

PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL TOTALMENTE ISENTA DE CLORO A PARTIR DE  
*Eucalyptus* spp

**Marcelo Moreira da Costa**

Estudante de Pós-graduação  
Universidade Federal de Viçosa  
CEP: 36571-000 - Viçosa - MG

**José Lívio Gomide**

Professor Titular  
Universidade Federal de Viçosa  
CEP: 36571-000 - Viçosa - MG

**Jorge Luiz Colodette**

Professor Titular  
Universidade Federal de Viçosa  
CEP: 36571-000 - Viçosa - MG

**Celso Edmundo. B. Foelkel**

Diretor de Tecnologia e Ambiente  
RIOCELL S/A  
CEP: 92500-000 - Guaíba - RS

**ABSTRACT**

Alternatives for the removal of DCM soluble extractives, during the production of high quality dissolving pulp from four eucalyptus woods were evaluated. These alternatives were criteriously selected in order to easily adapt to the pulping and bleaching processes selected, namely pre-hydrolysis kraft cooking and TFC bleaching with the sequence OA(ZQ)P. The eucalyptus woods included a clone of an *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* hybrid, and the species of *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora* and *Eucalyptus pellita*. The extractives removal alternatives comprised the incorporation of surfactants in some steps of pulp production, brown pulp refining at low intensity, and brown pulp fractionation using a 200 mesh screen with partial removal of fine particles. Despite the significant yield shrinkage, the most efficient treatment for the removal of DCM soluble extractives was the classification of the brown pulp. On the other hand, pulp refining at low intensity allowed for the production of high quality dissolving pulp with no significant yield loss even from the *Eucalyptus citriodora* wood, which had a high content of extractives. The single use of surfactants in some steps of pulp production was not efficient for the removal of extractives. The most suitable site to use surfactants in the whole process was during bleaching with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in order to remove extractives that could not be otherwise extracted in previous treatments. Despite the high content of DCM soluble extractives present in the *Eucalyptus citriodora*, this wood presented some advantages in comparison to the other *Eucalyptus* wood species, such as ease of delignification during kraft cooking, higher yield, and higher alpha-cellulose, viscosity and brightness values in the bleached pulp. High quality dissolving pulps could be obtained with all the *Eucalyptus* spp. woods evaluated. The fine particles of the brown pulp from *Eucalyptus citriodora* contained most of the DCM soluble extractives fraction. The use of magnesium in the bleaching with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> improved the efficiency and selectivity of this step, especially for the woods with high contents of transition metals.

---

"Trabalho apresentado no 30<sup>o</sup> Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 03 a 07 de novembro de 1997"

## INTRODUÇÃO

Polpas para dissolução são polpas especiais produzidas a partir de algodão, linter ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são usualmente produzidas pelos processos sulfito ácido ou pela pré-hidrólise kraft. Suas principais características incluem o alto teor de alfa-celulose, a uniformidade do grau de polimerização da celulose e os baixos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de inorgânicos. As polpas para dissolução, usualmente denominadas por polpa solúvel, são utilizadas para produção de derivados de celulose, tais como ésteres de celulose (viscose rayon, acetato) e éteres de celulose (carboximetilcelulose). As características requeridas da polpa variam de acordo com os diferentes derivados.

Mundialmente, a produção de todos os derivados requer em torno de 3,6 milhões de toneladas de polpa solúvel, sendo que 90 a 95% desse total provêm da polpa de madeira e o restante da polpa de linter. Os primeiros relatos do uso da madeira como fonte para derivados datam do início do século, durante a Primeira Guerra Mundial, em conexão com a manufatura de nitrato de celulose. Desde então, significativas melhorias no processo de purificação da polpa produzida com madeira têm conduzido a significativo aumento no uso dessa, em detrimento do linter. O linter tem sido usado em maior escala, para fins específicos, tais como invólucro de salsicha, acetato plástico e éteres de celulose de alta viscosidade.

O propósito da derivação da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes como solução alcalina, acetona, etc. Esses derivados, denominados polpa solúvel, após serem solubilizados, permitem a formação de fibras, filmes, plásticos ou até mesmo de derivados solúveis em água. Entretanto, a maior parte é direcionada à formação de fibras celulósicas artificiais ou manufaturadas como viscose rayon e acetato (HINCK et al., 1985).

Segundo KOGLER (1994), desde o início do século até os dias de hoje, o consumo mundial de fibras têxteis tem crescido constantemente, aumentando de 3,9 milhões de toneladas em 1900 para 40,4 milhões de toneladas em 1993. Nesse mesmo período, a população humana mundial cresceu de 1,6 bilhões para 5,5 bilhões, havendo um incremento do consumo "per capita" de 2,5 kg para 7,3 kg. As fibras com potencial têxtil podem ser divididas em dois grupos, pelas suas características de absorvência: 1) Absorventes: algodão, lã e fibras celulósicas manufaturadas; e 2) não-absorventes: constituídas por fibras sintéticas (poliéster, polipropileno e nylon). A produção de fibras sintéticas tem aumentado continuamente desde meados dos anos cinquenta, embora existam algumas características inerentes às fibras absorventes, como fonte de matéria-prima renovável e biodegradabilidade que poderão torná-las, no futuro, ainda mais importantes. Na Europa, e principalmente nos Estados Unidos, a fibra de viscose tem assumido, cada vez mais, um lugar de destaque no vestuário. Há uma projeção na demanda de fibras absorventes de 5,2 milhões de toneladas, além da atual produção mundial. Dessa forma, é prevista uma produção total de 28 milhões de toneladas para o ano 2000. Tendo em vista que há limitações para se aumentarem as produções atuais de algodão (18,5 milhões de toneladas) e de lã (1,6 milhões de toneladas), acredita-se que as fibras celulósicas manufaturadas (2,7 milhões de toneladas) poderão assumir posição de destaque no mercado, mesmo considerando-se seus altos custos de produção que ocorrem, principalmente, em razão do rígido controle ambiental requerido.

A indústria de celulose tem sofrido contínuas mudanças tecnológicas, para conciliar restrições ambientais e rápidas mudanças nas demandas de um mercado cada vez mais competitivo. O mercado atual de celulose, principalmente o europeu, não somente requer qualidade e preços baixos, como também exige processos de produção que sejam menos impactantes ao meio ambiente.

O setor tem utilizado novas tecnologias, denominadas "tecnologias limpas", que têm como finalidade produzir polpa celulósica com alta qualidade e, ao mesmo tempo, proporcionar um mínimo de impacto ambiental. Atualmente, a indústria celulósica trabalha com matéria-prima abundante, limpa e renovável, porém, enfrenta pressões de grupos ecológicos nas mais variadas formas, que questionam desde os critérios de plantio da

monocultura do eucalipto até o efluente industrial. Nos últimos anos, o setor tem respondido a esses questionamentos com mudanças e inovações tecnológicas, tais como cozimentos kraft modificados (MCC, EMCC, ITC, RDH, SuperBach, EnerBatch, etc), deslignificação com oxigênio, branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free), TCF (Totally Chlorine Free), branqueamento EF (Effluent Free), etc.

Além de gerar um produto com rígidas especificações de qualidade, o processo de fabricação de polpa solúvel deve usar tecnologias de mínimo impacto ambiental, entre elas o branqueamento TCF e o circuito semi-fechado de águas. Tais tecnologias são pouco efetivas na remoção da fração dos extrativos insaponificáveis da polpa.

O presente trabalho teve como objetivo produzir polpa TCF de *Eucalyptus* spp., para dissolução, dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, a partir das madeiras de um híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção dos extrativos. Para isso, avaliaram-se alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, durante a produção de polpa solúvel, que se adaptam às tecnologias de polpação pré-hidrólise kraft e de branqueamento pela seqüência OA(ZQ)P. Essas alternativas incluíram classificação da polpa marrom em tela de 200 mesh, o refino à baixa intensidade da polpa marrom e o uso de surfactantes na etapa de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

#### MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados nesse estudo cavacos das madeiras de um híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), de *Eucalyptus urophylla*, de *Eucalyptus citriodora* e de *Eucalyptus pellita*, provenientes de povoamentos localizados no norte da Bahia.

A amostragem se deu pela seleção de 15 árvores de cada madeira dentro dos povoamentos. A seleção foi feita ao acaso, seguindo-se a distribuição diamétrica dos respectivos povoamentos. Das árvores selecionadas, foram retirados toretes de 30 cm de comprimento da base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial. Os toretes foram descascados manualmente e transformados em cavacos num picador laboratorial. Os cavacos após serem classificados, selecionados e devidamente misturados foram amostrados pelo procedimento de quarteamento.

As condições gerais preestabelecidas para os tratamentos de pré-hidrólise e cozimento kraft das quatro madeiras estão apresentadas no Quadro I.

**Quadro I** - Condições gerais da pré-hidrólise e cozimento kraft

Condições	Etapas	
	Pré-hidrólise	Cozimento kraft
Massa de cavacos (g)	2300	1800
Álcali ativo (%) como NaOH	---	variado
Sulfidez (%)	---	30
Relação líquido / madeira	3,5:1	4:1
Temperatura máxima (°C)	170	160
Tempo de retenção (min)	30	60
Fator FH <sup>a</sup>	410	---
Fator H	---	447
pH inicial (água destilada)	5,5	---

<sup>a</sup> Fator que engloba em um único índice as variáveis tempo e temperatura das reações de hidrólise das pentosanas.

O teor de álcali ativo como NaOH variou em função da espécie de madeira, tendo sido utilizado álcali ativo de 20% para o *Eucalyptus citriodora*, 23% para o híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*) e *Eucalyptus urophylla* e 27,5% para o *Eucalyptus pellita*.

O branqueamento das polpas foi efetuado utilizando-se a seqüência TCF-OA(ZQ)P. No Quadro II, podem ser observadas as condições gerais de branqueamento utilizadas em cada etapa do processo. Foram efetuadas também as principais análises qualitativas na polpa branqueada, incluindo

alvura, viscosidade intrínseca, número de permanganato, solubilidade em NaOH 5%, teor de alfa-celulose, teor de extrativos solúveis em diclorometano e análise de metais (Ca, Mg, Fe, Mn e Cu).

**Quadro II** - Condições gerais do branqueamento pela seqüência OA(ZQ)P

Condições	Estádios de branqueamento				
	O	A	(Z	Q)	P
Consistência (%)	10	5	45	10	12
Temperatura, ° C	90	60	ambiente	60	80
Tempo de retenção, min.	75	30	<1	30	300
Carga de O <sub>2</sub> (%)	2	---	---	---	---
Carga de O <sub>3</sub> (%)	---	---	variável <sup>a</sup>	---	---
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	---	---	---	---	0,8
Teor de NaOH (%)	2,8	---	---	---	---
pH inicial	---	2,5	2,5	6,0	11,5
Mg como aditivo, ppm	667	---	---	---	200
EDTA como aditivo (%)	---	---	---	0,2	---

<sup>a</sup> A carga de ozônio consumido variou em função do número kappa após a deslignificação com oxigênio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 - Análise física e química das madeiras estudadas

No Quadro III estão apresentados os resultados médios da caracterização física e química das madeiras estudadas.

**Quadro III** - Caracterização física e química das madeiras estudadas <sup>a</sup>

Espécies	Híbrido clonal	<i>E. urophylla</i>	<i>E. citriodora</i>	<i>E. pellita</i>
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	468c	461c	586a	521b
Holocelulose (%)	72,5b	70,9b	74,9a	67,0c
Alfa-celulose (%)	42,6b	41,5b	45,7a	41,4b
Pentosanas (%)	14,8b	14,0c	17,8a	12,6d
Lignina insolúvel (%)	19,4b	20,0b	15,1c	23,4a
Lignina solúvel (%)	3,12b	3,49ab	3,74a	2,55c
Lignina total (%)	22,5b	23,5b	18,8c	26,0a
Extrativos totais (%)	4,78c	5,34b	5,68b	6,80a
Extrativos DCM (%)	0,18b	0,22b	0,62a	0,17b
Cinzas (%)	0,23b	0,31b	0,62a	0,25b

<sup>a</sup> As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma linha são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Estatisticamente, os teores de extrativos totais, das quatro madeiras se dividem em três níveis. Um inferior para Híbrido clonal, outro intermediário para *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e, por último, significativamente superior às demais espécies, o *Eucalyptus pellita* com teores de 6,80% do seu peso. Segundo HILLIS, (1962) uma gama de compostos químicos da madeira são removidos nesse teste em que se fazem extrações em seqüência com etanol, etanol/tolueno e água quente, dentro das normas especificadas. Esses compostos químicos, que são denominados de componentes estranhos ou secundários, não fazem parte essencial da estrutura da parede celular (SJÖSTRÖM, 1981). O conteúdo desse material extraível da madeira compreende desde compostos menos polares como ceras, gorduras, resinas, fito-esteróides e hidrocarbonetos não voláteis, até compostos mais polares como carboidratos de baixo peso molecular, sais e outras substâncias solúveis em água.

Os extrativos solúveis em diclorometano compreendem, em sua maioria, apenas os compostos menos polares. Segundo a norma TAPPI, a extração com éter foi substituída pela extração com diclorometano, pois este último extrai essencialmente os mesmos compostos que o primeiro e é menos inflamável. Dentre as espécies estudadas, a madeira do *Eucalyptus citriodora* apresentou 0,62% de extrativos solúveis em diclorometano, valor cerca de três vezes superior às demais espécies, diferenciando-o

estatisticamente. Enquanto os maiores teores de extrativos totais da madeira podem estar associados ao maior consumo de álcali durante o cozimento, grande parte dos extrativos solúveis em diclorometano da madeira permanecem na polpa marrom após cozimento, podendo dar origem a problemas de pitch na celulose e nos equipamentos nas etapas posteriores do processo.

## 2 - Estudos preliminares sobre alternativas de remoção dos extrativos

Nos estudos preliminares, foi avaliada a eficiência de remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, utilizando-se os seguintes tratamentos: 1) uso de surfactantes em várias etapas do processo (no cozimento kraft, na lavagem sob agitação após refino, na deslignificação com oxigênio e no estágio de branqueamento "P"); 2) refino e lavagem da polpa marrom; e 3) classificação da polpa marrom pela remoção parcial dos finos em tela de 200 mesh.

Inicialmente, como é mostrado na Figura 1 as três alternativas para remoção de extrativos nas diversas etapas do processo foram avaliadas somente para o *Eucalyptus citriodora*, pois, a madeira dessa espécie apresentava o teor mais elevado de solúveis em diclorometano (0,62%). Após determinado tratamento, comparavam-se os teores de extrativos em diclorometano do material tratado com o da referência, e calculava-se a remoção em porcentagem base madeira. Os tratamentos foram estabelecidos de forma que os resultados de um dado tratamento não teria interferência do tratamento anterior. Assim, era obtido o verdadeiro efeito de cada tratamento.

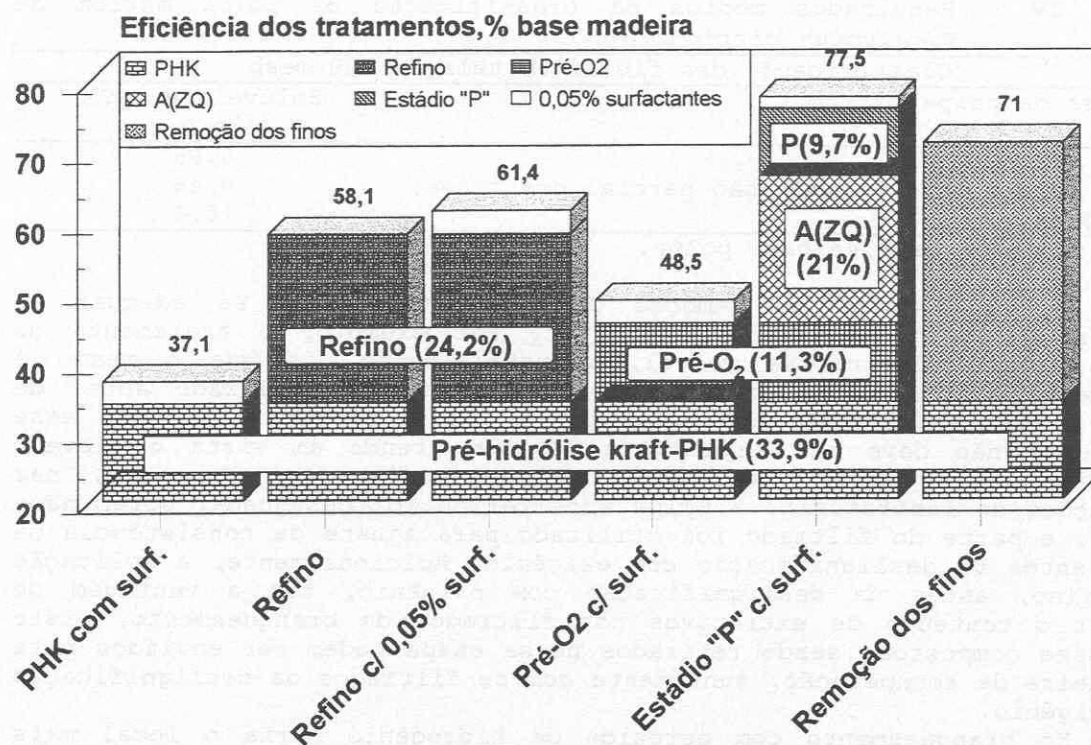


Figura 1 - Efeito dos tratamentos na remoção dos solúveis em diclorometano para *Eucalyptus citriodora*.

Os resultados da Figura 1 indicam que o uso de surfactantes na etapa de cozimento kraft, após pré-hidrólise (PHK), teve efeito pouco pronunciado na remoção de extrativos em diclorometano. Durante a etapa de cozimento kraft, foram avaliados outros surfactantes como dimetilamida de ácido graxo, álcool graxo etoxilado fosfatado, dinonilfenol etoxilado, além do único tratamento que apresentou resultados positivos com remoção de 3,2% b.m. que foi a combinação, na mesma proporção, de álcool oléico etoxilado e álcool cetó-esteárico etoxilado. Apesar de pequena, a eficiência dessa mistura de surfactantes pode estar relacionada com sua

maior afinidade pelos compostos presentes na fração dos solúveis em diclorometano, que apresentam quantidades consideráveis de ácidos graxos de 18 e 16 carbonos.

Quando foi realizada apenas uma lavagem, sob agitação, foi obtido boa remoção de extrativos, cerca de 17,8% b.m. Quando acrescentado o refino antes da lavagem, foram removidos mais 6,4% b.m. e, quando adicionado surfactantes durante a lavagem, ocorreu remoção adicional de 3,3% b.m. Uma explicação que parece razoável é que a lavagem sob agitação removeria esses extrativos de dentro das células de parênquima, por meio das pontuações, pela formação de micelas de tamanho variado. Assim, espécies que apresentam pontuações menores e menos freqüentes nas células de parênquima dificultariam a remoção dessas micelas. A utilização do refino teve o objetivo de romper a parede das células de parênquima, liberando os extrativos inclusos. A lavagem, após o refino teria efeito, principalmente, sob os compostos saponificáveis, dissolvendo-os. Porém, uma fração desse material deve ser insaponificável e insolúvel. Por isso, a aplicação de surfactantes, durante a lavagem, ainda tem efeito após a ação do refino.

A melhor técnica para remoção de extrativos foi a classificação da polpa marrom em tela de 200 mesh com a remoção de 37,1% (Figura 1- última coluna) dos extrativos b.m., que somados ao valor de 33,9% referente ao valor de remoção da pré-hidrólise e cozimento karft perfazem o valor de 71,0%. Isso é explicável pela remoção parcial dos finos, que são constituídos em sua maioria por células de parênquima e pedaços de fibras. No interior das células de parênquima, encontram-se grande parte, senão toda fração, solúvel em diclorometano, como mostrado no Quadro IV.

**Quadro IV** - Resultados médios da classificação da polpa marrom de *Eucalyptus citriodora*

Classificação das fibras em tela de 200 mesh	
Frações da polpa marrom	Solúveis em DCM (%b.p.)
Polpa marrom	0,98
Polpa marrom (após eliminação parcial dos finos)	0,49
Fração de finos <sup>a</sup>	10,4

<sup>a</sup> Teor de finos de 9,4% base polpa.

Os tratamentos de remoção de extrativos devem se adequar ao processo de produção de polpa solúvel. Por exemplo, o tratamento de refino é uma alternativa viável, industrialmente, já que o mesmo é facilmente adaptável ao processo, especialmente se utilizado antes da etapa de deslignificação com oxigênio. É importante ressaltar que esse tratamento não deve ser seguido de lavagem, tendo em vista o elevado investimento requerido para instalação de um lavador. Por isso, nas simulações de laboratório, a polpa após refino foi desaguada, porém não-lavada, e parte do filtrado foi utilizado para ajuste da consistência da polpa antes da deslignificação com oxigênio. Adicionalmente, a aplicação do refino, antes da deslignificação com oxigênio, tem a vantagem de reduzir o conteúdo de extrativos nos filtrados de branqueamento, visto que esses compostos, sendo retirados nessa etapa podem ser enviados para a caldeira de recuperação, juntamente com os filtrados da deslignificação com oxigênio.

No branqueamento com peróxido de hidrogênio seria o local mais interessante para aplicação de surfactantes, uma vez que foi detectado tendência de maior dificuldade de remoção dos extrativos da polpa à medida que se aproximava do final do processo. Dessa forma, os extrativos ainda presentes no estágio P, que resistiram às inúmeras lavagens, na sua maioria compostos insaponificáveis, poderiam ser emulsificados pelos surfactantes e, conseqüentemente, removidos durante a lavagem, mesmo porque nessa etapa se tem maior tempo de retenção em meio alcalino.

Com base no que foi anteriormente discutido, selecionaram-se como alternativas os tratamentos de refino da polpa à baixa intensidade e a adição de 0,05% de surfactantes (mistura de álcool oléico com ceto estérico etoxilado na relação de 1:1) no estágio P, para produção de polpa das quatro espécies de *Eucalyptus*, dando prosseguimento assim nos

estudos de branqueamento.

### 3. Produção de polpa solúvel

No Quadro V são apresentadas as características finais das polpas pré-hidrólise kraft, não-refinadas (conv.), refinadas (ref.), e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após branqueamento pela seqüência OA(ZQ)P para as espécies em estudo. No tratamento com surfactantes foi usado 0,05% da mistura (1:1 de álcool oléico etoxilado com álcool cetó-esteárico etoxilado) no estágio P de branqueamento

**Quadro V** - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQ)P<sup>a</sup>

Espécies	Trat.	Rend. total (%)	Número KMnO <sub>4</sub>	Alvura, (% ISO) <sup>b</sup>	S <sub>5</sub> (%)	Alfa-celulose (%)	[ $\eta$ ] (cm <sup>3</sup> /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)	Remoção total <sup>c</sup> (% b.m.)
Híbrido clonal	Conv.	35,7d	0,5a	87,0bcd	1,77b	93,8cd	349bc	0,04c	92,1bc
	Ref.	36,9c	0,4ab	86,0d	1,66b	93,2ef	328cd	0,04c	92,8abc
	Ref.+ surf.	36,8c	0,4ab	87,7bcd	1,69b	93,4def	309d	0,02c	96,9ab
<i>E. urophylla</i>	Conv.	35,7d	0,4ab	87,3bcd	1,73b	94,2bc	378b	0,05c	91,9bc
	Ref.	35,6d	0,3b	86,2d	1,76b	93,6de	322cd	0,04c	93,5abc
	Ref.+ surf.	35,6d	0,4ab	88,6ab	1,64b	93,1f	317cd	0,02c	97,6a
<i>E. citriodora</i>	Conv.	40,0a	0,3ab	88,1abc	2,22a	95,2a	508a	0,31a	80,0d
	Ref.	38,9b	0,4ab	87,3bcd	2,28a	94,4b	385b	0,18b	88,7c
	Ref.+ surf.	38,7b	0,3ab	89,5a	2,18a	94,3bc	382b	0,15b	90,6c
<i>E. pellita</i>	Conv.	35,5d	0,4ab	86,7cd	1,75b	94,5b	350bc	0,03c	93,7abc
	Ref.	34,9	0,3	86,7	1,82	94,1	328	0,03	93,8
	Ref.+ surf.	34,9	0,3	86,4	1,71	94,2	358	0,03	94,9

<sup>a</sup> As médias seguidas pelas mesmas letras em uma mesma coluna são iguais entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Exceto as duas últimas linhas, pois o *E. pellita* foi refinado no PFI;

<sup>b</sup> Branqueamento realizado sem Magnésio como aditivo;

<sup>c</sup> Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, de todo o processo.

O rendimento do branqueamento com peróxido foi um pouco menor que dos demais estádios de branqueamento, com valores médios em torno de 95% para as espécies em estudo. Entretanto, a perda de rendimento base madeira, durante toda a seqüência de branqueamento A(ZQ)P, não ultrapassou o valor de 4% base madeira. Obteve-se como rendimento final de todo processo de produção para o *Eucalyptus citriodora* o valor de 40%, em torno de 4% a mais que o rendimento das demais espécies. Esse fato é explicado pelo maior teor de alfa-celulose, inicialmente presente na madeira de *Eucalyptus citriodora* (Quadro III), bem como pelas condições mais suaves de deslignificação requeridos por esta espécie, devido aos menores teores de lignina, o que resultou em menor degradação do conteúdo de alfa-celulose.

Sob o ponto de vista estatístico, no branqueamento com peróxido, não houve queda significativa no número de permanganato da polpa, embora tenha ocorrido perda de viscosidade de até 260 cm<sup>3</sup>/g (*Eucalyptus urophylla*), com ganho de alvura de no máximo 12 pontos para *Eucalyptus citriodora*. A queda de viscosidade nessa etapa pode estar relacionada diretamente com o estágio anterior de ozônio, o qual pode, além de clivar as ligações glucosídicas, gerar grupos carbonílicos nos carboidratos. De acordo com GRATZL (1990), os grupos carbonílicos são os principais responsáveis pela instabilidade da alvura e perda de viscosidade em subseqüentes estádios alcalinos de branqueamento, além de aumentar também a perda de rendimento nessa etapa. Poder-se-ia pensar no uso de borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), logo após o estágio de ozônio (GODSAY, 1985), com a finalidade de reduzir os grupos carbonílicos formados nesse estágio a grupos alcoólicos e, conseqüentemente, aumentar o rendimento e a viscosidade da polpa branqueada. Adicionalmente ao ganho de viscosidade, segundo estudos realizados por SACON et al. (1996), pode-se

ter um ganho de até oito pontos ISO na alvura, quando se faz um estágio com 0,5% de NaBH<sub>4</sub>, logo após o estágio de branqueamento com 6,5 kg/t ozônio.

Os valores de solubilidade em NaOH 5% sofreram apenas uma ligeira queda durante todo o branqueamento TCF, para as quatro madeiras. Isso evidencia que apenas pequena parte do material de baixo peso molecular, não-removido durante a pré-hidrólise kraft, perde-se durante o processo de branqueamento. Essa pequena perda pode ocorrer pela remoção de hemiceluloses ligadas à lignina residual, pela despolimerização terminal das hemiceluloses induzidas por alcali, ou ainda pela solubilização alcalina de hemiceluloses de baixo peso molecular que foram despolimerizadas pela ação oxidativa do ozônio e de radicais livres durante o branqueamento.

Estatisticamente, o teor de alfa-celulose encontrado para a polpa de *Eucalyptus citriodora* (Quadro V) é significativamente maior que o das demais espécies estudadas. Esse resultado está intimamente relacionado com sua maior viscosidade final (SIXTA et al., 1994), que por sua vez é reflexo direto da maior facilidade de deslignificação dessa espécie, durante todo o processo de produção.

Os valores de extrativos solúveis em diclorometano, mostrados no Quadro V estão, em geral, abaixo de 0,05%, exceto para o *Eucalyptus citriodora*. Apesar dessa espécie ter apresentado maior rendimento, viscosidade, alvura e teor de alfa-celulose, ela teve, como ponto negativo, elevado teor de extrativos solúveis em diclorometano, em torno de 0,31% b.p., o que ultrapassa o limite superior exigido de 0,2% b.p.. Porém, utilizando-se o tratamento de refino da polpa marrom, o teor desses compostos na polpa branqueada caiu para 0,18% b.p. e, aplicando-se a combinação refino mais surfactantes no estágio P, esse valor decresceu para 0,15% b.p., o que é um valor aceitável para a maioria das aplicações de polpa solúvel. Mesmo sendo uma etapa alcalina, o estágio P teve modesta remoção dos solúveis em diclorometano, indicando que os compostos residuais solúveis em diclorometano são pouco susceptíveis à remoção por lavagem, ou seja, constituem-se na sua maioria por compostos neutros ou insaponificáveis.

Segundo JORDÃO (1991), seria possível a formação de sabões metálicos pela reação com o cálcio, os quais são insolúveis, praticamente indissociáveis e, sobretudo, altamente pegajosos. Esse fato é válido para o *Eucalyptus citriodora* que apresentou três vezes mais desse metal na polpa branqueada do que as outras espécies e, coincidentemente, o mesmo apresentou menor remoção total dos extrativos solúveis em diclorometano b.m. por todo o processo. Outra hipótese, que explicaria a menor remoção dos extrativos para o *Eucalyptus citriodora*, é a de que, além da composição química diferenciada desses compostos residuais, pode existir, mesmo nas polpas refinadas, o problema da acessibilidade de parte desses extrativos que ainda estariam encapsulados em células que não foram rompidas durante o processo.

### 3.1 - Otimização da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o efeito dos metais no estágio P

O efeito do incremento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na alvura e viscosidade intrínseca da polpa está apresentado nas figuras 2 e 3, como também na Figura 4 se encontram as análises de metais. De acordo com a Figura 2, pode-se observar o aumento da alvura em função do incremento da carga de peróxido de hidrogênio no estágio P, para as espécies em estudo. Por outro lado, como esperado, verifica-se um decréscimo da viscosidade da polpa com o aumento da carga de peróxido, mesmo utilizando-se 0,2% de Mg para preservar a viscosidade (Figura 3).

Com o incremento da carga de peróxido de hidrogênio, observa-se que o Híbrido clonal teve menor alvura quando comparado às demais espécies. Isso pode ser em virtude do maior teor de cobre em sua polpa (35 ppm). Contrariamente, o *Eucalyptus citriodora* apresentou maior alvura e maior viscosidade seguido pelo *Eucalyptus urophylla*. É bom observar que este último, apesar de possuir as menores quantidades de cobre (6 ppm), apresentava um conteúdo de ferro cerca de duas vezes superior aos demais (Figura 4). Pode-se inferir, que o ferro é ineficiente na decomposição do



peróxido ou que o mesmo se encontra na fibra, em uma forma cristalina, pouco efetiva na decomposição do peróxido (COLODETTE e DENCE, 1989).

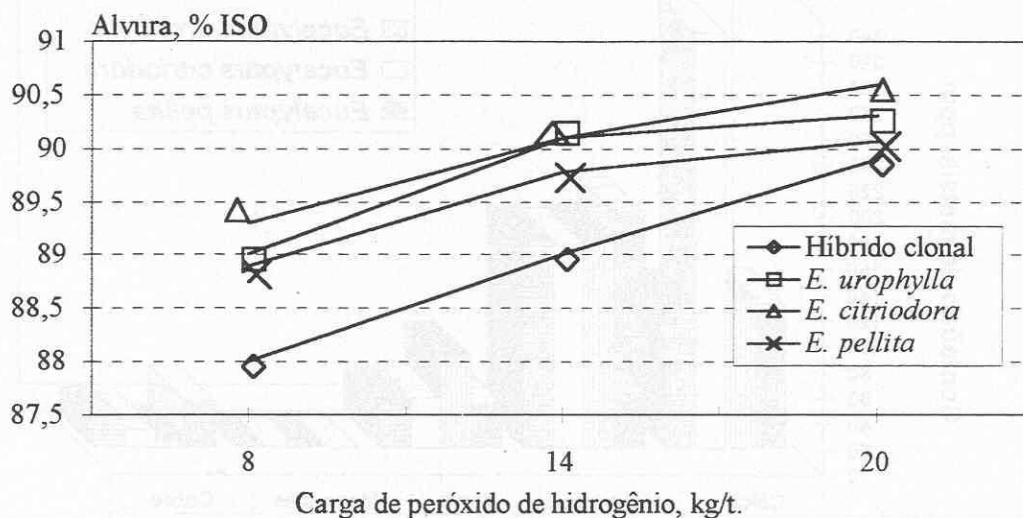


Figura 2 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na alvura final da polpa.

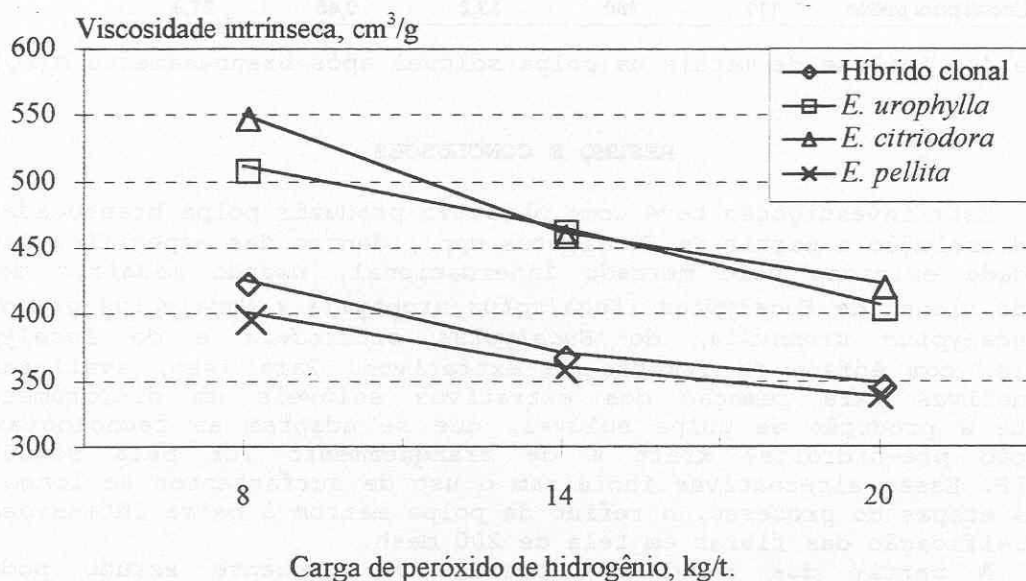


Figura 3 - Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na viscosidade final da polpa branqueada.

Quanto à viscosidade (Figura 3), observam-se dois patamares, um superior para *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e outro para Híbrido clonal e *Eucalyptus pellita*. Esta última espécie, além de possuir o segundo maior teor de cobre, apresentou também maior dificuldade de deslignificação ao longo de todo o processo, requerendo, assim, condições mais drásticas que, possivelmente, levaram a uma maior degradação de suas fibras. A outra espécie, no mesmo patamar de viscosidade, o Híbrido clonal, apresentou os maiores valores de cobre entre as espécies (Figura 4). Este metal de transição no pH, em que se procede o estágio P, é muito eficiente na decomposição do peróxido de hidrogênio (COLODETTE, 1986) e pode afetar, negativamente, tanto a viscosidade quanto a alvura da polpa, como evidenciado nas Figuras 2 e 3

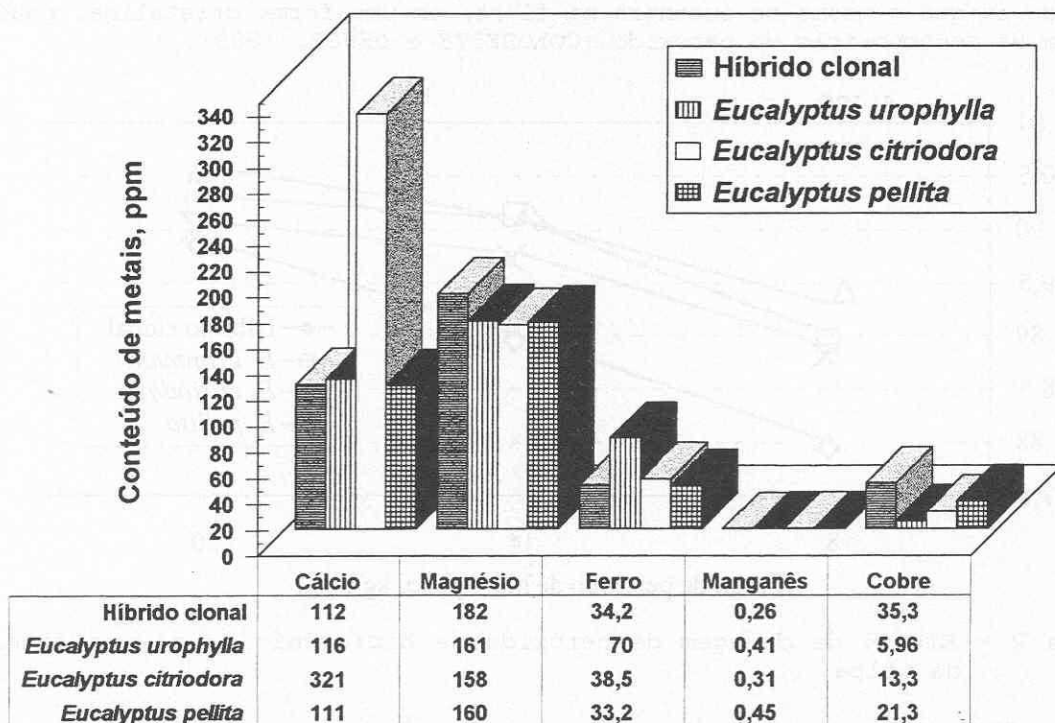


Figura 4 - Análise de metais da polpa solúvel após branqueamento A(ZQ)P.

#### RESUMO E CONCLUSÕES

Esta investigação teve como objetivo produzir polpa branqueada TCF para dissolução a partir de *Eucalyptus* spp., dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, usando madeiras de um híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção de extrativos. Para isso, avaliaram-se alternativas para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano, durante a produção de polpa solúvel, que se adaptam às tecnologias de polpação pré-hidrólise kraft e de branqueamento TCF pela seqüência OA(ZQ)P. Essas alternativas incluíram o uso de surfactantes ao longo das várias etapas do processo, o refino da polpa marrom à baixa intensidade e a classificação das fibras em tela de 200 mesh.

A partir dos resultados obtidos no presente estudo pode-se concluir que:

A alternativa mais eficiente para remoção de extrativos solúveis em diclorometano é a retirada dos finos da polpa pré-hidrólise kraft.

O refino à baixa intensidade antes da pré-O<sub>2</sub> é a alternativa mais viável para a remoção dos extrativos solúveis em diclorometano da polpa.

O ponto de aplicação dos surfactantes, com melhor eficiência na remoção dos extrativos é no branqueamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Somente o uso de surfactantes no estágio "P" não é suficiente para se garantir o limite aceitável de extrativos (< 0,2%), para o *Eucalyptus citriodora*.

A fração fina da polpa marrom vinda do *Eucalyptus citriodora*, apresentou a maior parte dos teores de extrativos solúveis em diclorometano.

Todas as espécies estudadas apresentaram-se potencialmente aptas para a produção de polpa solúvel.

O *Eucalyptus citriodora*, apesar de possuir seis a dez vezes mais extrativos solúveis em diclorometano, na polpa branqueada, que as outras espécies, apresentou vantagens ao longo de todo o processo, desde fácil deslignificação no cozimento, até maiores valores de rendimento, alfa-celulose, viscosidade e alvura.

O *Eucalyptus pellita* apresentou maior teor de lignina na madeira

e, conseqüentemente, maior dificuldade na deslignificação durante o processo.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COLODETTE, J.L. **Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps**. New York: State University of New York, College of Environmental Science and Forestry Syracuse, 1986. 273p. Tese (Doutorado em Química da Madeira e do Branqueamento) - State University of New York, 1986.
- COLODETTE, J.L, DENCE, L.W. Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas. **O PAPEL**, São Paulo, v.50, n.5, p.37 - 48, maio, 1989.
- GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies: physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials**. New York: Polytechnic Institute of New York, 1985. 239p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Polímeros ) - Polytechnic Institute of New York, 1985.
- GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: 1990 OXIGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto. **Proceedings...** Atlanta: Tappi, 1990. p 1 - 21.
- HILLIS, W.E. **Wood extratives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic Press, 1962. 513p
- HINCK, J.F., CASEBIER, R.L., HAMILT, J. K. Dissolving pulp manufacture. In: **Pulp and Paper Manufacture**, 3. ed. Quebec, CPPA, 1985. v. 4. p. 213 - 243.
- JORDÃO, M.C.S. "PITCH" na indústria de celulose e papel. São Paulo: IPT, 1991. 86p. (Série: IPT, 1837).
- KOGLER, F. **Global situation and trends for cellulosic man-made fibres**. LENZING A.G. Fiber division market research. A 4860 LENZING AUSTRIA, April, 1994.
- SACON, V., RATNIEKS, E., FOELKEL, C.E.B. Enzima e tratamento acido no branqueamento TCF: polpa brasileira vs ibérica. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE BRANQUEAMENTO, 1996, Vitoria, ES. **Anais...** Vitoria, ES: s.n.,1996. n .p.
- SIXTA, H, SCHUSTER, J., MAYRHOFER, C., et al. Towards effluent-free TCF-bleaching of Eucalyptus prehydrolysis kraft pulp. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223p.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi standard methods**. Atlanta: TAPPI, 1993 - 94. n.p.