

EFEITO DO ESTÁGIO DE HIDRÓLISE ÁCIDA À QUENTE NO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO ECF.

Letícia Cubas Lozano, Gustavo Venterim, Miriam Kazue Morioka, José Cláudio Caraschi. – Agrária – Engenharia Industrial Madeireira – Faculdade de Engenharia Industrial Madeireira - Campus Experimental de Itapeva.

As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpação são: álcali ativo, sulfidez e temperatura (VUORINEN et al., 1999). Os ácidos hexenurônicos são formados, principalmente, durante a polpação alcalina pela reação dos íons hidroxilas com os ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas. Durante a polpação Kraft, a estrutura da hemicelulose é extensivamente modificada, como resultado de uma parcial degradação dos grupos laterais no licor de cozimento com alta alcalinidade e temperatura (Sjöström, citado por TELEMANN et al., 1996).

Há indicações de que eles protegem as xilanas contra as reações de despolimerização terminal; portanto, sua presença na polpa preserva o rendimento em etapas alcalinas (JIANG et al., 2000). Mas para o branqueamento da polpa, estes ácidos aumentam o consumo de reagentes químicos (que reagem eletrofilicamente) durante o processo de branqueamento, pois são responsáveis por significativa fração do número Kappa e também podem aumentar a reversão de alvura. Para a remoção dos ácidos hexenurônicos são utilizado branqueamento da polpa de eucalipto com ozônio, estágios com dióxido de cloro e perácidos. O ozônio apresenta grande eficiência na remoção dos ácidos hexenurônicos, mas este reagente possui alto custo e gera o ácido oxálico que quando combinado com o cálcio gera incrustações nos equipamentos do processo de branqueamento. No estágio de dioxidação são gerados por reações laterais o cloro e ácido hipocloroso, os quais atacam os ácidos hexenurônicos removendo-os. Os perácidos podem reagir com grupos ácidos ligados principalmente às xilanas das hemiceluloses (ácidos urônicos e hexenurônicos). Heikkilä, citado por BRASILEIRO et al. (2001), demonstrou que as reações com ácido peracético podem envolver tanto o ataque eletrofílico primário à dupla ligação dos ácidos hexenurônicos, promovendo a sua hidroxilação, quanto o ataque nucleofílico secundário aos grupos carbonílicos formados após a hidrólise dos compostos hidroxilados. Essas reações competem com as reações eletrofílicas com a lignina, de modo que a prévia remoção dos ácidos urônicos pode favorecer a eficiência do branqueamento com perácidos. Uma forma mais econômica de remover os ácidos hexenurônicos é pelo tratamento ácido, em alta temperatura, da polpa de celulose. O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto da adição do estágio de hidrólise ácida a quente na seqüência (OA_{HT}DEpDD) de branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) utilizando a seqüência (ODEpDD) como referência.

Foi realizado um cozimento Kraft convencional em uma autoclave da marca Regmed, com uma amostra de madeira de *Eucalyptus spp.*, e em seguida os processos de branqueamento ECF. Os estágios foram realizados em saco de polietileno e a temperatura foi controlada através de um banho maria, sob as condições de branqueamento e da polpa inicial descritos nas tabelas a seguir.

Tabela 1. Condições gerais de branqueamento para a seqüência (ODEpDD)

Condições e Reagentes	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO						
	O	D	E _p	D	D		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	60	70	70	70	70	70
Tempo, min	60	30	60	180	180	180	180
Pressão Inicial, kPa	500	-	-	-	-	-	-

Tabela 2. Condições gerais de branqueamento para a sequência (OA_{HT}DEpDD).

Condições e Reagentes	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO							
	O	A _{HT}	D	E _p	D	D		
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	90	60	70	70	70	70	70
Tempo, min	60	120	30	60	180	180	180	180
Pressão Inicial, kPa	500	-	-	-	-	-	-	-

Após a realização das seqüências de branqueamento, foram notados diferentes consumos de reagentes químicos entre as duas seqüências, como mostrado nas Tabelas 3 e 4. Na seqüência de OA_{HT}DEpDD houve um aumento no consumo de hidróxido de sódio, devido à necessidade de neutralização após o estágio de hidrólise ácida.

Os consumos de ácido sulfúrico foram de 6,0 e de 11,0 kg/t para as seqüências ODEpDD e OA_{HT}DEpDD, respectivamente, tendo um aumento significativo na seqüência teste, porém este reagente apresenta baixo custo.

A implementação do estágio de hidrólise ácida resultou em uma redução do consumo de dióxido de cloro 14,2 %, devido ao estágio ácido a quente que removeu os ácidos hexenurônicos; que como consequência diminuiu o custo do branqueamento, pois o ácido e o hidróxido de sódio apresentam menor custo que o dióxido de cloro. A reversão da alvura na seqüência referência foi de 3,9% ISO, enquanto na seqüência com a hidrólise ácida apresentou 2,5% ISO, Tabelas 3 e 4. Esta é uma diferença significativa na reversão de alvura (1,4%ISO) da polpa branqueada pela implementação do estágio ácido em alta temperatura.

Houve uma perda do rendimento total do branqueamento OA_{HT}DEpDD, pouco significativa, de 0,8%. E também, uma sensível diferença na viscosidade final das duas seqüências estudadas, Tabelas 3 e 4. O número Kappa sofreu uma grande redução de, aproximadamente, 30,7%, no estágio de hidrólise ácida, devido principalmente à remoção dos ácidos hexenurônicos da polpa. O estágio ácido em alta temperatura removeu os ácidos hexenurônicos (40,7%) da polpa de celulose.

Tabela 3 - Resultados do branqueamento da amostra de polpa kraft pela seqüência ODE_pDD

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO						
	O	D	E _p	D	D		
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	3,0	-	-	-	-
O ₂ , kg/t	20	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	12,0	-	0,5	1,0	1,4
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	6,0	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t c/ Cl ₂	-	18,4	-	15,0	2,0	4,0	6,0
pH Final	12,2	3,1	11,5	3,8	4,4	4,4	4,6
Reagente consumido, %	-	99,6	100	100	100	100	100
Rendimento, %	97,7	98,9	98,7	99,8	100	100	100
Rendimento Total, %	95,2						
Alvura A.D., ISO	50,4	73,6	82,4	87,0	88,9	89,7	90,2
Alvura O.D., ISO	-	-	-	-	-	-	87,3
Número Kappa	9,2	-	4,3	-	-	-	-
Viscosidade, cm ³ /g	24,8	-	18,6	-	-	-	17,4
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	-	-	-	-	-	-	2,4

Alvura A.D., % ISO = 33,7 ; Número Kappa =16,2; Viscosidade, cm³/g = 45,5 e Ácidos hexenurônicos, mmol/kg = 49,4

Tabela 4 - Resultados do branqueamento da amostra de polpa kraft pela seqüência OA_{HT}DE_PDD

RESULTADOS	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO							
	O	A _{HT}	D	E _P	D	D		
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3,0	-	-	-	-
O ₂ , kg/t	20	-	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2,0	12,0	-	0,3	1,0	1,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	11,0	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	14,8	-	15,0	2,0	4,0	6,0
pH Final	12,0	3,1	2,7	11,7	3,8	4,5	4,3	4,7
Reagente consumido, %	-	-	99,9	100	100	100	100	100
Rendimento, %	97,7	98,2	99,4	99,2	99,8	100	100	100
Rendimento Total, %	94,4							
Alvura A.D., % ISO	50,4	54,0	69,6	81,2	88,2	89,8	90,2	90,4
Alvura O.D., % ISO	-	-	-	-	-	-	87,7	-
Número Kappa	9,2	6,8	-	3,0	-	-	-	-
Viscosidade, cm ³ /g	24,8	20,2	-	18,0	-	-	17,0	-
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	-	29,3	-	-	-	-	2,1	-

Alvura A.D., % ISO = 33,7 ; Número Kappa = 16,2; Viscosidade, cm³/g = 45,5 e Ácidos hexenurônicos, mmol/kg = 49,4

O tratamento ácido da polpa de celulose mostrou-se viável ao processo de branqueamento ECF. Tendo economia de 14% de dióxido de cloro; uma menor reversão de alvura e apenas uma sensível perda do rendimento e viscosidade.

Referências bibliográficas

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova** vol. 24 n 6, São Paulo, 2001.

JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid group in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acid and characterization of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NRM spectroscopy. **Carbohydr. Res.**, v. 2, n. 280, p. 197-208, 1996.

VOURINEN, T; BURCHERT, J; TELEMAN, A. TENKANEN, M; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, 1996.