



Estudo dos Extrativos da Polpa Kraft de *Eucalyptus*

Parte 2. Branqueamento dos Extrativos e da Polpa Kraft

Study on the *Eucalyptus* Kraft Pulp Extractives. Parte 2: Extractive and Kraft Pulp Bleaching/ *Estudio de los Extractivos de la Pulpa Kraft de Eucalyptus*

Resumo

Dando continuidade aos estudos dos extrativos da polpa kraft do *Eucalyptus*, este trabalho apresenta suas reações com alvejantes de pastas de celulose comumente empregados pela indústria. Verificou-se que os extrativos amarronzados reagem diferentemente com cada agente oxidante e que o ozônio foi o mais efetivo dentre todos eles. Entretanto, ele não foi capaz de degradar totalmente os extrativos obtidos com acetona:água. A introdução de uma etapa de extração com acetona:água, previamente a uma seqüência de branqueamento livre do cloro (ODE_pD), produziu uma polpa com alvura 90,7 % ISO e viscosidade 19 mPa; sem a etapa prévia de extração, os valores correspondentes foram 88,3 % ISO e 13 mPa, respectivamente.

Palavras-chave: lignina residual, extrativos da polpa kraft, branqueamento da polpa.

Introdução

Na parte 1 deste estudo, publicada na edição anterior desta revista, foram analisados os extrativos obtidos por meio da extração da polpa kraft de eucalipto com acetona:água e com dioxano:HCl. Foi constatado que estes extrativos constituem uma mistura complexa, em que se destacam os componentes

* Danyella O. Perissotto

* Evandro A. Nascimento

* Sérgio A. L. Morais

Continuing the studies on *Eucalyptus* kraft pulp extractives, this work presents their reactions with the bleaching agents currently used in the pulp mills. It was observed that the brown extractives react differently with each oxidant agent investigated and that ozone was the most effective of all. However, it was not able to completely degrade the acetone:water extractives. The introduction of an acetone:water stage, previous to an elementary chlorine free bleaching sequence (ODE_pD), furnished a pulp with a brightness of 90.7 % ISO and viscosity of 19 mPa; without this previous extraction stage, the corresponding values were 88.3 % ISO and 13 mPa, respectively.

Keywords: residual lignin, kraft pulp extractives, pulp bleaching.

* INSTITUTO DE QUÍMICA – UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – MG

alifáticos, saturados ou não, aromáticos e alifáticos oxigenados. Ligninas estão presentes neles, mas em fração minoritária.

O presente trabalho trata das reações destes extrativos e das ligninas de madeira moída, *kraft* e organossolve com os alvejantes correntes da indústria de celulose. Como foi observado que parte desses extrativos resistem à oxidação, foram realizadas duas seqüências de branqueamento livre de cloro elementar (ODE_pD) da polpa *kraft* de eucalipto; uma precedida e a outra não por uma etapa de extração com acetona:água, para efeitos de comparação.

Material e Métodos

Isolamento das ligninas

A lignina de madeira moída (LMM) foi obtida da madeira de *Eucalyptus grandis* moída em um moinho de bolas, de acordo com o método clássico de Björkman adaptado para a madeira de eucalipto¹. A lignina *kraft* (LK) foi precipitada do licor negro da polpação de cavacos de eucalipto com ácido clorídrico diluído; o licor industrial foi fornecido pela Celulose Nipo-Brasileira – CENIBRA². A lignina organossolve (LO) foi também precipitada com ácido clorídrico do licor de polpação organossolve de cavacos de eucalipto, a 180 °C por 3 h, usando-se uma mistura de ácido acético:acetato de etila:água (4:4:2, v:v)³.

Preparação dos extrativos

100 g de polpa *kraft* de *Eucalyptus grandis*, previamente seca, com número *kappa* 17, foi extraída com acetona:água (9:1, v:v) em um aparelho de Soxhlet até descoloração total do solvente. O extrato foi filtrado, a acetona, evaporada em um rotaevaporador a 40 °C e a água extraída azeotropicamente com benzeno.

O extrato obtido (E1) foi seco a uma temperatura de 70 °C durante 12 h. O rendimento foi de E1 foi 33,3 % dos extrativos totais (ET), os quais foram calculados por meio da fórmula⁴: $RT = 0,1270 + 0,1054 \times N^{\circ} \text{ kappa}$. Após a extração com acetona:água a

polpa foi tratada com dioxano:ácido clorídrico 0,1 N sob refluxo durante 2 h^{5,6}.

O extrato obtido foi neutralizado com bicarbonato de sódio, e o dioxano, evaporado em um rotaevaporador. O extrativo (E2) foi precipitado com água a pH 2, filtrado, lavado com água e seco a 70 °C durante 12 h (rendimento de 20,5 %). A polpa resultante das duas extrações anteriores foi, em seguida, moída em moinho de bolas por 24 h e tratada novamente com dioxano:ácido clorídrico 0,1 N sob refluxo, e o extrativo E3 foi obtido tal como E2 (rendimento de 20,9 %).

Branqueamento das soluções das ligninas e dos extrativos

A ozonólise das ligninas e dos extrativos, em solução de ácido acético a 70 %, foi feita à temperatura ambiente, usando-se uma mistura de ozônio e oxigênio (fluxo de 0,1 L/min, 1,0 % de ozônio em massa) produzida por um ozonizador (OREC VI). A absorvância das soluções foi monitorada a cada 5 min por absorção no UV a 400 nm; foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi UV/VI 2000.

O branqueamento das soluções com cloro (C), ozônio (Z) e dióxido de cloro (D) foi feito em meio ácido (pH 2,5 – 3,5), e o branqueamento com hipoclorito (H), peróxido de hidrogênio (P) e oxigênio (O), em meio alcalino (pH 10 – 12). A quantidade de equivalentes de oxidação foi determinada, baseando-se nas proporções usadas para o branqueamento de polpas *kraft*. A quantidade de alvejantes depende do número *kappa*, que, quanto maior, maior a carga de alvejantes. A partir do número *kappa* é possível obter a totalidade dos extrativos (ET) que impregnam a polpa (conhecido por lignina residual) pela fórmula⁴: $R = 0,1270 + 0,1054 \times N^{\circ} \text{ kappa}$. Assim, a partir da concentração do extrativo ou da lignina na solução, é possível calcular a carga de alvejante necessária ao branqueamento. A Tabela 1 traz as cargas utilizadas no branqueamento da polpa *kraft* de número *kappa* 14.

A absorção das soluções no UV foi também monitorada a cada 5 min.

Branqueamento da polpa *kraft*

O branqueamento da polpa *kraft*, extraída previamente ou não com acetona:água (9:1), foi feito com uma seqüência livre de cloro elementar (*Elementary Chlorine Free* – ECF): ODE_pD, onde E_p significa extração alcalina simultânea ao tratamento com peróxido de hidrogênio. As condições utilizadas estão mostradas na Tabela 1.

A extração da polpa *kraft* com acetona:água (E_{aa}) foi feita em uma autoclave a 120 °C por ½ h com uma razão solvente/polpa de 10/1 (volume/massa seca). Em seguida a polpa foi filtrada e lavada com a mesma quantidade de solvente utilizada anteriormente.

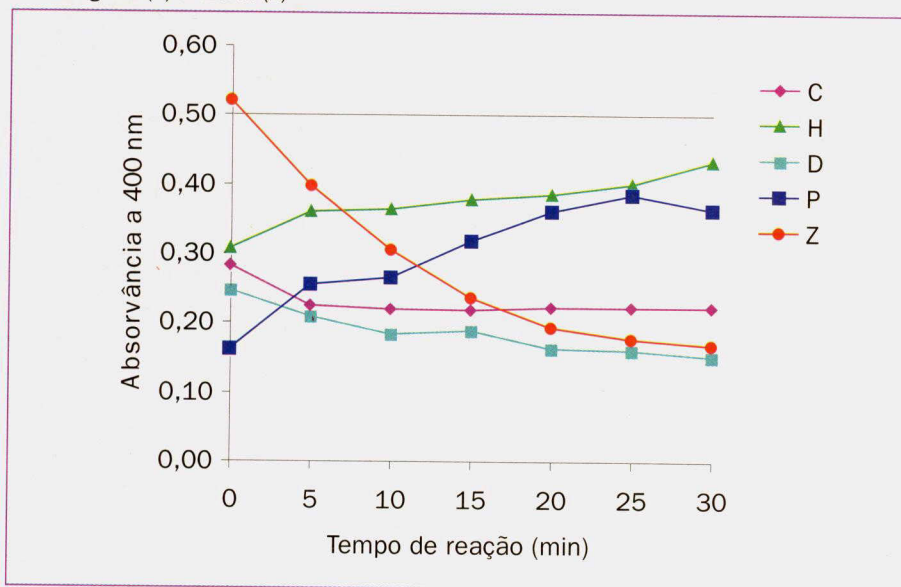
Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o comportamento de E1 frente ao cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, oxigênio e ozônio. Pode-se observar que a degradação de E1 com estes reagentes é muito difícil. O ozônio foi o melhor dentre todos, no entanto, ele promoveu a redução da absorvância a 400 nm somente em 65 %; dióxido de cloro e cloro reduziram a absorvância em 25 % e 15 %, respectivamente; enquanto que os tratamentos com hipoclorito, oxigênio e peróxido de hidrogênio aumentaram a absorvância do meio.

A Figura 2 apresenta a reatividade de E2 frente ao oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Neste caso, o ozônio foi também o mais eficiente dos agentes alvejantes, e já nos primeiros minutos de reação a absorvância chegou a praticamente zero, enquanto o peróxido de hidrogênio não alterou significativamente a coloração do meio, e o oxigênio causou um acréscimo na mesma, provavelmente, por ter provocado a formação de cromóforos ao reagir com E2.

A Figura 3 mostra as curvas de degradação das soluções de E1, E2, E3 e das ligni-

Figura 1. Reações de E1 com cloro (C), hipoclorito de sódio (H), dióxido de cloro (D), peróxido de hidrogênio (P) e ozônio (Z)



nas de madeira moída, *kraft* e organossol-ve frente ao ozônio. O ozônio, mais uma vez, provou ser um excelente oxidante para todos os substratos, exceto E1, cuja solução manteve uma absorvância final por volta de 0,18. As outras soluções, no entanto, foram clareadas em 10 minutos de reação.

Os resultados acima sugerem que o extrato acetona:água contém substâncias coloridas de difícil degradação ou substâncias que se oxidam a outras de coloração escura. É lógico, portanto, supor que a intro-

dução de uma etapa de extração com esta mistura de solventes, previamente a uma seqüência de branqueamento, possa reduzir a carga necessária de agentes químicos para branquear polpas *kraft* de *Eucalyptus*.

Com este objetivo, fez-se, então, uma comparação entre um processo ECF convencional e um processo que se vale da extração prévia com acetona:água. A seqüência usada para a comparação foi ODEpD, e a polpa *kraft* inicial possuía número *kappa* = 14, viscosidade = 45 mPa e alvura

36,0 % ISO. As condições empregadas no branqueamento e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os efeitos benéficos da extração prévia com acetona:água são visíveis de imediato na alvura da polpa, que passa de 36,0 % ISO na polpa crua para 42,3 % na polpa extraída. Ou seja, um aumento de 6,3 pontos na alvura sem se gastar reagente, uma vez que a acetona utilizada pode ser facilmente recuperada. É interessante observar também que a viscosidade inicial da polpa não foi alterada com a extração com acetona:água e permaneceu em 45 mPa.

As Tabelas 1 e 2 permitem acompanhar passo a passo cada etapa de branqueamento ODEpD das duas polpas utilizadas, uma com alvura inicial de 36,0 % ISO (Tabela 1), e a outra com alvura inicial de 42,3 ISO (Tabela 2). Ao final de cada etapa, a alvura obtida é sempre maior na polpa previamente extraída, até alcançar excelente a alvura final de 90,7 % ISO após a última etapa com dióxido de cloro.

A mesma seqüência produziu uma alvura final de 88,3 % ISO na polpa convencional, ou seja, uma significativa diferença de 2,4 pontos. Para se alcançar uma alvura superior a 90 % ISO, a polpa convencional deverá ser submetida a uma nova etapa de branqueamento, o que exigirá tempo e reagentes químicos, porque cada vez se torna mais difícil branquear as polpas à medida que é vencida cada etapa, como se pode verificar pela diminuição dos ganhos na alvura e aumento do tempo de residência da polpa no reator.

Por último, a viscosidade da polpa extraída com acetona:água é nitidamente superior àquela da polpa não-extraída (19 mPa e 13 mPa, respectivamente). Isto comprova que a extração com acetona:água deixa as fibras de celulose menos susceptíveis aos efeitos deletérios do processo de branqueamento. A proteção das fibras de celulose pela acetona já foi observada anteriormente em processos de fotoalveamento⁷.

Figura 2. Reações de E2 com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio

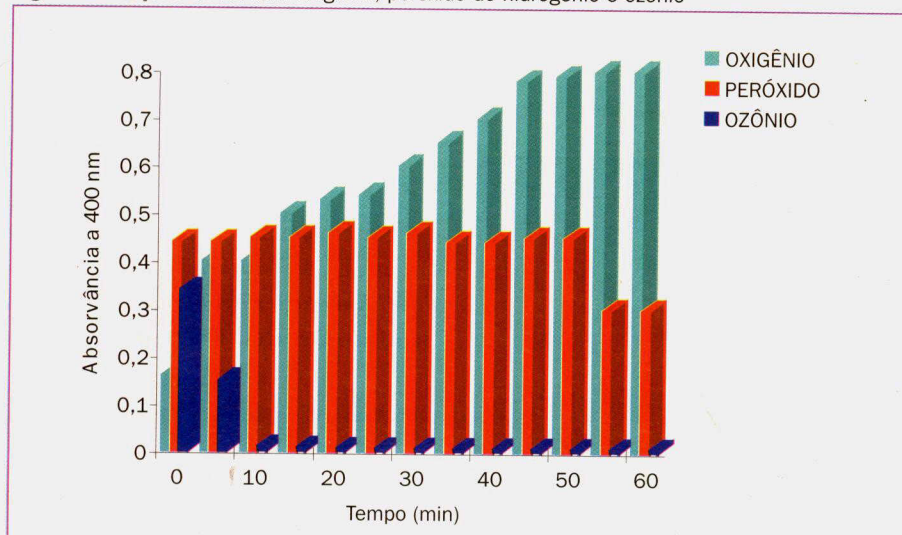


Figura 3. Oxidação das ligninas e extrativos com ozônio

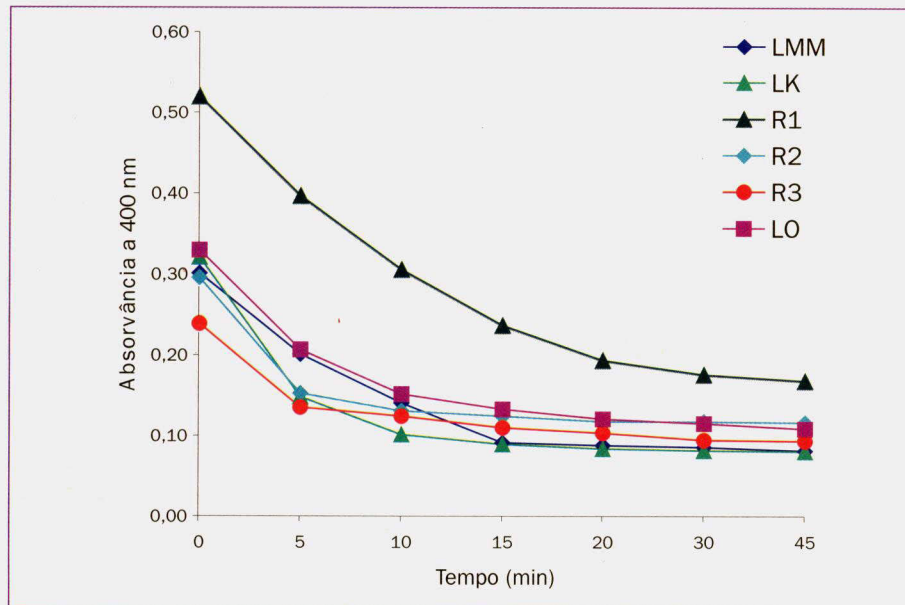


Tabela 1. Branqueamento da polpa kraft de *Eucalyptus* com a seqüência ODEpD

Condições	Seqüência de Branqueamento			
	O	D	Ep	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	90	70	70	70
Tempo, min.	60	60	60	180
Pressão Inicial, kPa	6,0	-	-	-
H ₂ O ₂ , Kg/ton	-	-	5,0	-
NaOH, Kg/ton	7,0	2,9	10,0	3,5
ClO ₂ , Kg/ton	-	10,4	-	20,0
pH final	9,5	2,9	10,0	3,8
Alvura AD.% ISO	41,5	66,5	82,3	88,3
Viscosidade	-	-	-	13

Tabela 2. Branqueamento da polpa kraft de *Eucalyptus* com a seqüência ODEpD precedida por uma extração com acetona:água.

Condições	Seqüência de Branqueamento				
	Eaa	O	D	Ep	D
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	90	90	70	70	70
Tempo, min.	60	60	60	60	180
Pressão Inicial, kPa	-	6,0	-	-	-
H ₂ O ₂ , Kg/ton	-	-	-	5,0	-
NaOH, Kg/ton	-	7,0	2,9	10,0	3,5
ClO ₂ , Kg/ton	-	-	10,4	-	20,0
pH final	-	9,5	2,9	10,0	3,8
Alvura AD., % ISO	42,3	49,1	71,9	85,3	90,7
Viscosidade	45	-	-	-	19

Conclusões

Os extrativos que dão cor escura à polpa kraft de *Eucalyptus* se comportam diferentemente frente aos diferentes agentes de branqueamento de polpas de celulose.

O ozônio mostrou-se o mais eficiente dentre todos na degradação deste material. Entretanto, ele não foi capaz de degradar totalmente o extrativo extraído com acetona:água.

A introdução de uma etapa de extração com acetona:água, antes de se proceder ao branqueamento de uma polpa kraft de eucalipto pela seqüência ODE_pD, forneceu uma polpa de alvura final de 90,7 % ISO e viscosidade de 19 mPa, índices superiores aos de 88,3 % ISO e 13 mPa, respectivamente, obtidos com a mesma seqüência sem a etapa prévia de extração.

Referências

- Morais, S. A. L.; Veloso, D. P.; Nascimento, E. A.; *Química Nova* **1993**, *16*(5), 435.
- Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L.; Veloso, D. P.; Menezes, S. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*(1), 5.
- Terrones, M. G. H., Nascimento, E. A., Veloso, D. P. e Morais, S. A. L.; *Anais da XVI RA da SBQ*; Caxambú – MG, 1993; TC18.
- Gomide, J. L.; Neto, H. F.; *O Papel* **2000**, no prelo.
- Pepper, J. M.; Baylis, P. E. T.; Alder, E.; *Can. J. Chem* **1959**, *37*, 1241.
- Jiang, Z. -H.; Argyropoulos, D. S.; *J. Pulp Paper Sci.* **1994**, *20*, 183.
- Nascimento, E. A.; Petacci, F.; Brasileiro, L. B.; Morais, S. A. L.; *Anais do VI Encontro Regional da SBQ - MG*; São João Del Rei, 1992; p 79.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido feito sem o apoio financeiro da FAPEMIG.▲