

O EFEITO DA ANTRAQUINONA NO PROCESSO DE POLPAÇÃO SODA E KRAFT DE *EUCALYPTUS GRANDIS*

José C. Caraschi^{1*}, Ricardo R. Rosa², Luiz F. F. Santiago², Gustavo Ventorim¹

¹Assistant Professor, ²Graduation's Student, * Wood Industrial Engineering Department, UNESP – São Paulo State University/Itapeva Campus, 18409-010 – Itapeva - SP- Brazil

ABSTRACT

The present work had as objective to evaluate the effect of the anthraquinone in the soda and kraft pulping process on *Eucalyptus grandis* prehydrolysed wood chips for pulp production destined to dissolving pulp production (pulp destined to produce cellulose derivatives as carboxymethylcellulose, cellulose acetate, microcrystalline cellulose, etc). The prehydrolysed chips were submitted to the soda and kraft pulping process with and without anthraquinone. The pulping conditions were as follows: active alkali charge: 20% (as Na₂O); maximum temperature: 170° C; time until the maximum temperature: 60 min; time to maximum temperature: 60 min; liquor to wood ratio: 4:1 (w/w); anthraquinone charge: 0.07%, and in the kraft processes, active alkali charge: 14% (as Na₂O); sulphidity: 15%; and anthraquinone charge: 0.07%. The pulps characteristics were determined to the solubility in NaOH 1%, number kappa, brightness, viscosity, chemical analyses (ashes, lignin, holocellulose, cellulose, hemicellulose content) and pulp yield. The results obtained in the characterization of the pulps showed that the use of anthraquinone in the soda and kraft pulping promoted high delignification. The presence of anthraquinone promoted a higher delignification, resulting in a pulp with lower number kappa and increase brightness, which it will make possible less consumption of reagent in the bleaching process, implying in a reduction of cost in the process, also it will provide increase in the cellulose content. In relation the pulping process, the soda pulping presented lower pulp yield, but on the other hand, they had generated pulps with lower number kappa, higher brightness and cellulose content. In relation to viscosity, the kraft and kraft/AQ pulping it generated pulps with higher values of viscosity and degree of polymerization that corresponds to a lesser degradation of the polysaccharides during the pulping process.

Keywords: *Eucalyptus grandis*, anthraquinone, kraft pulping, soda kraft pulping.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da antraquinona (AQ) no processo de polpação soda e kraft sobre cavacos pré-hidrolisados de madeira de

Eucalyptus grandis para preparação de polpa celulósica destinada a produção de celulose solúvel, uma polpa de alta pureza com elevado teor de celulose destinado a produzir derivados de celulose como carboximetilcelulose, acetato de celulose, celulose microcristalina, etc. Neste trabalho, os cavacos industriais da madeira de *Eucalyptus grandis* pré-hidrolisados foram submetidos aos processos de polpação soda e kraft com e sem antraquinona. Em cada polpação utilizou-se o equivalente de 1000,0 g de madeira seca nas seguintes condições: concentração de álcali ativo: 20% de Na₂O com base em madeira seca; temperatura máxima: 170°C; tempo até a temperatura máxima: 60 min; tempo na temperatura máxima: 60 min; relação licor/madeira: 4:1 (m/m); AQ: 0,07%, e nos processos kraft: concentração de álcali ativo: 20% de Na₂O com base em madeira seca; e sulfidez: 15% com base madeira seca. Após cozimento, as polpas foram caracterizadas quanto à solubilidade em NaOH 1%, teores de cinzas, lignina, holocelulose, celulose, hemiceluloses, viscosidade, número kappa, alvura e rendimento do processo. Todas as análises foram realizadas de acordo com as normas padrões. Os resultados obtidos quanto à caracterização dos materiais mostraram que o uso de antraquinona no processo de polpação promoveu acréscimos nos rendimentos. Com relação às características das polpas celulósicas, a presença de antraquinona promoveu uma maior deslignificação, resultando em uma polpa com menor teor de lignina, conseqüentemente um menor número kappa e maior alvura, o que possibilitará menor consumo de reagente no processo de branqueamento, implicando numa redução de custo no processo, também proporcionou aumento no teor de celulose. Quanto ao processo de polpação, o cozimento soda apresentou ligeiramente inferior ao processo kraft quanto ao rendimento, mas por outro lado, geraram polpas com menor número kappa, maior alvura e teor de celulose. Em relação à viscosidade, o processo kraft gerou polpas com maiores valores de viscosidade e grau de polimerização que corresponde a uma menor degradação dos polissacarídeos durante o processo de polpação.

Palavras-chave: *Eucalyptus grandis*, antraquinona, polpação kraft, polpação soda.

INTRODUÇÃO

Na produção de polpas ou pastas celulósicas, a madeira do gênero *Eucalyptus* ocupa um lugar de destaque em relação a outras fontes de celulose, devido a sua composição química, seu baixo custo, abundância e disponibilidade, tanto a nível nacional e mundial. No Brasil, a madeira gênero *Eucalyptus* representa uma das principais fontes de matéria-prima para a indústria de Papel e Celulose, o que leva o Brasil a se destacar como um dos maiores produtores de celulose de fibra curta do mundo, possuindo fábricas modernas que estão, cada vez mais, procurando avanços tecnológicos.

Dentre as espécies de eucalipto, o *Eucalyptus grandis* é uma madeira que possui boa potenciabilidade técnica para fornecer matéria-prima fibrosa para a produção de polpa celulósica (KIMO, 1986). Além disso, a espécie de *Eucalyptus grandis* possui características silviculturas favoráveis ao plantio comercial, oferece altos níveis de produtividade em regiões subtropicais e fornece excelentes resultados na deslignificação, branqueamento e fabricação de papel e celulose (BUSNARDO et al., 1978).

Para a produção de polpa celulósica, o processo de polpação química ou cozimento alcalino é o mais extensivamente utilizado. Dentre os processos de polpação química, temos o processo soda e o processo kraft, que constitui como o principal processo empregado industrialmente para a produção de polpa química no mundo.

O processo kraft, originou-se com base no processo soda pela introdução de sulfeto de sódio (Na_2S), o qual possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose. Uma das características principais do processo kraft é a produção de polpas com alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (número kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades físico-mecânicas. Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros (SILVA, 1994). Apesar das várias vantagens apresentadas, um problema ambiental da indústria de celulose kraft é o odor causado pela emissão dos compostos reduzidos de enxofre gerados pela deslignificação de madeiras de um modo em geral (FOELKEL et al., 1983, GOMIDE et al., 1987).

Um outro processo empregado é o processo soda, no qual o agente deslignificante é o hidróxido de sódio (NaOH), que apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft. Essas desvantagens são atribuídas ao tempo de deslignificação excessivamente longo e às altas temperaturas e às altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas posteriormente. Porém, esse processo seria uma excelente solução de substituição ao kraft, caso conseguissem melhorias na taxa de deslignificação, no rendimento e na qualidade da polpa.

Entretanto, as restrições energéticas, ambientais e econômicas impostas às indústrias nas últimas décadas, vêm que proporcionado ganhos na eficiência de reações, principalmente na redução da quantidade de enxofre aplicado. Como consequência, a busca para redução ou eliminação total das emissões atmosféricas de gases de enxofre tem-se constituído em um objetivo importante para muitas instalações industriais, impondo mudanças nos processos de polpação.

Para se conseguir características adequadas para as polpas com mínimo de degradação, redução da poluição e gastos, aditivos está sendo empregado na polpação para que se consiga alcançar resultados satisfatórios. Particularmente tem-se utilizado a antraquinona como aditivo auxiliar na polpação de madeiras. A antraquinona é um composto orgânico considerado como um catalisador redox da polpação alcalina com grande capacidade de aumentar a taxa de deslignificação seletiva de materiais lignocelulósicos quando utilizadas em proporções bastante pequenas.

Gierer (1980) mostra o sistema redox da antraquinona com os polissacarídeos e lignina. A antraquinona estabiliza os polissacarídeos da madeira, oxidando seus grupos terminais redutores para ácidos aldônicos, sendo por isso, reduzida para antrahidroquinona. A forma reduzida, monoânion de antrahidroquinona, adiciona nucleofilicamente na quinona metídio intermediária do tipo éter β -arila na lignina, promovendo a ruptura dessa ligação e recuperando a antraquinona na forma oxidada. Esse sistema redox funciona, muitas vezes, antes de se condensar de modo irreversível.

Segundo Gomide e Oliveira (1979), as reações da antraquinona durante o processo soda e kraft consistem basicamente na oxidação dos polissacarídeos da madeira e na hidrólise de ligações éteres da lignina. A antraquinona causa a oxidação do grupo redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal. Essa estabilização resulta em proteção destes contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente, causando um aumento do rendimento. A ação da antraquinona sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise das ligações β -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor massa molecular, o que resulta em uma intensificação da taxa de deslignificação e remoção desta.

Atualmente considera-se que a antraquinona é eficiente não só em acelerar a velocidade de deslignificação, como também em aumentar o rendimento da polpa através da estabilização de grupos terminais dos carboidratos. Tem-se então que o uso de aditivos leva a um melhor rendimento, maior facilidade de branqueamento, melhores propriedades físicas da polpa resultante e estabilização das cadeias de celulose (IRVINE e NELSON, 1986; CARASCHI et al., 1996; SILVA et al., 2002).

Segundo Silva et. al. (2002), a antraquinona tem sido utilizada ultimamente pela indústria de celulose, visando um aumento de rendimento, menor produção de sólidos no licor negro e redução do número kappa.

No processo kraft, estudos mostram que o emprego de antraquinona em condições otimizadas de deslignificação, proporciona um aumento do rendimento e melhor qualidade das polpas, além da redução da emissão dos compostos reduzidos de

enxofre (TRS, “total reduced sulphur”), como a metilmercaptana (CH_3SH), o dimetilssulfeto (CH_3SCH_3) e o dimetildissulfeto (CH_3SSCH_3), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

De acordo com os resultados obtidos por Silva et al. (2002) que avaliaram o impacto do uso de AQ na polpação kraft de eucalipto, o uso de AQ proporcionou uma redução da sulfidez no processo resultando na redução de formação de TRS, atingido uma redução na formação de metilmercaptana de até 63%, um aumento no rendimento de polpação em até 1%, tendo sido observado uma maior retenção de xilanas na polpa, mas o teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado.

Estudos realizados por Fraga et al. (2002) na preparação de polpa celulósica de *Pinus taeda* empregando antraquinona, mostraram que a adição de antraquinona proporcionou aumento nos rendimentos bruto e depurado da polpa produzida e melhoria da eficiência da deslignificação do processo soda para o *Pinus taeda*, tornando o rendimento e qualidade da polpa semelhante aos da polpa kraft.

Um estudo realizado por Milanez (2003) quanto à utilização de antraquinona na polpação kraft, mostrou que a adição de 0,06 % no cozimento Batch resultou num aumento da retenção de carboidratos na polpa e uma redução de sulfidez no processo resultado numa redução do TRS em todos os pontos de emissão da fábrica.

Jerônimo et al. (2000) também estudou a influência da antraquinona, visando diminuir os compostos reduzidos de enxofre nas emissões aéreas por meio da redução da sulfidez. Resultados obtidos mostraram que o uso de antraquinona melhorou a deslignificação, possibilitando a redução da sulfidez. Para as deslignificações kraft/antraquinona, com sulfidez de 5 e 10%, os resultados apresentaram-se satisfatórios, podendo ser utilizados em substituição ao kraft convencional, proporcionando redução da sulfidez do processo sem prejuízos na polpação. Já a deslignificação soda/antraquinona, apesar de desempenho ligeiramente inferior, tem potencial para instalações industriais onde o problema de odor é crítico.

Blain apud Gomide et al. (1980), estudando a polpação alcalina para madeiras de folhosas com sulfidez variando de 0 a 25%, indicam que em qualquer sulfidez, dentro desse limite, a presença de antraquinona proporcionou benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, além de rendimentos e viscosidades mais altos.

Foelkel et al. (1987) concluíram ser possível trabalhar a baixa sulfidez (10%) com a adição de antraquinona e obter polpa com boas características de qualidade e propriedades físico-mecânicas.

Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da antraquinona no processo de polpação química soda e kraft sobre cavacos pré-hidrolisados de madeira de *Eucalyptus grandis* em função da qualidade e propriedades (química e físico-química) das polpas obtidas, que posteriormente após branqueamento serão destinadas à produção de polpas para dissolução.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima

Neste estudo, foram utilizados cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus grandis* com sete anos de idade, fornecidos pela Indústria Lwarcel Celulose e Papel Ltda, sediada em Lençóis Paulista-SP.

Após secagem ao ar livre, os cavacos foram classificados por espessura, sendo amostrados os que passaram pela peneira de barras espaçadas em 8 mm e ficaram retidos na peneira com malha de 7 mm. Os nós, cunhas e cascas detectadas visualmente foram eliminados manualmente durante a classificação. Os cavacos classificados foram armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação da umidade.

Caracterização da madeira

A madeira foi caracterizada quanto à densidade básica e aparente e quanto à análise química, os cavacos de *Eucalyptus grandis* foram reduzidos à serragem em macro-moinho Wiley. Em seguida, foi classificado para a obtenção da fração 40/60 mesh de acordo com a norma TAPPI T 264 cm-97 para efetuar as análises químicas segundo as normas TAPPI, ABTCP ou conforme especificado a seguir: teor de umidade (ABNT NBR 9656), solubilidade em água fria e quente (TAPPI T 207 om-99), extrativos em álcool/tolueno (TAPPI T 204 cm-97), extrativos totais (TAPPI T 207 om-99), solubilidade em NaOH 1% (TAPPI T 212 om-98), teor de cinzas (TAPPI T 211 om-93), teor de lignina Klason insolúvel (TAPPI T 222 om-88), teor de lignina solúvel em ácido (método relatado por Goldschmid (1971) baseado na norma TAPPI T 249 cm-85), teor de holocelulose (TAPPI T 249 cm-00), teor de celulose (TAPPI T 257 cm-85) e hemiceluloses (determinado pela diferença entre holocelulose e celulose + cinzas).

Processo de pré-hidrólise

Esta etapa de pré-hidrólise dos cavacos tem como objetivo melhorar as características da matéria-prima no que diz respeito ao teor de hemiceluloses e cinzas com a mínima perda de celulose, ou seja, a remoção das hemiceluloses, já que a polpa a ser produzida é destinada à produção de polpa para dissolução. O material pré-hidrolisado obtidos por esse tratamento foi utilizado independentemente nos dois processos de polpação.

O processo de pré-hidrólise foi realizado em água sob pressão num digestor rotativo Regmed de 20 litros nas seguintes condições: 2000,0 g de madeira equivalente à madeira absolutamente seca; relação licor:madeira: 4:1 (m/m); tempo de aquecimento: 60 min; tempo na temperatura máxima: 30 min; temperatura máxima: 160°C. Após o processo, o material pré-hidrolisado (MPH) foi analisado quanto à densidade (aparente e básica) e sua composição química segundo as normas TAPPI, ABTCP ou conforme especificado.

Processo de polpação soda e kraft

O material obtido com o tratamento de pré-hidrólise foi submetido independentemente aos processos de polpação soda e kraft com e sem antraquinona com a finalidade de obter polpas ricas em celulose.

Os cozimentos foram executados em digestor rotativo, de vinte litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro.

Para cada cozimento, a quantidade de cavacos pré-hidrolisados (MPH) utilizados foi de 1000,0 g equivalente à madeira absolutamente seca. Em cada tratamento, realizaram-se duas repetições, somando-se, dessa forma, oito deslignificações. As condições utilizadas nos cozimentos soda e kraft estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Condições do processo de polpação

Condições do processo de polpação	
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo de aquecimento (min)	60
Tempo à temperatura máxima (min)	60
Relação licor-madeira	4:1
Fator H total	1050

As condições de polpação quanto ao teor de álcali ativo como Na₂O base madeira seca, sulfidez como Na₂S base madeira seca e antraquinona (AQ) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições dos processo soda e kraft

Processo	Álcali ativo (%)	Sulfidez (%)	AQ (%)
Kraft	14	15	0
Kraft/AQ	14	15	0,07
Soda	20	0	0
Soda/AQ	20	0	0,07

Ao final de cada cozimento, as polpas obtidas foram lavadas exaustivamente com água corrente à temperatura ambiente em caixa com fundo de tela. Visando a remoção e quantificação de rejeitos, as polpas obtidas em cada cozimento foram depuradas em depurador laboratorial com tela de 0,5 mm de

fenda. Em seguida, as polpas foram centrifugadas e armazenadas em sacos de plástico para análise de rendimento bruto, rendimento depurado, e suas propriedades foram avaliadas quanto a sua composição química e propriedades físico-química segundo as normas padrões TAPPI e ABTCP, a não ser quando especificado. As análises realizadas foram: teor de umidade (ABNT NBR 9656), teor de cinzas (TAPPI T 211 om-93), solubilidade em NaOH 1,0% (TAPPI T 212 om-98), teor de lignina Klason insolúvel (TAPPI T 222 om-98), teor de lignina solúvel (método relatado por Goldschmid (1971) baseado na norma TAPPI T 249 cm-85), número kappa (TAPPI T 236 om-99), teor de holocelulose (TAPPI T 249 cm-00), teor de celulose (TAPPI T 257 cm-85), teor de hemiceluloses (determinado pela diferença entre holocelulose e celulose + cinzas), alvura (TAPPI T 452 om-98), viscosidade e grau de polimerização (ABCP C 9/72, método de acordo com as normas TAPPI T 230 os-76 e SCAN – C 15:62).

O grau de polimerização médio (DP) foi calculado a partir dos valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$, cm³/g), por meio da relação proposta por Innergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962) que correlaciona DP e $[\eta]$ de amostras de celulose. Os valores 0,905 e 0,75 são constantes e caracterizam o sistema polímero-solvente.

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Processo de pré-hidrólise

Os cavacos de madeira foram submetidos a um tratamento de pré-hidrólise para a remoção das hemiceluloses. O material obtido consiste de uma mistura de licor e madeira pré-hidrolisada, no qual o licor apresentou um pH médio de 2,85, devido à liberação dos grupos acetilas presentes nas hemiceluloses como ácido acético, o que promove a acidificação do meio na pré-hidrólise da madeira. As conseqüências deste tratamento sobre as características da madeira de eucalipto podem ser analisadas por meio dos resultados da caracterização física e química da madeira. Os dados da pré-hidrólise são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados da pré-hidrólise dos cavacos de *Eucalyptus grandis*

Análises/Resultados	Resultados
Temperatura máxima (°C)	170
pH inicial do licor	7,55
pH final do licor	2,85
Densidade inicial do licor (g/cm ³)	1,001
Densidade do licor (g/cm ³)	1,017
Rendimento do processo (%)	73,6
Fator H Total	1030

Caracterização da Madeira

Os resultados da caracterização da madeira (MAD) e da madeira pré-hidrolisada (MPH) estão apresentados na Tabela 4.

Observando-se os resultados da Tabela 4, notou-se que as condições do processo de pré-hidrólise empregado foi bastante efetivo, já que cerca de 80% das hemiceluloses foram removidas durante o processo, o que é de extrema importância quando se busca a obter polpa para dissolução, já que as hemiceluloses são consideradas impurezas na polpa para dissolução.

Verificou-se também um aumento anormal no teor de extrativos etanol/tolueno no MPH, isso se deve a interferência de fragmentos de lignina produzidos no processo que foram solubilizados por estas soluções.

Com relação à solubilidade em NaOH 1%, a MPH apresentou uma solubilização maior, devido à solubilização das frações degradadas de hemiceluloses, celulose e principalmente das ligninas que ficam mais expostas ao ataque alcalino devido à saída das hemiceluloses após o tratamento pré-hidrolítico dos cavacos.

Quanto ao teor de holocelulose, apesar do decréscimo devido à remoção das polioses, ela é constituída praticamente por celulose.

Tabela 4. Densidade e análise química dos cavacos de madeira sem e com pré-hidrólise

Análises/Resultados	MAD	MPH
Densidade aparente (kg/dm ³)	0,218	0,286
Densidade básica (kg/dm ³)	0,447	0,446
Cinzas (%)	0,17	0,06
Solub. em água quente (%)	1,56	4,66
Solubilidade em água fria (%)	0,53	1,00
Solub. em NaOH 1% (%)	13,31	15,34
Extrativos etanol/tolueno (%)	2,03	12,26
Extrativos totais (%)	2,26	13,63
Lignina Klason insol. ^(a) (%)	23,70	29,01
Lignina Klason solúvel ^(a) (%)	2,65	3,31
Lignina Klason total ^(a) (%)	26,35	32,32
Holocelulose ^(a) (%)	74,04	67,11
Celulose ^(a) (%)	54,13 73,11 ^(b)	63,45 94,55 ^(b)
Hemiceluloses (%)	19,91	3,66

(a) em relação ao material seco livre de extrativos.

(b) A partir da holocelulose.

Polpação soda e kraft

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os resultados quanto à viscosidade, alvura, e composição química

das polpas não-branqueadas obtidas dos processos soda e kraft, respectivamente.

A partir dos resultados quanto ao rendimento, pode-se observar que o uso de antraquinona proporcionou um acréscimo no rendimento, tanto no processo soda como no processo kraft. O teor de rejeitos em ambos os processos foi inferior a 0,5%. Apesar dos rendimentos estarem dentro do patamar para polpas para dissolução, o processo kraft apresentou um rendimento superior ao obtido pelo processo soda.

A determinação da alvura em polpas não branqueadas pode parecer paradoxal, no entanto este parâmetro permite avaliar a evolução desta característica da polpa durante o processo de branqueamento, além do que nos permite avaliar o efeito da antraquinona na polpa.

A viscosidade em cento-Poise e a viscosidade intrínseca da polpa é um outro parâmetro que nos proporciona uma indicação do grau de degradação que a polpa sofreu durante o processo de cozimento.

Com relação à composição química, o uso de antraquinona teve pouca influência na polpação soda (Tabela 5), isto pode ser devido às condições empregada na polpação, que originou uma polpa praticamente isenta de lignina, o que ocasionou também uma alta degradação da celulose, resultados observados a partir dos valores de viscosidade determinados. Por outro lado, obteve-se uma polpa com alto teor de celulose.

Tabela 5. Análise química das polpas celulósicas soda e soda/AQ

Análises/Resultados	Soda	Soda/AQ
Rendimento* (%)	31,31	31,72
Cinzas (%)	0,24	0,14
Solubilidade em NaOH 1% (%)	0,59	0,48
Lignina Klason insolúvel (%)	0,72	0,35
Número kappa	4,07	3,36
Holocelulose (%)	99,41	99,70
Celulose (%)	95,88	96,45
Hemiceluloses (%)	3,29	3,11
Alvura (%ISO)	51,8	52,5
Viscosidade (cP)	2,88	2,90
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	190,7	186,3
Grau de polimerização (DP)	240,8	234,7

* em relação à matéria-prima inicial (cavacos de madeira).

Na Tabela 6 estão expressos os resultados da polpa kraft. Observou-se que a utilização de antraquinona proporcionou uma polpa mais deslignificada, o que pode ser observado através dos valores de alvura, número kappa e do teor de lignina. Também se verificou que o uso de antraquinona elevou o teor de

celulose, porém não reteve as hemiceluloses comparada com a polpa kraft sem antraquinona. Quanto aos valores de viscosidade, verificou-se que o uso de antraquinona preservou mais os polissacarídeos, principalmente a celulose, já que a polpa kraft/AQ apresentou maiores valores de viscosidade e de grau de polimerização comparados à polpa kraft.

Tabela 6. Análise química das polpas celulósicas kraft e kraft/AQ

Análises/Resultados	Kraft	Kraft/AQ
Rendimento* (%)	32,40	33,92
Cinzas (%)	0,41	0,34
Solubilidade em NaOH 1% (%)	0,61	0,55
Lignina Klason insolúvel (%)	3,47	3,21
Número kappa	9,60	6,90
Holocelulose (%)	98,90	98,80
Celulose (%)	94,68	95,80
Hemiceluloses (%)	3,81	2,66
Alvura (%ISO)	35,5	41,6
Viscosidade (cP)	6,63	7,08
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	931,7	971,0
Grau de polimerização (DP)	1390	1455

* em relação à matéria-prima inicial (cavacos de madeira).

Comparando os dois processos de polpação química, verificou-se que o processo soda levou a polpas com elevada degradação da celulose comparada com a polpa kraft, valores esses observados através dos valores de viscosidade e do grau de polimerização.

Quanto ao emprego de antraquinona, verificou-se que ela foi mais eficiente no processo kraft do que no processo soda.

CONCLUSÕES

A partir da avaliação dos resultados obtidos concluiu-se que:

- a etapa de pré-hidrólise foi eficiente na remoção das hemiceluloses, além de enriquecer a matéria-prima no que diz respeito ao teor de celulose.
- os processos de polpação soda e kraft estudados e avaliados apresentaram-se potencialmente aptos para a produção de polpa para dissolução quando se trata de composição química das polpas obtidas.
- o uso de antraquinona proporcionou um pequeno acréscimo no que diz respeito a rendimento e teor de celulose em ambos os processos estudados.
- no processo kraft, o uso de antraquinona levou a obtenção de polpa com melhor qualidade quanto à pureza.

- as condições empregadas no processo soda foram muito drásticas, já que as polpas soda e soda/AQ apresentaram valores de viscosidade muito baixos para polpas de eucaliptos usualmente, o que indica uma alta degradação da celulose ocorrida no cozimento.

- quanto à viscosidade intrínseca e conseqüentemente o grau de polimerização, ambos os processos produziram polpas com diferentes propriedades, mas que ambas podem ser utilizadas, já que valores altos ou baixos de viscosidade intrínseca não implica em baixa qualidade da polpa, mas define a aplicação final da polpa para dissolução.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNDUNESP e ao CNPq (Processo 481546/2004-9) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. **Normas.** São Paulo, ABTCP, s/d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9656. Determinação de Umidade por Secagem em Estufa. São Paulo, 1986.

Busnardo, C. A. et al. Estudo comparativo da qualidade da madeira de algumas espécies de eucaliptos tropicais. **Anais do 11º Congresso Anual de Celulose e Papel**, ABTCP, São Paulo, Brasil, Nov. 22-25, 1978. p. 191-197.

Caraschi, J. C.; Campana Fo, S. P.; Curvelo, A. A. S.: Preparação e Caracterização de Polpas Obtidas a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. **4** (3): 24-29, jul/set.(1996).

Foelkel, C. E. B.; Herrera, J.; Vesz, J. B. Controle das emissões de H₂S no forno de cal através de suas variáveis operacionais. **Anais do 3º Congresso Latino-Americano de Celulosa y Papel**, ABCP, São Paulo, Brasil, 1983.

Fraga, D. G.; Silva J., F. G.; Gonzalez, J. C. Avaliação da Polpação Soda de *Pinus taeda* com adição de Antraquinona. **Anais do 2º Congresso Ibero Americano de Pesquisa em Celulosa y Papel**, Campinas, Brasil, 2002. CD-Rom, p. 10-20.

Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**. **14**: 241-266, (1980).

Goldschmid, O. Ultraviolet spectra. In: K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, eds. **Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions**. New York, John Wiley & Sons, 1971. chap. 6, p. 241-298.

Gomide, J. L.; Oliveira, R.C.; Colodette, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore.** **4** (2): 203-214, 1980.

Gomide, J. L.; Vivone, R. R.; Marques, A. R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.* **Anais do 20º Congresso Anual de Celulose e Papel**, ABCP, São Paulo, Brasil, 1987.

Gomide, J. L.; Oliveira, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore.** **3** (2): 208-220, (1979).

Irvine, G. M.; Nelson, P. J. Studies on soda-anthraquinone pulping Part II. A comparison of kraft, kraft-AQ and soda-AQ-ethanol pulps from *Pinus radiata* wood. **Appita Journal.** **39** (4): 289-292, July(1986).

Jerônimo, L. H.; Foelkel, C. E. B.; Frizzo, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal.** **10** (2): 31-37, (2000).

Kimo, J. W. **Aspectos químicos da madeira de *Eucalyptus grandis*, W. Hill ex-Maiden, visando à produção de polpa celulósica.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1986. 45 p. (Dissertação de Mestrado).

Milanez, A. Utilização de antraquinona na polpação kraft – Uma experiência em escala piloto e industrial. **Proc. 1st International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp**, Viçosa, Brazil, Sept. 4-5, 2003. p. 103-135.

VISCOSITY of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). SCAN-C15:62. In: **SCANDINAVIAN Pulp, Paper and Board**, Estocolmo 1962.

Silva Jr., F. G. **Conversão do processo kraft em soda – DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9-10-dihidroxiantraceno) para madeira de eucalipto.** Piracicaba: Universidade de São Paulo, 1994. 172 p. (Dissertação de Mestrado).

Silva Jr, F. G.; McDonough, T. J. Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel.** **63** (1): 69-81, (2002).

Silva, F. J.; Gomide, J. L.; Colodette, J. L.; Oliveira Filho, A. C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. **O Papel.** **63** (3): 77-87, (2002).

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. In: **TAPPI Standard Methods.** Atlanta, USA. Tappi Press. Cd-Rom, 2001.