

5.02.04 - Recursos Florestais e Engenharia Florestal / Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

AValiação DO PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO SOB DIFERENTES NÍVEIS DE SULFIDEZ

Eduardo L. de Almeida¹, Regina M. Gomes², Marina U. Coelho³, Ana Cláudia G. Batista³, Camila Sarto²,
Leandro L. Lavandosque⁴, Francides G. Silva Júnior⁵,

1. Estudante da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP)
2. Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais da ESALQ-USP
3. Pós-graduando do Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais da ESALQ-USP
4. Estudante de nível técnico do Centro Paula Souza
5. Professor da ESALQ-USP - Departamento de Ciências Florestais/Orientador

Resumo

O presente trabalho avaliou a influência da sulfidez do licor branco sobre o processo kraft de polpação através da comparação de parâmetros do processo em cozimentos com diferentes níveis de sulfidez. Para isso, foram utilizados cavacos de madeira do gênero *Eucalyptus* sp., caracterizados quanto à densidade e à composição química. Foram definidos seis níveis de sulfidez (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%) e, para cada um, foram realizados cozimentos em triplicata com oito valores de álcali efetivo a fim de obter modelos que relacionem a carga alcalina aplicada com os parâmetros do processo. Para a produção de polpas com número kappa 18, foi observado que o aumento da sulfidez diminuiu a carga de álcali efetivo empregada no processo, aumenta os rendimentos bruto e depurado até determinada estabilização, além de diminuir o consumo específico de madeira. O nível de sulfidez de 0% apresentou os maiores valores de teor de sólidos totais e de álcali ativo residual, além de não apresentar rejeitos.

Palavras-chave: Sulfeto de sódio; Polpa kraft; Obtenção de celulose.

Apoio financeiro: CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC: USP.

Introdução

Em 2018, a produção nacional de polpa celulósica foi quantificada em 21,1 milhões de toneladas, consolidando o Brasil como o segundo maior produtor mundial do setor para aquele ano (IBA, 2019). Neste contexto, a maioria das indústrias nacionais utilizam o processo de polpação kraft como método de obtenção de polpa celulósica. O processo kraft tem como objetivo promover a degradação e a solubilização da lignina contida na madeira utilizando os reagentes sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH) presentes em uma solução alcalina chamada de licor branco (SMOOK, 2003).

A presença do sulfeto de sódio no licor branco contribui para a otimização do processo kraft, além de melhorar as características da polpa obtida quando se compara este método ao processo de polpação soda em que apenas o hidróxido de sódio é empregado. No licor branco, há um importante parâmetro chamado de sulfidez que expressa, em porcentagem, a razão entre a concentração de sulfeto de sódio e a concentração total de reagentes ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$) presentes na solução. Segundo Gomes (2019), variações na sulfidez do licor branco podem impactar parâmetros do processo de polpação como rendimentos e quantidade de madeira consumida, além de promover alterações em características de qualidade da polpa celulósica obtida.

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência de diferentes níveis de sulfidez do licor branco sobre o processo kraft de polpação convencional com madeira de eucalipto.

Metodologia

Foram utilizados cavacos de madeira de plantios do gênero *Eucalyptus* sp. provenientes do estado de São Paulo colhidos em idade comercial de corte. O material foi classificado em peneira classificatória de barras e foram utilizados apenas os cavacos com espessura de 6 mm a 4 mm, além de ser caracterizado quanto à densidade e à composição química. A densidade dos cavacos foi obtida pelo método de máximo teor de umidade (NBR 11941:2003). A caracterização química foi realizada através da determinação dos teores de extrativos totais (TAPPI T264 cm-97), lignina solúvel (GOLDSCHMID, 1971), lignina insolúvel (GOMIDE & DEMUNER, 1986) e holocelulose do material.

Os cozimentos que simulam o processo de polpação foram realizados em autoclave rotativa dotada de 8 cápsulas individualizadas com tempos de aquecimento e cozimento de, respectivamente, 90 e 60 minutos, à temperatura de 170 °C, com 65 g seco de cavacos por cápsula e relação licor/madeira de 4:1. Foram definidos seis tratamentos, sendo cinco realizados pelo processo kraft com os níveis de sulfidez de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, e um sexto tratamento, com sulfidez de 0%, se configurando como processo soda. Os cozimentos foram realizados em triplicata para cada tratamento e os parâmetros avaliados foram rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos e consumo específico de madeira para o processo de polpação e o número kappa da

polpa obtida pela norma TAPPI T 236 om-99. Além disso, também foram analisados os parâmetros teor de sólidos totais e álcali ativo residual para a solução obtida ao final do processo chamada de licor negro.

Em cada cozimento, foram definidos oito valores de álcali efetivo por tratamento, sendo um por cápsula, para a obtenção de modelos não lineares por regressão que relacionem a carga de álcali efetiva empregada no processo com os parâmetros descritos anteriormente para cada nível de sulfidez.

A partir dos modelos obtidos que relacionam a carga de álcali efetivo com o número kappa da polpa em cada tratamento, foi estimada a carga de álcali efetivo necessária para a obtenção de polpas com número kappa de 18 em cada um dos seis níveis de sulfidez. Em seguida, esses valores de álcali efetivo foram aplicados aos outros modelos a fim de se comparar os resultados obtidos em todos os parâmetros do processo em cozimentos que simulam a obtenção de polpas com número kappa 18 em cada um dos seis níveis de sulfidez.

Resultados e Discussão

Os cavacos de madeira do material utilizado apresentaram densidade de $0,470 \text{ g.cm}^{-3}$, ficando dentro da faixa de densidade dos clones industriais de eucalipto descrita por Gomide et al. (2005) como próxima de $0,500 \text{ g.cm}^{-3}$. Os teores de holocelulose, lignina total e extrativos totais foram quantificados, respectivamente, em 68,75%, 28,42% e 2,83% e estão próximos aos valores descritos por Fantuzzi Neto (2012) para a caracterização química de 75 clones de *Eucalyptus* spp. utilizados industrialmente para a produção de polpa celulósica.

Os valores dos parâmetros determinados com os modelos gerados para cada nível de sulfidez quando se objetiva a produção de polpas com número kappa 18 são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros determinados para a produção de polpas com número kappa 18.

Parâmetro	Sulfidez, %					
	0	10	20	30	40	50
Álcali efetivo aplicado, % base NaOH	26,0	17,0	15,1	14,9	14,1	14,0
Rendimento bruto, %	46,8	49,9	51,1	51,0	51,0	50,8
Teor de rejeitos, %	0,0	0,5	1,0	0,6	0,5	0,4
Rendimento depurado, %	46,8	49,4	50,1	50,4	50,5	50,4
Consumo específico de madeira, $\text{m}^3.\text{t as}^{-1}$	4,5	4,3	4,3	4,2	4,2	4,2
Álcali ativo residual, g.L^{-1}	23,0	8,4	8,2	9,9	8,9	14,8
Teor de sólidos totais, %	15,2	13,1	13,5	13,7	13,5	14,4

Com o aumento da sulfidez do licor branco, há uma tendência de diminuição dos valores de álcali efetivo aplicados para a obtenção de polpas com número kappa 18, evidenciando também que o emprego do sulfeto de sódio resulta em uma menor carga alcalina aplicada quando se compara o processo kraft ao processo soda. Silva (2001) afirma que em casos onde há alteração no nível de sulfidez do licor de cozimento também é necessário promover alterações em parâmetros como carga alcalina aplicada, tempo ou temperatura para que se possa atingir o mesmo grau de deslignificação. Lombardi e Luiz (2017) afirmam que a faixa de sulfidez dos licores branco utilizados pelas indústrias brasileiras pode variar de 25% a 35%.

Os resultados de rendimentos bruto e depurado mostram que há uma tendência de aumento nestes parâmetros quando há a inserção do sulfeto de sódio no processo, aumentando significativamente até o nível de 20% e se mantendo constante até o nível de 50%. Consequentemente, a tendência de aumento nos valores de rendimento depurado ocasionam uma diminuição no consumo específico de madeira conforme há um aumento nos níveis de sulfidez. Gomes (2019), ao avaliar o impacto da sulfidez no processo kraft, também evidência que o aumento nos níveis de sulfidez do licor branco na faixa de 0% a 40% promovem incrementos nos valores de rendimentos bruto e depurado, além de observar a redução no consumo específico de madeira entre os níveis de 0% e 20% e a estabilidade deste parâmetro até o nível de 40%.

Para as condições de cozimento estabelecidas, foi observado que apenas no processo soda não houve a presença de rejeitos, enquanto que em todos os níveis de sulfidez do processo kraft houve teor de rejeitos acima de 0,0%. A presença de rejeito nos cozimentos com nível de sulfidez a partir de 10% pode estar relacionada ao fator H trabalhado, uma vez que Gomes (2019) não relatou a presença de rejeitos em nenhum nível de sulfidez ao simular uma grande variação de fator H realizando cozimentos de maior tempo, com aproximadamente 4 horas, e temperaturas menores do que os deste trabalho, variando de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $165 \text{ }^\circ\text{C}$.

É possível observar que o processo soda apresenta o maior valor de consumo específico de madeira, calculado em $4,5 \text{ m}^3.\text{t as}^{-1}$. Há uma tendência na redução do consumo específico de madeira entre os valores de sulfidez de 0% e 20%, se estabilizando após isso até o nível de 50%.

Em relação ao álcali ativo residual, foi observado que o processo soda apresentou um valor superior aos encontrados para os níveis de sulfidez do processo kraft. Em relação aos outros tratamentos, o que possui sulfidez de 50% apresentou o maior valor de álcali ativo residual.

Os teores de sólidos totais se mantiveram constantes entre os níveis de 10% e 40%, apresentando um aumento na sulfidez de 50%. O maior teor de sólidos totais foi verificado no processo soda.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos e considerando a matéria-prima e as condições de polpação estabelecidas, é possível concluir que:

- Os cavacos de madeira utilizados no processo possuem características de densidade e composição química semelhantes às características das madeiras de eucalipto utilizadas nas indústrias;
- A presença do sulfeto de sódio diminui a carga alcalina necessária no processo, além de promover a redução dos valores de álcali efetivo empregados conforme há um aumento na sulfidez;
- O rendimento bruto e depurado do processo kraft são superiores ao do processo soda. O rendimento bruto tende a um aumento entre os níveis de 0% a 20% e, depois disso, se mantendo constante até a sulfidez de 50%, enquanto que o depurado tende a aumentar até o nível de 30%, depois se mantendo constante.
- A sulfidez de 0% é a única condição em que não há formação de rejeitos, enquanto que o nível de 20% de sulfidez é o tratamento com o maior valor de teor de rejeitos.
- Os menores níveis de sulfidez apresentam os maiores valores de consumo específico de madeira, sendo a sulfidez de 0% a condição em que o parâmetro atinge o maior valor.
- O nível de sulfidez de 0% apresenta os maiores valores de álcali ativo residual e de teor de sólidos.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941:2003 Madeira - Determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003.

FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2012.

GOLDSCHMIDT, O. **Ultraviolet spectra lignina: occurrence, formation, structure and reactions**. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). Nova Iorque: Wiley Interscience, 1971.

GOMES, R. M. **Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação**. 2019. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, 2019.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**. vol. 29, n. 1, Viçosa, 2005.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório Anual IBÁ 2019**. 2019. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>

LOMBARDI, L. R.; LUIZ, A. C. Avaliação da sulfidez do licor branco na qualidade da celulose kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 78, n. 7, p. 76-80, 2017.

SILVA, F. J. **Impactos da sulfidez e adição de antraquinona nas emissões de metilmercaptana nas características e na branqueabilidade de polpas kraft de Eucalyptus**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver, Angus Wilde Publications. 2003.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPO. **Test methods**. TAPPI Press. Atlanta. 2007.