

Aspectos básicos

da produção de polpa solúvel. II: uma revisão

Marcelo Moreira da Costa*

Jorge Luiz Colodette**

Celso E. B. Foelkel ***

Nesta segunda parte, ênfase é dada ao processo de fabricação de polpa solúvel, utilizando-se tecnologias de mínimo impacto ambiental. São discutidos os principais estágios do processo de produção de polpa solúvel



Esta é a segunda parte de um trabalho de revisão bibliográfica que discute alguns aspectos básicos da produção de polpa solúvel. Na primeira parte, foram discutidas as principais características da polpa solúvel para a produção de derivados da celulose, especialmente no que diz respeito a extrativos. Nesta segunda parte, ênfase é dada ao processo de fabricação de polpa solúvel, utilizando-se tecnologias de mínimo impacto ambiental. São discutidos os principais estágios do processo de produção de polpa solúvel que

inclui: (1) uma etapa ácida de pré-hidrólise, seguida de polpação *kraft*; (2) uma etapa de deslignificação com oxigênio e (3) o branqueamento TCF com O_3 e H_2O_2 pela seqüência A(ZQ)P.

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.

O propósito da derivação da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes, tais como álcalis, acetona etc. Esses

* Marcelo Moreira da Costa, estudante de doutorado na Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

** Jorge Luiz Colodette, professor titular na Universidade Federal de Viçosa.

*** Celso E. B. Foelkel, ex-diretor de tecnologia e ambiente da Riocell S/A.

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 (viscose rayon, acetato).

A indústria de celulose tem sofrido contínuas mudanças tecnológicas, para atender legislações ambientais mais restritivas e mercados mais exigentes e competitivos. O mercado atual de celulose requer qualidade a preços competitivos, além de exigir processos produtivos ambientalmente saudáveis.

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 de polpa celulósica trabalha com matéria-prima abundante, limpa e renovável, porém, enfrenta pressões de organizações defensoras do meio ambiente, nas mais variadas formas, que questionam desde os critérios de plantio da cultura do eucalipto até o descarte do efluente industrial após tratamento. Nos últimos anos, o setor tem respondido a esses questionamentos com a implementação de inovações tecnológicas, tais como cozimentos *kraft* modificados (MCC, EMCC, ITC, RDH, *SuperBatch*, *EnerBatch* etc.), deslignificação com oxigênio, branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) e branqueamento TCF (*Totally Chlorine Free*).

Processo de produção de polpa solúvel

Polpação pré-hidrólise *kraft*

No passado, a necessidade de alta pureza química limitava como fonte de matéria-prima, para fabricação de derivados da celulose, apenas o algodão, pois os processos de produção dos derivados requerem uma polpa muito pura com elevado teor de alfa-celulose. Porém, desde o primeiro

relato sobre o uso da madeira como matéria-prima para fabricação de derivados da celulose (nitrocelulose), durante a Primeira Guerra Mundial, houve gradativa substituição do algodão pela madeira. Isso foi conseqüência direta da contínua e gradual melhoria da pureza e da reatividade dessas polpas para dissolução. Novas tecnologias têm surgido desde o início do século e, conseqüentemente, o teor final de alfa-celulose na polpa solúvel tem aumentado em detrimento de outros constituintes, que são considerados impurezas.

O processo mais convencional de produção de polpa solúvel, a partir da madeira, é o sulfito ácido, seguido de uma etapa de extração alcalina a quente e do branqueamento pela seqüência CEH (Sixta et al., 1994). Nesse processo, um forte estágio ácido na polpação, seguido por extração alcalina, remove tanto hemiceluloses quanto lignina, dando origem a polpas com teor de alfa-celulose aceitável (> 90%). O processo *kraft* convencional não é utilizado porque o mesmo proporciona uma certa estabilidade nas porções residuais das hemiceluloses e, portanto, dificulta a remoção dessas em subseqüente tratamento alcalino (Hinck et al., 1985).

Para solucionar a restrição do uso do processo *kraft*, foi desenvolvido o processo pré-hidrólise *kraft* na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, por Richter, em 1930, citado por Rydholm (1965). Na fase de pré-tratamento ácido, faz-se a solubilização e remoção de grande parte das hemiceluloses, ocorrendo, assim, uma perda de 10 a 20% da madeira original. Assim, ao se remover grande parte das hemiceluloses tem-se maior remoção de lignina tanto no cozimento *kraft*, bem como na deslignificação com oxigênio, o que resulta em baixos números *kappas* e altas taxas de deslignificação na pré-O₂.

A hidrólise das hemiceluloses pode ser efetuada com soluções aquosas com pequenas quantidades de ácidos inorgânicos (HCl ou H₂SO₄)

a baixas temperaturas ou na ausência desses ácidos em altas temperaturas. Na pré-hidrólise aquosa, também denominada de auto-hidrólise, a água à temperatura ambiente solubiliza apenas alguns extrativos e muito pouca hemicelulose. Elevando-se a temperatura, a quantidade de material solubilizado aumenta significativamente. Em temperaturas de 150 a 170 °C, a água provoca hidrólise e degradação das hemiceluloses nas cadeias principais e nas cadeias laterais de ácido urônicos e de acetila. Assim, a fase líquida é, gradativamente, enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galactourônicos e acético), reduzindo o pH para 3 a 4, ocorrendo assim a hidrólise ácida das hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e alguma celulose (Foelkel et al., 1978).

Segundo Lima (1981), os fatores mais importantes na remoção das hemiceluloses são a hidrólise e a liberação dos grupos acetilas da madeira, com a subseqüente formação de ácido acético. A desacetilação é intensificada com o aumento da severidade da pré-hidrólise (aumento da temperatura e do tempo de reação) e é influenciada pelo tipo de madeira usada. As xilanas (figura 1a), principais hemiceluloses das folhosas, por serem mais ricas em grupos ácidos que as mananas (figura 1b) das coníferas, são mais facilmente hidrolisadas em água quente. A taxa de remoção dos açúcares formados permanece praticamente constante durante a primeira hora de hidrólise, embora a conversão de polissacarídeos, em forma extraível, seja rápida. Esse comportamento é característico de reação de ordem zero e de reações de superfície nas quais a taxa de difusão e, indiretamente, as dimensões dos cavacos são fatores que controlam o processo.

Grande parte das hemiceluloses são facilmente hidrolisadas por ácidos, porém são muito mais resistentes à ação dos álcalis. Pode-se citar, como exemplo, as pentosanas que são facilmente hidrolisadas em meio áci-

Figura 1: Estrutura química da O-acetil-4-O-metilglicuronoxilana (1a) e da O-acetil-galactoglicomanana (1b), segundo Fengel e Wegener, (1989)

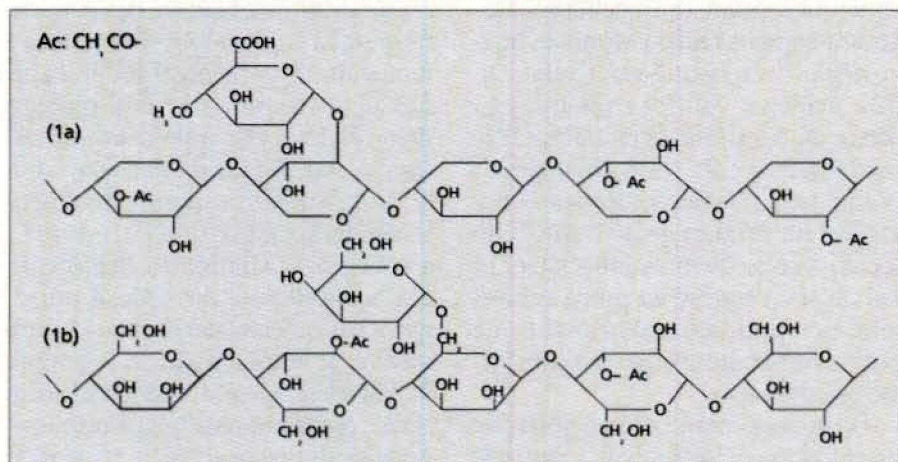
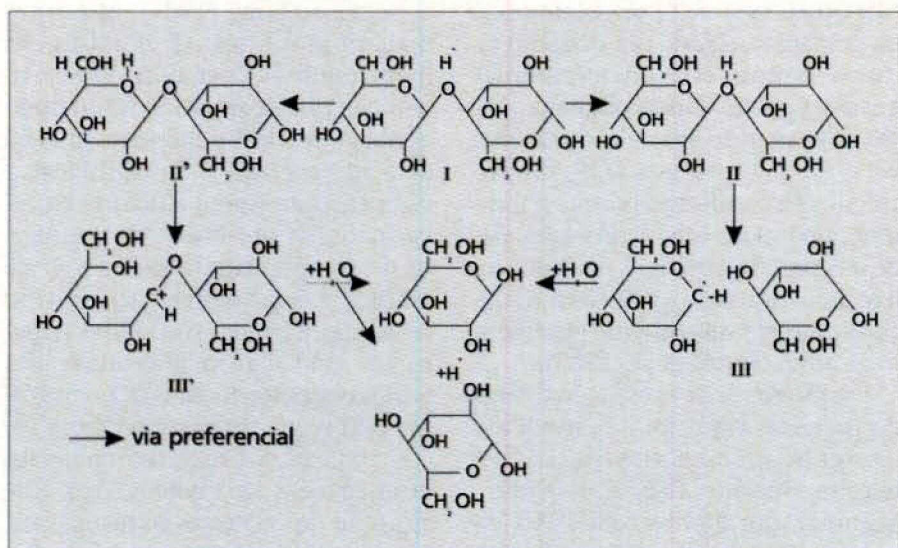


Figura 2: Hidrólise das cadeias de celulose catalisada por ácidos proposta por Hassid e Ballou, citados por Krässig (1993)



do, mas não são eficientemente hidrolisadas nos processos convencionais de purificação alcalina. Polpas oriundas dos processos convencionais de polpação *kraft* das madeiras de folhosas possuem teores residuais de pentosanas, cerca de 18%, em comparação com 2,0 a 4,0% da polpa pré-hidrolisada *kraft*. Portanto, a produção de polpa solúvel requer um tratamento de pré-hidrólise ácida da madeira, antes do cozimento alcalino (Lima, 1981).

Quanto à hidrólise da celulose, se-

gundo Goldstein (1980), existem barreiras físicas que podem impedir sua completa degradação. O autor menciona que a taxa de hidrólise da celulose decresce com o aumento do seu grau de cristalinidade e da lignificação da fibra. Por esse motivo, quando soluções de ácido diluído são usadas, a taxa de hidrólise da celulose nas regiões amorfas é superior àquela encontrada nas regiões cristalinas.

A auto-hidrólise em meio aquoso tem como objetivo a remoção seletiva das hemiceluloses sem degradação ex-

cessiva da celulose. Aumentando-se a eficiência da pré-hidrólise, ocorre elevação correspondente no teor de alfa-celulose e, posteriormente, economia de reagentes químicos no branqueamento. Porém, a permanência prolongada da madeira em condições de hidrólise ácida provoca diminuição do grau de polimerização da celulose através das reações de quebra das ligações glicosídicas (1-b-4), como evidenciado na figura 2, o que resulta em maior perda da celulose durante o estágio subsequente de polpação. O mecanismo de cissão dessas ligações procede-se em três etapas. Na primeira, o próton interage rapidamente com o oxigênio entre os monômeros (I), formando o ácido conjugado (II). Em seguida, ocorre uma lenta clivagem das ligações C-O, produzindo um carbocátion cíclico intermediário (III). Por outro lado, pode ocorrer a protonação do oxigênio do anel (II'), resultando na abertura do anel e num carbocátion não-cíclico (III').

Segundo Bernerdin, citado por Hinck et al. (1985), sob condições de pré-hidrólise, a celulose é mais resistente, sendo que a porção de hemiceluloses residual tem seu comprimento de cadeia diminuído para cerca de 30% do grau de polimerização original. Portanto, essas podem ser removidas em grande extensão, no cozimento *kraft*, pelas reações de despolimerização terminal (figura 3), onde ocorre a eliminação do grupo terminal redutor via eliminação por β -alcóxido com formação de vários ácidos carboxílicos e via outras reações de hidrólise alcalina das hemiceluloses. (Rydholm, citado por Gomide, 1979, e Sjöström, citado por Fengel e Wegener, 1989).

Para produção de polpa solúvel, a polpação *kraft* é, normalmente, utilizada após a pré-hidrólise e tem finalidade de individualizar as fibras pela retirada de grande parte da lignina e solubiliza parte das hemiceluloses, degradadas na etapa anterior. Segundo Rydholm (1965), a tecnologia de pré-hidrólise *kraft* é indicada, especi-

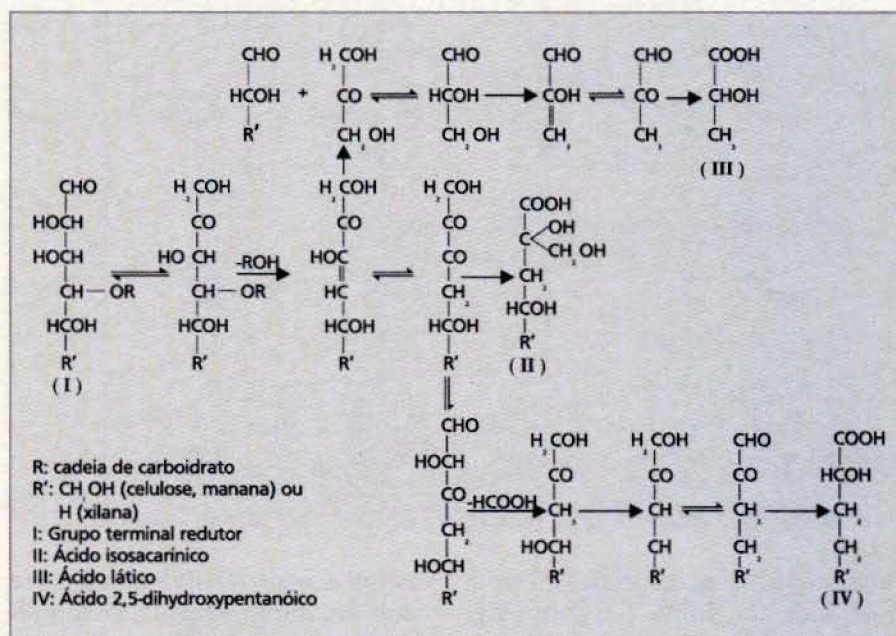
almente, para polpação de folhosas, pois as coníferas apresentam maior teor de lignina que tende a condensar durante a pré-hidrólise em meio ácido. Entretanto, o processo pré-hidrólise *kraft* ainda é vantajoso em relação ao sulfito ácido, pois tem maior potencial para utilizar coníferas ricas em resinas, em razão da etapa alcalina do cozimento *kraft*. Hinck et al. (1985) menciona que, em virtude das reações de condensação da lignina, durante a etapa ácida de pré-hidrólise, a lignina residual de polpas pré-hidrólise é mais difícil de ser removida durante o branqueamento do que aquela de polpa *kraft* convencionais.

Uma das principais tecnologias emergentes de polpação, em nível industrial, voltadas para produção de polpa solúvel, que se ajusta bem ao branqueamento TCF, constitui-se no processo *Visbatch*. Esse processo tem como características a efetiva retirada das hemiceluloses e de ligninas da madeira, resultando em polpas de baixos número *kappa* e alto teor de alfa-celulose. Conseqüentemente, a etapa de branqueamento é facilitada, reduzindo-se, assim, a necessidade de reagentes no branqueamento e a geração de poluentes nesta etapa (Wizani et al. 1994).

Deslignificação com oxigênio - (Pré-O₂)

A deslignificação com oxigênio é uma tecnologia bem estabelecida, tendo como finalidades alvejar a polpa, remover extrativos saponificáveis em meio alcalino e, principalmente, degradar e dissolver fragmentos de lignina de natureza fenólica (I) e enólica (II) presentes na polpa (figura 4). Esta fração de lignina é gerada pela clivagem das ligações éter-álquil-árida durante a deslignificação pelo processo *kraft* (Gellerstedt, 1995). Essas estruturas são desprotonadas em meio alcalino, tornando-se susceptíveis a cederem um elétron por molécula de oxigênio, gerando radicais ânions superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) que, por sua vez, podem reagir, formando intermediários dos tipos hidroperóxido

Figura 3: Mecanismo de reação de despolimerização terminal dos carboidratos em meio alcalino, em temperaturas acima de 100 °C (Sjöström, citado por Fengel e Wegener, 1989)



ciclohexadienona (III) e fenóxido (IV), os quais podem sofrer ataques nucleofílicos intramoleculares pelo ânion perhidróxido, previamente inserido na molécula de lignina. Desta forma, dependendo da posição do anel onde ocorre o ataque, pode-se ter formação de estruturas de oxirano (V), ou abertura do anel aromático (VI) ou mesmo eliminação da cadeia lateral (VII) por quebra da ligação Ca-Cb (Eckert citado por Gierer, 1982).

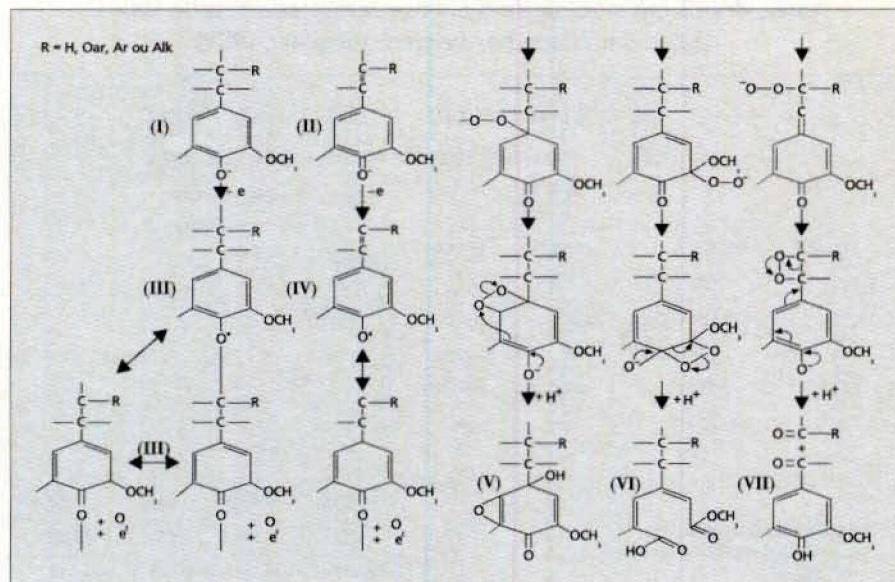
O uso da deslignificação com oxigênio, nos últimos anos, tem sido considerado como estratégico para produção de polpas ECF e TCF, principalmente, em razão das fortes pressões ambientais para eliminação do cloro das plantas de branqueamento e pela queda substancial do custo de produção do oxigênio (McDonough, 1995).

Segundo Germgard e Larsson, citados por Mounter (1992), embora a deslignificação com oxigênio seja uma alternativa de alto custo de capital, ela é, atualmente, uma das melhores tecnologias para redução da carga poluente de uma planta de branqueamento. Essa etapa tem como vantagens a

redução da demanda de cloro ativo nos estágios subsequentes do branqueamento e a redução da carga poluente do efluente, tendo em vista que a matéria orgânica dissolvida nessa etapa é recuperada e utilizada como fonte de energia. Por outro lado, tem como desvantagens, além do alto custo de instalação e da limitada capacidade de deslignificação, uma elevação da carga de sólidos para o sistema de recuperação.

Apesar da deslignificação com oxigênio ser uma tecnologia amadurecida, existem, ainda, muitas pesquisas visando melhorar o processo. Os últimos estudos têm apontado para o processo de deslignificação com oxigênio em duplo estágio, o uso de magnésio como estabilizador e a utilização de misturadores estáticos e dinâmicos para a adição de oxigênio. Esses desenvolvimentos tecnológicos visam, ao mesmo tempo, a maximização dos efeitos benéficos sobre o meio ambiente e a redução dos custos do branqueamento. Isso, normalmente, consiste em remover maior quantidade de lignina e de maneira

Figura 4: Mecanismo de reações das estruturas de lignina fenólica e enólicas em meio alcalino na presença de oxigênio (Gierer, 1982)



mais seletiva sem, contudo, afetar a qualidade da polpa (McDonough, 1995). Ainda com o objetivo de ampliar a taxa de deslignificação, nessa etapa, sem degradar a polpa, Stromberg (1990) menciona outras mudanças que incluem, além do processo em duplo estágio, o uso de protetores de viscosidade, de sistemas de lavagens mais eficientes, de pré-tratamentos da polpa para remoção de metais e de tratamentos com ativação da lignina entre os estágios.

Estudos realizados em nível de laboratório por Costa (1997), sobre deslignificação com oxigênio em um único estágio, mostraram que a taxa de deslignificação pode ser superior a 56%, com rendimento em torno de 97% e seletividade da etapa entre 2,24 a 3,95. Os experimentos foram realizados na polpa marrom (pré-hidrólise kraft) de quatro diferentes madeiras (*E. urograndis*, *E. urophylla*, *E. citriodora*, *E. pellita*). As principais condições dessa etapa foram temperatura de 90°C, tempo de 75 min, carga de O₂ igual a 2%, carga de NaOH de 2,8% e aplicação de MgSO₄ como aditivo na proporção de 0,33% base massa seca.

Segundo Sixta et al. (1994), a deslignificação com oxigênio de polpas solúveis produzidas pela pré-hidrólise

se kraft é mais seletiva quando efetuada em duplo estágio. Partindo-se de polpa de eucalipto com viscosidade intrínseca de 1200 cm³/g e número kappa 9 e conduzindo-se a deslignificação com oxigênio até o número kappa 3, o processo em duplo estágio resultou em viscosidade de 915 cm³/g, enquanto o em simples estágio produziu apenas 840 cm³/g. Uma significativa queda na viscosidade, principalmente para estágio simples, foi observada quando a taxa de remoção da lignina foi incrementada acima de 60%. O experimento com duplo estágio teve como tempo de retenção 15 min no primeiro reator e 60 min no segundo reator, com temperaturas variando de 98 a 130°C e pressão de oxigênio de 0,7 mPa. Foi adicionado 50 a 80% da carga de álcali no primeiro reator de um total de 15 a 50 kg/t. base polpa a.s. e não houve lavagem entre os estágios. Foi atingida uma taxa máxima de deslignificação de cerca de 78%. Quando foi incluído um estágio de lavagem entre os reatores, ocorreu ligeiro aumento da taxa de deslignificação e da seletividade do processo.

Branqueamento TCF – A(ZQ)P

O principal objetivo do branqueamento

é obter polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, pela remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo lignina e seus produtos degradados, extrativos, íons metálicos e, especificamente, para polpa solúvel remover também os carboidratos não-celulósicos da polpa. O branqueamento é realizado, preferencialmente, com o mínimo de degradação da polpa, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonílicos, de impacto ao meio ambiente, bem como mínima perda de rendimento.

Assim, devido às pressões de caráter ambiental e o surgimento de legislações mais rígidas, com parâmetros mais rigorosos a respeito da qualidade do efluente, obrigaram as fábricas de celulose a buscarem alternativas para modificar as seqüências de branqueamento convencionais. Tornou-se necessário o surgimento de novas tecnologias que permitissem a melhoria de qualidade do efluente sem, contudo, prejudicar as características da polpa. Essas pressões têm forçado a eliminação do cloro elementar das seqüências de branqueamento, dando lugar a seqüências ECF e TCF, que utilizam dióxido de cloro e/ou reagentes como oxigênio e produtos dele derivados, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio. O uso dessas tecnologias, denominadas tecnologias "limpas", possibilitará o fechamento parcial dos circuitos de água na planta de branqueamento, dando origem às fábricas chamadas de mínimo impacto (*Minimum Impact Mill - MIM*).

Uma seqüência de branqueamento TCF, selecionada para qualquer aplicação, é altamente dependente das características da polpa que entra no processo, bem como dos produtos a serem obtidos. Quando comparados com o cloro e o dióxido, os reagentes utilizados no branqueamento TCF necessitam de menor conteúdo de lignina na polpa não-branqueada. Em termos de limpeza da polpa branqueada, deve-se ter uma atenção especial, pois as seqüências TCF não são muito efetivas

na remoção de impurezas e palitos (Foelkel et al., 1994).

Estudos conduzidos por Sixta et al. (1994), com a seqüência de branqueamento OZP, a partir de polpas obtidas de pré-hidrólise *kraft*, indicaram o potencial de produção de polpa TCF para dissolução dentro dos parâmetros de qualidade requeridos, como alto teor de alfa-celulose (96%), baixa polidispersidade, alvura 90% ISO e boas características para a produção de viscosidade com alta reatividade. Com essas características finais da polpa solúvel, os autores mostraram que o branqueamento com ozônio é uma das melhores alternativas para substituição das antigas seqüências de branqueamento com hipoclorito por seqüências TCF, cumprindo-se, assim, exigências das autoridades ambientais, no que diz respeito à total eliminação de emissão de AOX e clorofórmio no efluente.

Dos produtos utilizados nas seqüências TCF, o ozônio tem sido o mais estudado nos últimos anos, procurando-se, sempre, melhor tecnologia para a sua aplicação industrial. A possibilidade da aplicação de ozônio em escala comercial, para branqueamento TCF, tem sido demonstrada por pelo menos 20 fábricas de celulose e papel. Segundo Colodette et al. (1993), os dois principais fatores que prejudicam a utilização de ozônio no branqueamento TCF, quando comparado com reagentes de branqueamento convencionais à base de cloro, são seu alto custo e sua baixa seletividade. Em razão do seu alto poder oxidante, ele reage facilmente com materiais lignocelulósicos, atacando indistintamente a lignina e os carboidratos (figuras 5a e 5b).

O mecanismo de reação do ozônio com os materiais lignocelulósicos compreende um ataque simultâneo na lignina e nos carboidratos. O ataque à celulose ocorre via dois mecanismos: (1) ataque eletrofilico ao C-1, seguido pela hidrólise catalítica da celulose (figura 5a); e (2) o ataque ao acaso do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) aos grupos alcóolicos, primários e secundários da celulose, degradando-os. Segundo o mecanismo

de Criegee citado por Godsay (1985), o ataque à lignina inicia-se pelo ataque da molécula de ozônio às duplas ligações do anel aromático da lignina (estrutura de olefinas), formando um "ozonídeo", o qual se divide em dois fragmentos: um composto carbonílico e um composto denominado zwitterion (figura 5b). A reação do ozônio com duplas ligações de anel aromático da lignina leva a abertura do mesmo, diminuindo sua absorção de luz na faixa visível do espectro eletromagnético.

Segundo Sixta et al. (1994), o estágio de branqueamento com ozônio é muito eficiente na redução do número *kappa* da polpa para níveis muito baixos, o que constitui importante característica da polpa solúvel. Outro ponto positivo é o fato de, juntamente com a queda do número *kappa*, ocorrer também significativa remoção dos íons de ferro com até 59% da remoção desse metal de transição. Por outro lado, dosagens de ozônio consumido acima de 3 kg/t polpa a.s. provoca uma redução no conteúdo de alfa-celulose da polpa, em razão da queda de sua viscosidade intrínseca.

O alveamento final da polpa solúvel, em seqüências de branqueamento TCF, é em geral efetuado com peróxido de

hidrogênio em meio alcalino, com o objetivo de atingir alvuras superiores a 87% ISO. A química do branqueamento com peróxido de hidrogênio é similar à do oxigênio, já que as espécies intermediárias das reações são as mesmas. Estas espécies são os ânions hidroxila (OH^-), hidroperóxido (HOO^-) e hidroperóxidos orgânicos (ROO^-), os radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) e perhidroxila ($\text{OOH}\bullet$), oxigênio singlet (O_2^1), radical ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e outros (Anderson, 1992). Gierer (1982) cita que, no branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, o ânion perhidroxido (HOO^-) é a principal espécie ativa, reagindo através da adição nucleofílica às estruturas de quinonas e de enonas, eliminando uma hidroxila e produzindo intermediários instáveis de oxirano, podendo gerar como produto final ácidos carboxílicos (figura 6).

Com o propósito de diminuir a decomposição do peróxido de hidrogênio nesse estágio de branqueamento, além de se otimizar o tempo de reação, temperatura e carga de álcali, deve-se ter uma prévia remoção dos metais de transição. Segundo Colodette et al. (1994), parte dos metais de transição pode ser removida em pré-tratamento da polpa com um agente

Figura 5: Reações do ataque eletrofilico da molécula de ozônio, sobre a cadeia de celulose (5a) e sobre às estruturas olefinicas da lignina (5b) (Godsay, 1985)

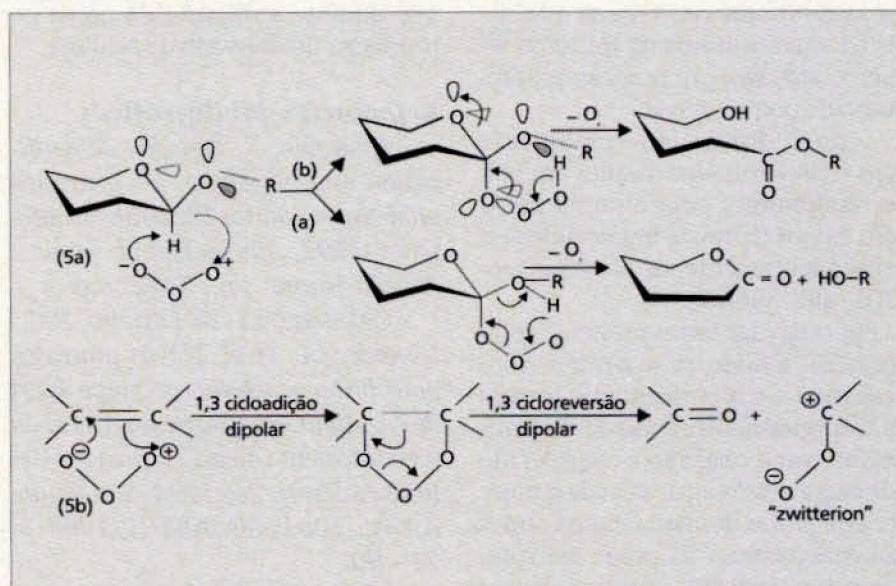
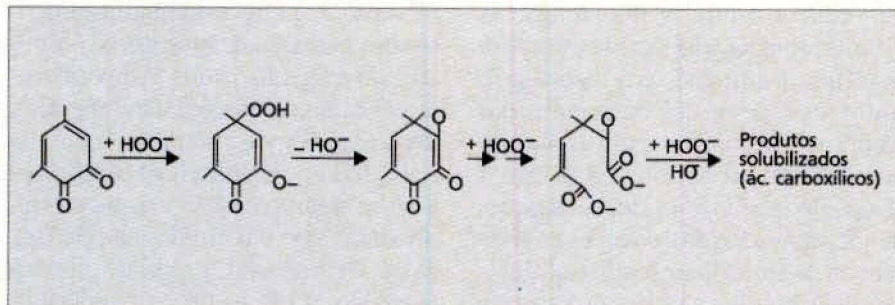


Figura 6: Reação de degradação oxidativa de uma estrutura de quinonóide pelo ânion hidroperóxido (Gierer, 1982)



quelante na faixa de pH de 5 a 7 (Q), ou por estágio de acidificação da polpa, normalmente em pH entre 1 e 2,5 (A). Isso reduz o efeito negativo dos metais de transição existentes na polpa, que causam decomposição do peróxido e conseqüente degradação dos carboidratos. O tratamento com quelantes, quando efetuado em condições ideais, é ligeiramente mais eficiente na remoção de metais de transição (manganês, cobre, ferro, zinco etc.) que tratamentos com ácidos, enquanto mantém na polpa o magnésio que protege a viscosidade. Conseqüentemente, polpas tratadas com estágio ácido, normalmente possuem menor viscosidade que aquelas tratadas com quelantes.

Conclusões

Devido ao gradativo surgimento de tecnologias mais apropriadas existe uma substituição crescente da matéria-prima, mais utilizada no início do século, o algodão, por madeira na produção de polpa solúvel.

A pré-hidrólise em combinação com o processo *kraft* resulta em baixo rendimento, porém numa polpa com baixos teores de hemicelulose e, conseqüentemente, de elevados teores de alfa-celulose.

Em razão das fortes pressões ambientais no sentido de se banir o cloro molecular e o hipoclorito das plantas de branqueamento, o uso da deslignificação como oxigênio é considerado estratégico. Essa etapa, além de promover um ganho de alvura e uma remoção de extrativos da polpa marrom, tem como finalidade principal abaixar

o número *kappa* para valores compatíveis com o branqueamento TCF.

A utilização de ozônio no branqueamento isento de cloro se faz necessária já que uma completa remoção da lignina é imperativa na produção de polpa solúvel. Entretanto, as dosagens de ozônio consumido devem ser otimizadas de tal forma a remover a lignina sem reduzir, significativamente o conteúdo de alfa-celulose da polpa, componente químico de maior interesse na produção de polpa solúvel.

Quanto ao alvejamento final com peróxido de hidrogênio, deve-se fazer uma prévia remoção dos metais de transição por um tratamento com quelantes. Os componentes inorgânicos estão, normalmente, associados com os extrativos na formação de incrustações e de *pitch* e são indesejáveis, quer seja no branqueamento com oxigênio e seus derivados quer seja durante a filtração da polpa na produção do derivado de celulose.

Referências bibliográficas

- Anderson, R. Peroxide delignification and bleaching. In: *International Non-Chlorine Bleaching Conference, 1992, Amelia Island. Anais... Amelia Island: s.n., 1992. n.p.*
- Colodette, J.L., de Oliveira, R.C., Gomide, J.L. et al. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel, 26, 1993, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1993. p. 71 - 90.*
- Colodette, J.L., Gomide, J.L.,

D.V.C. Salles. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel, 27, 1994, São Paulo. Anais ... São Paulo: ABTCP, 1994. p. 77-92.*

· Costa, M.M.D., Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus spp* Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.

· Fengel, D. e Wegener, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1989. 613p.

· Foelkel, C.E.B, Zvinakevicius, C., Andrade, J.O.M. de. Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto. Belo Oriente: Cenibra, 1978. n.p. (Série: Pesquisa, 56).

· Foelkel, C.E.B., Shackford, L.D., Miller, W.J. Commercial TCF bleach plant design and effect of solids and thermal balance on operations. In: *International Non-Chlorine Bleaching Conference, 1994, San Francisco. Proceedings... San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p.*

· Gellerstedt, G. Impact of residual lignin on bleachability. In: *Emergency Pulping and Bleaching Technologies Workshop, 1995, Durham. Anais... Durham: Tappi, 1995. n.p.*

· Gierer, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. *Holzforchung, V. 36, n. 1, p. 43 - 51, 1982.*

· Godsay, M.P. Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials. New York, 1985, 239 p. (Tese Ph.D.).

· Goldstein, I.S. The hydrolysis of wood. *Tappi, Atlanta, v.63, n.9,*

p.141-143, Sept. 1980.

· Gomide, J.L. Polpa de celulose - química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa, MG: UFV, 1979. 50p.

· 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.

· Krässig, H.A. Cellulose structure, accessibility and reactivity. Switzerland: Gordon and breach science publishers, 1993. 376p.

· Lima, A. F. Estudo da pré-hidrólise de madeira: influência de algumas variáveis e cinética química. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1981. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de

São Paulo, 1981.

· McDonough, T.J. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology- Part 1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications, ECF and TCF bleaching. v. I. Tappi, Atlanta, v.78, n.3, p.55 - 62, March, 1995.

· Mounteer, A.M. Alternativas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto sem cloro molecular. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1992. p.104. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.

· Pasard, B., Gratzl, J. Kirkman, A. et al. Extend delignification by kraft pulping followed by oxygen / alkali treatment : Technical and economic evaluation In: PULPING

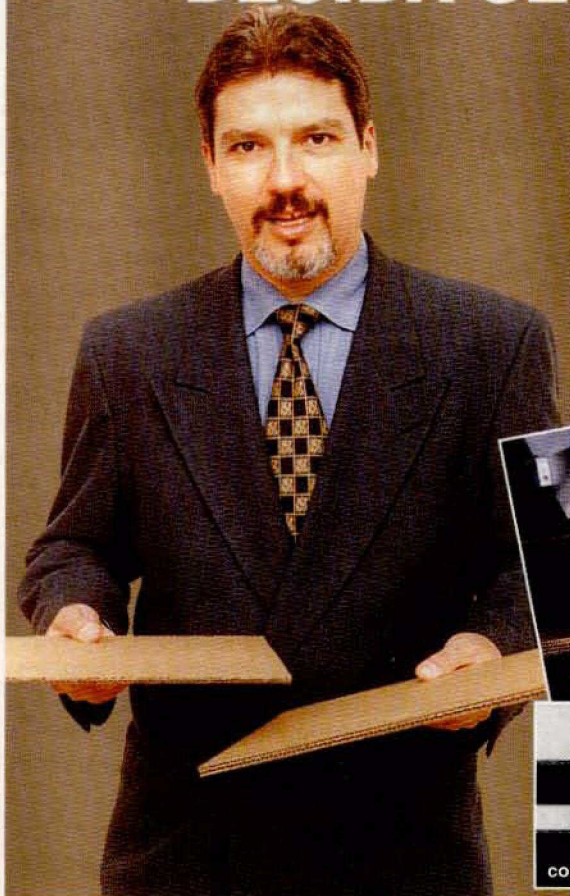
CONFERENCE, 1993, Atlanta. Proceedings... Atlanta: Tappi, 1993, n.p.

· Rydholm, S.V. Pulping processes. New York: Interscience, 1965. 1269p.

· 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.

· Wizani, W., Lackner, K., Sinner M. Prehydrolysis kraft displacement cooking (VISBATCH) for TCF dissolving pulp. In: International Non-Chlorine Bleaching Conference, 1994, San Francisco. Proceedings... San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p. ▲

DECIDA-SE PELO CORTE CERTO



Para acertar na escolha do sistema de corte ideal para suas necessidades, analise se ele oferece:

- Opções para corte de papelão ondulado, cartão ou cartolina.
- Corte preciso, livre de desperdícios, sem amassar a onda e sem descolar as bordas.
- Mínima geração de pó, o que aumenta a qualidade das impressões e otimiza o rendimento das impressoras.
- Assistência 24 horas, peças de reposição, serviço de entrega imediata.



Corte de cartão com cortadeiras Marquip

Corte de cartão com cortadeiras convencionais

Só a MARQUIP oferece todas essas vantagens, soluções sob medida e experiência mundial. Procure a Marquip do Brasil e descubra o que podemos oferecer a você.

Escolha qualidade. Decida-se por MARQUIP.

MARQUIP
DO BRASIL LTDA.

Alameda Grajau, 321 cj. 511
06454-050 Alphaville Barueri SP
Fone (011) 7295-4110 Fax (011) 7295-4014