

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO DE POLPA SOLÚVEL SODA E SODA/AQ DE EUCALIPTO.

Luiz Fernando Frezzatti
Santiago, José Cláudio Caraschi, Ricardo Rodrigues Rosa, Gustavo Ventorim. Exatas – Engenharia Industrial Madeireira – Campus de Itapeva.

Polpas solúveis são polpas especiais produzidas principalmente a partir de materiais lignocelulósicos como madeira, fibras vegetais, “linter” de algodão, etc. A partir da madeira, estas polpas são produzidas usualmente pelos processos sulfito ácido ou pela pré-hidrólise, seguidas pelo processo de polpação e branqueamento. As principais características da polpa solúvel incluem alta pureza química, alto teores de alfa-celulose (celulose pura), a uniformidade do grau de polimerização da celulose, baixos teores de celulose degradada e de hemiceluloses, extrativos e íons metálicos (COLODETTE, 1997). A polpa solúvel denominada também de polpas para dissolução, é utilizada para produção de vários tipos de derivados de celulose, tais como: ésteres de celulose (fibra de raíom, papel celofane, acetato de celulose) e ésteres de celulose (carboximetilcelulose). As características das polpas variam de acordo com o tipo de derivado que se quer obter. Por exemplo, celulose microcristalina requer baixo grau de polimerização, já para a carboximetilcelulose, o grau de polimerização abrange uma larga faixa, já que são umas das propriedades que define o tipo de aplicação, ou seja, é um dos fatores que influenciam na viscosidade das soluções de carboximetilcelulose (CARASCHI, 1997; MANHÃES e LIMA, 2001; TANG et al., 1996).

Antes de se pensar em produzir derivados de materiais lignocelulósicos, devemos considerar a potencialidade para produção desta matéria prima como: sua abundância, disponibilidade e preço; mas também com relação as suas características intrínsecas no que diz respeito à pureza e a composição macromolecular (teores de celulose, lignina e polioses) e de matérias inorgânicas (sílica, ferro e cinzas em geral). Além disso, em função das características citadas, devem ser considerados a necessidade de pré-tratamentos e o desenvolvimento de processamentos adequados para a deslignificação e branqueamento das polpas. O branqueamento da polpa solúvel deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa por perda de viscosidade e/ou rendimento, de consumo de reagentes químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas; portanto um processo de branqueamento seja ele convencional ECF (Elementary Chlorine Free) ou TCF (Totally Chlorine Free) requer um conjunto de características, mas precisa primordialmente produzir polpas de alvuras aceitáveis no mercado.

Para se conseguir características adequadas para as polpas com mínimo de degradação e gastos, são utilizados aditivos na polpação para que se consiga alcançar resultados satisfatórios. Particularmente tem-se utilizado a antraquinona (AQ) como aditivo auxiliar na polpação de madeiras. A antraquinona é um composto orgânico considerado como um catalisador redox da polpação alcalina com grande capacidade de aumentar a taxa de deslignificação seletiva de materiais lignocelulósicos quando utilizadas em proporções bastante pequenas. Atualmente considera-se que a antraquinona é eficiente não só em acelerar a velocidade de deslignificação, como também em aumentar o rendimento da polpa através da estabilização de grupos terminais dos carboidratos. Tem-se então que o uso de aditivos leva a um melhor rendimento, maior facilidade de branqueamento, melhores propriedades físicas da polpa resultante e estabilização das cadeias de celulose (IRVINE e NELSON, 1986; CARASCHI, 1997).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades da polpa solúvel quanto à viscosidade, grau de polimerização e alvura em função do processo de branqueamento das polpas e do tipo de polpa. A matéria prima utilizada neste trabalho foram polpas celulósicas soda e soda/AQ, obtidas de madeira de *Eucalyptus grandis* advindas do processo de pré-hidrólise com água seguida da polpação soda com e sem AQ. As polpas soda e soda/AQ foram submetidas a duas seqüências de branqueamento independentes. As seqüências utilizadas foram AD₀(Ep)D₁D₂ e AD₀(Ep)D₁P, variando-se a etapa final.

Após o processo de branqueamento as polpas branqueadas (polpa solúvel) foram caracterizadas quanto as suas propriedades como alvura, viscosidade e grau de polimerização.

Neste trabalho foram utilizadas polpas marrons (polpa não-branqueada) soda e soda/AQ proveniente de cavacos pré-hidrolisado com água de *Eucalyptus grandis*. As polpas marrons foram submetidas ao processo de branqueamento ECF (Elementary Chlorine Free) em duas seqüências independentes a fim de avaliar as propriedades finais de cada polpa em função da seqüência do branqueamento. As seqüências de branqueamento realizadas foram: AD₀(Ep)D₁D₂ e AD₀(Ep)D₁P; e as condições empregadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições gerais do processo de branqueamento

Estágios	Condições de branqueamento			
	Consistência (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH inicial
A – acidificação	10	95	120	3,5
D₀ – ClO₂	10	60	30	---
D₁ – ClO₂	10	70	180	---
D₂ – ClO₂	10	70	180	---
P – H₂O₂	10	95	120	11,5
Ep - extração alcalina com H₂O₂	10	70	60	12

As polpas celulósicas marrons e branqueadas foram caracterizadas e avaliadas quanto à alvura (TAPPI T 452 om-98), a viscosidade em centipoise (cP) e viscosidade intrínseca ([η]) (SCAN-C15:62 (1962) e ISO/DIS 5351/1 (1980)). O grau de polimerização médio (DP) foi calculado a partir dos valores de [η], por meio da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962) que correlacionam DP e [η] da celulose, segundo a expressão (1). Os resultados obtidos para a alvura, viscosidade, grau de polimerização médio (DP) e massa molar (M_w) da polpa marrom (Soda e Soda/AQ) estão contidos na Tabela 2, e os valores para as polpas branqueadas (Soda e Soda/AQ) estão contidos na Tabela 3.

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

Tabela 2: Viscosidade, DP e M_w da polpa bruta Soda e Soda/AQ

Polpa Marrom	η (cP)	[η] cm ³ .g ⁻¹	DP	M _w g.mol ⁻¹	Alvura %ISO
Soda	2,88	190,70	240,80	39010	51,80
Soda/AQ	2,90	186,30	234,70	38023	52,50

As polpas obtidas pelo processo soda/AQ (Soda/AQ-D) com o emprego de dióxido no último estágio do branqueamento apresentam valores do grau de polimerização e viscosidade maiores que os das polpas obtidas pelo processo soda (Soda-D). Este resultado é de certa forma esperado considerando-se que a antraquinona preserva os polissacarídeos, além de ser um catalisador no processo de deslignificação. Com relação ao emprego do peróxido de hidrogênio (P) no último estágio, as polpas Soda-P e Soda/AQ-P apresentaram menores valores de viscosidade intrínseca e conseqüentemente menor grau de polimerização médio em relação às polpas obtidas a partir do dióxido de cloro (D₂) no último estágio; a variação entre o emprego da antraquinona ou não foi relativamente pequena para polpa com peróxido no estágio final. Esta diferença na viscosidade e grau de polimerização no emprego do peróxido no último estágio, se da pelo reagente ser um oxidante menos seletivo na extração da lignina com relação ao dióxido de cloro, degradando mais as cadeias de celulose. Os resultados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Viscosidade, DP e M_w das polpas Branqueada Soda e Soda/AQ

Polpa Branqueada	η (cP)	$[\eta]$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	DP	M_w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Alvura %ISO
Soda-D	2,85	174,20	218,00	35300	88,90
Soda-P	2,77	167,40	208,50	33773	87,90
Soda/AQ-D	2,90	188,00	237,10	38414	87,70
Soda/AQ-P	2,60	167,50	208,60	33800	88,90

Observou-se que nenhuma seqüência de branqueamento conseguiu atingir uma alvura de 90%ISO, alvura desejada no mercado. Para se conseguir atingir números com alvuras de 90%ISO tem-se empregar uma pré-deslignificação com oxigênio, antes dos estágios de branqueamento. Devido às polpas não virem de um estágio com pré-deslignificação com oxigênio, as mesmas apresentaram valores de alvuras próximos a 90%ISO. Conclui-se que a utilização da antraquinona no processo de polpação é viável para que se consigam polpas com melhores características. A utilização do dióxido de cloro no estágio final do branqueamento proporcionou uma polpa com maior viscosidade intrínseca e grau de polimerização em relação ao peróxido, devido às características seletivas do dióxido. A partir dos resultados concluiu-se que a melhor seqüência de branqueamento foi AD₀(Ep)D₁D₂ obtida com a polpa Soda/AQ.

Referências Bibliográficas

- COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M.; FOEOKEL, C. E.; GOMIDE, J. L. Produção de Polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Palácio das Convenções Parque Anhembi, ABCP, 1997. p. 118-124.
- CARASCHI, J.C. **Preparação e caracterização de carboximetilcelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar.** 1997. 112 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- IRVINE, G.M.; NELSON, P.J. Studies on soda-anthraquinone pulping Part II. A comparison of kraft, kraft-AQ and soda-AQ-ethanol pulps from *Pinus radiata* wood. **Appita Journal**, v. 39, n. 4, p. 289-292, July, 1986.
- MANHÃES, G.F.; LIMA, A.F. SOLUCCELL CR: A special dissolving pulp from eucalyptus. In: Oral Presentations, **Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components**, 7th. Belo Horizonte, 2001. Proceedings..., Universidade Federal de Viçosa/Viçosa-MG, 2001. Session XII, p. 417-422.
- TANG, L.-G.; HON, D.N.-S.; PAN, S.-H.; ZHU, Y.-Q.; WANG, Z. Evaluation of Microcrystalline Cellulose. I. Ultrastructural Characteristics During Preliminary Acid Hydrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 483-488. 1996.
- 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.