado com o processo sem a presença de sulfeto de sódio observou-se um ganho de 11,96% no rendimento bruto.

A presença de antraquinona representou um aumento no rendimento bruto em todos os cozimentos. Pode-se observar também que ao adicionar a antraquinona no cozimento com teor de 14% de sulfeto de sódio o rendimento bruto foi maior que no cozimento com 28% de sulfeto de sódio sem antraquinona, respectivamente 55,23% e 51,91%, e vale salientar que a redução no teor de sulfeto de sódio minimiza o impacto ambiental pela menor geração de gases poluentes a base de enxofre.

Considerando o cozimento com teor de 28% a adição de antraquinona representou um aumento no rendimento bruto de 4,66%, considerando a produção de uma tonelada de celulose a economia de madeira seria em torno de 8,8%.

4.5. EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO DEPURADO

O rendimento depurado representa a quantidade de polpa celulósica obtida após o processo de depuração, ou seja, livre de rejeitos.

A TABELA 15 apresenta os resultados de rendimento depurado nos cozimentos experimentais obtidos neste trabalho.

TABELA 15 – RESULTADOS DE RENDIMENTO DEPURADO EM FUNÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA

	Número de cozimentos	Cozimentos sem antraquinona				Cozimentos com antraquinona			
		Teor de sulfeto de sódio (%)				Teor de sulfeto de sódio (%)			
		0	14	21	28	0	14	21	28
Rendimento Bruto	1	41,47	46,54	47,25	48,03	43,71	46,52	49,17	51,76
	2	41,27	44,23	44,75	45,68	43,35	47,59	51,33	55,21
	3	41,58	45,60	46,35	47,15	44,36	48,72	51,82	55,22
	4	41,46	46,73	47,52	48,22	44,08	45,28	49,91	54,55
	5	41,64	47,49	48,19	48,89	43,67	48,18	50,78	53,57
	6	41,74	47,34	48,02	48,81	43,23	45,88	49,44	52,73
	7	41,28	46,28	46,57	47,73	43,98	46,23	49,73	53,27
	8	41,72	46,81	47,55	48,41	42,21	46,72	50,28	53,92
	9	41,79	47,22	47,53	48,25	43,56	46,88	50,91	54,98
	10	41,17	47,11	47,83	48,71	41,94	47,52	50,78	53,91
	Média	41,22	46,54	47,16	47,99	43,41	46,95	50,42	53,91
Desvio	0,22	0,98	1,03	0,97	0,78	1,06	0,85	1,13	

Nota: % em peso

O rendimento depurado se constitui em um parâmetro de grande importância no processo de polpação, especialmente para a produção de polpas que devem passar pelo processo de branqueamento, já que o custo da madeira constitui um dos parâmetros que influencia de forma significativa no custo de produção.

A FIGURA 24 apresenta a influência do sulfeto de sódio e da adição de antraquinona no rendimento depurado.



FIGURA 24 – EFEITO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO E DA ADIÇÃO DE ANTRAQUINONA NO RENDIMENTO DEPURADO

A presença de sulfeto de sódio resultou em um aumento no rendimento depurado nos cozimentos experimentais Kraft convencional. Como mencionado a presença de sulfeto de sódio provoca uma redução no número kappa, podendo-se concluir que este preservou os carboidratos durante o cozimento.

Comparando os cozimentos sem antraquinona observou-se que ao aumentar o teor de sulfeto de sódio de 0% para 14% houve um ganho de 11,43% no rendimento depurado.

Comparando os cozimentos realizados com 14% de sulfeto de sódio observou-se que com a adição de antraquinona houve um ganho de 0,9% no rendimento depurado.

Pode-se observar ainda que ao aplicar a antraquinona no cozimento com 21% de sulfeto de sódio o rendimento bruto foi maior que no cozimento Kraft convencional com 28% de sulfeto de sódio. Isso significa que mesmo aplicando menor teor de sulfeto de sódio, com a adição de antraquinona pode-se conseguir melhores resultados e com a vantagem da menor emissão de gases poluentes devido a menor quantidade de enxofre presente no licor de cozimento.

A presença de antraquinona nos cozimentos com o mesmo teor de sulfeto de sódio aplicado teve como resultado um maior rendimento depurado em todos os cozimentos experimentais.

4.6. EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE Na₂S NA EMISSÃO DE SO₂

Ao reduzir a carga de sulfeto de sódio (Na₂S) introduzida no processo de cozimento menor será a formação de compostos gasosos contendo enxofre na sua composição.

O dióxido de enxofre ao ser lançado na atmosfera combina-se com hidrogênio resultando na chuva ácida. Dessa forma, as águas da chuva, geada, neblina, ficam carregadas do ácido sulfúrico, que ao precipitarem na superfície provocam grande impacto ambiental, pois alteram a composição do solo e das águas, provocam sérios danos às florestas e lavouras, atingem as cadeias alimentares, danificam estruturas metálicas, monumentos e edificações.

O fenômeno da chuva ácida não ocorre somente em lugares onde há liberação de dióxido de enxofre, pois a mesma pode ser transportada através de grandes distâncias, vindo a precipitar em regiões onde não ocorre emissão desse gás.

A TABELA 16 apresenta os valores medidos de dióxido de enxofre nos cozimentos experimentais utilizando um teor de enxofre de 28% sem adição de antraquinona e com teor de enxofre igual a 14% com a adição de antraquinona.

TABELA 16 – VALORES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE MEDIDOS NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS

Cozimentos	SO ₂ (ppm)	
	28% sem AQ	14% com AQ
1	43,25	13,25
2	42,3	12,55
3	45,0	14,23
4	41,05	11,45
5	47,85	14,25
6	45,75	13,25
7	43,14	12,4
8	46,16	13,77
9	44,57	11,26
10	44,55	12,96
Média	44,36	12,94

Conforme os valores apresentados na tabela pode-se verificar que diminuindo o teor de Na₂S houve uma redução na formação de SO₂.

A FIGURA 25 mostra o resultado da menor quantidade de sulfeto de sódio no cozimento Kraft ao reduzir-se o teor de enxofre de 28% para 14%.

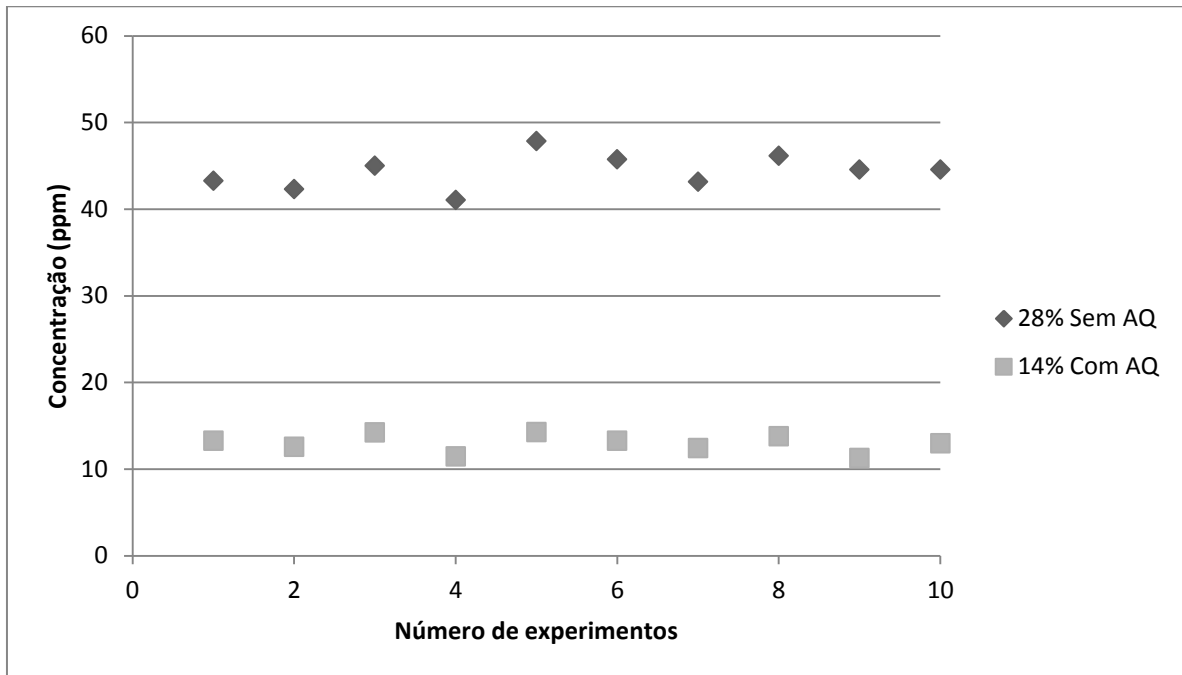


FIGURA 25 – EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE Na₂S NA EMISSÃO DE SO₂

No gráfico pode-se observar que ao reduzir o teor de sulfeto de sódio aplicado no cozimento Kraft de 28% para 14%, ocorreu uma redução significativa na formação de dióxido de enxofre.

Com a menor geração de dióxido de enxofre no processo de obtenção de polpa celulósica Kraft pela redução do teor de sulfeto de sódio, os funcionários da empresa, bem como as pessoas que residem nas proximidades da mesma, poderão ter uma melhor qualidade de vida.

4.7. EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE SULFETO DE SÓDIO NA EMISSÃO DE H₂S

O sistema olfativo humano é extremamente sensível, capaz de detectar diferentes odores, sendo alguns deles em concentrações bem baixas, como é o caso do sulfeto de hidrogênio (H₂S).

O odor característico de indústrias produtoras de polpa celulósica a partir do processo Kraft é motivo de reclamação constante tanto das pessoas que trabalham nessa indústria como das pessoas que moram no entorno. A percepção de odor varia de pessoa para pessoa, sendo que para algumas essa percepção pode provocar perda de apetite, insônia, stress, afetando de forma negativa a qualidade de vida.

Outro ponto importante na emissão de H₂S é o fato de que ao ser lançado na atmosfera, ele se oxida formando SO₂, que reage produzindo SO₃ e H₂SO₄, (ácido sulfúrico) dando origem a chuva ácida. Como já mencionado anteriormente, os óxidos de enxofre causam problemas respiratórios. O H₂SO₄ tem caráter corrosivo, provocando danos à saúde e ao meio ambiente.

A TABELA 17 apresenta os valores de H₂S medidos nos cozimentos experimentais.

TABELA 17 – VALORES DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NOS COZIMENTOS EXPERIMENTAIS

Cozimentos	H ₂ S (ppm)	
	28% sem AQ	14%com AQ
1	121,75	34,50
2	120,13	33,12
3	118,00	37,05
4	122,40	36,70
5	123,00	32,56
6	120,50	31,78
7	116,89	31,95
8	122,89	32,78
9	124,50	33,37
10	123,16	33,59
Média	121,32	33,74

Conforme valores apresentados acima se pode verificar que com o menor teor de sulfeto de sódio aplicado nos cozimentos houve redução na emissão de sulfeto de hidrogênio.

A FIGURA 26 apresenta o efeito do teor de sulfeto de sódio na emissão de sulfeto de hidrogênio.

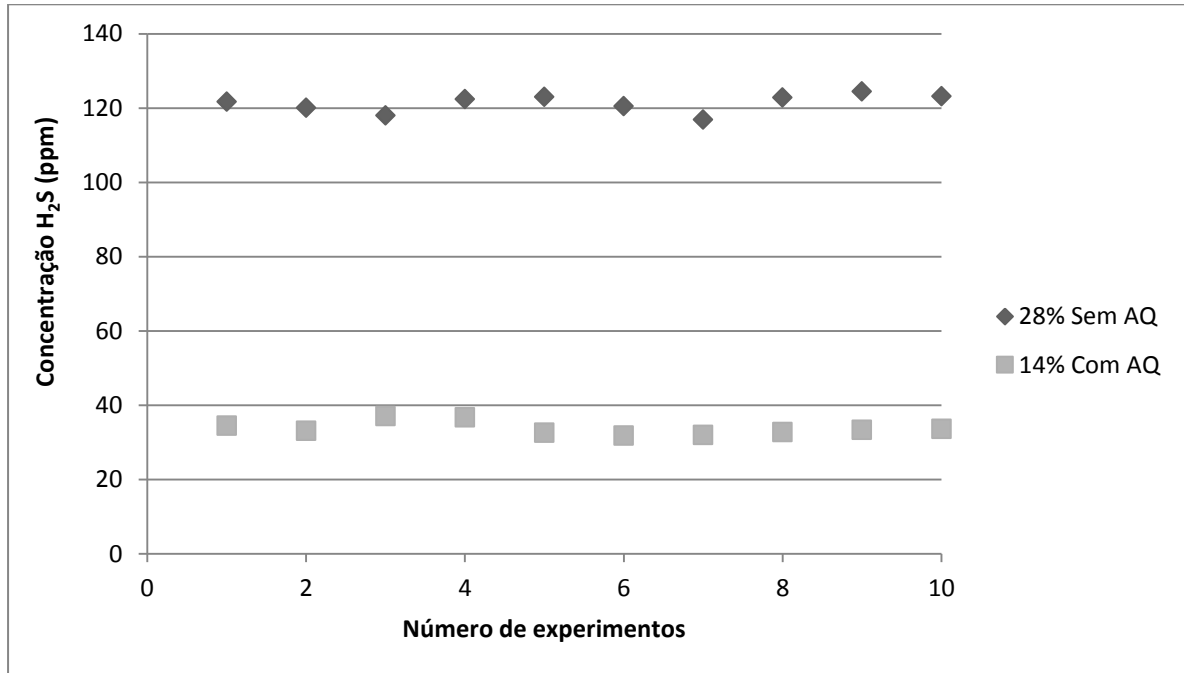


FIGURA 26 – EFEITO DA REDUÇÃO DO TEOR DE Na_2S NA EMISSÃO DE H_2S

O gráfico mostra a influência da redução do teor de sulfeto de sódio de 28% para 14% na emissão de H_2S nos cozimentos laboratoriais processo Kraft. Verificou-se uma significativa redução na emissão desse gás, sendo isso de grande valia para o meio ambiente, pois esse composto gera sensação de odor (ovo podre) a partir de 0,5 ppb, sendo seu limite de toxicidade 10 ppm.

Então, ao reduzir a emissão de H_2S pela menor sulfidez do licor aplicado no cozimento Kraft, haverá ganho na qualidade de vida dessas pessoas pelo menor odor desagradável percebido por elas.

4.8. VALOR MÉDIO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE NO GÁS AMOSTRADO

A presença de sulfeto de sódio no licor de cozimento Kraft, faz com que ocorra a formação de gases contendo enxofre na sua composição, como por exemplo SO_2 e H_2S , que são responsáveis pelo odor característico do processo Kraft.

A FIGURA 27 apresenta o valor médio de SO_2 e H_2S gerados quando reduzido o teor de sulfeto de sódio conforme Tabelas 16 e 17.

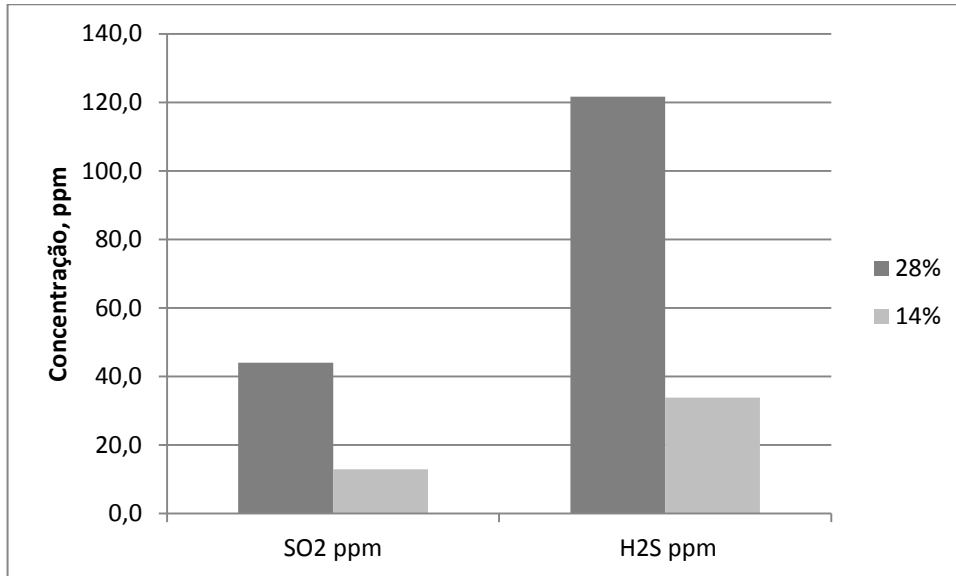


FIGURA 27 – VALOR MÉDIO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE NO GÁS AMOSTRADO

O gráfico mostra a influência do teor de sulfeto de sódio na formação de SO₂ e H₂S no processo Kraft. Ao se reduzir a quantidade de sulfeto de sódio adicionada ao licor de cozimento ocorre significativa redução na formação de SO₂, ocorrendo a mesma tendência para o H₂S.

4.9. PERCENTUAL DE REDUÇÃO NA EMISSÃO DE SO₂ E H₂S

A FIGURA 28 apresenta o efeito da redução do teor de sulfeto de sódio no cozimento Kraft.

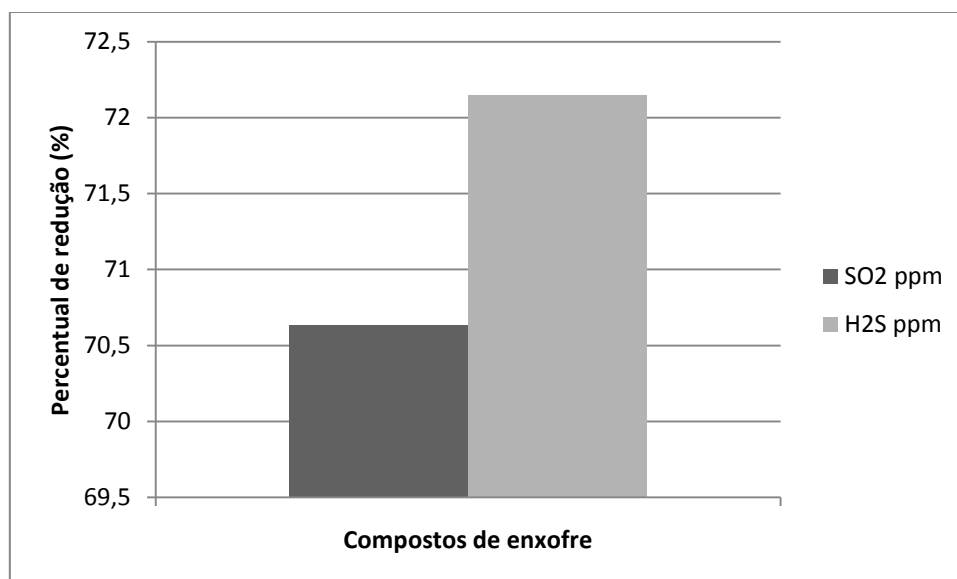


FIGURA 28 – PERCENTUAL DE REDUÇÃO NA EMISSÃO DE SO₂ E H₂S

Conforme apresentado no gráfico, com a redução do teor de sulfeto de sódio foi possível reduzir de forma significativa os compostos de enxofre, SO_2 e H_2S , liberados durante os cozimento laboratoriais Kraft/AQ .

Quando reduzido o teor de sulfeto de sódio de 28% para 14% a redução de formação de SO_2 foi de aproximadamente 70%, já para o H_2S foi de aproximadamente 72%.

As possíveis reduções dos compostos de enxofre liberados pelo processo Kraft são de extrema importância, pelo fato de ter ocorrido em que empresas foram fechadas devido a pressões por problemas ambientais.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o uso de antraquinona no processo de cozimento Kraft pode ser uma alternativa interessante a ser usada em processos industriais.

A antraquinona quando utilizada no processo Kraft de eucalipto, possui capacidade de incrementar a flexibilidade na produção de polpa celulósica.

Para um número Kappa padrão o uso de antraquinona pode proporcionar um aumento da capacidade de produção nas indústrias de celulose, devido a maior velocidade de deslignificação da madeira.

Com o uso da antraquinona é possível reduzir o teor de sulfeto de sódio aplicado no cozimento e manter o número Kappa padrão, visto que a presença do enxofre no licor de cozimento promove a formação de gases poluentes, tais como SO_2 e H_2S . Portanto, quanto menor o teor de sulfeto de sódio menor será a poluição atmosférica provocada pelo processo de obtenção de polpa celulósica.

Para o mesmo teor de sulfeto de sódio aplicado, a adição de antraquinona permite a obtenção de polpas celulósicas com menor número Kappa. Isto é interessante para polpas que devem passar pelo processo de branqueamento, pois com menor quantidade de lignina residual a ser removida nos estágios de branqueamento menor carga de produtos serão necessários, salientando que alguns desses produtos, tais como o cloro e o dióxido de cloro, devido as suas características tóxicas podem provocar impacto ambiental.

A aplicação de antraquinona resulta em maiores rendimentos nos cozimentos, com a conseqüente economia de madeira para a mesma capacidade de produção.

A menor quantidade de madeira necessária para a mesma produção de celulose trará como benefício um menor custo operacional, visto que a madeira representa uma parcela significativa do custo de produção.

A menor quantidade de madeira necessária para uma mesma produção devido ao maior rendimento, promoverá benefícios ambientais, uma vez que menos árvores serão derrubadas.

Como a madeira utilizada na produção de celulose é proveniente de reflorestamento, para uma mesma produção industrial menor área plantada será necessária.

Produção mais “limpa”, devido a conservação de matérias-primas e energia, eliminação e redução de insumos tóxicos e redução da quantidade e toxicidade das emissões atmosféricas;

Conforme as observações acima descritas, a antraquinona podem ser utilizada no processo de cozimento Kraft, visto que, normalmente é pré-estabelecido um valor padrão para o número Kappa.

Com o uso de antraquinona existe a possibilidade de reduzir o tempo de cozimento e assim ganhos maiores podem ser alcançados, tanto na qualidade da polpa como no processo de cozimento.

Para que a aplicação de antraquinona atinja o maior potencial de benefícios é necessário que cada indústria produtora de celulose realize uma análise técnica do que consegue atingir com o seu processo atual e o que espera com a utilização da antraquinona, para então estabelecer parâmetros de utilização, que devem ser específicos para cada empresa produtora de celulose Kraft.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR ISO 302 – Pastas Celulósicas – **Determinação do Número Kappa**. Rio de Janeiro, Julho 2005. 11p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR 14030: Pastas Celulósicas – **Desagregação a úmido em laboratório**. Rio de Janeiro, Fevereiro 1998. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Abnt nbr 13998:1987. Pastas Celulósicas – **Rendimento Depurado**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTOS DE FLORESTAS PLANTADAS – Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatísticas> - Acesso: 19 de julho 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR 14724. **Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação**. Rio de Janeiro, 2011. 11 p.

BASSA, A.; SACON V. M.; SILVA JÚNIOR, F. G.; BARRICHELO, L. E. G. Polpação Kraft convencional e modificada pra madeira de *Eucalyptus grandis* híbrido. In: **35º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP**. São Paulo, 2002 **Anais.....** São Paulo: ABTCP, 2002.

BLAIN, t.j. **Anthraquinone Pulping**: fifteen years after. In 1992 pulping conference Proceedings... Tappi Press Atlanta, 1992 p.1005.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel.- Disponível em: [http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/estatísticas/rel 2009. pdf](http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/estatísticas/rel%202009.pdf) - Acesso: 19 de julho 2011.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Evolução Histórica do Papel**. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=mode/140> - Acesso em: 07 junho 2011.

CARDOSO, G.S. et al. Fabricação de Celulose – SENAI, Telêmaco Borba, cap 3, p.107-146, 2006.

CARNEIRO, C.J.G.; SALVADOR, E.; SILVA, F.A.; CALCDAS, P.J. Aumento de rendimento através do uso de antraquinona: os resultados da Bahia Sul Celulose. In: **SEMINÁRIO SOBRE PRODUÇÃO DE CELULOSE – NOVAS PRÁTICAS E TECNOLOGIAS**, São Paulo: ABTCP, 2003. **Anais...** São Paulo, março, 2003.

CARVALHO, R.M.M.A.; SOARES, T.S.; VALVERDE, S.R. Caracterização do Setor Florestal: uma abordagem comparativa com outros setores da economia. **Ciência Florestal**. V.15, n.1. Rio Grande do Sul. 105-118, 2005.

DURAN, N.; SILVA JÚNIOR, F.G.; MEI, L.I. Avaliação do efeito da antraquinona e surfactante sobre a polpação Kraft de *Eucalyptus sp.* **O Papel**. São Paulo, ano LIX, nº 5, p.60-65, mai.1998.

Fluxograma do processo de produção de celulose e recuperação química. Disponível em: [http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW2004/Title2004/Applying best sustainable prac/2004 - 27 fig 1A.jpg](http://www.tappsa.co.za/archive2/APPW2004/Title2004/Applying%20best%20sustainable%20prac/2004%20-%2027%20fig%201A.jpg). Acesso em 23/09/2011.

FOELKEL, C. **Utilização dos Conceitos da Ecoeficiência na Gestão das Emissões Atmosféricas do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto**. - In: Eucalyptus Online Book & Newsletter. ABTCP, março 2011.

FOELKEL, C.E.; JERÔNIMO, L.H.; FRIZZO, S.M.B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 10, n. 2, p.31-37, 2000.

FRAGA, D.G.; SILVA, F.G.; GONÇALEZ, J.C.; **Avaliação da polpação soda de Pinus Taeda com adição de antraquinona**. CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EM CELULOSA Y PAPEL, 2002.

GAMA GASES – Propriedades dos Gases – Dióxido de Enxofre – Disponível em: http://www.gamagases.com.br/propriedades_dioxidodeenxofre.htm - Acesso: 05 de agosto de 2011.

GOMIDE, J.L.; SILVA, F.J.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**. São Paulo, ano LXIII, nº 03, p. 77-87, mar. 2002.

GOMIDE, R.C, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. **O Papel**. São Paulo, ano XLI, p. 67-72, jan.1980.

GOMIDE, R.C, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; ROBLES, Y.A.M.; COLODETTE, J.L. Utilização de antraquinona e polissulfeto como aditivos do processo Kraft para produção de celulose de *Eucalyptus*. **O Papel**. São Paulo, ano LVIII, nº 5, p. 43-52, maio. 1997.

HOLTON, H.H., CHAPMAN, F.L. Kraft pulping with anthraquinone: Laboratory and full-scale mill trials. **Tappi Journal**: 1977.

IPT – **Tecnologia de fabricação da Pasta Celulósica**. São Paulo, v 1, p. 169 – 255, 1988.

JERONIMO, L.H. **Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus saligna* Smith**. 2000. Disponível em: <http://www.ufsm.br/cienciaflorestal/artigos>. Acesso: 03/09/2011.

KIYOHARA, R. S. Utilização de Antraquinona e Polissulfetos como Aditivos na Designificação Kraft Intensiva da Madeira de *Eucalyptus*. Viçosa – MG, 1995. Dissertação de Mestrado.

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. **O Papel**. São Paulo, ano LVIII, p. 33-38, jan. 1994.

MEDIDOR DE EMISSÕES GASOSAS TEMPEST 100. **Manual do Equipamento**. Cortesia Empresa Confor.

MUDRI, J.L.; **Fabricação da Pasta Celulósica**. ABTCP. 1995

NEUBERGER, R. **Boas práticas de operação e manutenção para redução de odores na produção de celulose Kraft: uma abordagem qualitativa**, 2008, 125 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2008.

Orientação para Normalização de Trabalhos Acadêmicos. Disponível em: <http://www.portal.ufpr.br/normalizacao.html>. Acesso em: 09/12/2011.

RECH, P.G. **Identificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose Kraft**, 2007, 54p. Trabalho de conclusão de curso de graduação de Química Industrial pela Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica Rio Grande do Sul, 2007

SANTI, Thais. Papéis certificados para vender mais. **O Papel**. São Paulo, n.9, set.2011.

SANTIAGO, A.S., PASCOAL NETO, C. **Eucalyptus globulus Kraft process modifications: Effect on pulping and bleaching performance and papermaking properties of bleached pulps**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008.

Setores de maior importância na geração de materiais particulados e TRS na indústria de celulose(Figura). Disponível em: [http:// www. cerig.efpg.inpg.fr](http://www.cerig.efpg.inpg.fr). Acesso em 10/08/2011.

SILVA JÚNIOR, F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids de eucalipto: efeito do ritmo de produção. **O Papel**. São Paulo, v.63, n.1, p.69-81, jan. 2002.

SILVA JÚNIOR, F.G.; RESENDE, A.; TONELLI, EDUARDO.; SANTOS, J.T.; ZOLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação Kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: **30º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP**. São Paulo: ABTCP, 1997. p. 191-204.

SILVA, F.J.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. In: **34º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP**. São Paulo, 2001 **Anais.....** São Paulo: ABTCP, 2001.

SIXTA, HERBERT. **Handbook of Pulp**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

SMOOK, G.A. Manual para técnicos de pulpa y papel – TAPPI PRESS, Atlanta, GA-1990, cap 07 e 08, p.60-90.

SPRINGER, A.M. Control Ambiental para la Industria de la Pulpa y el Papel. TAPPI PRESS, Atlanta, GA., 1999. Segunda Edición, capítulo 8. p. 81-83.

TAPPI T 624 cm – 85. Analysis of soda and sulfate White and Green liquors. **TAPPI TEST METHODS**. 1994.

VASCONCELOS, F. S. R. D. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de Pinus taeda. Universidade de São Paulo** - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, p. 106. 2005.