

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO ECF DAS POLPAS KRAFT E KRAFT/AQ DE *Eucalyptus grandis*. Ricardo Rodrigues Rosa; José Cláudio Caraschi; Gustavo Ventorim, Luiz Fernando Frezzatti Santiago. Exatas – Engenharia Industrial Madeireira - Campus de Itapeva.

O *Eucalyptus grandis* é uma madeira que possui boa potenciabilidade técnica para fornecer matéria-prima fibrosa para a produção de polpa celulósica (KIMO, 1986). Além disso, a espécie de *Eucalyptus grandis* possui características silviculturas favoráveis ao plantio comercial, oferece altos níveis de produtividade em regiões subtropicais, facilita a obtenção de sementes puras e fornece excelentes resultados na deslignificação, branqueamento e fabricação de papel e celulose (BUSNARDO et al., 1978). A polpa celulósica, quando destinada à preparação da polpa para dissolução passa por uma etapa de pré-hidrólise para a remoção das hemiceluloses.

A polpa para dissolução é empregada para a produção de derivados de celulose, tais como acetato de celulose, celulose microcristalina, raíom e de inúmeros outros, conforme determinado por suas propriedades e diz respeito à polpa de celulose de elevado grau de pureza e teor de α -celulose acima de 85%. A pureza química é a principal característica que deve ter uma polpa para dissolução.

Dentre os processos de polpação, o processo kraft é o processo mais empregado industrialmente para a produção de polpa química nos Estados Unidos. Segundo Fengel e Wegener (1989), o processo kraft corresponde a aproximadamente 60% da produção mundial de polpa celulósica, do qual se obtém uma polpa de excelente qualidade. Os agentes deslignificantes são os íons hidroxila (OH^-), sulfeto (S^{2-}), e hidrossulfeto (HS^-). Seu licor de cozimento é constituído de solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e o processo é realizado a temperaturas elevadas (170°C - 190°C).

Para melhorar as condições de deslignificação, aumentar o rendimento e melhorar a qualidade das polpas adiciona-se antraquinona (AQ) ao processo alcalino em condições otimizadas de deslignificação, no qual se tem mostrado como uma realidade para tais finalidades (CARASCHI et al., 1996; GOMIDE e OLIVEIRA, 1979; GOMIDE et al., 1987).

Segundo Gomide e Oliveira (1979), as reações da antraquinona durante o processo soda e kraft consistem basicamente na oxidação dos polissacarídeos da madeira e na hidrólise de ligações éteres da lignina. A antraquinona causa a oxidação do grupo redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal. Essa estabilização resulta em proteção destes contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente, causando um aumento do rendimento. A ação da antraquinona sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise das ligações β -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor massa molecular, o que resulta em uma intensificação da taxa de deslignificação e remoção desta.

Após o processo de polpação, a polpa obtida é submetida ao processo de branqueamento químico que pode ser classificado em agentes branqueadores redutores e oxidantes. Considerando-se o aspecto ambiental é comum também se classificar os procedimentos de branqueamento através da utilização ou não de compostos contendo cloro elementar nos seus processos.

O branqueamento multistágio pode ser definido como sendo o tratamento com alvejantes químicos da polpa celulósica em etapas sucessivas, entremeadas muitas vezes com extrações alcalinas.

Associando-se à etapa de branqueamento da polpa celulósica com a questão ambiental, as pesquisas têm levado à remoção do cloro elementar e de compostos de cloro das tradicionais seqüências de branqueamento pelo seu efeito deletério ao meio ambiente, em especial devido à formação de dioxinas. Uma das principais modificações é observada na etapa de branqueamento, incluindo o uso de seqüências alternativas, como por exemplo, a substituição do estágio de cloração pela aplicação de dióxido de cloro (ClO_2), parcialmente ou integralmente. Quando integralmente, este tipo de branqueamento passou a ser denominado “livre de cloro elementar” ou ECF (Elementary Chlorine Free), isto é, passou-se a não utilizar o gás cloro (Cl_2) como agente alvejante de pasta ou polpa celulósica, mas permitindo o uso de ClO_2 .

A seleção de um processo de branqueamento depende da matéria-prima tratada (madeira, fibras vegetais, resíduos agrícolas, etc.), do tipo de polpação (mecânica, semi-química, sulfato, sulfito, etc.) e da finalidade a qual se destina o produto (impressão, embalagem, polpa para dissolução, etc.).

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo sistemático da etapa de branqueamento com relação às propriedades e qualidade da polpa branqueada em função das variáveis da etapa de branqueamento e da polpa empregada.

A preparação das polpas foi realizada a partir de cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* pré-hidrolisado em água, submetidos ao processo de polpação kraft com e sem emprego de antraquinona (AQ), de acordo com as condições mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Condições de polpação para os processos kraft e kraft/AQ

| Condições do Processo | Processo | |
|---|----------|----------|
| | Kraft | Kraft/AQ |
| Álcali ativo como Na ₂ O base madeira seca (%) | 14 | 14 |
| Sulfidez como Na ₂ O base madeira seca (%) | 0 | 15 |
| Antraquinona (%) | 0 | 0,07 |
| Relação licor:madeira* | 4:1 | 4:1 |
| Temperatura máxima de cozimento (°C) | 170 | 170 |
| Tempo até a temperatura máxima (min) | 60 | 60 |
| Tempo de cozimento a temperatura máxima (min) | 60 | 60 |

As características das polpas marrom, estabelecidas segundo as normas TAPPI, podem ser encontradas na tabela 2.

Tabela 2: Características das polpas marrom

| Propriedades | Polpa Kraft | Polpa Kraft/AQ |
|------------------------|-------------|----------------|
| Número Kappa | 9,60 | 6,90 |
| Holocelulose (%) | 98,9 | 98,8 |
| η (cP) | 6,63 | 7,08 |
| η (cm ³ /g) | 931,7 | 971,0 |
| Alvura(%) | 35,5 | 41,6 |

As polpas obtidas foram submetidas a duas seqüências de branqueamento independentes, as seqüências empregadas foram AD₀EpD₁D₂ e AD₀EpD₁P segundo a tabela 3 e 4.

Tabela 3: Notação dos estágios e reagentes utilizados em processos de branqueamento

| Nome do estágio | Símbolo | Reagentes |
|--------------------------------|---------|--|
| Dioxidação | D | Solução aquosa de dióxido de cloro |
| Peroxidação | P | Solução de peróxido de hidrogênio |
| Acidificação | A | Tratamento com ácido ou dióxido de enxofre |
| Extração alcalina com peróxido | Ep | Extração com hidróxido de sódio e Peróxido de hidrogênio |

Fonte: Danilas (1978); D'ALMEIDA (1978).

Tabela 4: Condições gerais do processo de branqueamento

| Estágios | Condições de branqueamento | | | |
|----------------|----------------------------|-----------------|------------|------------|
| | Consistência, % | Temperatura, °C | Tempo, min | pH inicial |
| A | 10 | 95 | 120 | 3,5 |
| D ₀ | 10 | 60 | 30 | --- |
| Ep | 10 | 70 | 60 | 12 |
| D ₁ | 10 | 70 | 180 | --- |
| D ₂ | 10 | 70 | 180 | --- |
| P | 10 | 95 | 120 | 11,5 |

O estágio “A” antecedendo o estágio “D₀”, de acordo com SUESS et al. (2001), não afetam significativamente o nível final de alvura, no entanto, pela redução do número *kappa* em 3 ou 4 unidades a demanda de cloro pode ser reduzida.

O branqueamento final com um único estágio D (seqüência curta AD₀EpD₁) pode chegar a 90% ISO, no entanto a demanda por dióxido de cloro para alcançar os valores de 90%ISO, que se tornou a alvura padrão do mercado, seria muito alta (SUESS et al, 2001), o que, frente às pressões ambientais contra os compostos organoclorados (AOX), nos leva a seqüências mais longas, visto que nas seqüências mais longas a demanda por dióxido de cloro se torna mais baixa (SUESS et al, 2001).

De acordo com Navarro (2004), a substituição do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento reduz a formação de contaminantes do meio ambiente, como as substâncias coloridas, mutagênicas e cloradas; reduz também o volume e o teor de cloretos no efluente. Além de possuir alta seletividade para com a lignina, o dióxido de cloro diminui o consumo total de reagentes de branqueamento.

O branqueamento com peróxido (H₂O₂) remove pouca lignina em comparação com os processos convencionais que utilizam oxigênio e compostos clorados. Esta característica é extremamente importante quando se trata de pastas de alto rendimento. Para estes tipos de pasta, o estágio de branqueamento visa apenas à modificação da estrutura das substâncias que estão presentes na massa, sem solubilizá-las. Resultados conseguidos nas fábricas com estágios de branqueamento final D₁P mostram que a operação vem tendo sucesso (SUESS et al, 2001).

As polpas branqueadas foram analisadas quanto as suas propriedades, como viscosidade e alvura, segundo as normas padrões TAPPI, em estágios diversos.

O grau de polimerização médio (DP) foi calculado a partir dos valores de viscosidade intrínseca ([η], cm³/g), por meio da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962) que correlaciona DP e [η] de amostras de celulose.

$$DP^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad (1)$$

Os valores 0,905 e 0,75 são constantes e caracterizam o sistema polímero-solvente.

A massa molar foi determinada multiplicando-se o DP por 162 (massa molar da unidade de anidroglicose da celulose).

As propriedades das polpas branqueadas para cada processo são mostradas a seguir.

Tabela 5: Características das polpas branqueadas

| Propriedades | Kraft | | Kraft/AQ | |
|-----------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| | AD ₀ EpD ₁ P | AD ₀ EpD ₁ D ₂ | AD ₀ EpD ₁ P | AD ₀ EpD ₁ D ₂ |
| Alvura (%ISO) | 81,3 | 83,8 | 83,6 | 85,7 |
| η (cP) | 4,88 | 5,86 | 5,35 | 6,09 |
| η (cm ³ /g) | 325,1 | 381,4 | 369,2 | 412,3 |
| Grau de Polimerização | 434,1 | 518,0 | 499,7 | 564,5 |
| Massa Molar | 70323 | 83910 | 80950 | 91450 |

Observou-se que a antraquinona foi eficiente na diminuição da degradação da polpa assim como facilitou a deslignificação, resultando em uma polpa branqueada de maior alvura e com menor degradação (valores maiores de grau de polimerização).

Com relação à degradação da polpa durante o processo de branqueamento os resultados demonstram que a seqüência AD₀EpD₁P tanto para a polpa Kraft quanto para a Kraft/AQ, levou a um maior grau de degradação da polpa assim como alvura inferior. Isto pode ser observado verificando-se os valores de viscosidade intrínseca e grau de polimerização. O resultado pode ser atribuído a não seletividade do peróxido de hidrogênio, que segundo Süss e Leporini Filho (1997) tem reações secundárias que oxidam a celulose e subsequentemente levam a ruptura das cadeias poliméricas. A partir dos resultados concluiu-se que a polpa com melhores propriedades foi obtida pela seqüência de branqueamento AD₀EpD₁D₂.

Referências Bibliográficas

- BUSNARDO, C.A. et al. Estudo comparativo da qualidade da madeira de algumas espécies de eucaliptos tropicais. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 11, São Paulo, ABTCP, 1978. **Anais...**, São Paulo, 1978. p. 191-197.
- CARASCHI, J.C.; CAMPANA Fo, S.P.; CURVELO, A.A.S.: Preparação e Caracterização de Polpas Obtidas a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 3, p. 24-29, jul/set. 1996.
- D'ALMEIDA, M.L.O. **Branqueamento de pastas celulósicas**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, IPT, 1978. n.3, 66p.
- DANILAS, R.M. Branqueamento de pastas celulósicas. In: **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo, IPT-SENAI, 1988. v. 1, cap. 9. p.427-509.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. Berlin, Walter de Gruyter, 1989. 613p.
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 3, n. 2, p. 208-220, 1979.
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.
- GOMIDE, J.L.; VIVONE, R.R.; MARQUES, A.R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.* In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 20. 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 1987.
- KIMO, J.W. **Aspectos químicos da madeira de *Eucalyptus grandis*, W. Hill ex-Maiden, visando à produção de polpa celulósica**. 1986. 45 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1986.
- MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 113f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2000.
- MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; NASCIMENTO, Evandro Afonso do; MELO, Dárley Carrijo de. Chemical analysis of Pinus oocarpa wood part I: quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**., Viçosa, v. 29, n. 3, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622005000300014&lng=en&nrm=iso. Acessado em: 04 Oct 2006. doi: 10.1590/S0100-67622005000300014.
- NAVARRO, R.M.S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus metodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 111f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.
- SÜESS, H.U.; LEPORINI FILHO, C.; SCHMIDT, K. Alvura superior no branqueamento de pasta kraft de eucalipto. **O Papel**. p. 78-86. mar.2001.
- SÜSS, H.U.; LEPORINI FILHO, C. Branqueamento ECF: equilibrando os efeitos do branqueamento com peróxido de hidrogênio com o rendimento da polpa. **O Papel**. n.2. p. 36-43. fev.1998.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI Standard Methods**: 1998-1999. TAPPI Press, Atlanta, 1999. 1 CD-ROM.
- VISCOSITY of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). SCAN-C15:62. In: **SCANDINAVIAN Pulp, Paper and Board**, 1962.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CNPq e FUNDUNESP pelo apoio financeiro.