



artigo técnico

# processo pré-hidrólise/kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto

CELSO E. B. FOELKEL  
CESLAVAS ZVINAKEVICIUS  
JOSÉ ORLANDO M. DE ANDRADE  
Cenibra Pesquisa

## APRESENTAÇÃO

Neste trabalho, procurou-se sumarizar as formas de se produzir celulose solúvel a partir da madeira de *Eucalyptus saligna* e se analisar o processamento e a qualidade da polpa pré-hidrólise kraft obtida desta espécie.

Com um rendimento em celulose solúvel de 35,4%, chegou-se facilmente a uma celulose com alvura de 90,5°GE, viscosidade 11,4 cps, teor de pentosanas 2,04%, teor de  $\alpha$ -celulose de 96,75% e teor de cinzas de 0,14%.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose solúvel ou para dissolução a partir do eucalipto é mais uma das inúmeras alternativas que esta maravilhosa essência florestal nos coloca à disposição. Celulose para dissolução é usualmente produzida a partir de madeira em rendimentos que variam de 30 a 40% e constitui-se de celulose quase pura. Este material altamente purificado constitui-se na principal matéria-prima para a produção de inúmeros derivados da celulose, dentre os quais o rayon é o mais importante. O rayon é produzido pela dissolução da alfa-celulose em dissulfeto de carbono, formando-se um xarope viscoso denominado viscose. Esta viscose é a seguir re-

generada para celulose tratando-se com ácido sulfúrico. No momento do tratamento ácido, tão logo se inicia a transformação do líquido xaroposo a sólido, promove-se a formação e o esticamento do fio de rayon, o que lhe dá alta resistência. Os fios de rayon possuem um grande número de utilizações como tecidos, cordas, fabricação de pneus, etc.

Entretanto o rayon não é o único produto que se obtém a partir da celulose solúvel. Esta é também usada na manufatura de acetato de celulose, nitrato de celulose, celofane e em outros tipos de filmes e explosivos.

Este estudo tem como objetivo analisar as possibilidades de produção de celulose solúvel ou para

dissolução a partir da madeira de *Eucalyptus saligna*.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Características da celulose solúvel

A pureza química é a principal característica que deve ter uma polpa para dissolução. Os ensaios químicos dão uma indicação muito útil da viabilidade de uma certa alfa-celulose para ser usada na fabricação de rayon, acetato de celulose, etc. Porém, o que vai determinar o seu uso ou não são os testes industriais de filtração e de formação do fio.

Uma celulose para dissolução típica deve possuir uma composição similar à apresentada a seguir:

teor de $\alpha$ -celulose:	> 93%
teor de extrativos em álcool/benzeno:	< 0,5%
teor de cinzas:	< 0,2%
teor de lignina:	< 0,1%
teor de pentosanas:	< 5%
teor de sílica:	< 0,05%
teor de ferro:	< 20 ppm
teor de cobre:	< 3 ppm
teor de manganês:	< 0,5 ppm
alvura:	> 88°GE
viscosidade:	10 a 20 cps

O grau de polimerização médio varia em função do tipo de derivado de celulose que se quer produzir. Normalmente uma celulose solúvel possui um grau de polimerização (DP) de cerca de 800, calculado a partir das medições de viscosidade. As celulosas com DP menor são usadas quando se faz necessária a redução no período de envelhecimento da celulose alcalina durante a fabricação de viscosa. De outra forma, celulosas com DP maior que 800 e com um alto teor de  $\alpha$ -celulose são indicadas para se produzir fios de rayon de alta resistência.

Em geral, alvura e viscosidade são mais importantes na fabricação de acetato de celulose do que na de rayon.

Relativamente ao teor de íons metálicos como ferro, cobre e manganês, pouca atenção é dada pela maioria dos compradores de celulose para dissolução. O teor de sílica é porém de fundamental importância e para uma perfeita operação de formação de fios, este teor deve ser tão baixo quanto possível, e menor que 0,05%.

## 2.2. Matérias-primas para produção de celulose para dissolução

Durante muito tempo as madeiras de coníferas e o linter do algodão foram as únicas matérias-primas para a fabricação de celulose para dissolução. As madeiras de coníferas, pelo fato de serem homogêneas e conterem menos pentosanas, eram as madeiras preferidas para esta finalidade. Argumentava-se também que a viscosa de celulosas de coníferas filtrava-se melhor no processamento.

As folhosas quando transformadas em celulose pelos processos alcalinos convencionais são

ricas em pentosanas e contra-indicadas para produção de viscosa. Estas pentosanas, além de numerosas, são resistentes ao álcali e não são removidas nos processos convencionais de purificação alcalina.

Recentemente, com a introdução de um tratamento ácido antes de se deslignificar a madeira, pelo processo da pré-hidrólise, tornou-se possível usar processos alcalinos para produzir alfa-celulose de folhosas. Antes desta técnica, apenas os processos ácidos, como o processo bissulfito, eram recomendados.

Com a adoção do processo pré-hidrólise/kraft as madeiras de folhosas ganharam projeção como fonte de matéria-prima para a produção de celulose para dissolução.

No Brasil existe já uma substancial produção deste tipo de celulose, principalmente a partir de madeiras de folhosas (*Acacia mollissima* e *Eucalyptus sp*) e de linter de algodão. Existe também considerável interesse em se usar o bagaço de cana-de-açúcar para esta finalidade, frente à possibilidade do ganho adicional na produção de furfural com este resíduo agrícola. Isso só é possível às custas de uma trabalhosa remoção de sílica.

## 2.3. Processos de cozimento

Como se sabe, existem dois tipos de polpas produzidas comercialmente: aquelas usadas para fabricação do papel e as usadas para derivados de celulose. Na fabricação de celulosas para papel interessa preservar ao máximo as hemicelulosas pelo ganho em rendimentos e no refino destas polpas. Entretanto, na produção de celulose para dissolução, as hemicelulosas devem ser removidas porque apenas o teor de

$\alpha$ -celulose é de interesse. Concomitantemente, o teor de lignina, extrativos, cinzas e hemicelulosas devem ser negligíveis. Esta remoção deve entretanto ser seletiva, evitando-se degradar a celulose.

De acordo com JAYME, 1940, as celulosas para dissolução devem conter menos que 5% de pentosanas porque:

- a) a reação entre pentosanas e o dissulfeto de carbono forma uma solução coloidal que é de difícil filtração;
- b) as pentosanas se combinam com a celulose de uma forma tal que evitam uma completa xantação;
- c) as hemicelulosas possuem diversos tipos de unidades monoméricas que reagem diferentemente com  $CS_2$  porque têm grupos hidroxilas com acessibilidades diferentes. Como resultado, o produto final da xantação é irregular, quando o teor de hemicelulosas é alto.

Os processos de produção de celulose química podem ser divididos grosseiramente em: processos ácidos e processos alcalinos.

Celulosas solúveis podem ser facilmente obtidas de celulosas sulfito ou bissulfito por um tratamento de purificação alcalina. Isso não é possível se fazer com as celulosas alcalinas de folhosas, por causa do alto teor de pentosanas que elas contêm. Em geral uma celulose kraft de eucalipto possui 20% de pentosanas, contra 10% na celulose bissulfito. Mais importante é a resistência ao álcali que estas pentosanas kraft possuem. Com isso é impossível se purificar estas polpas com álcali.

Apenas com tratamentos alcalinos não é portanto possível se obter celulose com baixo teor de pentosanas. Para a eficiente remoção de pentosanas é necessário se ter pelo menos um tratamento ácido. Este tratamento ácido pode ser o próprio cozimento ou um pré-tratamento antes do mesmo.

### 2.3.1. Processo bissulfito ácido

O cozimento bissulfito remove a maior parte de lignina e reduz o teor de pentosanas a valores

muito menores que os obtidos pelos processos alcalinos. Ainda assim é interessante se continuar a purificação da polpa bissulfito com um tratamento alcalino posterior. Este tratamento visa remover parte das pentosanas, poliuronidos, celulose degradada e outros resíduos não celulósicos.

A penetração do licor bissulfito nos cavacos é de fundamental importância para um cozimento sem problemas. O licor ácido penetra os cavacos com maior dificuldade que o alcalino. Tamanho e forma dos cavacos são assim de importância neste cozimento. A aplicação de vácuo no interior do digestor, antes de se adicionar o licor, auxilia a penetração. O cozimento ocorre em duas fases: a fase de penetração e a de deslignificação propriamente dita. Se a penetração for incompleta há grande teor de rejeitos, a polpa ocorre queimada e o consumo de cloro no branqueamento é alto. Depois que se alcança a penetração dos cavacos, a temperatura é elevada à máxima, que varia de 130 a 155°C.

Algumas espécies lenhosas não podem ser deslignificadas pelo processo bissulfito devido à presença de substâncias interferentes como resinas, extrativos polifenólicos, estilbenos, flavonas, etc. Estes compostos ou não são solúveis em meio ácido ou se condensam com a lignina a alta temperatura e baixo pH, formando produtos de condensação da lignina de baixa solubilidade.

As madeiras de coníferas são pobres em pentosanas e possuem também menor teor de hemiceluloses que as madeiras de folhosas. Como coníferas são facilmente deslignificadas pelo processo bissulfito, à exceção das pináceas, costuma-se produzir alfa-celulose de madeira de coníferas por este processo.

Outros processos ácidos como o sulfito ácido em suas diferentes bases são também utilizados para se produzir polpa solúvel, sempre se valendo de uma purificação alcalina a posterior para tal.

### 2.3.2. Pré-hidrólise ácida

O método mais indicado para se produzir celulose solúvel pe-

los processos alcalinos consiste em um pré-tratamento ácido conhecido como pré-hidrólise. Este processo envolve basicamente dois estágios: uma pré-hidrólise e em seguida um cozimento kraft convencional. Muitas variações no processo têm sido patenteadas. Algumas modificações como a hidrólise da celulose, ao invés dos cavacos, têm sido aventadas, porém a degradação nestes casos é maior. A pré-hidrólise não é recomendada no caso do cozimento subsequente ser ácido. Ela não é recomendada também para as madeiras de coníferas que possuem alto teor de lignina, pois causa condensação ácida desta lignina, com dificuldades a seguir no cozimento e no branqueamento.

As madeiras de folhosas são porém bastante ricas em hemiceluloses, que durante o tratamento alcalino são parcial mas não completamente removidas. Isso porque sofrem modificações estruturais. Sabe-se que as pentosanas e outras frações de hemiceluloses são facilmente degradadas em meio ácido. Assim uma hidrólise ácida purifica a madeira de hemiceluloses, que são indesejáveis para a produção de celulose solúvel. A celulose kraft branqueada produzida a seguir pode ser transformada em derivados de celulose sem maiores problemas.

#### 2.3.2.1. Pré-hidrólise com ácidos minerais

As primeiras patentes propunham a hidrólise da madeira com soluções diluídas de ácidos minerais a temperaturas não muito altas. Recomendava-se usar soluções de  $H_2SO_4$  ou  $HCl$  a 0,2 a 2,5% em temperaturas de 120 a 145°C. Quanto maior a temperatura menos ácido se usava e mais barato ficava o tratamento. O tempo de hidrólise nestas condições variava de 0,5 a 1 hora. Um problema adicional do uso de ácidos minerais era a alta corrosão, pois o pH caía a valores tão baixos quanto 2.

#### 2.3.2.2. Pré-hidrólise aquosa

A temperatura ambiente a água solubiliza apenas alguns

extrativos e muito pouca hemicelulose da madeira. A quantidade de material solubilizado aumenta de modo significativo com a elevação da temperatura. A água a temperaturas entre 150 e 170°C provoca a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses, como as ramificações de ácidos urônicos e de radicais acetil. Como resultados, a fase líquida é enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galacturônicos e acético). Conseqüentemente, o pH da solução cai para 3 a 4 e passa a ocorrer hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e mesmo celulose. A celulose é mais resistente ao ataque que os outros componentes da madeira, porém não é totalmente imune. A lignina sofre fragmentação e a maior parte permanece nos cavacos. Os problemas são que o teor relativo de lignina nos cavacos pré-hidrolisados aumenta e que pode ocorrer polimerização da lignina, o que dificulta a deslignificação subsequente.

O licor da pré-hidrólise é rico em açúcares simples e em furfural. Ele pode ser utilizado como fonte de furfural para esta indústria, ou então, estes açúcares solúveis podem ser utilizados como alimento para animais ou como matéria-prima para fermentação e formação de proteínas (leveduras).

A pré-hidrólise com água quente é o método dominante. Muito pouco utilizada é a seqüência com ácido mineral. Usualmente água e vapor são injetados sobre os cavacos e a hidrólise é rápida (0,5 a 1 hora). Quanto mais alta a temperatura menor é o pH, pois a hidrólise é mais eficiente e o tratamento mais rápido. Não se pode entretanto aumentar indefinidamente a temperatura por causa de problemas paralelos de degradação de celulose e de polimerização da lignina, que fica mais difícil de ser removida.

As madeiras de folhosas são mais facilmente hidrolisadas com água quente porque possuem maior abundância em radicais ácidos.

O rendimento na pré-hidrólise mostra que uma quantidade apreciável da madeira é dissol-

vida apenas com água a quente. Madeiras de coníferas dão 85 a 90% de rendimento e de folhosas 70 a 85%.

No cozimento kraft que se segue as condições precisam ser mais severas que as usuais para os cavacos normais. Isso porque a lignina é mais polimerizada.

A degradação da polpa com diminuição da resistência não é crítica porque não se procura celulose com alta resistência e sim celulose pura e com cadeias homogêneas. Para rayon, por exemplo, cadeias muito longas são indesejáveis.

#### 2.4. Branqueamento

Conforme já discutido, deseja-se que a alvura da celulose solúvel seja igual ou superior a 88°GE. Se o processo de produção da celulose foi o sulfito ou o bissulfito, o branqueamento é fácil. Em apenas três ou quatro estágios, tipo CEH ou CED e CEHH ou CEHD, consegue-se a alvura almejada, com preservação da viscosidade a níveis razoáveis.

Já a celulose pré-hidrólise kraft é mais difícil de ser branqueada, requerendo quatro a seis estágios (CEDD, CEHD, CEDED, CEHDD, CEHED, CEHDED).

Um problema que costuma ocorrer na produção de alfa-celulose para a dissolução é a presença de extrativos na polpa. Estes extrativos trazem inconvenientes no branqueamento e prejudicam a qualidade do produto final, porque durante a cloração reagem com o cloro e formam compostos coloridos difíceis de serem removidos. Uma solução seria se adicionar dióxido de cloro em pequenas quantidades no estágio da cloração ácida.

#### 2.5. Purificação alcalina

Quando após o cozimento e branqueamento a celulose ainda contém teor relativamente alto de pentosanas e sílica, é possível reduzi-lo por tratamento alcalino a frio ou a quente. No caso de celuloses sulfito ou bissulfito a purificação alcalina é bastante eficaz. Para as celuloses pré-hidrólise kraft seu efeito benéfico já é menor, pois as pentosanas destas polpas são relativamente resistentes ao álcali.

As vantagens das purificações a frio ou a quente são inerentes a cada condição, dependendo da celulose que se quer purificar, até quanto purificar, disponibilidade de vapor, tanques, etc.

#### 2.6. Produção de celulose para dissolução a partir da madeira do eucalipto

Um dos primeiros e bastante completo trabalho de pesquisa sobre produção de alfa-celulose de eucalipto foi realizado por Enrique Gremler, em 1949. O autor estudou as possibilidades de uso do *Eucalyptus globulus* chileno para esta finalidade. A pré-hidrólise da madeira seguida por cozimento kraft regular foi estudada. Após análise cuidadosa de uma série de variáveis que afetam a pré-hidrólise, o cozimento kraft e o branqueamento, o autor concluiu que:

- a) o *Eucalyptus globulus* produz uma celulose passível para dissolução quando se usa o processo pré-hidrólise/kraft;
- b) o teor de pentosanas da celulose pré-hidrólise/kraft era de 2,3 a 3,7%, contra 18,4% para a celulose kraft regular;
- c) o uso do ácido sulfúrico na pré-hidrólise ácida era favorável quando a temperatura era de 120°C e a solução de ácido 0,6%;
- d) o licor obtido da pré-hidrólise podia ser reutilizado sem alterar a qualidade da polpa;
- e) aumentando-se a severidade da pré-hidrólise aumentava-se o teor de  $\alpha$ -celulose na polpa e se economizava cloro no branqueamento;
- f) a madeira pré-hidrolisada do eucalipto consumiu menos álcali no cozimento kraft que a madeira normal;
- g) o branqueamento da polpa pré-hidrólise/kraft foi mais fácil que aquele para a polpa kraft regular;
- h) a alfa-celulose não foi apreciavelmente atacada durante a pré-hidrólise.

Em 1959 dois autores egípcios, FAHMY & ASHMAWAY, estudaram a viabilidade do uso do

*Eucalyptus camaldulensis* para produção de celulose solúvel. A madeira em questão não conduziu a celulose de qualidade solúvel quando se usou o processo ácido bissulfito. Entretanto, a celulose obtida pelo processo pré-hidrólise kraft, seguida por branqueamento e purificação alcalina a quente, mostrou boas qualidades para dissolução. O rendimento (aproximadamente 32%) e o grau de polimerização (aproximadamente 800) foram considerados baixos pelos autores. Estes sugeriram que, mantidas constantes as condições do cozimento kraft, é preferível reduzir o teor de pentosanas usando-se pré-hidrólise mais suave e ir-se purificando a polpa posteriormente por um tratamento alcalino a frio. Os autores não recomendaram o uso de severas condições na pré-hidrólise para a madeira do eucalipto, para evitar perdas de rendimento. Os rendimentos, graus de polimerização e teores de  $\alpha$ -celulose foram maiores quando as celuloses pré-hidrólise kraft foram purificadas por soda cáustica à temperatura de 25°C.

Uma característica sempre discutida na produção de celuloses para dissolução é a influência dos extrativos presentes na polpa. SWAN, em 1967, investigou o teor de resinas em celuloses pré-hidrólise kraft não-branqueadas de *Eucalyptus globulus*. Embora o teor de resina da madeira fosse baixo, as polpas continham razoavelmente altos teores de resina, tanto quanto as celuloses sulfito para dissolução produzidas de *Picea sp.* O autor explicou que, durante o cozimento, os polifenóis, quase todos os ácidos graxos e cerca de um terço das substâncias não-saponificáveis eram dissolvidos, deixando na celulose não-branqueada uma resina que era principalmente não-saponificável. Durante o branqueamento envolvendo dois estágios com dióxido de cloro, alguns ácidos orgânicos foram formados. Estes permaneceram na celulose branqueada constituindo um tipo de resina polar, contendo pouco cloro. Esta resina passou a ser favorável na celulose solúvel, pois melhorou suas qualidades de processamento, o que foi demonstrado tanto em laboratório como em escala industrial.

Em 1976, LIMA & GAMA estudaram no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo a degradação dos carboidratos em cavacos de eucalipto, mediante hidrólise aquosa. Os dados experimentais mostraram que a lignina era pouco removida pela hidrólise, o mesmo não ocorrendo com as pentosanas. Estudando a cinética da remoção dos constituintes da madeira pela equação de Arrhenius, os autores concluíram que o valor da energia de ativação da hidrólise de pentosanas era de 22370 cal/mol. A extração das pentosanas e dos outros componentes da madeira tornava-se mais pronunciada à medida que as condições de hidrólise ficavam mais severas. Dentre os constituintes da madeira, a celulose era relativamente retirada, tendo em vista seu alto comprimento de cadeia. O teor de lignina decresceu muito pouco, resultando de sua estabilidade química sob as condições da hidrólise. Praticamente observou-se apenas um efeito seletivo da hidrólise sobre as pentosanas, já que o teor das mesmas foi o único que decresceu significativamente.

Quanto às características da celulose solúvel de eucalipto existem poucas referências, embora o eucalipto seja hoje bastante utilizado no Brasil para esta finalidade.

AHLÉN & GORANSON, 1968, relataram os resultados apresentados no quadro 1 para a qualidade da alfa-celulose produzida a partir de madeira de *Eucalyptus globulus*.

FRANKLIN, 1977, estudou o *Eucalyptus tereticornis* da Flórida — USA, para produção de celulose para dissolução pelo processo pré-hidrólise/kraft. Comparativamente com a celulose solúvel de *Liquidambar styraciflua* o eucalipto deu menor rendimento (32 vs 35%), porém a alvura e o teor de  $\alpha$ -celulose foram semelhantes para ambas as polpas. Nos testes de produção de viscosidade notou-se que a celulose de eucalipto era transformada em flocos mais facilmente, necessitando menor energia para esta operação. A viscosidade da viscosa era maior para o eucalipto que para uma viscosa de celulo-

**Quadro 1: Resultados analíticos para a celulose de *Eucalyptus globulus* (AHLÉN & GORANSON, 1968)**

ANÁLISE	VALOR	UNIDADE
Insolúveis em NaOH 18%	97	%
Insolúveis em NaOH 10%	95	%
Teor de pentosanas	2,5	%
Viscosidade	20	cps
Cinzas	0,2	%
Ca	65	ppm
SiO <sub>2</sub>	25	ppm
Mn	1	ppm
Alvura	92	%

**Quadro 2: Celulose solúvel de *Eucalyptus tereticornis* (FRANKLIN, 1977).**

PROPRIEDADE	MADEIRA	
	<i>E. tereticornis</i>	<i>L. styraciflua</i>
Rendimento depurado, %	32	35
Alvura, %	92	94
Alfa-celulose	96	94
Lignina, %	0,35	0,24

**Quadro 3: Composição química da madeira de *Eucalyptus saligna* antes da pré-hidrólise.**

ANÁLISE	VALOR	UNIDADE
Extrativos em álcool/benzeno	1,66	%
Solubilidade em NaOH 1%	13,1	%
Solubilidade em água quente	6,1	%
Teor de holocelulose	74,20	%
Teor de pentosanas	14,4	%
Teor de lignina	27,8	%
Teor de cinzas	0,48	%

**Quadro 4: Condições e resultados da pré-hidrólise da madeira de *Eucalyptus saligna*.**

Temperatura máxima .....	170°C
Tempo até 170°C .....	60 min.
Tempo a 170°C .....	120 min.
Relação água/madeira .....	5:1
pH inicial da água .....	8
pH do hidrolisado .....	3,2
Rendimento da pré-hidrólise .....	81,1%

**Quadro 5: Composição química da madeira de *Eucalyptus saligna* pré-hidrolisada.**

ANÁLISE	VALOR	
	base madeira pré-hidrolisada	base madeira inicial
Extrativos em álcool/benzeno	11,2	9,1
Solubilidade em NaOH 1%	17,8	14,4
Solubilidade em água quente	3,4	2,8
Teor de holocelulose	65,2	52,9
Teor de pentosanas	5,9	4,8
Teor de lignina	28,9	23,4
Teor de cinzas	0,64	0,52

**Quadro 6: Composição química do licor da pré-hidrólise.**

Peso específico (20/20°C) .....	1,0156
Densidade .....	1,011 g/cm <sup>3</sup>
Concentração de sólidos .....	36,54 g/l
% Sólidos .....	3,61 %
Concentração de furfural livre .....	0,192 g/l
Furfural total .....	11,52 g/l
Furfural derivado .....	11,33 g/l
Pentosanas .....	17,70 g/l
Pentoses .....	20,12 g/l
Pentosanas/matéria seca .....	48,43 %
Pentoses/matéria seca .....	55,06 %

**Quadro 7: Condições e resultados do cozimento kraft da madeira pré-hidrolisada de *Eucalyptus saligna*.**

Alcali ativo, % Na <sub>2</sub> O .....	15 %
Sulfidez .....	25 %
Relação licor/madeira .....	6:1
Temperatura máxima .....	160°C
Tempo até 160°C .....	100 min.
Tempo a 160°C .....	30 min.
Rendimento bruto .....	48,4
Rendimento depurado .....	47,5 %
Teor de rejeitos .....	0,9 %
Número kappa .....	25,9 %
Viscosidade .....	34 cps

**Quadro 8: Composição química da celulose não-branqueada de *Eucalyptus saligna*.**

ANÁLISE	VALOR	
	base celulose não-branqueada	base madeira inicial
Extrativos em álcool/benzeno	1,4	0,54
Solubilidade em NaOH 1%	1,4	0,54
Solubilidade em água quente	0,2	0,08
Teor de pentosanas	2,2	0,85
Teor de lignina	2,8	1,08
Teor de cinzas	0,30	0,11
Teor de holocelulose	98,2	37,8
Teor de α-celulose	93,2	35,9
Teor de β-celulose	4,2	1,6
Teor de γ-celulose	2,7	1,0

se de *Pinus*. Por outro lado, o inchamento em soda cáustica da celulose de eucalipto era menor que o de *Pinus*, e por isso ela tinha menores valores na filtração.

As características da celulose solúvel de eucalipto relatadas por FRANKLIN foram as constantes do quadro 2.

### 3. MATERIAL

A madeira utilizada para se estudar as características da celulose solúvel de eucalipto foi

obtida de *Eucalyptus saligna*, com 7 anos de idade, proveniente da região leste de Minas Gerais.

## 4. METODOLOGIA E RESULTADOS

### 4.1. Análise química da madeira

A madeira na sua forma natural foi analisada quimicamente com base nos métodos da Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Os resultados estão apresentados no quadro 3.

### 4.2. Pré-hidrólise aquosa da madeira

A pré-hidrólise da madeira foi realizada usando-se apenas água quente. Condições e resultados constam do quadro 4.

### 4.3. Análise química da madeira pré-hidrolisada

Os resultados para a análise química da madeira pré-hidrolisada base material pré-hidrolisado absolutamente seco e base madeira inicial a.s. estão relatados no quadro 5.

### 4.4. Análise química do licor da pré-hidrólise

O licor da pré-hidrólise foi analisado quanto a sua riqueza em furfural. Os resultados estão mostrados no quadro 6.

### 4.5. Produção de celulose kraft

A madeira pré-hidrolisada foi submetida ao cozimento kraft. Condições e resultados do cozimento estão relatados no quadro 7.

### 4.6. Análise química da celulose não-branqueada

A celulose pré-hidrólise/kraft não-branqueada teve sua composição química determinada. Os resultados constam do quadro 8.

### 4.7. Branqueamento

A celulose pré-hidrólise/kraft foi branqueada em uma seqüência de seis estágios, do tipo CE<sub>1</sub>HD<sub>1</sub>E<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, seguida de lavagem com ácido sulfuroso. As condições e resultados conseguidos no branqueamento estão apresentados no quadro 9.

### 4.8. Análise química da celulose branqueada

Os resultados para a composição química da celulose branqueada estão apresentados no quadro 10.

### 4.9. Purificação alcalina a quente da celulose solúvel de *E. saligna*

A celulose para dissolução do *Eucalyptus saligna*, embora possuísse características considera-

**Quadro 9: Branqueamento CE<sub>1</sub>HD<sub>1</sub>E<sub>2</sub>D<sub>2</sub> de celulose pré-hidrólise/kraft de E. Saligna.**

ESTÁGIO	C	E <sub>1</sub>	H	D <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
% Cl <sub>2</sub> ativo aplicado	3,82	—	1,14	0,6	—	0,2	—
% Cl <sub>2</sub> ativo consumido	99,7	—	95,6	95,8	—	93,8	—
% NaOH aplicado	—	2,53	—	—	0,5	—	—
% NaOH consumido	—	67,6	—	—	32,5	—	—
% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0,5
Consistência, %	3,5	12	12	12	12	12	5
Tempo, minutos	30	90	120	210	90	210	30
Temperatura, °C	amb.	60	40	70	60	70	amb.
pH final	1,6	11,9	10,4	2,7	11,7	3,7	—
Número kappa	—	3,5	—	—	—	—	—
Alvura, °GE	—	47,9	—	—	—	—	89,4
Viscosidade, cps	—	35,4	—	—	—	—	11,4
Número cor posterior	—	—	—	—	—	—	0,33
Rendimento, %	—	—	—	—	—	—	93

**Quadro 10: Composição química da celulose solúvel de E. saligna (%).**

ANÁLISE	VALOR	
	base celulose branqueada	base madeira inicial
Extrativos em álcool/benzeno	1,12	0,40
Solubilidade em NaOH 1%	0,95	0,34
Solubilidade em água quente	0,15	0,05
Teor de pentosanas	2,12	0,76
Teor de cinzas	0,13	0,05
Teor de α-celulose	96,50	34,55
Teor de β-celulose	2,19	0,78
Teor de γ-celulose	1,44	0,52
Número de cobre	0,34	—

**Quadro 11: Purificação alcalina a quente da celulose solúvel de Eucalyptus saligna**

% NaOH base celulose a.s. ....	5 %
Tempo .....	2 horas
Temperatura .....	100°C
Consistência .....	3 %
Alvura .....	90,5°GE
Número de cor posterior .....	0,22
Viscosidade .....	11,4 cps
Número de cobre .....	0,30
Rendimento .....	99 %

das ideais para polpas solúvel, foi submetida a um tratamento final de purificação alcalina a quente. No quadro 11 estão apresentadas as condições e resultados deste tratamento.

#### 4.10. Análise química da celulose solúvel de Eucalyptus saligna após purificação a quente

Os resultados para a composi-

ção química final da alfa-celulose de *Eucalyptus saligna* obtida em laboratório estão apresentados no quadro 12.

#### 4.11. Comparações entre a qualidade da celulose para dissolução de Eucalyptus saligna, com celuloses comerciais

Para fins de comparação procurou-se relacionar em um quadro as características da celulose para dissolução de *Eucalyptus saligna* com as encontradas para celuloses solúveis comerciais. Isso foi feito no quadro 13.

As celuloses foram identificadas como segue:

**Amostra A:** celulose solúvel de línter de algodão, produzida no Brasil.

**Amostra B:** celulose solúvel norte-americana, produzida a partir de madeira de coníferas deslignificadas pelo processo sulfito.

**Amostra C:** celulose solúvel norte-americana obtida pelo processo pré-hidrólise kraft a partir de madeira não especificada.

**Amostra D:** celulose solúvel japonesa obtida pelo processo sulfito a partir de madeiras de folhosas nativas.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos resultados permitiu concluir que a madeira de *Eucalyptus saligna* é capaz de conduzir à produção de celulose para dissolução de qualidade.

O rendimento final da transformação foi de 35,4% o que colocou o processo comparável ao usualmente obtido para as madeiras tradicionalmente usadas para este fim.

A pré-hidrólise da madeira foi bastante efetiva removendo qua-

Quadro 12: Composição química final da celulose solúvel de *Eucalyptus saligna* (%).

ANÁLISE	VALOR	
	base celulose	base madeira inicial
Extrativos em álcool/benzeno	1,10	0,39
Solubilidade em NaOH 1%	0,90	0,32
Solubilidade em água quente	0,10	0,03
Teor de pentosanas	2,04	0,72
Teor de cinzas	0,14	0,05
Teor de $\alpha$ -celulose	96,75	34,24
Teor de $\beta$ -celulose	1,69	0,60
Teor de $\gamma$ -celulose	1,54	0,54

Quadro 13: Análise comparativa de diversas celuloses solúveis com a produzida em laboratório a partir de *E. saligna*.

CARACTERÍSTICAS	CELULOSE SOLÚVEL				
	E. saligna	A	B	C	D
Alvura, °GE	90,5	83,7	90,0	88,2	93,9
Viscosidade, cps	11,4	7,4	—	—	10,5
N.º de cor posterior	0,22	—	—	—	0,29
N.º de cobre	0,30	—	—	—	—
Extrativos em álcool/benzeno	1,10	—	—	—	0,75
Solubilidade em NaOH 1%	0,90	—	—	—	3,80
Solubilidade em água quente	0,10	—	—	—	0,58
Teor de pentosanas	2,04	0	2,50	2,50	3,34
Teor de cinzas	0,14	0,18	0,25	0,15	0,14
Teor de $\alpha$ -celulose	96,75	98,6	93,5	94,0	91,97
Teor de $\beta$ -celulose	1,69	—	—	—	0,62
Teor de $\gamma$ -celulose	1,54	—	—	—	7,41

se 70% das pentosanas e apenas atacando, ligeiramente, a lignina e a alfa-celulose. A análise química da madeira pré-hidrolisada mostrou alguns resultados anormais como para o teor de extrativos em soda cáustica 1% e em álcool/benzeno, que aumentaram com o tratamento. A razão deve ter sido a interferência de fragmentos de lignina que foram solubilizados por estas soluções.

O cozimento kraft, realizado em condições suaves, conduziu a uma celulose com aceitável rendimento, boa viscosidade e número kappa ligeiramente alto. Esta celulose não-branqueada já possuía teores de pentosanas bastante baixos, mostrando a eficiência do processamento pré-

hidrólise/kraft para a remoção destes componentes da madeira.

O branqueamento em seis estágios foi realizado de forma a se obter alvura próxima a 90°GE ao seu final. Ao final deste branqueamento a celulose já possuía típicas características de celulose solúvel com 96,50% de  $\alpha$ -celulose e 2,12% de pentosanas.

A purificação alcalina trouxe um pequeno ganho na qualidade da celulose, elevando o teor de  $\alpha$ -celulose para 96,75% e reduzindo o teor de pentosanas para 2,04%. Frente a esta melhoria muito pequena pôde-se concluir que o tratamento alcalino a quente era perfeitamente dispensável.

Celulose solúvel de alta qualidade foi assim obtida em uma seqüência que envolveu a pré-hidrólise aquosa da madeira de *Eucalyptus saligna*, o posterior cozimento kraft do material hidrolisado e, finalmente, o branqueamento em seis estágios (CE<sub>1</sub>HD<sub>1</sub>E<sub>2</sub>D<sub>2</sub>) da celulose pré-hidrólise/kraft.

Em virtude da facilidade de obtenção e da sua qualidade comparável às celuloses solúveis encontradas no mercado internacional, a celulose solúvel a partir de madeira de *Eucalyptus saligna* merece ser encarada como altamente potencial.



## 6. LITERATURA

- AHLÉN, L. & GORANSON, S. — 1968.  
Properties of prehydrolysis kraft dissolving pulp from *Eucalyptus globulus*. *Svensk Papperstidning* 71 (15): 1-6.
- FAHMY, Y. A. & ASHMAWY, E. El. — 1959.  
Suitability of *Eucalyptus camaldulensis* Dehn for production of viscose pulps. *Appita* (Maio): 210-215.
- FRANKLIN, E. C. — 1977.  
Yield and properties of pulp from eucalypt wood grown in Florida. *Tappi* 60 (6): 65-67.
- GREMLER, E. — 1949.  
Suitability of *Eucalyptus globulus* for dissolving pulp.  
Tese de mestrado. SUNY College of Forestry. Syracuse, N.Y., USA.
- JAYME, G. — 1940.  
*Paper Fabr* 48-49: 279 (Dezembro, 6).
- LIMA, A. F. & GAMA, D. T. B. — 1976.  
Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto: I — Cinética da hidrólise aquosa. IX Congresso Anual da ABCP. Trabalhos Técnicos.
- SWAN, B. — 1967.  
Extractives of unbleached and bleached prehydrolysis-kraft from pulp *Eucalyptus globulus*. *Svensk Papperstidning* 70 (19): 616-619.

# SUPERCALANDRA

A CIA. INDUSTRIAL CELULOSE E PAPEL GUAÍBA "CELUPA" está colocando à disposição uma Supercalandra, que será vendida pela melhor oferta.

Abaixo relacionamos seus dados técnicos:

Marca: Kleinewefers                      Ano Fabricação: 1952  
 Velocidade: 150 MPM                      Largura Útil: 2.340 mm  
 Composta com 9 rolos em aço (7 aquecidos) e 9 rolos elásticos  
 Altura Total: 9.000 mm  
 Produção: Papéis leves  $\pm$  600 Kg/h  
                   Papéis pesados  $\pm$  1.500 Kg/h  
 Acionamento:  
 Grupo Leonard: Motor 240 KW — 220 V — 50 Ciclos — 1.485 RPM  
                           Gerador 220 KW — 440 V — 1.485 RPM  
 Motor Principal: 190 KW — 440 V — 1.485 RPM  
 Redutos: 220 PS — Relação — 1:9,06 — Lubrificação forçada.

Os interessados deverão mandar a oferta em envelope fechado, até o dia 21.09.79, para a: Cia. Indl. Celulose e Papel Guaíba "CELUPA"

Av. 20 de Setembro, s/n.º  
 CEP 92.500 — GUAÍBA — RS  
 A/C Dept.º Comercial

Obs.: A desmontagem do equipamento e frete correrão por conta do comprador.

# O PAPEL



único órgão oficial de divulgação de noticiário da  
**abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel**

De Utilidade Pública, pelo Decreto Nº 11091 de 12/1/78

AGOSTO/1979

## índice

<b>MENSAGEM:</b> Uma aula do Diretor da Divisão de Ensino .....	pág.	31
<b>REPORTAGEM:</b>		
IV Fórum Anave .....	pág.	33
<b>TRABALHOS TÉCNICOS:</b>		
Pastas celulósicas sulfato branqueadas de folhosas — ênfase especial ao eucalipto brasileiro .....	pág.	47
Processo pré-hidrólise/kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto .....	pág.	54
Duoformer F — desenvolvimento do seu conceito e resultados práticos .....	pág.	63
<b>NOTICIÁRIO ABCP:</b>		
Reunião da Divisão de Normas e Especificações, Novos associados e as mais recentes aquisições da nossa Biblioteca .....	pág.	68
<b>NOTICIÁRIO NACIONAL:</b>		
Recuperação de indústria do Nordeste, Aumento de capital da Aracruz Celulose, Crescimento da procura de caixas de papelão, Escassez de celulose, Investimentos da Meliorpel .....	pág.	80
<b>NOTICIÁRIO ABRAP</b>	pág.	83
<b>NOTICIÁRIO INTERNACIONAL:</b>		
A ABCP no México, Preços da celulose, Exportação norueguesa de celulose e papel, Produção sueca de papel e celulose .....	pág.	87
<b>XII CONGRESSO ANUAL DA ABCP</b>	pág.	91

Este número contém 96 páginas