

**POLPAÇÃO KRAFT E KRAFT/AQ DA MADEIRA PRÉ-HIDROLISADA DE
HÍBRIDO DE *Eucalyptus urophylla* x *grandis***

KRAFT AND KRAFT/AQ PULPING FROM PREHIDROLYZED WOOD OF HYBRID
Eucalyptus urophylla x *grandis*

Rafael dos Santos¹ Julio Antonio de Mello Júnior² José Cláudio Caraschi³
Gustavo Ventorim⁴ Felipe Augusto Pereira⁵

RESUMO

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. Dentre os processos de polpação química, o processo kraft é o mais extensivamente utilizado para produção de polpas celulósicas a partir da madeira de eucalipto. O uso de antraquinona (AQ) na polpação tem como principais finalidades aumentar a taxa de deslignificação, bem como proteger a polpa quanto à degradação dos polissacarídeos. O presente trabalho objetivou utilizar a antraquinona como aditivo no cozimento visando reduzir a carga de sulfidez aplicada no processo sem prejudicar a qualidade da polpa. Os cozimentos kraft e kraft/AQ foram realizados em digestor rotativo laboratorial variando-se inicialmente o álcali ativo (10, 13, 16 e 19%) e, posteriormente, a sulfidez (5, 10, 15, 20 e 25%), mantendo-se as demais condições constantes visando obter polpa com número kappa próximo de 9. A partir da variação do álcali ativo e da sulfidez foram estabelecidas curvas de deslignificação entre álcali ativo e número kappa e, sulfidez e número kappa, de onde foi possível estabelecer as quantidades mínimas necessárias de álcali, bem como de sulfidez. A partir dos cozimentos foi possível estabelecer as cargas de álcali ativo e sulfidez de 17,4% e 8,8%, respectivamente. O cozimento em condições determinadas apresentou rendimento depurado de 48,63%, sendo que o rendimento com base na massa inicial de madeira foi de 42,24%, gerando uma polpa de elevada qualidade, ou seja, com baixo número kappa e teor de hemiceluloses (0,41%) e elevado teor de alfa celulose (98,49%).

Palavras-chave: antraquinona; polpação; polpa solúvel; eucalipto.

ABSTRACT

The wood of the gender *Eucalyptus* occupies a prominence place among other cellulose sources due to its chemical composition, its low cost, abundance and availability. Among the chemical pulping processes, kraft process is the most extensively one used for the production of cellulosic pulps starting from eucalyptus wood. The anthraquinone (AQ) usage in the pulping has as main purposes to increase the delignification rate as well as to protect the pulp from the carbohydrate degradation. The present work has aimed to use

1 Engenheiro Industrial Madeireiro, MSc., Doutorando em Engenharia Mecânica pela Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Professor do Departamento de Mecânica, Instituto Federal de São Paulo, Av. João Olímpio de Oliveira, 1561, Vila Asem, CEP 18202-000, Itapetininga (SP), Brasil. rafasantos01@hotmail.com

2 Engenheiro Florestal, Mestre em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Professor Titular do curso de Engenharia Florestal, Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias, Rod. Francisco Alves Negrão, km 285, CEP 18412-000, Itapeva (SP), Brasil. juliofait@hotmail.com

3 Bacharel em Química, Dr., Professor da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rua Geraldo Alckmin, 519, Vila N. Sr^a. de Fátima, CEP 18409-010, Itapeva (SP), Brasil. caraschi@itapeva.unesp.br

4 Bacharel em Química, Dr., Professor Livre Docente da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rua Geraldo Alckmin, 519, Vila N. Sr^a. de Fátima, CEP 18409-010, Itapeva (SP), Brasil. ventorim@itapeva.unesp.br

5 Engenheiro Industrial Madeireiro, ECTX S/A, Rua Ribeirão Preto, 811/909, CEP 13323-010, Salto (SP), Brasil. fpereira@ecatex.com.br

the anthraquinone as an additive in the cooking seeking to reduce the load of applied sulphidity without harming the quality of the pulp. The kraft and kraft/AQ cooking were accomplished in rotative laboratorial digester being varied the active alkali initially (10, 13, 16 and 19%) and, later, the sulphidity (5, 10, 15, 20 and 25%), maintaining the other conditions constant aiming to obtain pulp with kappa number close to nine. Starting from the variation of the active alkali and of the sulphidity, delignification curves were established between active alkali and kappa number and, sulphidity and kappa number, where it was possible to establish the minimum necessary amounts of alkali, as well as of the sulphidity. Starting from the cooking, it was possible to establish the active alkali and sulphidity loads of 17,4% and 8,8%, respectively. The cooking to the certain conditions presented screened yield of 48,63%, and the yield based on the initial mass of wood was of 42,24%, obtaining a high quality pulp, in other words, with low number kappa and hemicelluloses tenor (0,41%) and high tenor of alpha cellulose (98,49%).

Keywords: anthraquinone; pulping; dissolving pulp; eucalyptus.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de celulose, destacando-se mundialmente, ante a crise financeira que assolou as nações, com uma produção recorde de celulose de 12,7 milhões de toneladas em 2008, passando assim da sexta para a quarta posição no *ranking* dos maiores produtores mundiais de polpa celulósica. O país tem se mantido em destaque no setor de celulose, chegando à produção de mais de 14 milhões de toneladas no ano de 2010. No entanto, a produção de polpa solúvel é extremamente reduzida, uma vez que até o ano de 2008 possuía uma capacidade instalada de aproximadamente 540 mil toneladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2011; 2012).

No que diz respeito ao fator econômico tem-se buscado aperfeiçoar o processo de polpação quanto à carga de reagentes utilizada e o tempo gasto na etapa de deslignificação da madeira pelo licor. Quanto às pressões ambientais, é conhecida a forte carga de poluentes que são gerados pelas indústrias de polpa. Ao longo do tempo tornou-se prática obrigatória a redução desta carga de poluentes, porém, sem perda na qualidade da polpa produzida.

Em busca do atendimento destas exigências, um novo conceito surgiu na indústria de celulose kraft, o uso de aditivos, sendo a antraquinona (AQ) um desses aditivos e que tem ocupado lugar de destaque nas fábricas (ALMEIDA; SILVA, 2003; FRANCIS et al., 2006; SANTOS; SANSÍGOLO, 2002).

De acordo com Jerônimo et al. (2000b), o odor é o principal problema ambiental de fábricas de celulose, e o processo kraft apresenta como característica emissões aéreas poluentes que incluem tanto gases malcheirosos, como também

material particulado. As principais contribuições para o típico odor das fábricas são os gases de enxofre reduzidos (TRS), sendo constituídos por sulfeto de hidrogênio (H_2S), metilmercaptana (CH_3SH), dimetilsulfeto (CH_3SCH_3) e dimetildissulfeto (CH_3SSCH_3), além dos óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x). Os particulados são constituídos na maior parte por sulfato e carbonato de sódio e/ou de cálcio.

Segundo Foelkel et al. (1983), tanto o sulfeto de hidrogênio, como os sulfetos orgânicos, são extremamente malcheirosos e detectados pela sensibilidade olfativa em níveis de ppb.

Neste contexto, o crescimento pela utilização da antraquinona é evidente, a qual é considerada um catalisador *redox* da polpação alcalina com grande capacidade de aumentar a taxa de deslignificação seletiva de madeira por meio de pequenas proporções, uma vez que é eficiente em acelerar a velocidade de deslignificação, aumentar o rendimento de polpa através da estabilização de grupos terminais dos polissacarídeos, além de melhorar as propriedades da polpa e eliminar ou reduzir problemas de poluição do ar (ALMEIDA; SILVA, 2003; JERÔNIMO et al., 2000; MILANEZ, 2003; SILVA et al., 2000; 2001).

A antraquinona é comprovadamente efetiva no que tange à estabilização dos polissacarídeos impedindo a chamada reação de despolimerização terminal (JERÔNIMO, 1997; SILVA et al., 2001; SIXTA, 2006), entretanto, tratando-se de polpas solúveis, é extremamente importante que o conteúdo resultante de hemiceluloses na polpa após o processo de polpação kraft seja o mínimo possível (FOELKEL et al., 1979).

Considerando esses fatores, este trabalho objetivou utilizar a antraquinona no cozimento

de madeira pré-hidrolisada do híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis* visando reduzir a carga de sulfidez aplicada no cozimento e sem prejudicar a qualidade da polpa solúvel produzida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a matéria-prima utilizada foram cavacos de um híbrido de *Eucalyptus urophylla versus Eucalyptus grandis*. Os cavacos foram classificados em peneiras com aberturas de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm, conforme a norma SCAN-CM 40:01, sendo aproveitado o material retido entre as peneiras.

Caracterização física da madeira

Os cavacos foram caracterizados quanto a sua densidade aparente e básica. A densidade básica foi determinada como especificado na norma ABNT NBR 11941 (2003) e a densidade aparente segundo a norma SCAN-CM 46:92.

Processo de pré-hidrólise

Os cavacos foram submetidos ao processo de pré-hidrólise em água visando à remoção das hemiceluloses e cinzas. A pré-hidrólise em água foi realizada em digestor Regmed (autoclave tipo AU/EV) rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 reatores individuais com capacidade de 1,5 litros cada, sendo como condições adotadas os seguintes valores: tempo até a temperatura máxima de 90 minutos, tempo à temperatura máxima de 30 minutos, relação água:madeira de 3,5:1 e temperatura máxima de 170°C.

Análise química dos cavacos

Para a caracterização química, primeiramente os cavacos *in natura* e os cavacos pré-hidrolisados foram reduzidos à serragem em moinho Willey e, em seguida, a serragem foi classificada para obtenção da fração 40/60 mesh que é a fração recomendada, segundo as normas TAPPI T 264 cm-97 e TAPPI T 257 cm-85 para as análises químicas da madeira. A partir desta fração foram efetuados os seguintes procedimentos de caracterização química: Teor de extrativos totais (TAPPI T 204 om-94); teor de cinzas (TAPPI T 211 om-93); teor de lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-98); teor de lignina solúvel (método relatado

por Goldschmidt (1971); teor de holocelulose (método do clorito de sódio); teor de alfa-celulose (solubilidade em NaOH 17,5%, TAPPI T 203 cm-99) e teor de hemiceluloses por diferença entre o teor de celulose e holocelulose.

Processos de polpação kraft e kraft/AQ

Os cavacos pré-hidrolisados foram inicialmente submetidos a diferentes condições de polpação kraft, sendo que a quantidade de álcali ativo aplicado foi variável (10, 13, 16 e 19%) buscando-se obter polpa com número kappa 9 ± 1 . Os cozimentos kraft foram realizados em um digestor Regmed rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 reatores individuais com capacidade de 1,5 litros cada. Os cozimentos kraft com 25% de sulfidez, variando-se a carga alcalina, foram utilizados para estabelecer uma curva de deslignificação de número kappa *versus* álcali ativo. As condições de polpação kraft estão descritos na Tabela 1.

Determinada a mínima carga alcalina (17,40% de álcali ativo, como NaOH) necessária para obter-se polpa com número kappa 9 ± 1 , foram novamente realizados diferentes cozimentos variando-se a carga de sulfidez (0, 5, 10, 15, 20 e 25%), sendo para isso utilizado 0,1% de antraquinona como aditivo no processo. Outros parâmetros utilizados para as polpações kraft e kraft/AQ são apresentados na Tabela 1, mantidos constantes para todos os cozimentos.

Ao final de cada cozimento, o digestor foi resfriado pela drenagem do licor negro e as polpas foram depuradas em depurador laboratorial dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Em seguida, as polpas foram exaustivamente lavadas com água à temperatura ambiente, utilizando tela de aço inox de 150 mesh. A polpa celulósica, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em

TABELA 1: Condições das polpações kraft e kraft/AQ da madeira pré-hidrolisada.
TABLE 1: kraft e kraft/AQ conditions of the pulping from the prehydrolyzed wood.

Massa de cavacos (g a.s.)	150
Relação licor:madeira (L:kg)	4:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	90
Tempo de cozimento (min)	60
Temperatura máxima (°C)	160

centrífuga, a uma consistência de cerca de 35%, e, depois da desagregação, foi armazenada em saco de polietileno para análises posteriores.

Os cozimentos foram analisados quanto ao rendimento (bruto e depurado), teor de rejeitos, licor (pH, teor de sólidos do licor segundo a norma TAPPI T 650 om-99), além de número kappa, segundo a norma TAPPI T 236 om-99. Como análise do processo também foi avaliado o rendimento final da transformação de madeira em polpa solúvel.

Análise química das polpas

As polpas obtidas das variações das cargas alcalinas e de sulfidez (curva de deslignificação em função do número kappa), bem como a polpa obtida da condição de cozimento estabelecida foram analisadas quimicamente quanto: teor de cinzas (TAPPI T 211 om-93); teor de lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-98); teor de lignina solúvel (método relatado por Goldschmidt, 1971); teor de holocelulose; teor de alfa-celulose (solubilidade em NaOH 17,5%, TAPPI T 203 cm-99); teor de hemiceluloses por diferença entre o teor de celulose e holocelulose; alvura (%ISO) (TAPPI T 452 om-98); viscosidade intrínseca e Tappi (ABCP C 9/72, método de acordo com a norma TAPPI T 230 om-99, SCAN – C 15:62 e ISO 5351-1). Todas as análises de caracterização das polpas celulósicas foram realizadas em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física da madeira

As densidades da madeira do híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis*, sem e com pré-hidrólise, são apresentadas na Tabela 2.

Madeiras de *Eucalyptus* sp. em geral, podem variar a densidade básica de 0,300 a 0,800 g/cm³, segundo Foelkel et al. (1992), no entanto, para a produção de polpa celulósica, é recomendado o uso de madeiras cujas densidades básicas estejam

entre 0,450 a 0,550 g/cm³ (FONSECA et al., 1996; WEHR, 1991). Nota-se que a madeira após a pré-hidrólise apresentou densidade básica dentro da faixa estipulada na literatura para a produção de polpa celulósica.

Em trabalhos desenvolvidos por Carvalho e Nahuz (2001) e Bassa (2006) foi encontrado valor de densidade básica de 0,50 g/cm³ para o híbrido *Eucalyptus grandis x urophylla*. A pequena diferença entre os valores encontrados pelos autores supracitados em relação aos valores encontrados pelo presente trabalho pode ser explicada por diversos fatores inerentes a cada experimento, como tipo de amostragem, localização do plantio de origem da madeira, idade das árvores, entre outras.

Caracterização química da madeira

Os resultados encontrados para a composição química da madeira são mostrados na Tabela 3, sendo que todos os percentuais são em relação à madeira absolutamente seca.

Gomide et al. (2005) estudaram a composição química de 13 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus*, provenientes de empresas florestais brasileiras e obtiveram resultados variando entre 27,5 e 31,7% para teor de lignina total, 1,76 e 4,13% para teor de extrativos e 64,5 a 70,2% para teores de holocelulose. Nesse aspecto, o trabalho mostrou bastante coerência com a literatura.

A quantidade de extrativos é equivalente à encontrada por Bassa (2006), no entanto, nas amostras estudadas pela autora, a quantidade total de holocelulose (69%) é inferior à encontrada nesse trabalho (74,71%). Entretanto, Carvalho e Nahuz (2001) encontraram valor de holocelulose (aproximadamente 74%) similar ao encontrado neste estudo (74,71%), contudo, para esses autores, o teor de extrativos em tolueno:etanol foi superior.

TABELA 2: Caracterização física do híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis*
TABLE 2: Physical characterization of hybrid *Eucalyptus urophylla x grandis*

Densidade	<i>in natura</i>	Pré-hidrolisada
Básica (g/cm ³)	0,451	0,464
Aparente ¹ (g/cm ³)	0,225	0,251

Em que: ¹As madeiras *in natura* e pré-hidrolisada apresentavam umidade de 8,7% e 6,6 %, respectivamente.

TABELA 3: Composição química da madeira *in natura*.
TABLE 3: Chemical composition of the “*in natura*” wood.

Procedimento Analítico	Teor (%)
Extrativos em tolueno:etanol (2:1)	2,11
Cinzas	0,20
Holocelulose	74,71 / 76,32 ¹
Celulose	50,85 / 51,95 ¹
Hemiceluloses	23,85 / 24,37 ¹
Lignina Insolúvel	24,04 / 24,56 ¹
Lignina Solúvel	2,25 / 2,30 ¹
Lignina Total	26,29 / 26,86 ¹

Em que: ¹Valores em relação à madeira livre de extrativos totais.

Processo de pré-hidrólise

O processo de pré-hidrólise a 170°C durante 30 minutos (fator H 670) apresentou rendimento de 86,85%, similar ao encontrado por Mezzomo (1996) para a madeira de *Eucalyptus urophylla x grandis* que foi de 89,94%. O licor do processo de pré-hidrólise apresentou densidade de 1,01 g/cm³, teor de sólidos de 3,21% e pH de 3,03.

Como pode ser observado, o licor residual do processo de pré-hidrólise tem caráter ácido, uma vez que altas temperaturas provocam a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses (ramificações de ácidos urônicos e de radicais acetil), desta forma o licor residual é enriquecido de ácidos orgânicos como ácidos glucurônicos, galacturônicos e acético (FOELKEL et al., 1979). O teor de sólidos encontrado (3,21%) é similar ao encontrado por Foelkel et al. (1979), o

qual foi de 3,61%.

Os resultados da caracterização química do material pré-hidrolisado são apresentados na Tabela 4.

Verifica-se a partir da comparação dos valores nas Tabelas 3 e 4, que o teor de hemiceluloses no material decresceu de 23,85% para 5,02%, ou seja, uma remoção de aproximadamente 79% das hemiceluloses da madeira, o qual acarretou um aumento relativo (cerca de 20%) no teor de celulose, passando de 50,85% para 60,89%, o que mostra que o processo de pré-hidrólise foi muito eficaz, praticamente não havendo perda de celulose. O alto teor de extrativos no material pré-hidrolisado se dá ao fato de parte da lignina ter sido degradada e solubilizada no solvente orgânico, acarretando em um alto valor nesta análise, assim como observado por Foelkel et al. (1979).

TABELA 4: Composição química da madeira pré-hidrolisada.
TABLE 4: Chemical composition of the prehydrolyzed wood.

Procedimento Analítico	Teor (%)
Extrativos em tolueno:etanol (2:1)	9,06
Cinzas	0,14
Holocelulose	65,91 / 72,48 ¹
Celulose	60,89 / 66,96 ¹
Hemiceluloses	5,02 / 5,52 ¹
Lignina Insolúvel	20,31 / 22,33 ¹
Lignina Solúvel	1,59 / 1,75 ¹
Lignina Total	21,90 / 24,08 ¹

Em que: ¹ Dados referentes ao material pré-hidrolisado livre de extrativos totais.

Polpações químicas kraft e kraft/AQ

Foram realizados vários cozimentos a 160°C durante 60 min. (fator H 507,33) com variações de álcali ativo de 10, 13, 16 e 19%. As análises quanto ao rendimento dos cozimentos são apresentadas na Tabela 5.

O cozimento com álcali ativo a 10% resultou em polpa com alto teor de rejeitos, portanto, não sendo analisada, já que o processo nestas condições são inviáveis devido ao baixo rendimento depurado obtido, apresentando-se como uma polpa não viável. Nas outras condições, como pode ser observado na Tabela 5, o rendimento foi satisfatório e as polpas resultaram em baixo teor de rejeitos.

O rendimento final da transformação das polpas às diversas concentrações de álcali ativo foi de 41,25% (desconsiderando o rendimento da polpa produzida a álcali ativo de 10%), o qual foi superior àquele encontrado por Mezzomo (1996) para a madeira de *Eucalyptus urophylla x grandis*, que foi de 37,17%. Tal diferença pode ser explicada pela origem da madeira, situações edafoclimáticas, etc. Foelkel et al. (1979) encontraram um rendimento final para a transformação da madeira de *Eucalyptus saligna* em polpa kraft pré-hidrolisada de 35,4%, sendo esta diferença explicada tanto pela variabilidade de espécie de madeira analisada quanto pelas condições de pré-hidrólise e cozimento as quais as madeiras foram submetidas.

A partir dos valores de número kappa encontrados para as diferentes polpas produzidas foi confeccionada uma curva de deslignificação (Figura 2), da qual foi possível definir o álcali ativo na busca por obter número kappa 9 ± 1 , uma vez que este número kappa representa um valor usualmente utilizado pelas indústrias produtoras de celulose solúvel.

Este ponto foi determinado a partir da equação da reta aproximada por um polinômio de

ordem 2 aproximado aos resultados do processo e resultou na concentração de álcali ativo de 17,4%. O cozimento realizado ao álcali de 17,40% apresentou rendimento final de transformação de 41,87%, além de número kappa 8,70.

Determinada a carga de álcali ativo para o cozimento kraft (17,40%), foram realizados vários cozimentos nas mesmas condições (relação licor:madeira de 4:1, tempo até a temperatura máxima de 90 minutos, tempo de cozimento de 60 minutos e temperatura máxima de 160°C), sendo, desta vez, variada a sulfidez aos patamares de 0, 5, 10, 15, 20 e 25%. Para esta segunda etapa utilizou-se uma curva de álcali em função número kappa buscando atingir o número kappa objetivo de 9 ± 1 , sendo que nestes cozimentos foram adicionados de 0,1% de antraquinona. Os rendimentos obtidos nos cozimentos são apresentados na Tabela 6.

Analisando-se a Tabela 6, verificou-se que o rendimento final da transformação das polpas kraft/AQ às diversas concentrações de sulfidez (excluindo-se o cozimento soda/AQ) foi de 41,29% em média. Costa et al. (1997) encontraram um rendimento final para a polpação e branqueamento de madeira pré-hidrolisada do híbrido clonal *Eucalyptus urophylla x Eucalyptus grandis* de 35,7%. Embora o resultado destes autores seja de polpa já branqueada, tem-se que o rendimento médio apresentado neste trabalho mostra-se significativamente superior, haja vista que o rendimento médio que se obtém em processos de branqueamento situa-se acima 90%.

Após o cozimento determinou-se o número kappa das polpas resultantes e, a partir desses valores, traçou-se a curva de deslignificação (Figura 3) do número kappa em função da sulfidez empregada, definindo-se, assim, a sulfidez na qual se busca obter número kappa de aproximadamente 9.

A partir da equação da reta de um polinômio de ordem 2 aproximado aos resultados do processo

TABELA 5: Rendimentos obtidos no processo de polpação.

TABLE 5: Obtained yields in the pulping process.

Álcali Ativo (% NaOH)	Rendimento (%)		Teor de Rejeitos (%)	Rendimento final da transformação (%)
	Bruto	Depurado		
10,00	54,50	38,33	16,17	33,29
13,00	48,08	47,89	0,19	41,59
16,00	47,90	47,71	0,19	41,44
19,00	46,97	46,89	0,08	40,72

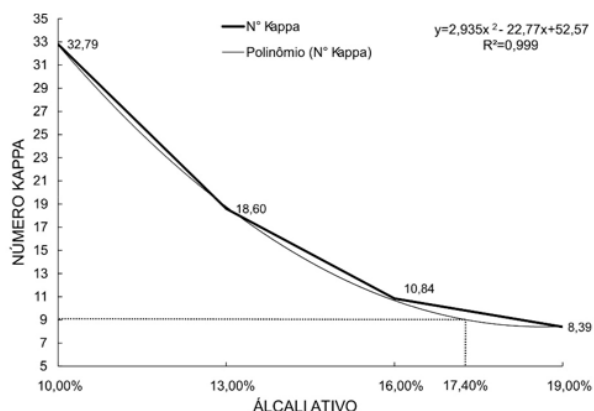


FIGURA 1: Curva de deslignificação entre álcali ativo e número kappa.

FIGURE 1: Delignification curve between active alkali and kappa number.

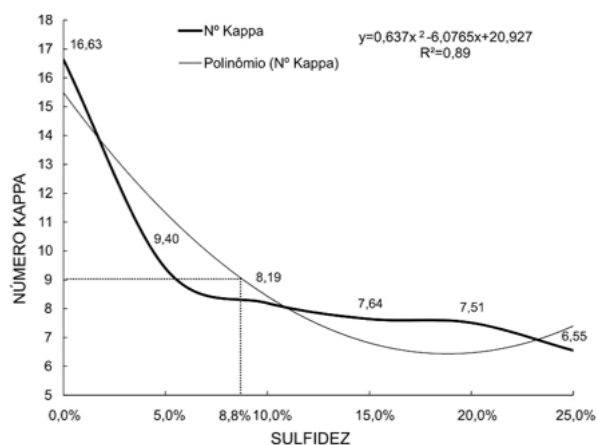


FIGURA 2: Curva de deslignificação do número kappa em função da sulfidez aplicada.

FIGURE 2: Delignification curve of the kappa number versus applied sulphidity.

TABELA 6: Rendimentos obtidos no processo de polpação kraft/AQ.

TABLE 6: Obtained yields in the kraft/AQ pulping process.

Sulfidez (%NaOH)	Rendimento (%)		Teor de Rejeitos (%)	Rendimento final da transformação (%)
	Bruto	Depurado		
0,00 ¹	50,94	50,35	0,59	43,73
5,00	48,85	48,21	0,64	41,87
10,00	47,81	47,64	0,17	41,38
15,00	47,16	47,15	0,01	40,95
20,00	47,31	47,04	0,27	40,85
25,00	47,69	47,65	0,04	41,38

Em que: ¹ O cozimento representado por sulfidez 0,00% corresponde a um cozimento Soda/AQ.

de cozimento, foi determinada a carga de sulfidez necessária, resultando em 8,8% (Figura 3).

O cozimento realizado à sulfidez de 8,8% e ao álcali ativo de 17,4% apresentou rendimento depurado de 48,63%, rendimento bruto de 48,8%, teor de rejeitos de 0,17% e rendimento final de transformação de 42,24%, além de polpa com número kappa 8,82.

Caracterização química das polpas celulósicas

Os resultados das análises de lignina residual (solúvel e insolúvel), holocelulose, celulose e hemiceluloses são apresentados na Tabela 7.

Os resultados dos teores de holocelulose são similares ao encontrado por Mezzomo (1996) para a celulose marrom kraft/AQ de *Eucalyptus*

urophylla x grandis pré-hidrolisado que foi de aproximadamente 97,1%.

Para os teores de celulose (alfa-celulose) e hemiceluloses, o presente estudo obteve resultados expressivos. O valor do teor de celulose da polpa submetida à sulfidez de 8,8% e ao álcali ativo de 17,40% foi de 98,49%, ante a 93,2%, encontrado por Foelkel et al. (1979) para polpa kraft pré-hidrolisada. Não obstante, o teor de hemiceluloses apresentado pelos mesmos autores foi de 2,2% e, neste trabalho, o teor de hemiceluloses encontrou-se em média 0,35%.

Pode-se notar que a utilização da antraquinona não foi prejudicial no que tange à retenção de hemiceluloses, demonstrando a eficiência obtida no processo de polpação, o qual complementou a remoção deste componente

TABELA 7: Resultados obtidos para as análises químicas (baseado na polpa marrom).
TABLE 7: Obtained results for the chemical analysis (based on the brown stock pulp).

Procedimento Analítico (%)	Álcali ativo (%NaOH) ¹				Sulfidez (%NaOH) ²					
	13,00	16,00	19,00	0,00	5,00	8,80	10,00	15,00	20,00	25,00
L. Solúvel	0,50	0,47	0,56	0,85	0,36	0,75	0,51	0,37	0,68	0,65
L. Insolúvel	4,02	1,56	1,72	4,22	3,76	1,38	2,62	1,76	1,41	1,56
L. Total	4,52	2,03	2,28	5,07	4,12	2,13	3,13	2,13	2,09	2,21
Holocelulose	97,54	98,46	98,62	95,87	98,09	98,90	99,11	99,36	99,39	97,45
Celulose	97,24	97,88	98,49	95,79	97,98	98,49	98,54	99,05	98,85	97,00
Hemiceluloses	0,30	0,58	0,13	0,08	0,11	0,41	0,57	0,31	0,54	0,45

Em que: ¹ Cozimentos kraft realizados com sulfidez de 25%; ² Cozimentos kraft/AQ realizados com AA de 17,4%.

da madeira (não desejável em polpas solúveis) propiciando ainda significativa melhora na redução da carga química poluente, principalmente de compostos reduzidos de enxofre (redução da sulfidez). Os resultados inerentes à qualidade das polpas celulósicas obtidas no processo de polpação kraft aos diferentes níveis de álcali aplicados, assim como dos cozimentos kraft/AQ e seus diferentes níveis de sulfidez, são apresentados na Tabela 8.

Mezzomo (1996) encontrou para o *Eucalyptus urophylla x grandis* submetido a um álcali ativo de 22%, sulfidez de 30% e sem utilização de AQ, um número kappa de 11,31. Sendo assim, pode-se afirmar que nesse estudo foi possível melhorar a eficiência de deslignificação da madeira pelo uso da antraquinona no cozimento, com menores cargas de álcali e sulfidez e, por conseguinte, menores valores de número kappa.

Com relação à viscosidade intrínseca, os valores encontrados para as diversas polpas marrons encontram-se abaixo dos valores encontrados por Mezzomo (1996), o qual obteve uma viscosidade intrínseca de 1067 cm³/g para polpa marrom

kraft/AQ de *Eucalyptus urophylla x grandis* pré-hidrolisado, valor aproximadamente 55% superior à viscosidade intrínseca média encontrada nas concentrações de sulfidez de 5, 10, 15, 20, 25 e 8,8%, sendo tamanha diferença explicada por diferentes condições de pré-hidrólise e cozimento, bem como a origem da madeira utilizada.

A viscosidade é um indicador de qualidade da polpa de extrema importância na indústria de polpa solúvel, sendo muitas vezes utilizada como parâmetro para destinar a que tipo de derivado de celulose uma determinada polpa solúvel é adequada (MANHÃES; LIMA, 2001).

CONCLUSÕES

O processo de pré-hidrólise demonstrou-se eficiente, com alta remoção de hemiceluloses (cerca de 79%) sem prejudicar o teor de celulose na madeira.

A partir das curvas de deslignificação envolvendo número kappa e álcali ativo e, posteriormente, número kappa e sulfidez,

TABELA 8: Propriedades das polpas celulósicas.
TABLE 8: Properties of the cellulosic pulps.

Procedimento Analítico	Álcali ativo (%NaOH) ¹				Sulfidez (%NaOH) ²					
	13,00	16,00	19,00	5,00	8,80	10,00	15,00	20,00	25,00	
Número kappa	18,60	10,84	8,39	9,40	8,82	8,19	7,64	7,51	6,55	
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	890,2	760,4	730,0	717,0	723,5	650,5	673,1	671,6	698,2	
Viscosidade (cP)	25,76	19,38	18,00	16,58	17,72	14,62	14,74	14,96	16,20	
Grau de polimerização	1321	1110	1061	1040	1051	934	970	968	1010	

Em que: ¹ Cozimentos kraft realizados com sulfidez de 25%; ² Cozimentos kraft/AQ realizados com AA de 17,4%.

determinou-se que as cargas mínimas necessárias de álcali ativo e de sulfidez são, respectivamente, de 17,4% e 8,8%, buscando-se como ideal a produção de polpa com número kappa próximo a 9.

A utilização da antraquinona é importante para alcançar níveis significativos de deslignificação sem afetar as propriedades físico-químicas das polpas, quando da utilização de menores álcalis ativo e sulfidez.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Avaliação técnica do uso de antraquinona na polpação kraft e suas perspectivas econômicas. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 36., 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2003. 9 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2009/2010**. São Paulo: BRACELPA, 2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2009.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2010/2011**. São Paulo: BRACELPA, 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/RA02-RelatorioFlorestal_2010.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2012."
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.
- BASSA, A. G. M. C. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 170 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Departamento de Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2009/2010**. São Paulo: BRACELPA, 2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2009.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2010/2011**. São Paulo: BRACELPA, 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/RA02-RelatorioFlorestal_2010.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2012.
- CARVALHO, A. M.; NAHUIZ, M. A. R. Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis x urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 59, p. 61-76, jun. 2001.
- COSTA, M. M. et al. Produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 115-125.
- FOELKEL, C. E. B. et al. Controle das Emissões de H₂S no forno de cal através de suas variáveis operacionais. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 3., 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1983. p. 959-970. Disponível em: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1983.%20emiss%F5es%20TRS%20forno%20de%20cal.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2010.
- AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade na madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 35-40, maio 1992.
- AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. Processo de pré-hidrolise/Kraft para produção de celulose para dissolução a partir da madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 40, p. 54-62, ago. 1979.
- FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVEIRA, P. N. Seleção da árvore industrial – procedimentos, riscos, custos e benefícios. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 20, n. 1, p. 69-85, 1996.
- FRANCIS, R. C. et al. Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Londres, v. 26, p. 141-152, 2006.
- GOLDSCHMIDT, O. Ultraviolet Spectra. In: SARKANEN, K.; LUDWING, C. H. (Eds). **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley & Sons, 1971. p. 241-298.
- GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.
- JERÔNIMO, L. H. **Adição de antraquinona na polpa alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus saligna* Smith**. 1997. 69 f. Dissertação (Mestrado

- em Engenharia Florestal) – Tecnologia de Produtos Florestais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.
- JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000a.
- JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Utilização de antraquinona na produção de polpa sulfato de *Eucalyptus saligna* e seus efeitos no branqueamento. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL – CIADICYP, 1., 2000, Iguazú, Argentina. **Anais...** Iguazú, 2000b. 24 p.
- MANHÃES, G. F.; LIMA, A. F. A special dissolving pulp from eucalyptus. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. Session XII, p. 417-422.
- MEZZOMO, L. X. **Potencialidade de *Eucalyptus cloeziana* S. Muell, *E. citriodora* Hook, *E. urophylla* St. Blake e *E. urophylla x grandis*, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel.** 1996. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1996.
- MILANEZ, A. Utilização de antraquinona na polpação kraft – Uma experiência em escala piloto e industrial. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 1., 2003, Viçosa-MG, Brazil. **Proceedings...** Viçosa: UFV, 2003. p. 103-135.
- SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Deslignificação e resistências de polpas obtidas pelos processos Kraft, Kraft-AQ, Soda-AQ e Soda de madeira de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL - CIADICYP, 2., 2002, Campinas. **Anais...** Campinas: CIADICYP, 2002.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C15:62:** Viscosity of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). Stockholm, Sweden, 1962. 4 p.
- BOARD. **SCAN-C40:01:** Wood chips for pulp production - Size Distribution. Stockholm, Sweden, 2001. 4 p.
- BOARD. **SCAN-C46:92:** Wood chips for pulp production - Bulk Density. Stockholm, Sweden, 1992. 4 p.
- SILVA, F. J. et al. Adição de antraquinona e redução da sulfidez para redução de emissões atmosféricas. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL - CIADICYP, 1., 2000, Iguazú, Argentina. **Anais...** Iguazú: CIADICYP, 2000.
- SILVA, F. J. et al. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 34., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. 16 p.
- SIXTA, H. Chemical Pulping Processes. In: HANDBOOK OF PULP. Austria: Wiley-VCH, 2006. v. 1, Chap. 4.
- TAPPI. Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry. In: TAPPI. **Standard Method.** Atlanta, USA, 2001. Cd-Rom.
- WEHR, T. R. **Variação nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimentos Kraft.** 1991. 84 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.