

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

DEPARTAMENTO DE SILVICULTURA

SEÇÃO DE QUÍMICA DA MADEIRA E TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

UTILIZAÇÃO DA MADEIRA NA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Luiz Ernesto George Barrichelo
Celso Edmundo Bochetti Foelkel

1. INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros produtos obtidos da exploração florestal a madeira se constitui no mais valioso. Além de ser ainda usada como combustível é, por outro lado, importante matéria-prima para uma ampla gama de produtos manufaturados dentre os quais se destaca celulose para papel e derivados.

No Brasil praticamente todo o reflorestamento que vem sendo implantado visa o abastecimento de indústrias de celulose e papel.

O nosso País está entre os vinte maiores produtores de celulose e papel, tendo inclusive condições de a curto ou médio prazo ocupar as primeiras colocações como abastecedor mundial. Isso porque a par de excelentes condições de clima e solo para implantação de florestas homogêneas, principalmente de eucalipto e pinos, reune todos os outros fatores básicos para instalação de empresas econômicas e altamente rentáveis.

O Brasil é o maior produtor de celulose e papel da América Latina, tendo produzido em 1973, respectivamente 1.000.000 e 1.600.000 t.

Recentemente o Governo Federal lançou o Plano Nacional de Papel e Celulose (PNPC) que prevê para 1980 uma produção física de 3.680.000 t de papéis e 4.200.000 t de celulose dos quais 2.000.000 t destinadas à exportação.

2. CLASSIFICAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS

De uma maneira geral as matérias-primas podem ser classificadas como:

2.1 - Fibras Vegetais

2.1.1 - Fibras de sementes e frutos. Ex.: linter do algodão, palha de coco, etc.

2.1.2 - Fibras de folhas. Ex.: sisal, fôrmio, abacaxi, etc.

2.1.3 - Fibras de madeira

2.1.3.1 - Coníferas. Ex.: Pinheiro do Paraná, Pinos, etc.

2.1.3.2 - Folhosas. Ex.: eucalipto, espécies nativas, etc.

2.1.4 - Fibras de floema de dicotiledôneas herbáceas. Ex. crotalária, rami, juta, etc.

2.1.5 - Fibras vasculares de monocotiledôneas. Ex.: palhas de cereais (arroz, trigo, etc.), bagaço de cana-de-açúcar, bambu, etc.

2.1.6 - Fibras de estipes. Ex.: coqueiros, palmeiras, etc.

2.2 - Fibras Animais

2.3 - Fibras Minerais

2.4 - Fibras Artificiais

Destas matérias-primas as mais importantes são as fibras vegetais entre as quais se sobressaem as fibras de madeira.

Teoricamente todo material vegetal fibroso pode ser utilizado na obtenção de celulose, porém, do ponto de vista técnico-económico uma série de fatores devem ser levados em consideração:

- a) percentagem de fibras na matéria-prima.
- b) características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas.
- c) quantidade disponível em local de fácil acesso.
- d) possibilidade de regeneração a prazos curtos ou médios da espécie selecionada.
- e) custo relativamente baixo.

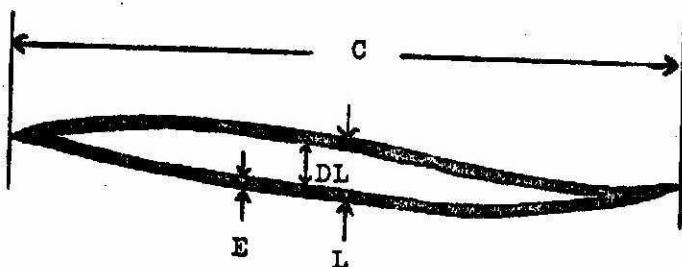
Em nosso meio tem sido utilizadas, com sucesso, as seguintes matérias primas: Pinheiro do Paraná, pinos e eucaliptos de diversas espécies. Em menores proporções: bambu, bagaço, crotalária, palhas diversas e algumas espécies nativas de ocorrência e regeneração natural (principalmente no Sul do País).

3. A MADEIRA - PRINCIPAL MATERIA-PRIMA

3.1. Características anatômicas

Do ponto de vista anatômico são importantes para o estudo da celulose as seguintes características:

- a) comprimento da fibra (C) em mm
- b) largura da fibra (L) em μ
- c) diâmetro do lúmen (DL) em μ
- d) espessura da parede celular (E) em μ



Da mesma maneira são importantes as relações das dimensões entre si a saber: índice de Runkel ($\frac{2E}{DL}$), fração parede ($\frac{2E}{L} \times 100$), coeficiente de flexibilidade ($\frac{DL}{L} \times 100$), índice de enfilamento ($\frac{C}{L}$), etc.

As correlações das características das fibras e suas influências sobre as propriedades físico-mecânicas da celulose ou papel tem sido objeto de estudos há muitos anos, por inúmeros pesquisadores, existindo uma vasta literatura sobre o assunto.

Em termos de comprimento de fibra as madeiras são classificadas em:

a) Madeiras de fibras longas - geralmente provenientes de coníferas.

b) Madeiras de fibras curtas - geralmente provenientes de folhosas.

O quadro I apresenta alguns valores encontrados para as matérias-primas mais usuais.

Quadro I - Valores médios de dimensão de fibras.

MATÉRIA PRIMA	IDADE	C	L	DL	E
Pinheiro	25	5,15	47,11	34,22	6,44
<u>Pinus elliotii</u>	8	3,14	45,31	34,88	5,41
<u>Eucalyptus saligna</u>	7	0,95	15,05	6,37	4,34
Bambu	-	2,00	14,20	3,73	5,00
Bagaço de cana de açúcar (fração fibrosa)	-	1,70	25,70	11,60	7,00

3.2 - Propriedades físicas

As principais propriedades físicas relacionadas com a produção de celulose são: densidade básica, higroscopidade e calor específico. Destas, somente a primeira possui aplicação prática.

3.2.1 - Densidade básica

A densidade básica da madeira é uma propriedade importante dada suas relações com rendimento dos processos e/ou cozimentos, velocidade de impregnação da madeira pelos licores de cozimento, maior ou menor facilidade para refinação da celulose, propriedades das celuloses ou papéis, etc.

Esta propriedade é definida pela relação entre o peso absolutamente seco da amostra que está sendo ensaiada e o seu volume saturado ou verde.

$$ds = \frac{P_{as}}{V}$$

ds = densidade básica em g/cm^3 ou t/m^3

P_{as} = peso absolutamente seco da amostra em g ou t

V = volume saturado ou verde da amostra em cm^3 ou m^3

De uma maneira geral as coníferas apresentam menores densidades que as folhosas havendo exceções como é o caso do kiri, guapuruvu, embaúba, etc., que sendo folhosas apresentam densidades bastante baixas.

Tem-se observado que a densidade básica aumenta com a idade da árvore até um certo ponto quando praticamente se estabiliza.

O quadro II apresenta alguns valores encontrados para matérias-primas diversas.

Quadro II - Densidade básica de algumas matérias-primas.

MATÉRIA-PRIMA	IDADE	DENSIDADE BÁSICA
Pinheiro do Paraná	25	0,452
<u>Pinus elliotii</u>	8	0,316
	9	0,338
	12	0,344
<u>Pinus taeda</u>	9	0,328
	11	0,347
	12	0,366
<u>Pinus cocarpa</u>	6	0,362
	12	0,412
<u>Eucalyptus saligna</u>	5	0,500
	7	0,582
<u>Eucalyptus propinqua</u>	5	0,526
	7	0,613
Kiri	5	0,220
Guapuruvu	5	0,210
Embaúba	-	0,190

3.3 - Propriedades químicas

3.3.1 - Composição qualitativa

Em princípio, os componentes químicos da madeira podem ser divididos em dois grandes grupos: componentes fundamentais e componentes accidentais.

Componentes fundamentais são compostos orgânicos que aparecem em toda e qualquer madeira e sem os quais a mesma perde sua identidade. São usualmente divididos em duas classes: holocelulose e lignina. A holocelulose compreende a celulose, que é o principal componente da madeira e as hemiceluloses que podem ser subdivididas em hexosas e pentosas.

O principal componente das fibras da madeira é a celulose, enquanto que a lignina ocorre principalmente na lamela média que une as fibras entre si.

Componentes accidentais são compostos orgânicos e inorgânicos não essenciais para a estrutura das paredes celulares e lamela média. Usualmente podem ser removidos com um solvente apropriado sem afetar a estrutura física da madeira. São agrupados em duas classes: extrativos e compostos minerais.

3.3.2 - Composição quantitativa

Do ponto de vista da indústria de celulose, a madeira é geralmente analisada no que diz respeito a:

- a) Solubilidade em água fria e quente, álcool-benzeno, éter etílico, NaOH 1%
- b) Teores de holocelulose, alfa-celulose e celulose Cross e Bevan
- c) Teor de lignina
- d) Teor de pentosanas
- e) Teor de cinzas, etc.

A composição química tanto qualitativa como quantitativa influencia desde o preparo da matéria-prima para a produção de celulose até a qualidade do produto final.

4. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

Existe uma série enorme de processos em uso todos viáveis do ponto de vista técnico-econômico. Didaticamente, estes processos podem ser classificados como segue:

- a) Processo mecânico
- b) Processos termo-mecânicos, mecâno-químicos e termo-mecano-químicos
- c) Processos químicos
- d) Processos semi-químicos

Todos estes processos visam transformar a madeira até uma forma desfibrada ou desintegrada sem remoção da lignina ou com remoção parcial. A madeira assim transformada recebe o nome de pasta, polpa ou celulose.

Nota: o termo "celulose" possui duplo significado:

- a) Significado químico: polissacarídeo , formado por unidades de D-anidroglicose unidas através de ligações Beta-1,4 que por hidrólise produz única e exclusivamente moléculas de glicose.
- b) Significado técnico: resíduo resultante da deslignificação parcial ou total da madeira.

4.1 - Processo mecânico

Para ser utilizado no processo a madeira é inicialmente descascada e desintegrada em aparelhos especiais denominados "grinders" ou é transformada em cavacos e em seguida submetida à ação de moinhos ou desintegradores de disco.

Dada a inexistência de qualquer tratamento prévio da madeira o produto final denominado pasta mecânica apresenta a maioria das fibras quebradas e consequentemente é de baixa qualidade em termos de resistências físico-mecânicas.

As matérias-primas empregadas são, de preferência, coníferas pouco resinosas ou algumas folhosas claras e de densidade média ou baixa.

A grande vantagem do processo é o seu rendimento que gira em torno de 95%.

As principais características da pasta mecânica são: cor clara, boa capacidade de impressão, alta opacidade, alto volume específico aparente e baixo custo.

Seus principais usos são: papel de jornal, papel para livros de segunda, revistas, catálogos, papelão, papéis absorventes (guardanapos, toalhas, etc.).

4.2 - Processos termo-mecânicos, mecano-químicos, etc.

Fundamentalmente estes processos são semelhantes ao mecânico. A única diferença reside no fato de se lançar mão de temperatura e/ou impregnação com soluções diluídas de produtos químicos visando plastificar a lignina da lamela média e com isso facilitar a separação das fibras.

Com isso a qualidade das fibras é em parte preservada e conse-

quentemente as resistências físico-mecânicas das pastas produzidas são superiores a anterior. Por outro lado a pasta resultante é de cor mais escura.

Os rendimentos dos processos estão entre 80 e 90% e as matérias-primas empregadas são as mesmas do processo mecânico e algumas outras folhosas mais densas.

De uma maneira geral as principais características e usos se aproximam da pasta mecânica.

4.3 - Processos químicos

São processos que visam a remoção parcial da lignina, existente na lamela média permitindo a separação ou individualização das fibras.

O produto resultante do processo recebe o nome de celulose, polpa ou pasta celulósica.

A operação do processo destinada a deslignificação da madeira recebe o nome de cozimento ou digestão e é executada em cozinhadores ou digestores.

Dependendo dos agentes usados na deslignificação os processos são classificados em alcalinos ou ácidos. Entre os alcalinos os principais são: processos soda, sulfato e kraft. Entre os ácidos: processos sulfito-ácido e bissulfito.

4.3.1 - Processos soda, sulfato e kraft

A obtenção de celulose através destes processos é feita em digestores nos quais a madeira, na forma de cavacos, é colocada em contato com soluções de produtos químicos, durante um certo tempo.

Para facilitar a ação do agente de deslignificação geralmente se emprega altas temperaturas e pressões.

Condições típicas de um cozimento sulfato para madeira de eucalipto são mostradas a seguir:

- a) Concentração dos agentes de deslignificação ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) = 35 g/l

- b) Relação licor de cozimento-madeira = 4 litros:1 kg
- c) Temperatura máxima de cozimento = 170°C
- d) Tempo de cozimento até 170°C = 2 h
- e) Tempo de cozimento a 170°C = 0,5 h
- f) Pressão máxima de cozimento = 10 atm

Os processos soda e sulfato são muito semelhantes estando a diferença fundamental na composição do licor de cozimento. O processo soda utiliza exclusivamente hidróxido de sódio (NaOH) enquanto que o sulfato emprega uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S) numa proporção aproximada de 75% do primeiro e 25% do segundo.

Atualmente o processo soda está sendo abandonado em favor do processo sulfato pelo fato de dar menor rendimento e qualidade inferior da celulose. Todavia, o processo soda ainda é largamente empregado na produção de celulose a partir de palhas, bagaço e outros resíduos agrícolas.

A diferença entre processo sulfato e kraft reside no fato deste último produzir uma celulose escura com teor de lignina residual mais elevado o que torna anti-econômico e não recomendado tecnicamente o branqueamento da mesma. As grandes vantagens do processo kraft sobre o sulfato são: maior rendimento e celulose de excepcionais resistências físicas-mecânicas.

Em termos de matérias-primas, os processos sulfato e kraft se destacam pela sua versatilidade não havendo praticamente limitação alguma do ponto de vista técnico. No Brasil o processo sulfato é empregado sobretudo para a produção de celulose sulfato branqueada a partir de folhosas principalmente do gênero Eucalyptus. Por outro lado o processo kraft é utilizado na produção de celulose kraft não branqueada a partir de coníferas entre as quais se destacam as dos gêneros Araucaria e Pinus.

O rendimento destes processos está entre 50 e 60%.

As aplicações das celuloses (branqueadas ou não-branqueadas) vão desde papéis altamente resistentes para embalagens até papéis finos para escrita e impressão.

4.3.2 - Processos sulfito-ácido e bissulfito

À semelhança dos anteriores são processos químicos nos quais a participação de energia mecânica para desfibrar os cavacos é mínima ou desprezível.

A diferença fundamental reside no licor de cozimento que é uma solução de bissulfito de sódio, amônio, cálcio ou magnésio que pode ou não ter um excesso de anidrido sulfuroso dissolvido. Dependendo do pH do licor o processo é classificado como sulfito-ácido ($\text{pH} = 1,5 - 2,5$) ou bissulfito ($\text{pH} = 2,5 - 5,5$).

As vantagens do processo sulfito sobre o sulfato e kraft se baseia no fato de produzir uma celulose não-branqueada mais clara e consequentemente mais facilmente branqueável. Outra vantagem é que a celulose sulfito é refinada com menor dispêndio de energia mecânica e mais rapidamente.

As grandes desvantagens são:

- a) o processo sulfito não pode ser aplicado a toda e qualquer espécie vegetal principalmente resinosas,
- b) necessita geralmente de maiores períodos de tempo de cozimento,
- c) a celulose é menos resistente.

O rendimento do processo está entre 50 a 60% e os usos das celuloses são bastante diversificados destacando-se ^{na produção de} derivados (acetatos, nitratos, rayon, etc.), papéis de escrita e impressão.

4.4 - Processos semi-químicos

São processos intermediários entre os químicos e os mecânicos e consequentemente requerem um tratamento químico suave seguido de um tratamento mecânico visando a separação das fibras.

As principais matérias-primas recomendadas são folhosas e resíduos de serrarias.

O número de processos é bastante grande e comercialmente se destacam: processo soda a frio, processo sulfito neutro (NSSC), processo kraft-semiquímico e processo bissulfito semi-químico.

5. PAPEL

5.1 - Conceito fundamental

Das múltiplas utilizações da celulose o seu emprego como matéria-prima para fabricação de papel é o mais importante.

O termo papel é genericamente dado a uma folha, formada, seca e acabada em uma máquina de papel, partindo-se de uma suspensão de fibras vegetais em água, as quais foram desagregadas, depuradas, refinadas e tiveram ou não adição de outros componentes para dar ao produto final características de utilização.

Dependendo do tipo de papel os principais componentes ou aditivos adicionados isolada ou conjuntamente são:

- argila, caolim, ou qualquer outro mineral semelhante
- carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, dióxido de titânio, etc.
- cola de breu ou similar
- amido
- latex
- resinas artificiais
- corantes, alvejantes óticos, etc.

5.2 - Características do papel

São divididas em:

5.2.1 - Físicas

- umidade
- espessura
- peso específico aparente
- gramatura
- porosidade
- cor
- alvura
- opacidade, etc.

5.2.2 - Químicas

- pH
- celulose
- pentosas
- cinzas, etc.

5.2.3 - Microscópicas

- tipos, dimensões e distribuição de fibras
- aditivos
- colas, etc.

5.2.4 - Mecânicas

- resistência à tração
- resistência ao arrebentamento
- resistência ao rasgo
- resistência a dobragem, etc.

5.2.5 - Outras

As determinações destas características são feitas através de normas padronizadas e norteiam a utilização adequada e correta de um dado papel.

Permitem, inclusive, que para a produção de um papel haja uma orientação sobre que matéria-prima empregar, que processo adotar, etc.

6. BIBLIOGRAFIA

BRITT, K.W. 1964. Handbook of Pulp and Paper Technology. Reinhold Publishing Corporation, N.Y.

BROWNING, B.L. 1963. The Chemistry of Wood. Interscience Publishers, N.Y.

CASEY, J.P. 1960. Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology. Interscience Publishers, N.Y. (3 Vol.)

RYDHOLM, S.A. 1965. Pulping Processes. Interscience Publishers N.Y.

BRAZIL

NEWS FROM CELSO FOELKEL

SUSTAINABLE FORESTRY IN LATIN AMERICA

Sustainable forest management has emerged as a major global issue. Since the 1992 World Summit/UNCED in Rio de Janeiro, a global concern has been placed on management, conservation, sustainable forest products, landscaping, multiple impacts, multiple uses, and biodiversity.

Latin American countries hold a large percentage of the world's forests. In these countries, the forest resources used for pulp and paper production are plantation forests with eucalypti, pines, black wattle, or gmelina. Natural forests of high biodiversity, such as the tropical rain forests, are not used for pulping in the major producer countries (Brazil, Chile, Argentina, Mexico, Colombia, and Venezuela). High-tech plantation forests are responsible for providing the pulpwood, and in some cases, the fuel-wood.

Forest-based industries are concerned about developing forestry principles, criteria and indicators of sustainability, used preferably with the implementation of the Environmental Management System, according to ISO 14001. Labeling of wood products is a market-driven issue, and the manufacturers must promptly respond to keep or to increase market share.

Both Brazil and Chile, the leading Latin American countries in plantation forests, are moving fast in implementing ISO 14001. Some companies, such as Bahia Sul and Riocell in Brazil, have already achieved the certification. Several others are close to this achievement.

It is important to mention the participation of Brazilian delegates in ISO TC 207/Working Group 2, which is developing a technical document to assist the forestry organizations in the use of the ISO 14001 and 14004 standards. This working group comprises delegates from more than 20 countries. Its coordinator is Ken Shirley (New Zealand), and the ISO secretary is Ahmad Husseini (Canada).

In Chile during the past year, the Third International Forestry Round Table was held in Concepción with representatives of nine countries (Canada, United States, Australia, New Zealand, Sweden, Finland, Brazil, Chile, and Mexico). The objective was to find common views about indicators of forestry sustainability, considering the global demands and the country-to-country differences. As a starting point, there was the knowledge that there is no single model for forest sustainability, but many points could be shared and result in a consensus. After 3 days of negotiations and healthy discussions, many subjects were agreed upon. The discussion allowed the participants to propose a Code of Best Forest Practices and to become references for implementing environmental management systems. The next Forestry Roundtable is expected to be held in Alberta, Canada, in September 1997.

—Foelkel is director of technology at Riocell S.A. in Guariba, Brazil.

NEWS FROM DOUGLAS McDANIEL

A REVIEW OF LATIN AMERICAN ECONOMIC BAROMETERS

While it is dangerous to generalize when evaluating overall economic indicators in Latin America, it is worthwhile to review the average figures to determine the "big-picture" trends in this part of the world. Since our industry is closely allied to the economic health of the markets we serve, it is in our best interest to examine the figures from the past several years.

FOREIGN TRADE

In 1996, for the second consecutive year, total Latin American exports (US\$ 248 billion) exceeded their imports (US\$ 245.5 billion). Total trade rose 10.8% from the previous year, with Mexico accounting for over a third of the total trade in the region. Mexico (20%) and Venezuela (13.5%) experienced the largest increase in exports among the 15 countries that showed growth. Fourteen of the 20 nations in the region also saw a growth in imports, led by Mexico (22.4%), Argentina (19.4%), and Brazil (5.7%, a marked decrease from 1995, largely due to government restrictions).

The following is a breakdown of the trading patterns between Latin America and other regions in the world.

LATIN-ASIA TRADE

Accounting for 14% of the total Latin American trade, the Asian connection maintained a modest 1.9% growth in 1996. However, over the past 4 years, the growth has increased well over 60%.

LATIN-EUROPE TRADE

The total trade between these regions increased approximately 8% in 1996 compared with just under a 50% increase over the past 4 years. Europe accounts for 18% of all Latin American trade. The close relationship between MEWRCSUR (Southern South American Trade Union) and the European Union is the engine that promotes trade between the two world regions.

LATIN-U.S. TRADE

The United States, which represents about half of the total trade activity for the region, experienced a 15% increase last year. This compares with a 62% increase over the past 4 years. Trade between Mexico and the United States accounts for close to half of the total Latin-U.S. trade.

INTRA-REGIONAL LATIN TRADE

Latin American and Caribbean countries continued to increase trade among themselves by a hefty 22% during the last year. Over the past 4 years, the volume of intra-regional trade has almost doubled, from US\$ 29 billion to almost US\$ 55 billion.

INFLATION

The annual percentage change for the consumer price index for Latin America and the Caribbean has plummeted over 800% compared with 1993. Average inflation fell from 25.6% in 1995 to 19.3% in 1996. Although they vary from country to country, future average inflation rates are expected to be about 155%.