

## Estudo de localização da extração alcalina a frio (CCE) numa sequência de branqueamento de polpa solúvel de eucalipto

Location study of cold caustic extraction (CCE) stage in a bleaching sequence of eucalyptus dissolving pulp

Janaina de Oliveira Resende<sup>1</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>1</sup> e Marcela Freitas Andrade<sup>1\*</sup>

### Resumo

A conversão de polpa kraft convencional em polpa solúvel requer a remoção de hemiceluloses e ativação da celulose remanescente. A extração das hemiceluloses foi efetuada pelo tratamento alcalino de extração cáustica a frio (CCE) e o de ativação da celulose por oxidação com ácido peracético (Paa). A viabilização econômica do processo CCE requer a recuperação do álcali utilizado e das hemiceluloses extraídas no processo. O objetivo desse estudo foi avaliar a melhor localização do estágio CCE no processo de branqueamento da celulose, de tal forma a facilitar a recuperação do filtrado da CCE. Como material de partida foi utilizada uma polpa kraft industrial de eucalipto previamente deslignificada com oxigênio. Foi concluído que a localização do estágio de CCE como primeira etapa da sequência de branqueamento mostrou ser a mais adequada para a produção de polpa solúvel grau viscosa, pelo menor consumo de reagentes de branqueamento e maior remoção de hemiceluloses da polpa. A localização do estágio de CCE como última etapa do branqueamento só é favorável para preservar a viscosidade da polpa, o que seria interessante para polpas solúveis grau acetato, mas pouco efetiva na remoção das hemiceluloses.

**Palavras-chave:** extração de hemiceluloses, tratamento alcalino, ácido peracético.

### Abstract

The conversion of conventional kraft pulp to the dissolving pulp requires the hemicelluloses removal and activation of remaining cellulose. The extraction of the hemicelluloses was performed by alkali treatment using cold caustic extraction (CCE) and the activation of cellulose by peracetic acid (Paa) oxidation. The economic viability of the CCE process requires the recovery of alkali used and hemicellulose extracted in the process. The objective of this study was to evaluate the better position of the CCE stage in the pulp bleaching process, so as to facilitate recovery of the CCE filtrate. The raw material used was an industrial eucalyptus kraft pulp previously delignified with oxygen. The location of the CCE stage as the first stage of the bleaching sequence shown to be the most suitable for the production of viscose-grade pulp with the lower consumption of the bleaching chemicals and the best removal of the hemicelluloses from the pulp. The location of the CCE stage as the last stage of bleaching stage contributed to preserve the pulp viscosity, which would be interesting for acetate-grade pulp, which was less effective to remove the hemicelluloses.

**key words:** hemicellulose extraction, alkali treatment, peracetic acid.

## INTRODUÇÃO

Polpas para dissolução são polpas especiais produzidas a partir de línter algodão ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são, usualmente, produzidas pelos processos de cozimento sulfito ácido ou pré-hidrólise Kraft. Suas principais características incluem o alto teor de  $\alpha$ -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 derivatização da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes, tais como álcalis, acetona, clorofórmio, 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 (viscosa, acetato de celulose) (PEDRAZZI, 2009).

Nos últimos anos, tem havido crescente interesse das indústrias que produzem polpa celulósica para fabricação de papel, em converter suas operações para polpa solúvel. Isto ocorre em razão da

1. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa / MG, Brasil. Autor Correspondente: andrade-marcela@hotmail.com

alta demanda de mercado para polpas solúveis destinadas à fabricação de tecidos, em substituição ao tradicional algodão. Dessa forma, alternativas para produção de polpa solúvel estão sendo investigadas para atender o interesse industrial.

Apesar da técnica de produção de polpa solúvel, a partir de cavacos de madeira, ser bem estabelecida, ela é de alto investimento em capital. Seria muito desejável produzir polpa solúvel pela simples conversão de polpa kraft, através de um processamento químico de baixo investimento de capital. A principal diferença entre polpa kraft para papel e polpa solúvel é o teor de hemiceluloses que deve ser alto na primeira e baixo na segunda. Portanto, o principal objetivo do processo de conversão é a remoção de hemiceluloses da polpa kraft destinada a fabricação de papel.

A técnica mais conhecida para remover hemiceluloses da polpa kraft é pelo seu tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) a frio (CCE), em que altas concentrações de álcali são utilizadas. As xilanas extraídas no licor CCE devem ser recuperadas e utilizadas na própria indústria como aditivo na produção de papel ou vendidas como tal para outras aplicações. A solução alcalina deve ser recuperada para ser utilizada no próprio tratamento CCE e as sobras devem ser utilizadas em outras operações da fábrica tais como o cozimento kraft a e a deslignificação com oxigênio.

O licor CCE utilizado no tratamento da polpa kraft para remoção de hemiceluloses deve ser altamente alcalino. Trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se solução de NaOH no sentido de otimizar a melhor concentração de NaOH no estágio CCE (GOMES, 2006). No entanto, uma alternativa economicamente mais viável para a indústria é a utilização o licor branco (LB) que já é normalmente aplicado aos cavacos de madeira durante a etapa de polpação kraft. O LB é constituído de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O estágio CCE pode ser aplicado na polpa não branqueada, semibranqueada ou branqueada. Por exemplo, numa fábrica de polpa kraft operando o branqueamento pela sequência D-(EP)-D (D = deslignificação com dióxido de cloro; (EP) = extração alcalina com peróxido de hidrogênio e D = branqueamento com dióxido de cloro) o estágio CCE pode ser implantado nas seguintes posições: (1) antes do primeiro estágio de dioxidação: CCE-D-(EP)-D, (2) antes do estágio (EP): D-CCE-(EP)-D, ou (3) após o segundo estágio de dioxidação: D-(EP)-D-CCE. A conveniência de realizar o estágio CCE em qualquer das três posições depende de sua eficiência e do uso que se vai dar à polpa solúvel resultante e às hemiceluloses extraídas. O objetivo desse estudo foi investigar a melhor localização do estágio CCE na sequência de branqueamento D-(EP)-Paa, para produção de polpa solúvel. O símbolo Paa representa um estágio de branqueamento com ácido peracético, cujo objetivo é aumentar a reatividade da polpa solúvel destinada à produção de viscoso.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foi utilizada uma polpa kraft industrial de eucalipto, pré-deslignificada com oxigênio, com as características apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características da polpa pré deslignificada com oxigênio industrial

**Table 1.** Characteristics of industrial pre-delignified with oxygen pulp

Características da polpa	Valores Médios
Número Kappa	11,7
Alvura, % ISO	52,4
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	919
S10, %	17,4
S18, %	13,5
α-celulose, %	81,8
Pentosanas, %	16,4
Cinzas (mg/kg)	2206
Sílica(mg/kg)	769
Ca (mg/kg)	407
Fe (mg/kg)	9,0
Mn (mg/kg)	4,9
Mg (mg/kg)	188
Cu (mg/kg)	1,88

## Métodos

### Estudos de localização do estágio CCE

O estágio CCE (extração cáustica a frio) foi avaliado em três diferentes posições na sequência D-(EP)-Paa, a saber: (1) CCE-D-(EP)-Paa, (2) D-CCE-(EP)-Paa e (3) D-(EP)-Paa-CCE. As condições utilizadas em cada um dos estágios da sequência base e no estágio CCE estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições gerais de branqueamento utilizadas nos vários estágios da sequência D-(EP)-Paa e no estágio CCE  
**Table 2.** General bleaching conditions used at the various stages of the D- (EP) -Paa sequence and at the CCE stage

Condições	Estágios de Branqueamento			
	D	(EP)	Paa	CCE
Consistência, %	11	11	10	15
Tempo de reação, min	90	50	60	15
Temperatura de reação, °C	90	90	70	25
pH inicial	3,0	11,0	5,0	14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	Variável	-	-	Variável
NaOH, kg/t	-	12	3,5	-
LB, kg AE/t	-	-	-	550
ClO <sub>2</sub> , kg/t	14	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	-	6,5	-	-
CH <sub>3</sub> COOH, kg/t	-	-	10	-

### Estágio CCE

O estágio CCE foi efetuado em sacos de polietileno, utilizando-se licor branco de sulfidez 23% como fonte de álcali. Amostras de 250 g a.s. (absolutamente seca) de polpa foram submetidas às condições apresentadas na Tabela 2, sendo o licor branco (constituído de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, a temperatura foi controlada em 25 °C e a mistura mantida por 15 minutos na consistência de 15%. Terminada a reação, a mistura foi lavada por centrifugação em quatro etapas distintas. Em cada etapa de lavagem a polpa recebeu o equivalente a 10 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa, totalizando 40 m<sup>3</sup> de água por tonelada de polpa. Após a terceira etapa de lavagem na centrífuga, a polpa foi diluída e homogeneizada com 10 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/tas polpa e o seu pH corrigido para aproximadamente 5,5 com ácido sulfúrico (35-40 kg/tas). Após esse procedimento, a polpa foi desaguada novamente por centrifugação. Os filtrados das quatro centrifugações foram misturados e essa mistura de filtrados do estágio CCE foi armazenada em geladeira para estudos posteriores de qualificação e separação das hemiceluloses do licor branco.

### Estágio D

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200 g de polpa a.s. Foi adicionado a polpa, o licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, água e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para controle do pH, realizado em estudo prévio, com amostras de 10 g de polpa. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de ClO<sub>2</sub>.

### Estágio (EP)

A extração alcalina com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 150 g de polpa a.s. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, água e NaOH para controle do pH foi adicionado à polpa após estudos prévios com mini amostras. Após mistura manual o material foi aquecido em forno de micro-ondas e em seguida transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Estágio Paa

O branqueamento com ácido peracético (Paa) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 100 g de polpa a.s. O licor de branqueamento contendo ácido peracético, água e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura estabelecidos na Tabela 2. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH.

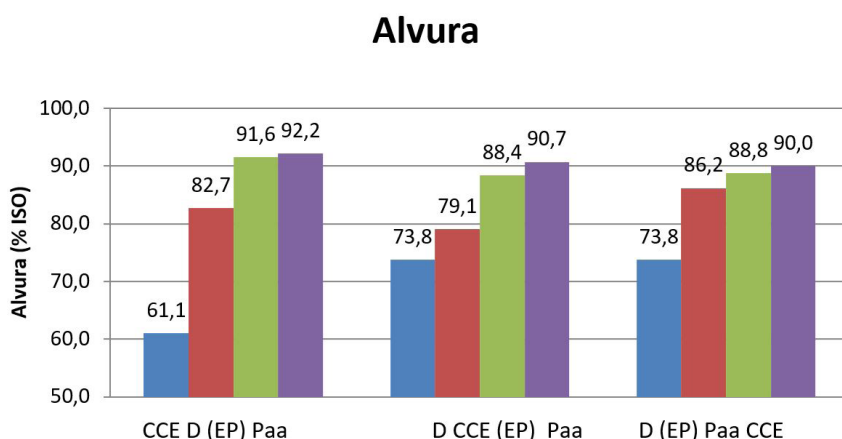
## Procedimentos Analíticos

As normas e os procedimentos realizados nesse estudo foram: Número kappa (TAPPI T236 om 99), viscosidade (TAPPI T230 om 99), alvura (TAPPI T525 om 92), solubilidades em álcali a 10% (S10) e a 18% (S18) (TAPPI T235 os 76), e teor de  $\alpha$ -celulose (TAPPI 203 cm 99), Índice de cristalinidade (difratometria de raios-X).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

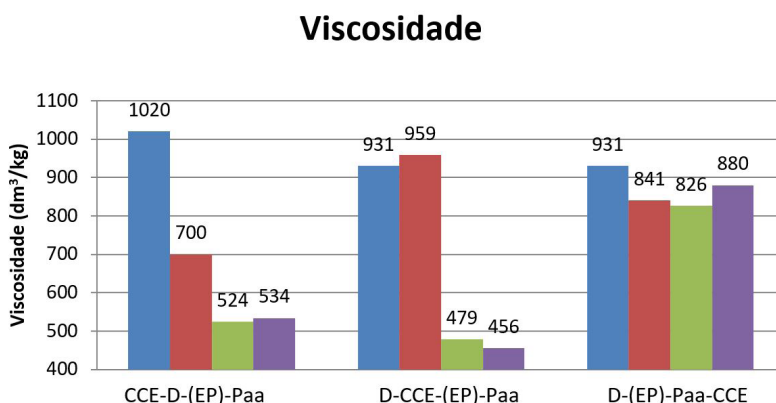
### Estudos de localização do estágio CCE

O estágio CCE foi avaliado em três diferentes posições na sequência D-(EP)-Paa, a saber: (1) CCE-D-(EP)-Paa, (2) D-CCE-(EP)-Paa e (3) D-(EP)-Paa-CCE. Um sumário dos resultados obtidos está apresentado, graficamente, nas Figuras 1 a 6.



**Figura 1.** Efeito da localização do estágio CCE na alvura (%ISO) da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

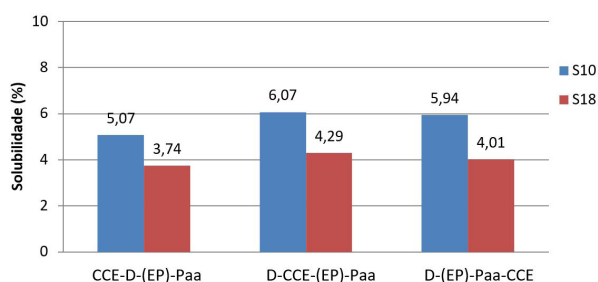
**Figure 1.** Effect of localization of the CCE stage on the brightness (% ISO) of the pulp bleached by the sequences CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE



**Figura 2.** Efeito da localização do estágio CCE na viscosidade (dm<sup>3</sup>/kg) da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Figure 2.** Effect of localization of the CCE stage on the viscosity (dm<sup>3</sup> / kg) of the pulp bleached by the sequences CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE

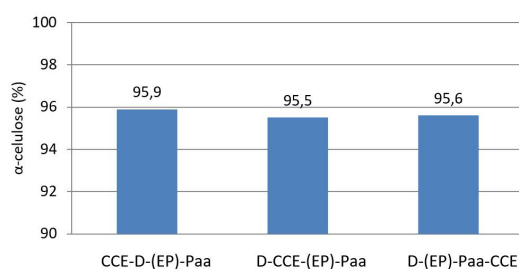
### S10 e S18



**Figura 3.** Efeito da localização do estágio CCE nas solubilidades em NaOH 10%(S10) e 18%(S18) da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Figure 3.** Effect of localization of the CCE stage on the solubilities in NaOH 10% (S10) and 18% (S18) of the bleached pulp by the CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE sequences.

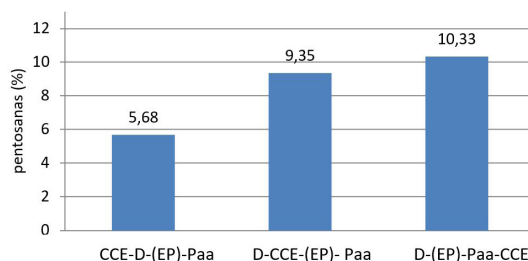
### $\alpha$ -celulose



**Figura 4.** Efeito da localização do estágio CCE no teor de  $\alpha$ -celulose da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Figure 4.** Effect of the location of the CCE stage on the  $\alpha$ -cellulose content of the pulp bleached by the sequences CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE.

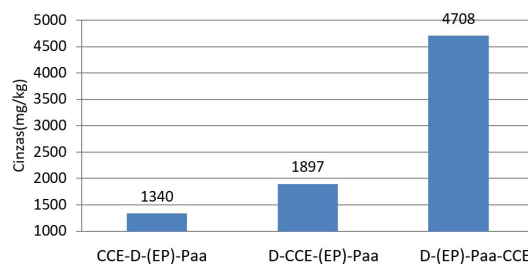
### Pentosanas



**Figura 5.** Efeito da localização do estágio CCE no teor de xilanas da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Figure 5.** Effect of the CCE stage location on the xylan content of the bleached pulp by the sequences CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE.

### Cinzas



**Figura 6.** Efeito da localização do estágio CCE no teor de cinzas ou minerais (mg/kg polpa) da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Figure 6.** Effect of the location of the CCE stage on the ash or mineral content (mg / kg pulp) of the pulp bleached by the CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa and D-(EP)-Paa-CCE sequences.

## Alvura

No que tange a alvura final da polpa (Figura 1), o posicionamento do estágio CCE é mais efetivo como primeira etapa do branqueamento, onde resultou na mais alta alvura (92,2% ISO), enquanto o posicionamento como segunda etapa e última etapa resultaram alvuras de 90,7 e 90,0% ISO, respectivamente, para cargas de reagentes similares. Esse resultado era esperado, já que o tratamento de CCE aplicado no início do processo causa significativa remoção de lignina da polpa, juntamente com as xilanas (complexos lignina xilanas), o que reduz a demanda de reagentes adiante na sequência. A Figura 1 mostra a alvura após cada sequência de branqueamento, necessariamente na ordem apresentada de acordo com a sequência descrita.

O pior resultado ocorre quando o estágio CCE é aplicado na polpa já branqueada, embora ainda resulte num ganho de alvura de cerca de 2% ISO. A vantagem do estágio CCE como primeira etapa é a possibilidade de reutilização parcial do álcali e das xilanas removidas em contracorrente na deslignificação com oxigênio, visto que a polpa não se encontra contaminada com cloretos da etapa de dioxidação. No caso das aplicações no meio e no final da sequência, a recuperação do filtrado CCE para a deslignificação com oxigênio é difícil.

Valores mais baixos de xilanas foram encontrados por Pedrazzi (2009) utilizando o estágio CCE na fase inicial da sequência de branqueamento pelo autor estudada, dessa maneira faz sentido valores mais elevados de alvura, visto que a remoção do complexo lignina-xilana é maior.

## Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro utilizado para inferir o grau médio depolimerização (DP) dos polímeros presentes na polpa (celulose e hemiceluloses). Uma maior viscosidade está relacionada com o maior tamanho das cadeias dos polímeros. Em termos práticos, a viscosidade indica quão degradada está a polpa devido aos processos ocorridos, como por exemplo, polpação e branqueamento.

No caso do estágio CCE, observa-se que ocorre aumento da viscosidade após realização do tratamento. Por exemplo, de 919 dm<sup>3</sup>/kg na polpa original (Tabela 1) para 1020 dm<sup>3</sup>/kg após o primeiro estágio CCE, de 931 para 959 e de 826 para 880 dm<sup>3</sup>/kg, quando a CCE foi aplicada como segundo e terceiro estágios da sequência, respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pela remoção das xilanas, que possuem grau de polimerização bastante inferior ao da celulose. A redução no teor de xilanas da polpa pelo estágio CCE resulta em polpa com elevados teores de  $\alpha$ -celulose e, conseqüentemente, a média do grau depolimerização se eleva, o que gera aumento na viscosidade. A mais alta (880 dm<sup>3</sup>/kg) viscosidade final da polpa branqueada foi obtida quando o estágio CCE foi aplicado na última etapa do processo (Figura 2). As aplicações do estágio CCE como primeira (456 dm<sup>3</sup>/kg) ou segunda etapa (524 dm<sup>3</sup>/kg) resultaram polpas de menores viscosidades, sendo o pior cenário na aplicação de primeira etapa.

A remoção das hemiceluloses no início da sequência deixa a celulose susceptível a degradação pelos oxidantes ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Paa durante as demais etapas do branqueamento, de forma que ao final da sequência a polpa apresenta menores viscosidades em relação ao estágio CCE realizado no final da sequência. Para polpas solúveis, existe uma gama de valores de viscosidades desejáveis. Isto por que a acessibilidade dos reagentes na produção de derivados está relacionada com o tamanho das cadeias. Estes valores variam de acordo com o produto final desejado. Por exemplo, para a fabricação de polpa solúvel grau viscosa, o nível de viscosidade atingido quando o estágio CCE foi aplicado no primeiro estágio é o ideal, i.e., na faixa de 450 dm<sup>3</sup>/kg. Por outro lado, para a produção de polpa grau acetato, o valor de viscosidade ideal é acima de 750 dm<sup>3</sup>/kg, o que só poderia ser alcançado quando o estágio CCE foi aplicado como última etapa do processo.

De acordo com Henriksson et al. (2005) e Kvarnlof et al. (2006), os valores de viscosidade aplicando o estágio CCE no início e meio da sequência de branqueamento estão aceitáveis para produção de polpa solúvel grau viscosa, rayon, e carboximetilcelulose (CMC). Já para a aplicação do estágio CCE no final da sequência de branqueamento, o valor de viscosidade encontrada é ideal para produção de polpa solúvel grau acetato e nitrato.

## Solubilidade S10 e S18

Segundo Ohlsson (1952), os carboidratos de baixo peso molecular podem ser extraídos da polpa com solução de hidróxido de sódio. A solubilidade da polpa em álcali a 10% fornece informações sobre a degradação da celulose e perda ou retenção de hemiceluloses durante os processos de polpação

e/ou branqueamento da polpa. Já a solução de NaOH 18% solubiliza somente hemiceluloses. No entanto, apesar dos valores relativos de xilanas não serem numericamente semelhantes aos valores de S18 (%), observa-se tendência similar em ambos os parâmetros quando hemiceluloses são removidas da polpa.

A diferença entre S10 e S18 permite calcular o teor de celulose degradada no processo de preparação da polpa. Quanto menores os valores de S10 e S18, de melhor qualidade é a polpa solúvel para fabricar derivados. O teor de hemiceluloses da polpa para dissolução deve ser baixo, porém ele depende do produto que se vai fabricar com a polpa solúvel. Para polpa grau viscosa, um teor de hemiceluloses da ordem de 4-6% é aceitável. Porém, para polpas grau acetato, teores de hemiceluloses acima de 2% já são considerados indesejáveis. As hemiceluloses são negativas, pois elas prejudicam a reatividade da celulose durante os processos de derivatização. Elas tendem a bloquear as cadeias de celulose, e assim, dificultarem a penetração dos reagentes durante as reações de derivatização. Além disso, elas também aumentam o consumo dos reagentes de derivatização, uma vez que elas também os consomem.

Em relação à localização do estágio CCE na sequência, menores valores de S10 e S18 foram alcançados na polpa branqueada quando esse tratamento foi efetuado no início da sequência, não havendo diferenças significativas nestes parâmetros entre os tratamentos aplicados no meio ou no final da sequência (Figura 3). Os valores de 5,1 e 3,7% obtidos para S10 e S18, respectivamente, para a aplicação do estágio CCE como primeira etapa são perfeitamente aceitáveis para aplicação da polpa solúvel na produção de viscosa.

### **Teor de $\alpha$ -celulose**

O teor de  $\alpha$ -celulose é considerado muito importante na produção de polpa solúvel e se refere à celulose não degradada. Quanto maior for o teor de  $\alpha$ -celulose na polpa, melhor será o produto derivatizado, em termos de rendimento e qualidade, ao final do processo. Observa-se na Figura 4 que o estágio CCE é mais eficiente para aumentar o teor de  $\alpha$ -celulose da polpa quando localizado no início do processo de branqueamento, onde se alcançou o valor de 95,9%, que é um valor bastante aceitável para polpa solúvel grau viscosa. As aplicações no meio e no final da sequência resultaram menores valores e  $\alpha$ -celulose, porém também aceitáveis para polpa grau viscosa.

De acordo com Wizani et al. (1994) os valores aceitos de  $\alpha$ -celulose para a produção de rayon/celofane, celulose acetato e nitrocelulose são 90-92, 95-97, e 98%, respectivamente.

### **Teor de pentosanas**

Assim como os teores de S18, os valores de pentosanas, especialmente no caso das polpas de folhosas, informam sobre o grau de contaminação da polpa solúvel com hemiceluloses. A análise é feita diretamente na polpa e, as hemiceluloses constituídas de açúcares com cinco átomos de carbono, são destruídas para serem quantificadas. Portanto, outros carboidratos presentes na polpa que contenham cinco átomos de carbono também são quantificados. Desta forma, observam-se valores de pentosanas maiores que os de xilanas em polpas solúveis. Porém existe uma relação direta entre as leituras de pentosanas e xilanas (PALMEIRAS, 2010). Essa relação é de 1:0,9 para polpas de folhosas. A localização do estágio CCE no início da sequência foi mais efetiva na redução do teor de pentosanas da polpa em relação às demais localizações (Figura 5). Para o caso específico da aplicação no primeiro estágio, o teor de pentosanas alcançou 5,6%, o que equivale a um teor de xilanas de 5%. Esse valor de xilanas está dentro da faixa aceitável para polpa solúvel grau viscosa (4-6%). Nas aplicações no meio e no final da sequência, os valores de pentosanas foram de 9,3 e 10,3%, respectivamente. A maior facilidade do estágio CCE em remover as hemiceluloses quando aplicado no início da sequência pode ser explicado pela remoção dos complexos lignina xilanas. A remoção da lignina por extração em vez de oxidação acaba por arrastar as hemiceluloses nelas ligadas.

### **Teor de cinzas**

Em geral, polpas tratadas com alta carga de NaOH apresentam alto teor de cinzas (minerais). Isto se deve ao sódio presente no licor branco utilizado no estágio, que mesmo após lavagem eficiente, deixa resíduos inorgânicos na polpa de celulose. Ao realizar o estágio CCE no início da sequência de branqueamento, observa-se que o teor de cinzas é menor em relação às outras aplicações mais ao final da sequência (Figura 6). Durante a sequência de branqueamento, a lavagem da polpa após

cada estágio auxilia na remoção de sódio da polpa, o que reduz drasticamente o seu teor de cinzas. No caso da aplicação na primeira etapa o teor total de cinzas da polpa foi de 1340 mg/kg de polpa. Esse valor pode ser considerado alto, pois o limite para polpas solúveis grau viscoso é de 1000 mg/kg. Porém, quando aplicado no meio ou no final da sequência o estágio CCE resultou tores de cinzas da ordem de 1900 e 4700 mg/kg polpa, respectivamente, o que seriam valores inaceitáveis para qualquer aplicação de polpa solúvel.

A principal fonte das cinzas nas polpas branqueadas pelas três sequências avaliadas é realmente o sódio proveniente do licor branco como pode ser visto na Tabela 3. O teor de sílica também se mostrou relevante e acima do máximo exigido para polpas solúveis grau viscoso que é de menos que 50 mg/kg polpa. Os demais metais se mostraram dentro de faixa aceitável para polpa solúvel grau viscoso.

**Tabela 3.** Efeito da localização do estágio CCE na composição mineral (mg/kg polpa) da polpa branqueada pelas sequências CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE.

**Table 3.** Effect of localization of the CCE stage on the mineral composition (mg / kg pulp) of the pulp bleached by the CCE-D-(EP)-Paa, D-CCE-(EP)-Paa e D-(EP)-Paa-CCE sequences.

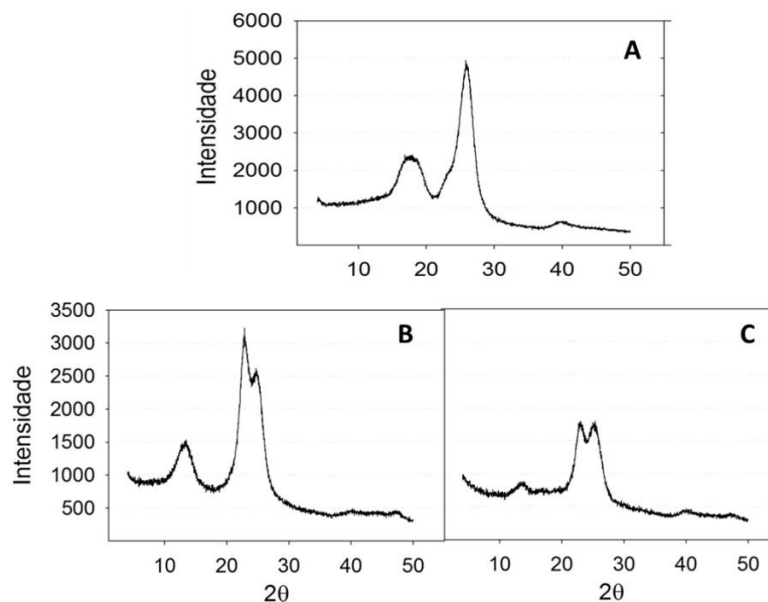
Metais (mg/kg polpa)	CCE-D-(EP)-Paa	D-CCE-(EP)-Paa	D-(EP)-Paa-CCE
Na	612	984	3586
SiO <sub>2</sub>	630	779	690
Ca	12,8	14,2	12,1
Fe	6,8	5,5	6,4
Mn	0,18	0,30	0,21
Mg	14,8	17,8	17,4
Cu	0,6	0,5	0,4

### Conversão de celulose I para formas alomorfas da celulose

A reatividade da polpa para dissolução é muito importante para a produção dos derivados, sendo que este parâmetro está totalmente relacionado a estrutura cristalina da cadeia de celulose. A acessibilidade dos reagentes na polpa pode ser limitada durante as reações de formação de derivados de celulose de acordo com a formação das cadeias (LENGOWSK et al, 2013). A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose (D'ALMEIDA, 1981), o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras afetam as propriedades mecânicas das fibras de celulose (HU; HSIEH, 2001). Quando a celulose I (celulose nativa, ou seja, tal como encontrada na natureza) sofre tratamento alcalino, o reagente penetra na sua estrutura cristalina quebrando as ligações intermoleculares, onde as cadeias se misturam, formando álcali-celulose, ocorrendo depois um rearranjo na estrutura interna da fibra para um diferente tipo de cristalinidade, a celulose II (SARKO, 2000). Porém, não é desejável a formação de celulose II durante o estágio CCE, uma vez que pode prejudicar o rendimento da produção de polpa solúvel, além de aumentar o consumo do reagente derivatizante ao reagir com mesmo, uma vez que a sua estrutura menos cristalina a torna mais reativa que a celulose I (WANG et al. 2012).

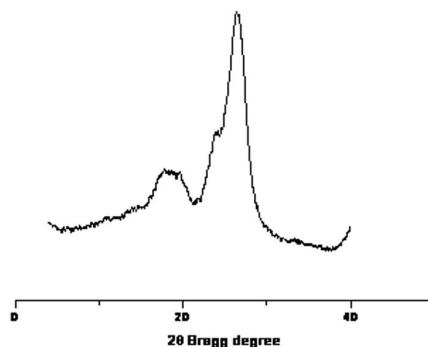
A formação de celulose II pode ser acompanhada por difratometria de raio- X (Figura 7). Nesse caso, o primeiro pico formado corresponde à região amorfa enquanto o segundo pico corresponde à região cristalina da celulose. O surgimento de um novo padrão de pico relativo à região cristalina (pico duplo) indica a formação de celulose II. Na Figura 7A, a polpa celulósica foi submetida a uma extração alcalina cuja carga foi de 472,5 kg/tas e não foi verificada produção de celulose II. Na Figura 7B, a concentração de álcali foi de 900 kg/tas; nesse caso, nota-se que há formação de celulose II. A 1620 kg/tas de álcali, pode-se assumir que toda a celulose foi convertida em celulose II (Figura 7C).

O tratamento CCE é capaz de remover as hemiceluloses e lignina da polpa sem, contudo, agredir a estrutura cristalina da celulose I. Estes compostos removidos se representam na região amorfa da celulose. Considerando-se que a região amorfa da polpa celulósica é extraída no tratamento CCE, espera-se que a cristalinidade desta polpa se eleve, após o tratamento. Porém, o uso de elevada carga de licor branco durante o tratamento CCE, além de remover seletivamente as hemiceluloses, pode causar alterações na conformação da celulose I, convertendo em celulose II. Com a formação de celulose II, a rede cristalina é formada em 3 planos, onde algumas das ligações intermoleculares de



**Figura 7.** Difratoformas de raios-X das celuloses tratadas com 472,5 kg/tas (A); 900 kg/tas (B) e 1620 kg/tas (C) de NaOH.

**Figure 7.** X-ray diffractograms of celluloses treated with 472.5 kg/odt (A) 900 kg/odt (B) and 1620 kg/odt (C) of the NaOH.



**Figura 8.** Difratoforma de raios-X da polpa branqueada pela sequência CCE-D-(EP)-Paa.

**Figure 8.** X-ray diffraction of the pulp bleached by the CCE-D-(EP)-Paa sequence.

hidrogênio não são formadas (WANG et al., 2012), o que torna a energia livre dessa conformação menor e as ligações mais fáceis de serem quebradas. Na Figura 8 é mostrado os difratograma da polpa branqueada com a sequência CCE-D-(EP)-Paa, sendo o índice de cristalinidade foi de 83,44%. É possível observar formação de celulose II; isso é explicado pela elevada carga de álcali empregada no estágio CCE (550 kg NaOH/tas).

## CONCLUSÕES

A localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamentos se mostrou a mais adequada para produção de polpa solúvel grau viscosa, pelo menor consumo de reagentes de branqueamento, melhor remoção das hemiceluloses da polpa e menor contaminação mineral em relação às demais aplicações.

A localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamento produz polpas de baixa viscosidade, adequadas à produção de viscosa, mas inadequadas à produção de acetato de celulose. A localização do estágio CCE como última etapa do branqueamento é favorável para preservar a viscosidade da polpa, mas pouco efetiva na remoção das hemiceluloses.

Foi observada a formação de celulose II utilizando o estágio CCE na sequência CCE-D-(EP)-Paa.

## REFERÊNCIAS

- D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT-SENAL, 1981, v. 1.
- GOMES, V. J., **Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas para dissolução e para papel tissue a partir do eucalipto**. 147 p. 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal e Viçosa, Viçosa, 2011.
- HENRIKSSON, G., CHRITIERNIN, M., AGNEMO, R. Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 32, p. 211-214, 2005.
- HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 71, n. 3, p. 231-239, 2001.
- KVARNLOF, N.; GERMGARD, U.; JONSSO, L.; SODERLUND, C. A. Enzymatic treatment to increase the reactivity of a dissolving pulp for viscose production. **Appita Journal**, v. 59, p. 242-246, 2006
- LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. *Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.
- OHLSSON, K. E. The Alkali Solubility of Pulps. *Svensk Papperstid*, v. 55, n. 10, p. 347, 1952
- PALMEIRAS, L. P. S., Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1569-1571, 2010
- PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. S. Alternativas tecnológicas para a produção de polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 43., 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2009.
- SARKO, A. Advances in solid states structural studies of celluloses - a brief review. In: ANNUAL PARTNERSHIPS FOR ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT AND ECONOMIC DEVELOPMENT CONFERENCE. 2., 2000, Syracuse. **Proceedings...Syracuse**: EDF, 2000.
- WANG, T.; ZABOTINA, O.; HONG, M. Pectin-cellulose interactions in the Arabidopsis primary cell wall from two-dimensional magic-angle-spinning solid-state nuclear magnetic resonance. *Biochemistry*, v. 51, p. 9846-9856, 2012.
- WIZANI W., LACKNER K., SINNER M. Pre-hydrolysis kraft displacement cooking (Visbatch) for TFC dissolving pulp. In: INTERNATIONAL NON CHLORINE BLEACHING CONFERENCE. 1994, São Francisco. **Proceedings...** São Francisco: Miller Freeman, 1994

Recebido em: 29/11/2017

Aceito em: 02/10/2018