

VOL. I
2.^a ed.

CELULOSE E PAPEL

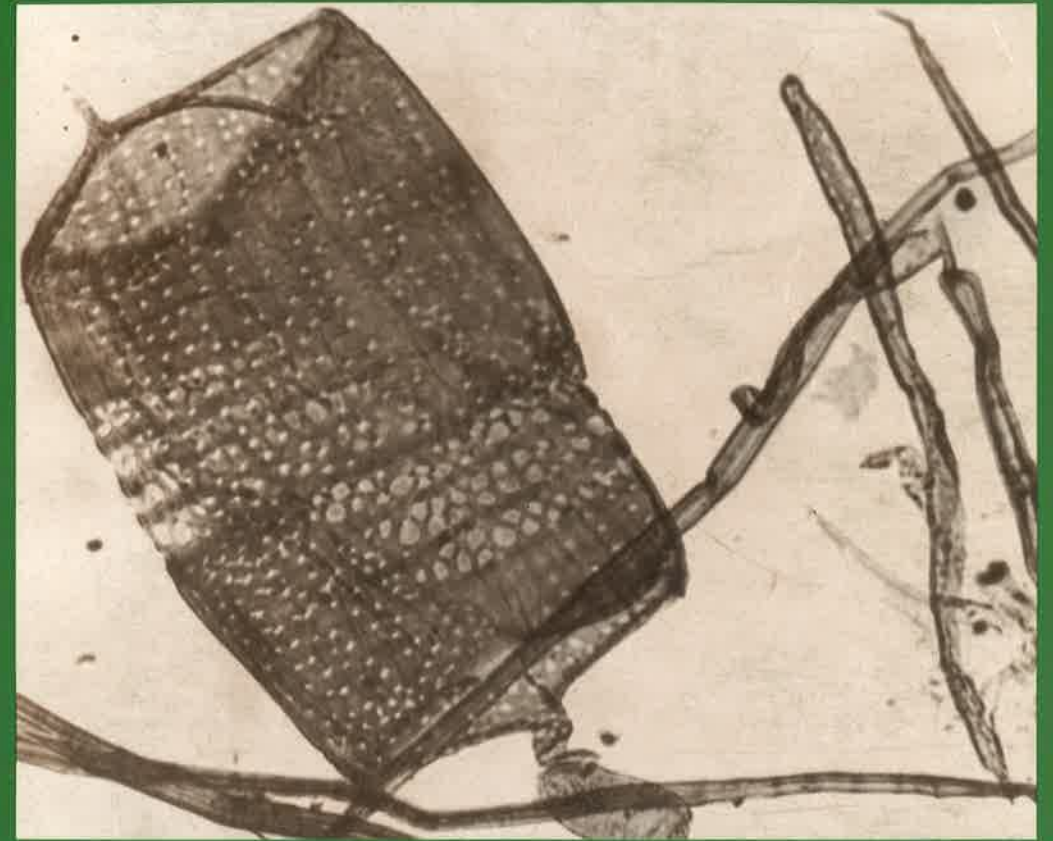
*Tecnologia de
fabricação da
pasta celulósica*

2.^a edição

VOLUME



CELULOSE E PAPEL
Tecnologia de fabricação da pasta celulósica



Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"



Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo S.A.

SENAI
IPT



Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"



Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo S.A.

CELULOSE E PAPEL

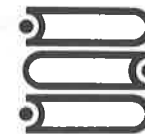
Volume I

TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DA PASTA CELULÓSICA

Revisão Técnica de
Paul Philipp

Coordenação Técnica de
Maria Luiza Otero D'Almeida

São Paulo
1988
(2ª edição)



Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"
Departamento Regional de São Paulo



Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
Centro Técnico em Celulose e Papel

© 1981, SENAI — Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Departamento Regional de São Paulo — Escola “Theobaldo De Nigris”
Rua Bresser, 2315 — Moóca — São Paulo (SP)

IPT — Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A
Centro Técnico em Celulose e Papel
Cidade Universitária “Armando de Salles Oliveira” — São Paulo-SP
Caixa Postal 7141 — CEP 01000 — Endereço Telegráfico: TECNINST
Telex: (011) 83144 INPT BR — Telefone: (011) 268-2211

Esta obra é composta de dois volumes:

VOLUME I — CELULOSE E PAPEL
Tecnologia de fabricação da pasta celulósica

VOLUME II — CELULOSE E PAPEL
Tecnologia de fabricação do papel

FOTO DA CAPA: Pasta celulósica de *Eucalyptus saligna*, processo sulfato.

Editoração e arte-final: Departamento de Divulgação do IPT

Coordenação editorial: Mirian Rejowski de Carvalho

Editoração: Vilma Tavares Teves Varalta

Revisão: Alice Gonçalves Arantes Madeira e Otacília Rodrigues de Freitas

Arte-final: Laura Rumi Yamamura

Fotocomposição, fotolito e impressão: Escola SENAI “Theobaldo De Nigris”

Impresso em São Paulo, Brasil

1ª edição: 1981 (Publicação IPT 1193)

2ª edição: 1988 (Publicação IPT 1777)

ISBN: 85-09-00039-5 (Obra completa) — 85-09-00040-9 (Volume I)

PREFÁCIO DA 1ª EDIÇÃO

Toda política de desenvolvimento tecnológico comporta uma preocupação intensa e constante, focalizando a formação daqueles recursos humanos, cujo desempenho funcional eficiente se constitui na base de sustentação do nível de desenvolvimento visado.

A elaboração de um livro com texto de caráter didático implica em um trabalho de integração e síntese de informações esparsas. Isto o torna altamente valioso, facilitando e catalisando esforços orientados à formação de técnicos especializados, principalmente aqueles de nível médio, fundamentais para o crescimento e desenvolvimento da indústria papeleira do Brasil.

A Escola SENAI “Theobaldo De Nigris”, sentindo a falta desta necessária ferramenta nos cursos em andamento, orientados à formação de técnicos especializados em Celulose e Papel, solicitou a colaboração dos profissionais do Centro Técnico em Celulose e Papel do IPT para preencher esta lacuna.

O presente texto é o resultado dos esforços conjugados de um grande número desses profissionais, também contribuindo na elaboração de parte do texto especialistas da Divisão de Madeiras do IPT. Devemos mencionar, ainda, a valiosa colaboração da Imprensa Oficial do Estado de São Paulo — IMESP, na co-produção gráfica do livro. A todos eles queremos fazer chegar o reconhecimento dos respectivos esforços, na certeza de estarmos contribuindo para a melhor formação de uma importante faixa dos recursos humanos envolvidos no desenvolvimento do setor celulósico-papeleiro do Brasil.

São Paulo, outubro de 1981

H. HORÁCIO CHERKASSKY
Presidente da Associação Nacional
dos Fabricantes de Papel e Celulose

PREFÁCIO DA 2ª EDIÇÃO

Após quase seis anos do lançamento da 1ª edição, já esgotada, do livro "Celulose e Papel", que continua despertando grande interesse nos cursos orientados à formação de técnicos especializados no setor, elaborou-se esta 2ª edição, onde, além da revisão da obra, incluíram-se novos capítulos para descrever os conhecimentos e experiências acumulados no período.

Acreditamos que esta 2ª edição atenderá, de maneira mais profícua, o público, mantendo os propósitos mencionados no prefácio da edição anterior, que são os de contribuir para a formação dos recursos humanos envolvidos no desenvolvimento do setor celulósico-papeleiro nacional.

Merecem o nosso agradecimento: autores, instituições de pesquisa e de ensino e empresas do setor que contribuíram para a realização desta obra.

São Paulo, abril de 1988

H. HORÁCIO CHERKASSKY
Presidente da Associação Nacional
dos Fabricantes de Papel e Celulose

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------|-----|
| Prefácio da 1ª edição | VII |
| Prefácio da 2ª edição | IX |

Capítulo I

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO. <i>Alberto Ferreira Lima, Leopold Rodés e Paul Philipp</i> | 1 |
| 1 Alguns dados da história do papel | 1 |
| 2 Perfil do setor | 6 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 12 |

Capítulo II

| | |
|--|----|
| MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS. <i>Mariza Eiko Tsukuda Koga</i> | 15 |
| 1 Classificação das fibras | 15 |
| 2 Estrutura geral da madeira | 15 |
| Composição do caule | 15 |
| Características anatômicas do lenho ou xilema | 19 |
| 3 Morfologia da célula vegetal | 30 |
| Fibras de vegetais não-madeira | 36 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 39 |
| <i>Glossário</i> | 40 |

Capítulo III

| | |
|---|----|
| COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS. <i>Maria Luiza Otero D'Almeida</i> | 45 |
| 1 Objetivo | 45 |
| 2 Introdução | 45 |
| 3 Celulose | 46 |
| Definição | 46 |
| Estrutura | 49 |
| Grau de polimerização e massa molecular | 53 |
| Reatividade | 54 |
| Histerese | 67 |
| 4 Hemiceluloses | 68 |
| Definição e estrutura | 68 |
| Reatividade | 73 |
| Importância das hemiceluloses | 74 |

O SENAI e o IPT agradecem o apoio financeiro das seguintes empresas:

- Aracruz Celulose S.A.
- Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira S.A.
- Champion Papel e Celulose S.A.
- Indústrias Klabin de Papel e Celulose S.A.
- Rio Grande, Companhia de Celulose do Sul - Riocell.

| | |
|--|-----|
| 5 Lignina | 76 |
| Definição e estrutura | 76 |
| Identificação da presença de lignina em tecidos vegetais | 81 |
| Isolamento | 83 |
| Reatividade | 84 |
| Propriedades | 90 |
| 6 Constituintes menores | 95 |
| Definição | 95 |
| Extrativos | 96 |
| Não-extrativos | 105 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 105 |

Capítulo IV

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS. *Maria Luiza Otero D'Almeida*

| | |
|---|-----|
| 1 Materiais lignocelulósicos não-processados | 108 |
| Polissacarídeos | 108 |
| Lignina | 111 |
| Extrativos | 111 |
| Componentes minerais | 112 |
| 2 Pastas celulósicas não-branqueadas | 112 |
| Número de permanganato | 113 |
| Número Kappa | 113 |
| Número de cloro ou Roe | 113 |
| Número hipo | 114 |
| 3 Pastas celulósicas branqueadas | 114 |
| Alfa, beta e gama celulose | 114 |
| Solúveis em hidróxido de sódio 5, 10, 18 e 21,5% | 114 |
| Número de cobre | 115 |
| Viscosidade | 115 |
| 4 Dados analíticos de materiais lignocelulósicos | 117 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 127 |

Capítulo V

MADEIRA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA. *Alberto Ferreira Lima, Ervin Renato Peres Jara e Verônica Angyalossy Alfonso*

| | |
|---|-----|
| 1 Procedência e abastecimento | 129 |
| Espécies mais utilizadas no Brasil | 130 |
| Caracterização botânica das espécies utilizadas | 130 |
| Origem das espécies utilizadas | 133 |
| Reflorestamento com pinus e eucalipto | 133 |
| Rendimentos de eucalipto e pinus | 140 |
| Distribuição geográfica dos reflorestamentos | 142 |
| 2 Manuseio | 143 |

| | |
|---|-----|
| Pátio de madeiras | 143 |
| Descascamento | 145 |
| Picagem | 157 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 167 |

Capítulo VI

POLPAÇÃO QUÍMICA. *Rosely Maria Viegas Assumpção, Manoel Ricardo Rebello Pinho, Roberto Cahen e Paul Philipp*

| | |
|---|-----|
| 1 Classificação dos processos de polpação | 169 |
| 2 Polpação química alcalina | 170 |
| 3 Processo kraft ou sulfato | 171 |
| Introdução | 171 |
| Produção de pasta sulfato | 171 |
| Recuperação dos reagentes | 172 |
| Terminologia e fatores de conversão | 175 |
| Impregnação dos cavacos | 180 |
| Reações dos constituintes da madeira | 185 |
| Variáveis do processo de cozimento | 192 |
| Modificações do processo kraft | 218 |
| 4 Equipamentos utilizados na polpação alcalina | 235 |
| Digestores | 235 |
| Tanque de descarga e recuperação de calor | 251 |
| 5 Sistema de recuperação dos processos alcalinos | 256 |
| Evaporação | 257 |
| Caldeira de recuperação | 264 |
| Oxidação do licor negro | 269 |
| Preparação do licor branco | 271 |
| 6 Recuperação da terebintina e do "tall-oil" | 278 |
| Recuperação da terebintina | 278 |
| Recuperação do "tall-oil" | 279 |
| 7 Polpação química com sulfitos | 280 |
| Terminologia | 281 |
| Fatores que influem nos processos sulfitos | 283 |
| Reações de deslignificação | 286 |
| Preparação de licores de cozimento | 287 |
| 8 Equipamentos utilizados nos processos sulfitos | 292 |
| 9 Processo sulfito com base cálcio | 295 |
| 10 Processo sulfito com base sódio | 297 |
| 11 Processo sulfito com base magnésio | 299 |
| Sulfito ácido de magnésio | 300 |
| Bissulfito ou processo magnefite | 300 |
| 12 Processo sulfito com base amônio | 302 |
| 13 Polpação sulfito multiestágio | 302 |
| Processo Stora | 303 |
| Processo Billerud | 304 |
| Processo Sivola | 304 |
| Processo Rauma | 304 |
| 14 Polpação sulfito em digestores contínuos | 304 |

| | |
|--|-----|
| 15 Recuperação de reagentes em processos sulfitos | 305 |
| Licor base cálcio | 307 |
| Licor base sódio | 308 |
| Licor base amônio | 308 |
| Licor base magnésio | 311 |
| 16 Processo sulfito — Comparação entre as bases | 311 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 312 |

Capítulo VII

POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO E SEMIQUÍMICA. *José Mangolini*

| | |
|---|-----|
| <i>Neves</i> | 321 |
| 1 Pastas de alto rendimento | 321 |
| 2 Pasta mecânica | 323 |
| Pasta mecânica de pedra | 323 |
| Pasta mecânica de desfibrador pressurizado de pedra | 347 |
| Pasta quimimecânica de pedra | 353 |
| Pasta mecânica de desfibrador de disco | 357 |
| Pasta quimimecânica de desfibrador de disco | 370 |
| 3 Pasta termomecânica | 372 |
| Descrição do processo | 372 |
| Equipamentos | 373 |
| Variáveis | 375 |
| Características e emprego da pasta termomecânica | 378 |
| 4 Pasta quimitemomecânica | 381 |
| Sulfonação e características da pasta | 381 |
| Equipamentos e fluxograma típicos | 386 |
| Processamento de fibras anuais | 389 |
| 5 Pastas semiquímicas | 391 |
| 6 Pastas semiquímicas ao sulfito ácido | 392 |
| 7 Pastas semiquímicas ao sulfato | 393 |
| 8 Pastas semiquímicas ao sulfito neutro | 395 |
| 9 Pastas semiquímicas a soda a frio | 396 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 400 |

Capítulo VIII

PROCESSAMENTO DA PASTA CELULÓSICA. *Alberto Ferreira Lima* ...

| | |
|---|-----|
| 1 Desfibramento | 405 |
| 2 Lavagem | 405 |
| 3 Depuração e limpeza da pasta | 413 |
| 4 Secagem e desaguamento | 418 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 425 |

Capítulo IX

BRANQUEAMENTO DE PASTAS CELULÓSICAS. *Renata Maggion*

| | |
|---|-----|
| <i>Danilas</i> | 427 |
| 1 Evolução do branqueamento | 427 |
| 2 Aspectos gerais do branqueamento | 428 |
| 3 Propriedades ópticas da pasta celulósica | 428 |
| Cor das pastas celulósicas | 431 |
| Mecanismos do branqueamento | 433 |
| Notação dos estágios de branqueamento | 435 |
| 4 Branqueamento de pastas de alto rendimento | 435 |
| Agentes redutores | 436 |
| Agentes oxidantes | 439 |
| Branqueamento em dois estágios | 445 |
| 5 Branqueamento de pastas químicas | 446 |
| Cloração | 447 |
| Extração alcalina | 453 |
| Branqueamento com hipoclorito | 457 |
| Branqueamento com dióxido de cloro | 461 |
| Deslignificação com oxigênio | 465 |
| Outros agentes oxidantes | 474 |
| Tratamento ácido | 475 |
| Branqueamento em multiestágios | 475 |
| 6 Equipamentos | 479 |
| Equipamento para transporte | 479 |
| Equipamento para mistura | 480 |
| Equipamento para retenção | 484 |
| Equipamento para lavagem | 485 |
| 7 Branqueamento por deslocamento | 486 |
| 8 Materiais de construção | 487 |
| Instalação da planta de branqueamento | 489 |
| 9 Preparação de agentes de branqueamento | 490 |
| Preparação do hipoclorito | 493 |
| Preparação do dióxido de cloro | 493 |
| Preparação do ditionito de zinco | 497 |
| Preparação da solução de peróxido de hidrogênio | 498 |
| 10 Efluentes do branqueamento | 500 |
| 11 Química do branqueamento | 502 |
| Reações da lignina com os reagentes de branqueamento | 502 |
| Reações do cloro com a lignina | 503 |
| Reações da lignina com oxigênio e com peróxido em meio alcalino | 507 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | 509 |

Capítulo X

SUBPRODUTOS DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA. *Maria Celina Santana Jordão*

| | |
|--|-----|
| 1 Subprodutos do processo sulfito | 513 |
|--|-----|

| | |
|--|------------|
| Lignossulfonatos | 514 |
| Etanol | 517 |
| Vanilina | 518 |
| 2 Subprodutos do processo sulfato | 519 |
| "Tail-oil" | 519 |
| Terebintina sulfato | 533 |
| Outros subprodutos do processo sulfato | 536 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | <i>536</i> |

Capítulo XI

FONTES DE POLUIÇÃO EM FÁBRICAS DE PASTA CELULÓSICA.

| | |
|---|------------|
| <i>Maria Luiza Otero D'Almeida</i> | <i>539</i> |
| 1 Introdução | 539 |
| 2 Poluição | 540 |
| Poluição do ar | 541 |
| Poluição da água | 542 |
| 3 Parâmetros básicos para medida da poluição | 544 |
| Demanda bioquímica do oxigênio | 545 |
| Demanda química do oxigênio | 545 |
| Sólidos | 545 |
| Cor | 545 |
| pH | 545 |
| Temperatura | 546 |
| 4 Fontes poluidoras em fábricas de celulose | 546 |
| Preparação da madeira | 546 |
| Obtenção de pasta celulósica não-branqueada | 546 |
| Obtenção de pasta celulósica branqueada | 555 |
| <i>Referências bibliográficas</i> | <i>559</i> |

Capítulo I

INTRODUÇÃO

*Alberto Ferreira Lima
Leopold Rodés
Paul Philipp*

1 ALGUNS DADOS DA HISTÓRIA DO PAPEL

Desde os tempos mais remotos e com a finalidade de representar objetos inanimados ou em movimento, o homem vem desenhando nas superfícies dos mais diferentes materiais. Nesta atividade, tão intimamente ligada ao raciocínio, utilizou, inicialmente, as superfícies daqueles materiais que a natureza oferecia praticamente prontos para seu uso, tais como paredes rochosas, pedras, ossos, folhas de certas plantas etc.

Acompanhando o desenvolvimento da inteligência humana, as representações gráficas foram se tornando cada vez mais complexas, passando desse modo a significar idéias. Este desenvolvimento, ao permitir, também, um crescente domínio da circunstância através de utensílios por ele criados, levou o homem a desenvolver suportes mais adequados para as representações gráficas. Com esta finalidade, a História registra o uso de tabletes de barro cozido, tecidos de fibras diversas, papiros, pergaminhos e, finalmente, papel.

Os espécimes mais antigos de papiro, preparados à base de tiras extraídas dos caules de uma planta da família das ciperáceas, muito abundante nas margens do Nilo, foram achados em túmulos egípcios, cuja origem remonta ao ano 3000 A.C. Apesar da descrição oferecida pelo naturalista romano Plínio, O Velho (23-79 D.C.), sobre as técnicas seguidas pelos egípcios na preparação do papiro e dos mais recentes estudos sobre o assunto realizados no Instituto do Papiro do Cairo, não se sabe, ao certo, qual o modo de preparação das lâminas que serviram de suporte à mensagem escrita. Sabe-se, porém, que o uso do papiro continuou, ainda, até o século IX da Era Cristã.

Os pergaminhos de origem animal, na sua forma mais rudimentar, datam do ano 2000 A.C. e, somente por volta do segundo século A.C., aparecem na forma de películas mais delgadas e mais finamente acabadas.

A maioria dos historiadores concorda em atribuir a Ts'ai Lum (105 D.C.) a primazia de ter feito papel por meio da polpação de redes de pesca e de trapos, e mais tarde usando fibras vegetais. Este processo consistia em um cozimento forte das fibras, após o que eram batidas e esmagadas. A pasta obtida pela dispersão das fibras era depurada e a folha, formada sobre uma peneira feita de juncos delgados unidos entre si por seda ou crina, era fixada sobre uma armação de madeira. Conseguia-se formar a folha celulósica sobre este

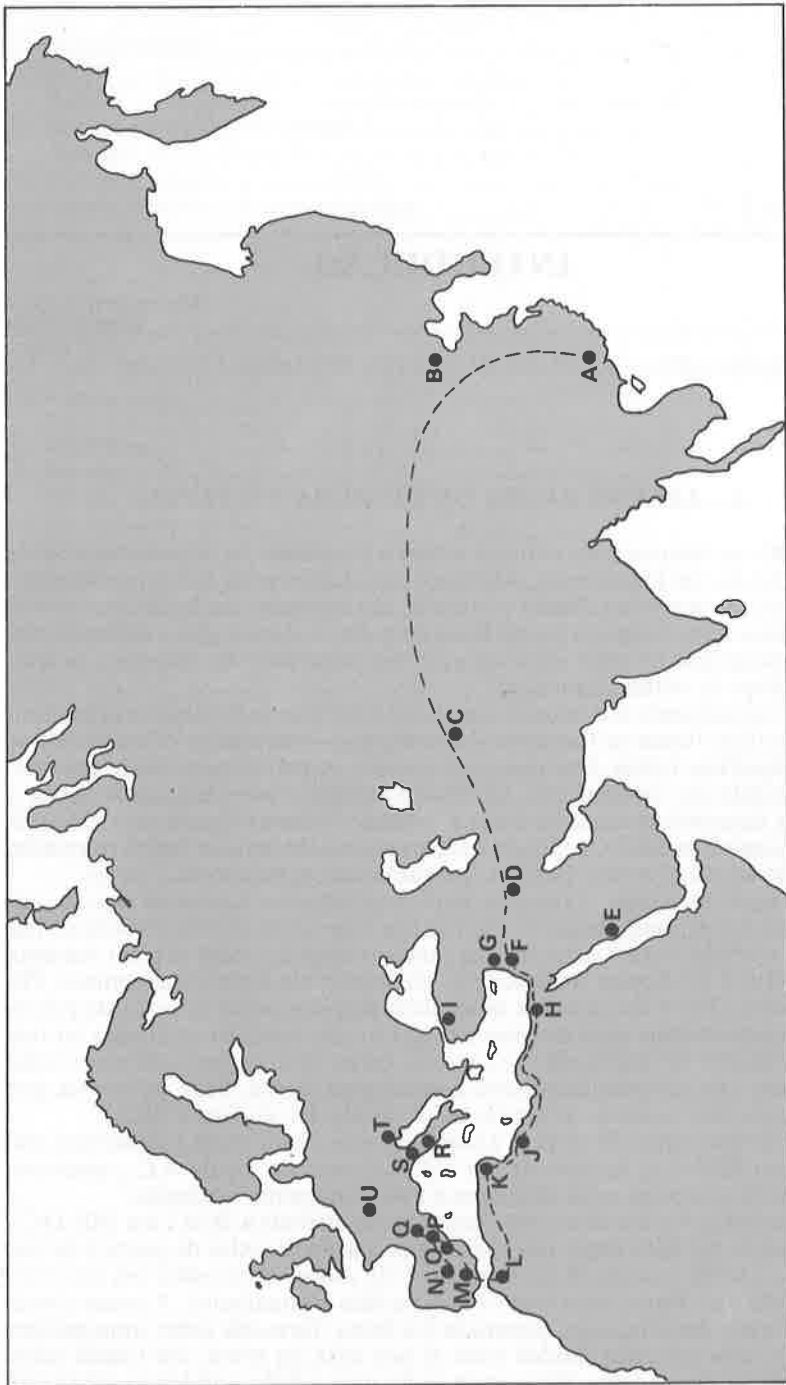


FIGURA I.1 - Deslocamento geográfico da tecnologia papelreira. A - Cantão; B - Pequim; C - Samarkand; D - Bagdá; E - Meça; F - Damasco; G - Hama; H - Alexandria; I - Constantinopla; J - Trípoli; K - Tunísia; L - Fez; M - Córdova; N - Toledo; O - Valência; P - Barcelona; Q - Capelades; R - Roma; S - Bolonha; T - Veneza; U - Richard de Bas.

molde, mediante uma submersão do mesmo na tina contendo a dispersão das fibras ou mediante o despejo de certa quantidade da dispersão sobre o molde ou peneira. Procedia-se à secagem da folha, comprimindo-a sobre a placa de material poroso ou deixando-a pendurada ao ar. Os espécimes que chegaram até os nossos dias provam que o papel feito pelos antigos chineses era de alta qualidade, que permite, até mesmo, compará-lo ao papel normal feito atualmente.

Por outro lado, o uso do papel estendeu-se até os confins do império chinês, acompanhando as rotas comerciais das grandes caravanas. Assim, o arqueólogo A. Stein registra o seu uso no século III, em manuscritos bíblicos do Turquistão. A fabricação do papel, porém, difundiu-se mais lentamente, porquanto os chineses tentaram manter o segredo dessa arte dentro das suas fronteiras. Tudo parece indicar que conseguiram tal propósito até o ano 751 D.C., quando os árabes, instalados em Samarkanda, grande entreposto das caravanas provenientes da China, cativaram uns chineses que, conhecendo a arte de fazer o papel, tornaram possível a quebra do monopólio chinês com o início da produção de papel em Bagdá (795 D.C.). A partir daquele momento, a difusão dos conhecimentos sobre a manufatura artesanal do papel acompanhou a expansão muçulmana ao longo da costa norte da África até a Península Ibérica, onde, no século X, o Califato de Córdova constituiu-se como centro de reconhecida irradiação cultural. Tal fato justifica, portanto, a localização dos primeiros moinhos papelheiros europeus na Península Ibérica, em áreas dominadas pelos sarracenos (Xativa, 1094) ou pelos cristãos (Capellades, 1238) (Figura I.1).

A lista seguinte procura visualizar a velocidade e o direcionamento geográfico da expansão da manufatura do papel, através das datas que constam em registros históricos dos primeiros moinhos papelheiros europeus.

| | |
|---------------------|------|
| Toledo | 1085 |
| Xativa | 1094 |
| Salt | 1154 |
| Capellades | 1238 |
| Fabriano | 1260 |
| Troyes | 1348 |
| Nuremberg | 1390 |
| Marly | 1400 |
| Jemep | 1428 |
| Cracóvia | 1491 |
| Hertfordshire | 1495 |
| Moscou | 1576 |
| Oslo | 1698 |

No fim do século XVI, os holandeses inventaram uma máquina que permitia desfazer trapos em um vaso de forma oval, com uma partição central ao longo de quase todo seu comprimento (Figura I.2).

Em um dos canais assim formados, o vaso estava provido de um rolo cilíndrico montado sobre um eixo, que descansava, por um lado, sobre a partição central e, pelo outro, sobre a parede do vaso. O rolo tinha uma série de barras metálicas fixadas na sua superfície externa e em posição paralela ao eixo. Por baixo do rolo ficava uma placa metálica, munida, na sua face supe-

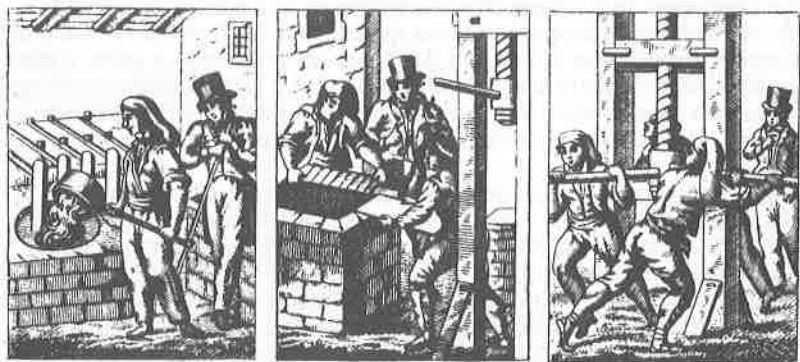


FIGURA 1.2 - Aspectos da fabricação manual de papel a partir de trapos

rior, de barras semelhantes às do rolo, sendo que a distância entre as barras do rolo e as da placa podia ser ajustada convenientemente. Com a revolução do rolo, o material disperso e em suspensão, colocado no vaso, era forçado a se deslocar pelo vão entre o rolo e a placa, onde a ação das barras móveis sobre as fixas levava à desintegração dos trapos em fibras. O uso desta máquina, que passou a ser chamada de *holandesa*, foi se propagando e chegou até nossos dias sem que uma série de aperfeiçoamentos sucessivos tenha modificado a idéia básica. Outra inovação na arte de se fazer manualmente as folhas foi o emprego de telas de arame em substituição aos moldes, inicialmente formados por varetas e, mais tarde, por fios retos.

Na segunda metade do século XVIII, a revolução industrial, principalmente com a intensificação da indústria têxtil, amenizou a constante escassez de matéria-prima para a indústria de papel. Mas, conseqüentemente, aumentou a demanda por difusão e alteração de normas de contabilidade e controle escrito, generalizadas e intensificadas, criando, assim, um mercado com grande poder de consumo. Por sua vez, o incremento dos meios de comunicação, através das notícias via jornais, conhecimento via livros escolares e obras literárias, contribuiu para um desenvolvimento impressionante do setor.

Já em 1719, o célebre francês Réaumur sugeria o uso da madeira como fonte de fibras para produção de papel. Em 1765, Schaffer, um clérigo de Regensburg, do sul da Alemanha, publicava suas *experiências papeleiras* feitas com as mais diversas espécies vegetais, como cabelos das sementes de certas árvores, material esse empregado na confecção de vespeiros, serragem, madeira (abeto), palha, resíduos agrícolas, folhas vegetais etc. Por volta de 1800, o papeleiro Koops publicava, também, um relatório histórico sobre a invenção do papel impresso em papel feito de palha e de madeira, cuja coloração era ainda pouco atraente e a massa apresentava ainda bastante material não-desintegrado. Logo no início do século XIX, Koops patenteava o processo da polpação da palha, de destintamento e de reciclagem de papel velho para manufatura de papel novo.

Na ausência de um método viável de branqueamento, até fins do século XVIII, o papel branco só podia ser obtido a partir de trapos brancos. Embora esta prática evitasse a deterioração posterior do papel pela ação de resíduos do agente alvejante, restringia sensivelmente a capacidade produtora.

No fim daquele século, a descoberta do cloro e a produção de pó alvejante ampliou o círculo das matérias-primas possíveis, incluindo as coloridas, que até então tinham sido relegadas a segundo plano. O efeito deteriorador, exercido pelos novos agentes sobre o material, motivou estudos sistemáticos do processo de branqueamento, levando à criação de modos e condições que minimizaram o eventual dano causado ao material.

Se a contínua escassez de matéria-prima propiciava a inovação de novos recursos, o crescente volume requisitado clamava por processos mais eficientes. Observa-se, ao lado do surgimento de novos materiais, a concepção e a criação de equipamentos, cuja ação substituía, com vantagem, a mão-de-obra de oferta limitada. Entre esses equipamentos pode-se destacar a mesa formadora dos irmãos Fourdrinier; mesmo infelizes no desempenho comercial, seus nomes continuaram ligados por muito tempo à máquina de papel, mesmo moderna. As numerosas e pequenas usinas produtoras, de capacidade muito restrita, desapareciam em boa parte, cedendo seu lugar a unidades maiores que, usando equipamento recém-elaborado, apresentavam volumes bem maiores de produção.

Até 1821, a folha formada e consolidada, mas ainda úmida, era removida da seção formadora para ser seca. A partir dessa data, a máquina aparece construída já com a adição de seções de prensagem e secagem da folha contra cilindros aquecidos a vapor, processo esse conservado até hoje.

Na mesma época, especificamente no primeiro quartel do século XIX, o alemão Jllig substituiu a colagem por cola animal pela adição de breu na moagem. Mas, sendo necessário calor para efetuar a colagem, o processo só encontrou aplicação geral com a introdução dos cilindros secadores por volta de 1850. Data de 1829 a primeira patente concedida a Deschelhauser pelo cilindro alisador, capaz de fornecer papel de alto brilho em uma das faces.

Se bem que o branqueamento possibilitava a obtenção de pasta clara e papel claro, seu preço era alto, devido aos custos materiais e operacionais. Um barateamento considerável foi obtido graças à introdução, em 1844, do processo de pasta mecânica a partir da madeira, desenvolvido por Keller, na Alemanha. Entretanto, o uso exclusivo desse processo levou a um produto fraco e frágil, de pouca permanência. Assim, e até o desenvolvimento posterior de misturas balanceadas, o uso da madeira como matéria-prima não teve uma aceitação plena.

No meio do século passado iniciaram-se os estudos e desenvolvimentos de processos químicos de polpação, começando pelo uso da soda cáustica e logo depois pelo processo ácido (bissulfito).

Conforme a distribuição geográfica, dava-se mais ênfase às espécies vegetais locais, o que levou a desenvolvimentos paralelos de uma série de processos, cuja importância, portanto, era em função dos recursos naturais disponíveis localmente. À medida que estes processos ganhavam em importância regional, matérias-primas outrora importadas deixavam de ser interessantes, se bem que esta reavaliação fosse freqüentemente induzida pelo governo com o intuito de dar maior amparo à indústria doméstica.

A diversificação dos produtos, dos processos e da maquinaria envolvida não aumentou o número de moinhos; pelo contrário, considerações econômicas, organizacionais e operacionais levaram a níveis mais elevados de concentração e integração, tendência atualmente em plena evolução.

2 PERFIL DO SETOR

O setor industrial denominado *Celulose e Papel* engloba as unidades industriais que produzem as diferentes matérias-primas fibrosas utilizadas para a fabricação de papel (pasta química e pasta de alto rendimento), e as unidades fabricantes de papel e cartão.

As Tabelas I.1 e I.2 mostram, respectivamente, a produção por continente nos quinze países com maior produção de pasta celulósica, papel e cartão.

TABELA I.1 - Produção mundial e por continente de pasta celulósica, papel e cartão (1985 e 1986)¹

| CONTINENTE | PASTA CELULÓSICA (10 ³ t) | | PAPEL E CARTÃO (10 ³ t) | |
|------------------|--------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| | 1985 | 1986 | 1985 | 1986 |
| América do Norte | 69 563 | 73 624 | 75 286 | 79 650 |
| Europa | 41 966 | 42 480 | 65 960 | 67 761 |
| Ásia | 20 273 | 20 851 | 40 580 | 43 397 |
| América Latina | 6 579 | 6 808 | 9 213 | 9 942 |
| África | 2 194 | 2 369 | 2 246 | 2 382 |
| Produção mundial | 140 575 | 146 132 | 193 285 | 203 132 |

TABELA I.2 - Os quinze maiores produtores mundiais de pasta celulósica, papel e cartão (1986)^{1,2}

| PASTA CELULÓSICA | | PAPEL E CARTÃO | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| País | 10 ³ t | País | 10 ³ t |
| 1. Estados Unidos | 51 938 | 1. Estados Unidos | 64 416 |
| 2. Canadá | 21 686 | 2. Japão | 21 062 |
| 3. Suécia | 9 395 | 3. Canadá | 15 234 |
| 4. Japão | 9 240 | 4. U.R.S.S. | 9 975 |
| 5. U.R.S.S. | 8 350 | 5. China | 9 986 |
| 6. Finlândia | 7 928 | 6. Alemanha Ocid. | 9 405 |
| 7. China | 6 583 | 7. Finlândia | 7 549 |
| 8. Brasil | 3 970 | 8. Suécia | 7 357 |
| 9. Alemanha Ocid. | 2 219 | 9. França | 5 585 |
| 10. França | 2 022 | 10. Itália | 4 637 |
| 11. Noruega | 1 954 | 11. Brasil | 4 485 |
| 12. África do Sul | 1 875 | 12. Inglaterra | 3 941 |
| 13. Espanha | 1 504 | 13. Espanha | 3 153 |
| 14. Portugal | 1 405 | 14. Coreia | 2 773 |
| 15. Áustria | 1 344 | 15. Taiwan | 2 527 |

TABELA I.3 - Distribuição geográfica da produção de pasta e papel¹

| ESTADO | PARTICIPAÇÃO PORCENTUAL NA PRODUÇÃO TOTAL | |
|---------------------|---|------------|
| | % de pasta | % de papel |
| Alagoas | | 0,05 |
| Bahia | 1,63 | 1,53 |
| Ceará | 0,02 | 0,06 |
| Espírito Santo | 13,81 | 0,18 |
| Maranhão | 0,34 | 0,58 |
| Minas Gerais | 10,42 | 3,18 |
| Pará | 5,91 | 0,33 |
| Paraíba | 0,27 | 0,55 |
| Paraná | 13,87 | 22,14 |
| Pernambuco | 1,38 | 2,33 |
| Rio de Janeiro | 0,14 | 4,40 |
| Rio Grande do Norte | | 0,08 |
| Rio Grande do Sul | 8,03 | 2,03 |
| Santa Catarina | 12,14 | 12,88 |
| São Paulo | 32,04 | 49,63 |
| Sergipe | | 0,05 |
| TOTAL | 100,00 | 100,00 |

TABELA I.4 - Produção por tipo de pasta e papel (1985)¹

| MATERIAL | PRODUÇÃO | | |
|----------|-------------------|---------|-------|
| | 10 ³ t | % | |
| Pasta | química | 3 403,5 | 87,7 |
| | alto rendimento* | 312,5 | 8,0 |
| | semiquímica | 165,4 | 4,3 |
| | Total | 3 881,4 | 100,0 |
| Papel | embalagem | 1 807,1 | 44,8 |
| | impressão | 968,7 | 24,1 |
| | cartões | 457,5 | 11,4 |
| | escrever | 384,7 | 9,6 |
| | sanitários | 288,2 | 7,2 |
| | especiais | 115,2 | 2,9 |
| Total | 4 021,4 | 100,0 | |

(*) Engloba pastas mecânica, termomecânica e quimtermomecânica.

O Brasil produziu, em 1986, 4,0 milhões de toneladas de pasta e 4,5 milhões de toneladas de papel, o que corresponde, respectivamente, a 2,7 e 2,2% da produção mundial e a 58,3 e 45,1% da produção da América Latina.

A distribuição geográfica nacional da participação das indústrias na produção total de pasta e de papel é mostrada na Tabela I.3. Destaca-se a concentração da produção nas regiões sudeste e sul, em particular no estado de São Paulo.

A Tabela I.4 mostra a distribuição da produção, em 1985, por tipo de pasta e papel. A produção de pasta baseia-se, na sua quase totalidade (87,7%), no processo sulfato (kraft). A maior parte da produção de papel (70%) destina-se ao setor de embalagens (44,8%) e para impressão (24,1%). Cabe ressaltar que o país utiliza, intensamente, papéis reciclados (aparas), correspondendo atualmente a cerca de 35% da matéria-prima fibrosa, para produzir papéis/cartões.

Como é observado pela Tabela I.5, a produção brasileira de pasta celulósica, está, fundamentalmente, baseada na madeira (95%), sendo o eucalipto a nossa principal matéria-prima (65%).

A evolução histórica da produção de pasta e papel nas duas últimas décadas é apresentada na Figura I.3². Os últimos 10 anos evidenciaram a capa-

TABELA I.5 - Matérias-primas vegetais para produção de pasta celulósica, exceto pasta química para dissolução e pasta de alto rendimento (1984 e 1985)²

| MATÉRIA-PRIMA | PRODUÇÃO DE PASTA (t) | |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 1984 | 1985 |
| Resíduos agrícolas e plantas anuais | | |
| • Babaçu | 22 212 | 11 477 |
| • Bambu | 36 338 | 34 307 |
| • Sisal | 55 218 | 31 757 |
| • Bagaço de cana | 62 282 | 60 323 |
| • Outros | 3 128 | 3 578 |
| Sub-Total | 179 178 (5,3%) | 141 434 (4,1%) |
| Madeiras | | |
| • Pinheiro | 842 959 | 988 676 |
| • Eucalipto | 2 182 899 | 2 214 658 |
| • Outras | 169 897 | 68 119 |
| Sub-Total | 3 195 755 (94,7%) | 3 271 453 (95,9%) |
| Produção total | 3 374 933 (100,0%) | 3 412 887 (100,0%) |

cidade de desenvolvimento do setor, com a produção de papel evoluindo a uma taxa média anual da ordem de 8%, e a de pasta de 11%.

Em consequência, o Brasil alcançou praticamente a auto-suficiência e tornou-se um importante exportador (Figura I.4). Em 1986, as exportações atingiram US\$ 687 milhões, enquanto as importações foram da ordem de US\$ 160 milhões (papel para imprensa e pasta de fibra longa)³.

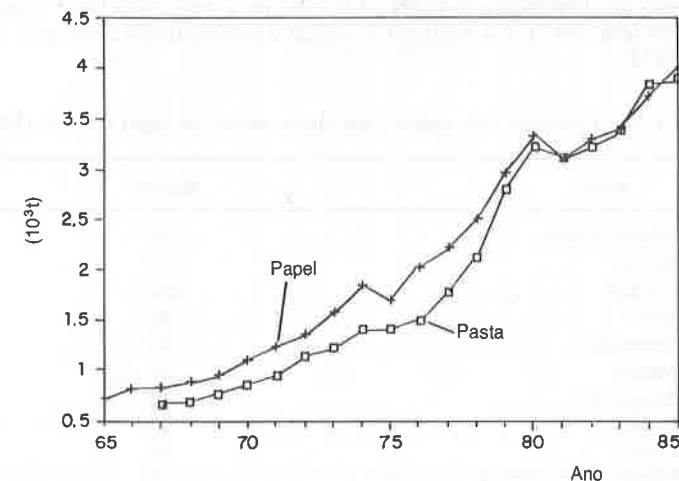


FIGURA I.3 - Produção total de pastas e papéis (1965 - 1985)

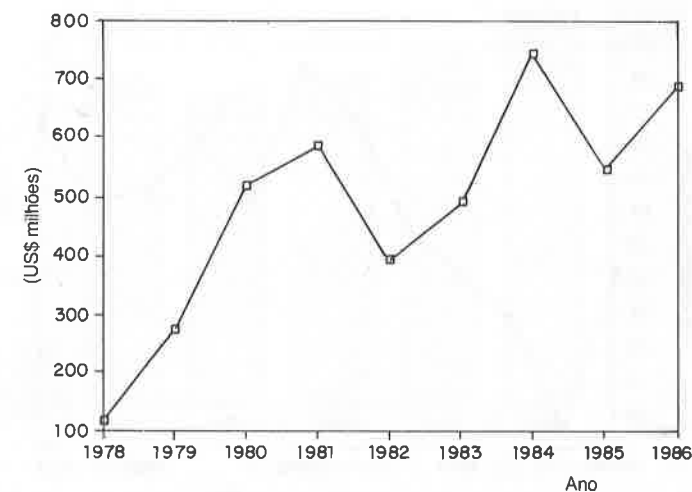


FIGURA I.4 - Evolução da exportação brasileira de pastas e papéis (1978-1986)

Em 1986, a demanda doméstica de papel e pasta esteve bastante aquecida; mesmo com o setor operando a plena carga (90% de utilização da capacidade instalada)³, houve dificuldades para atender aos picos de demanda. Embora o consumo anual “per capita” de papel tenha subido para 29,3 kg/habitante, é ainda bastante inferior quando comparado aos maiores consumidores, como os Estados Unidos (280 kg) e a Suécia (230 kg). Convém ressaltar que o consumo interno no Brasil é bastante desproporcional. A região Sudeste, por exemplo, apresenta um elevado consumo, estimado em torno de 70 kg/habitante.

A título de ilustração, a Tabela I.6 mostra o consumo “per capita” em alguns países (em 1985), e a Figura I.5 indica a evolução do consumo brasileiro, desde 1974¹.

TABELA I.6 - Consumo “per capita”, em alguns países, de papel e cartão (1985)¹

| PAÍS | kg/ano |
|----------------|--------|
| Estados Unidos | 284 |
| Suécia | 235 |
| Canadá | 202 |
| Israel | 80 |
| Venezuela | 41 |
| México | 32 |
| Argentina | 29 |
| Brasil | 27 |
| Chile | 24 |
| China | 9 |
| Paraguai | 8 |
| Índia | 2 |

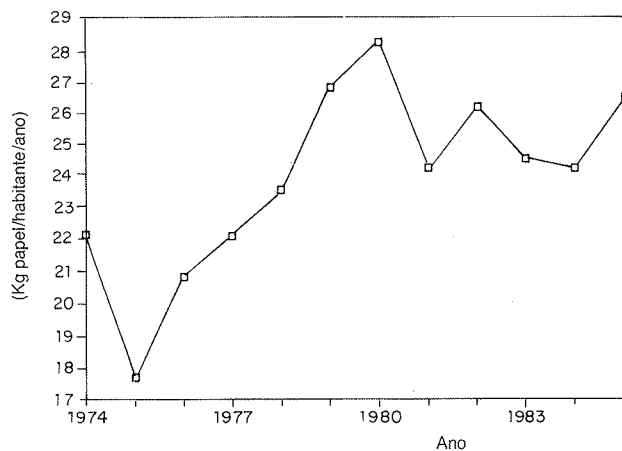


FIGURA I.5 - Evolução do consumo “per capita” anual

Estima-se que o setor, até 1990, contribua anualmente com exportações equivalentes a US\$ 1 bilhão. A evolução da produção, exportação e importação de pasta e papel para o período 1980-1985 pode ser observada nas Figuras I.6 e I.7, respectivamente².

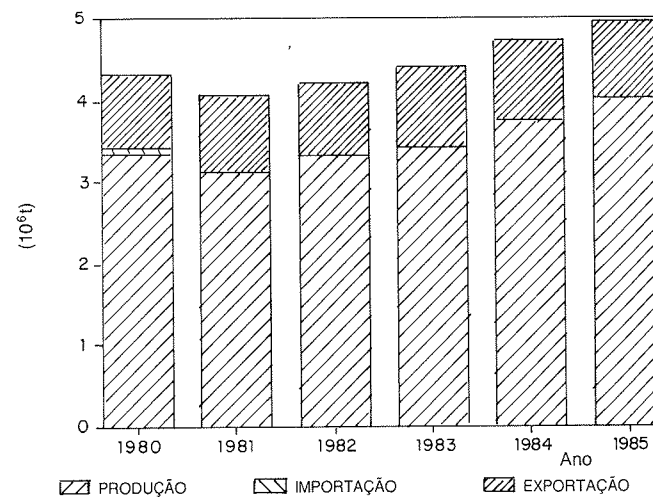


FIGURA I.6 - Evolução da produção, exportação e importação de pastas (1980 - 1985)

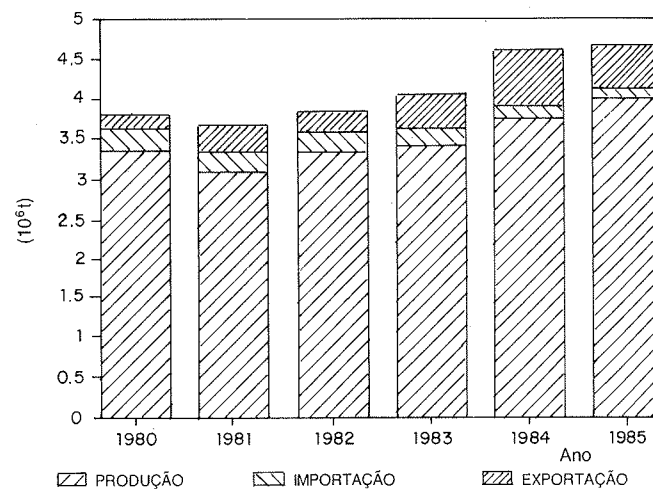


FIGURA I.7 - Evolução da produção, exportação e importação de papéis (1980 - 1985)

Os países desenvolvidos têm enfrentado alguns problemas que podem prejudicar suas perspectivas de aumento de produção: diminuição das áreas florestais, maior rigor das leis para proteção ao meio ambiente e deficiência no suprimento de energia. Tais problemas poderão representar oportunidades para que os países em desenvolvimento aumentem sua participação no mercado internacional de polpa e de papel.

Entre esses países, o Brasil está em uma posição de destaque, devido a uma série de vantagens comparativas, pois:

- é um país com uma vasta área territorial e conta com uma infra-estrutura bem desenvolvida;
- possui áreas apropriadas para reflorestamentos futuros;
- as condições de solo e climáticas são favoráveis ao cultivo de espécies florestais próprias para a produção de polpa;
- as árvores atingem a idade de corte mais rapidamente do que nos países de clima temperado ou frio.

Há, entretanto, um grande risco de crescente escassez de pasta celulósica para o mercado doméstico, dado o interesse de se manter, ou vir a crescer, o atual nível de exportação. Na Tabela I.7 apresenta-se uma projeção de demanda de pastas para 1990 e 1995, considerando, um modelo exportador⁴, prevendo-se um aumento considerável da participação de pastas de alto rendimento na fabricação de papel e cartão, principalmente para o mercado interno.

A tendência de expansão do mercado externo, a elevação atual do preço internacional de pasta celulósica, aliadas, ainda, ao baixo índice “per capita” de consumo de papel no país, indicam para o setor um potencial promissor a curto e médio prazo.

TABELA I.7 - Projeção da demanda de matérias-primas fibrosas para produção de papel e cartão (1990 e 1995)⁴

| MATÉRIA-PRIMA | DEMANDA | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 1990 (10 ³ t) | 1995 (10 ³ t) |
| Pastas químicas | 2 845 | 3 668 |
| Pastas de alto rendimento | 588 | 1 773 |
| Pastas semiquímicas | 178 | 266 |
| Aparas | 1 606 | 1 708 |
| TOTAL | 5 217 | 7 415 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Pulp and Paper International*, 29(7):73-154, July, 1987. Annual Review.
2. ASSOCIAÇÃO NACIONAL dos FABRICANTES de PAPEL e CELULOSE. *Relatório estatístico*. São Paulo, 1985. 172p.

3. CHERKASSKY, H.H. As perspectivas da indústria de papel e celulose. *Celulose e Papel*, 3(9):6-7, mar./abr., 1987.
4. ASSOCIAÇÃO NACIONAL dos FABRICANTES de PAPEL e CELULOSE. Comissão Técnica. Modelo de desenvolvimento do setor de celulose e papel no Brasil para o período de 1985 a 1995. *Celulose e Papel*, 1(3):18-20, nov./dez., 1986.

Capítulo II

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS

Mariza Eiko Tsukuda Koga

1 CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS

A maioria das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertence ao reino vegetal (Tabela II.1). Atualmente, as de maior importância econômica são as *fibras de madeira*, de árvores do grupo das dicotiledôneas arbóreas (Angiospermae) e das coníferas (Gymnospermae). Essas madeiras são, também, conhecidas por folhosas (porosas, duras ou "hardwood") e resinosas (não-porosas, moles ou "softwood").

Embora a maior parte das fibras seja proveniente do tronco das árvores (parte lenhosa), elas também podem vir das folhas, como o caso do sisal, e dos frutos, como o algodão. Para fins especiais são ainda utilizadas, isoladamente ou em conjunto com as de origem vegetal, fibras de origem mineral, animal e sintética (Tabela II.1).

Sendo a madeira a principal fonte de matéria-prima para a produção de pasta celulósica, a sua anatomia, bem como a estrutura da parede celular, são objeto de apresentação especial nos próximos itens.

2 ESTRUTURA GERAL DA MADEIRA

COMPOSIÇÃO DO CAULE

Na seção transversal do tronco distinguem-se as seguintes partes: casca, floema, câmbio, cerne, albarno e medula (Figura II.1).

Casca

A casca*, composta de tecido inativo, também denominada casca exter-

(*) O termo *casca* geralmente é usado para designar todos os tecidos externos ao câmbio vascular. Sendo assim, nas plantas em estágio primário inclui a epiderme, o córtex e o floema primário. No estágio secundário inclui o floema secundário e a periderme.

TABELA II.1 - Classificação das fibras e exemplos típicos

| FIBRA | QUANTO À ORIGEM | EXEMPLOS TÍPICOS |
|------------|--|--|
| | Fibras do fruto | Algodão (semente e coco (endocarpo)) |
| | Fibras de madeira (do lenho ou xilema) | <i>Pinus</i> e araucária Eucalipto, Bétula e Acácia |
| Vegetal | Fibras do caule | Linho, erotalária, juta e rami Palha de cereais, bambu e bagaço de cana |
| | Fibras da folha | Sisal, "fórmio" e cânhamo de manila |
| Animal | — | Lã e seda |
| Mineral | — | Asbestos e fibra de vidro |
| Artificial | — | Celulose regenerada, poliâmida e poliéster |

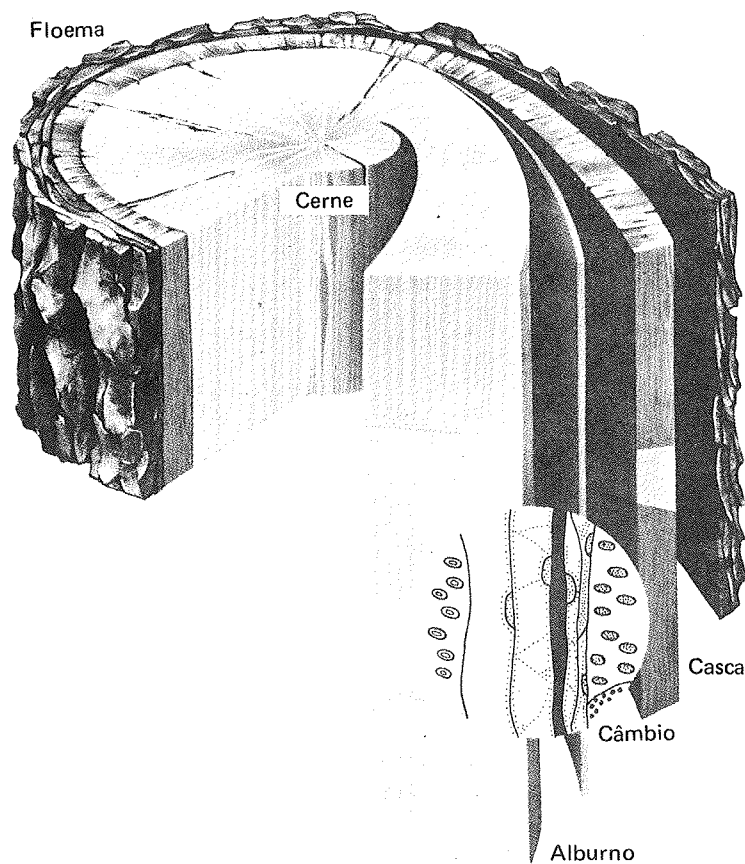
TABELA II.2 - Tipos de células do xilema e suas funções principais

| SISTEMA | TIPOS DE CÉLULAS | FUNÇÕES PRINCIPAIS |
|---------|---|---|
| Axial | Elementos traqueais | Condução de água |
| | Traqueídeos | Sustentação e, eventualmente, armazenamento de substâncias ergásticas |
| | Elemento de vaso | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |
| Radial | Fibras | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |
| | Fibrotaqueídeos | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |
| | Fibras libriformes | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |
| | Células de parênquima | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |
| | Células de parênquima (Traqueídeos com algumas coníferas) | Armazenamento e translocação de substâncias ergásticas |

na, tem a função de proteger os tecidos vivos da árvore contra o ressecamento, ataque de microrganismos e insetos, e injúrias mecânicas e climáticas^{1, 2}.

Floema

O floema é o principal tecido condutor da seiva que carrega os nutrientes das plantas vasculares. Tanto o floema primário, como o secundário possuem os mesmos tipos de células, sendo que o primário, por não possuir raios, apresenta orientação celular no sentido axial, enquanto que o secundário está organizado por dois sistemas de orientação celular, o axial e o radial (Figura II.2).

FIGURA II.1 - Esquema de seção de um tronco¹.

Câmbio

O crescimento em espessura da planta é decorrente da atividade do câmbio vascular, que é o tecido responsável pela formação do xilema e do floema. Consiste de dois tipos de células: as iniciais fusiformes, que originam as células orientadas longitudinalmente no xilema e floema, e as iniciais radiais, que produzem os raios nesses tecidos.

A Figura II.3 mostra a divisão das células iniciais fusiformes, formando novas células do xilema e floema. As iniciais fusiformes são responsáveis pela formação de todo sistema axial do caule (fibras traqueídeas, parênquima axial e elementos de vaso) e as iniciais radiais originam o sistema radial (raios).

A espessura do xilema é muito superior à do floema, devido as iniciais cambiais produzirem maior número de células de xilema do que de floema. Além disso, após um período de, aproximadamente, um ano, o floema perde sua atividade, deslocando-se para o exterior; constitui, assim, a casca externa que se descama periodicamente¹.

Cerne e alburno (xilema)

O xilema é o principal tecido condutor de água e, estruturalmente, é constituído por tipos diferentes de células (Figura II.4 e II.5). Os principais tipos de células do xilema são apresentados na (Tabela II.2)².

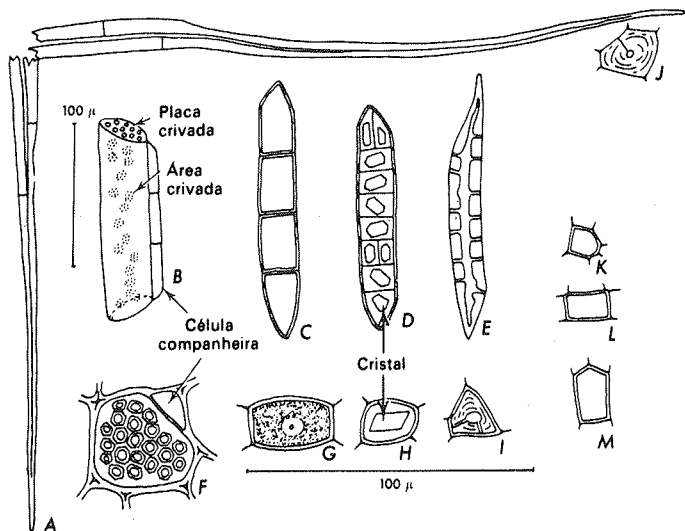


FIGURA II.2 - Tipos de células de floema secundário da dicotiledônea Robinia pseudocacia. A-E - vistas longitudinais; F-J - cortes transversais; A, J - fibras; B - elemento de tubo crivado; F - placa crivada; C, G - células de parênquima floemático; E, I - esclareídes; K, L, M - células dos raios em corte tangencial (K), radial (L) e transversal (M) do floema⁴

Na planta jovem, o xilema consiste de células vivas ou funcionais que, com o passar do tempo, tornam-se inativas para condução e reserva. Essas células inativas constituem o cerne que, geralmente, tem cor diferente do alburno (camada de células funcionais), devido às várias substâncias que acompanham essa transformação. Desse modo, a parte mais interna do alburno, com a perda da atividade fisiológica, vai se transformando em novas camadas do cerne (Figura II.6).

Medula

A medula é um tecido primário, meristemático, contínuo, localizado na região central do caule. Sua função é armazenar substâncias nutritivas para a planta. Tamanho, coloração e forma são muito variáveis, principalmente nas Angiospermae.

Por ser um tecido parenquimático, é muito susceptível ao ataque de microrganismos xilófagos; por isso, encontra-se com medula já deteriorada por ocasião da derrubada (toras ocas).

CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DO LENHO OU XILEMA

Planos de orientação da madeira

Devido ao tipo de crescimento da árvore e à disposição das células no caule, distinguem-se três planos principais, nos quais a madeira normalmente é estudada (Figura II.7).

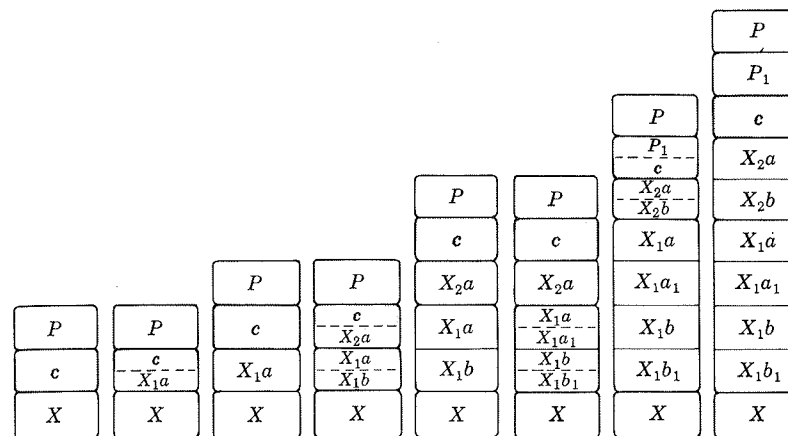


FIGURA II.3 - Esquema da divisão das células iniciais fusiformes do câmbio. C - inicial cambial; X - célula-mãe do xilema; X, (a, a, b, b), X, (a, b) - células-mãe do xilema e seus derivados; P, P1 - células-mãe do floema⁴

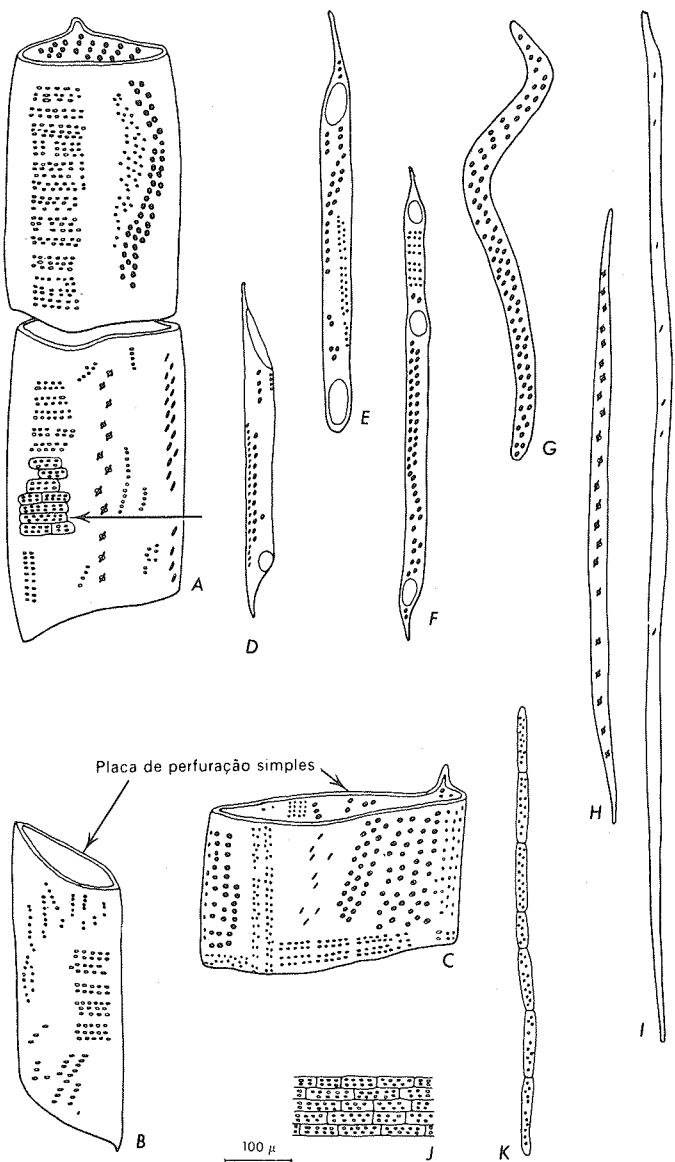


FIGURA 11.4 - Tipos de células componentes do xilema secundário, obtidas dos elementos do lenho dissociado de *Quercus* sp (carvalho). A-C - elementos de vaso de lumena amplo; D-F - elementos de vaso estreitos; G - traqueídeo; H - fibrotraqueídeo; I - fibra libriforme; J - célula parenquimática do raio; K - feixe parenquimático axial²

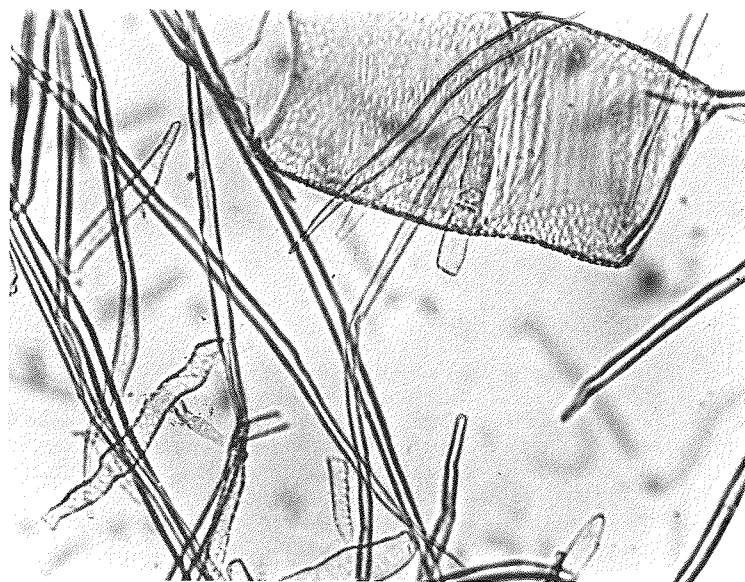


FIGURA 11.5 - Pasta celulósica de *Eucalyptus* sp

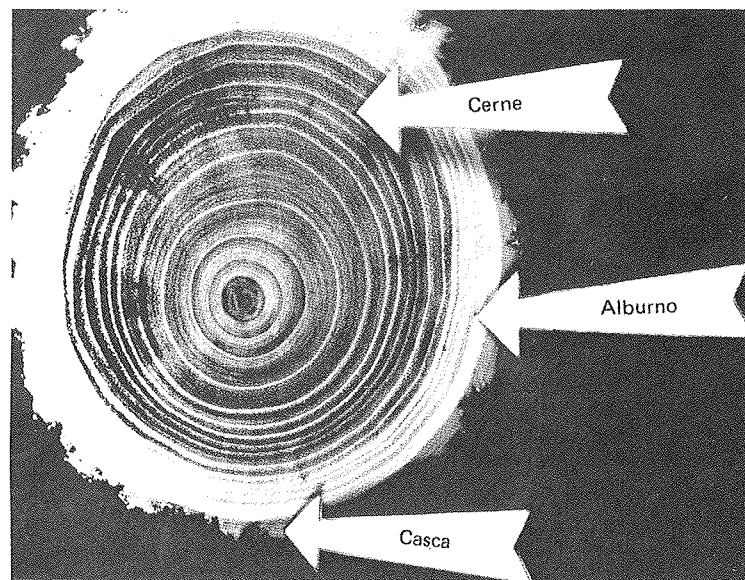


FIGURA 11.6 - Cerne e alburno em uma folhosa⁵

- *Superfície transversal*: é exposta quando a secção é perpendicular ao eixo longitudinal do caule; neste corte pode-se distinguir facilmente os anéis de crescimento, o cerne, o albúrne e os raios da madeira.
- *Superfície radial*: é exposta quando a secção é longitudinal, passando pelo centro do tronco, paralela aos raios e perpendicular às camadas de crescimento.
- *Superfície tangencial*: é exposta quando a secção é longitudinal, perpendicular aos raios lenhosos e, também, tangencial às camadas de crescimento^{1 e 5}.

Camadas de crescimento

Na secção transversal, o lenho revela uma formação em camadas concêntricas, resultantes da atividade periódica do câmbio vascular. Esta atividade periódica pode ser o produto de um período estacional de crescimento, mas existem várias condições ambientais que podem induzir, durante uma estação, à formação de mais de uma camada². Em madeiras provenientes de zona temperada, onde o aumento de camada reflete um ano de crescimento, é possível estimar a idade da árvore pela contagem do número de anéis produzidos do centro do caule até a periferia do xilema. Nas regiões de clima tropical, o crescimento tanto pode ser afetado por épocas de seca e chuva, sem que os anéis correspondam a um período anual de crescimento, como formar mais de um anel durante o ano.

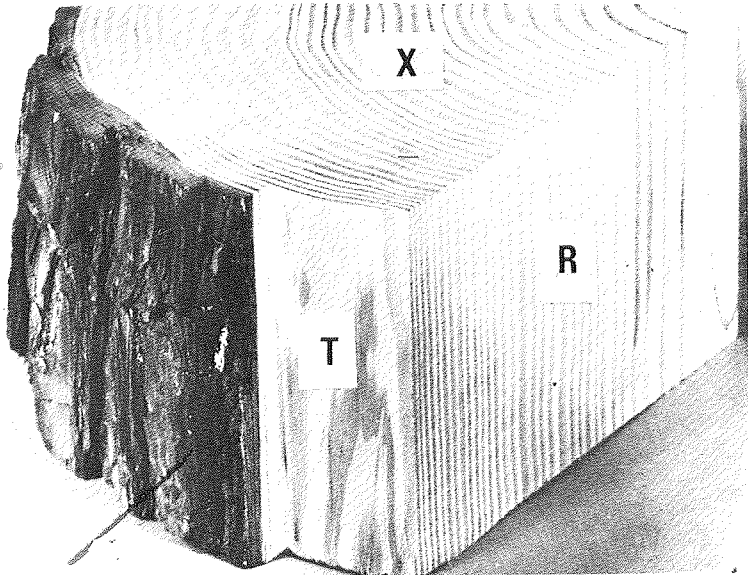


FIGURA II.7 - Planos de orientação da madeira e suas designações. X - superfície transversal; R - superfície radial; T - superfície tangencial¹

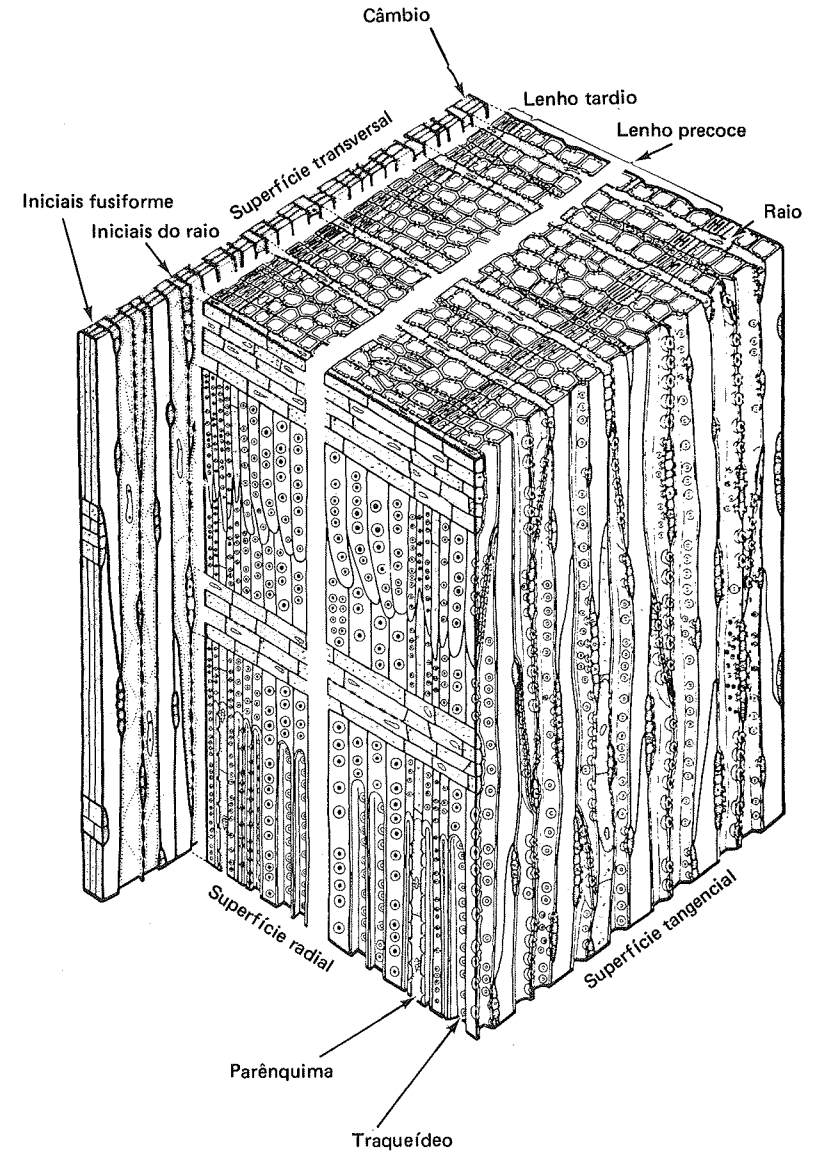


FIGURA II.8 - Diagrama de bloco: madeira de conífera²

Madeira de coníferas

As madeiras das coníferas são de anatomia mais simples do que as das folhosas (Figura II.8). Os tipos de células de coníferas são traqueídeos ou *fi-bras*, parênquima radial e axial, e traqueídeos de raios, que ocorrem na maioria das Pináceas e ao longo das bordas dos raios². Os traqueídeos são células estreitas e alongadas, com um comprimento médio entre 2 e 5 mm.

A Figura II.9A mostra que *fi-bras* de lenho inicial* ou tardio diferem na espessura de parede da fibra, no diâmetro das células radiais e, também, na forma da secção transversal do traqueídeo; os traqueídeos do lenho tardio tendem a ser mais retangulares e com paredes mais espessas. A largura do anel de crescimento e as características das fibras são influenciadas pelas condições ambientais, enquanto que a transição gradual ou abrupta do lenho inicial para o lenho tardio depende, geralmente, de cada espécie.

Na maioria das vezes, as pontuações limitam-se às paredes radiais (Figura II.9C); só no lenho tardio, as paredes tangenciais podem conter pontuações. Estas pontuações permitem a passagem de líquido ou gás entre células vizinhas¹.

Na face radial da fibra também ocorrem áreas pontuadas, chamadas *cam-pos de cruzamento* onde os traqueídeos axiais se encontram com as células radiais (Figuras II.9C e II.10).

Estes campos de cruzamento auxiliam a identificação da madeira ou da pasta celulósica; em uma pasta celulósica essa região constitui área de menor resistência à deformação⁴.

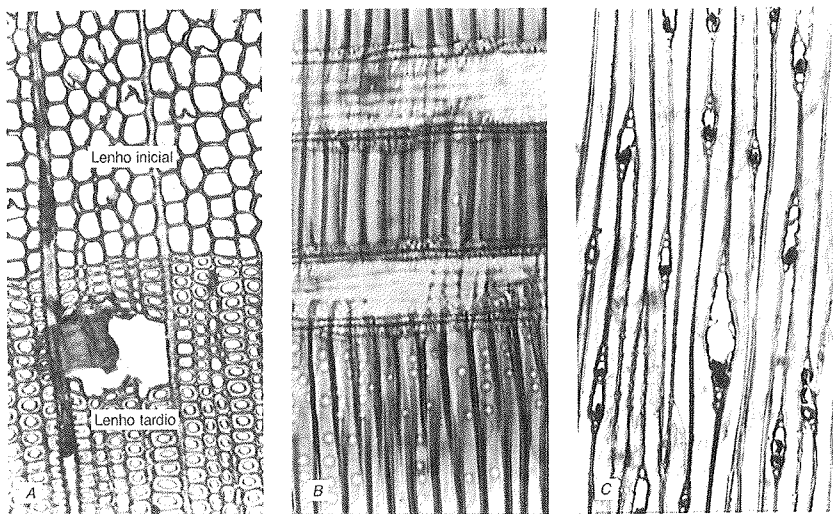


FIGURA II.9 - *Pinus Elliottii*. A - secção transversal (100x); B - secção radial (100x); C - secção tangencial (100x)

(*) O termo *lenho inicial* é também denominado *lenho precoce*.

Madeira de folhosas

A madeira das folhosas (Figura II.11) tem como característica principal a presença de elementos de vaso que são vistos como poros na secção transversal (Figura II.12A). Estes elementos são ligados entre si através da placa de perfuração, formando um tubo contínuo (Figura II.12B). O tipo de placa de perfuração, bem como a forma do elemento de vaso auxiliam a identificação da madeira ou da pasta celulósica (Figura II.13).

Assim como as fibras, também os vasos separam-se durante a polpação; mas, em virtude do seu tamanho, quando comparados com a espessura da folha de papel formado, esses vasos podem ser arrancados durante processos posteriores, como a impressão, danificando a própria folha (Figura II.14). A fibra constitui, com relação à pasta e ao papel, o tipo de célula mais importante. Estas células, na realidade, apresentam diferenças morfológicas, aparecendo na botânica sob várias denominações (fibrotraqueídeos, fibras libriiformes, traqueídeos vasicêntricos e outros), mas são tratadas, genericamente, como fibras.

As folhosas apresentam outros tipos de células: o parênquima axial e o radial. Estas células, sendo pequenas, tendem a aumentar os finos da pasta celulósica (Figura II.15).

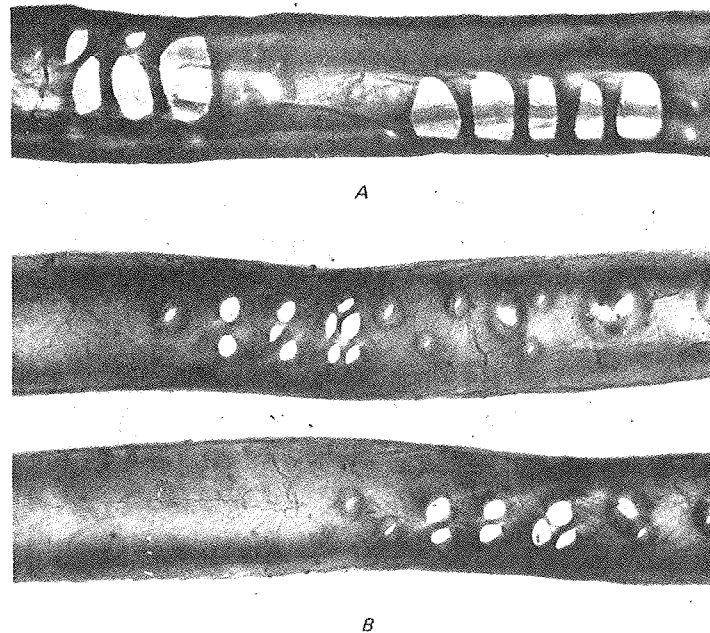


FIGURA II.10 - Pontuações do campo de cruzamento que auxiliam a identificação das pastas celulósicas de coníferas. A - *Pinus silvestris* (400x); B - *Pinus rigida* (400x)⁹

Lenho de reação

Sob madeira ou lenho de reação (Figura II.16) entende-se um lenho com características anatômicas diferenciadas, que ocorre principalmente no lado inferior dos ramos, nos troncos tortuosos e inclinados das coníferas, bem como no lado superior de estruturas semelhantes das dicotiledôneas². Contudo,

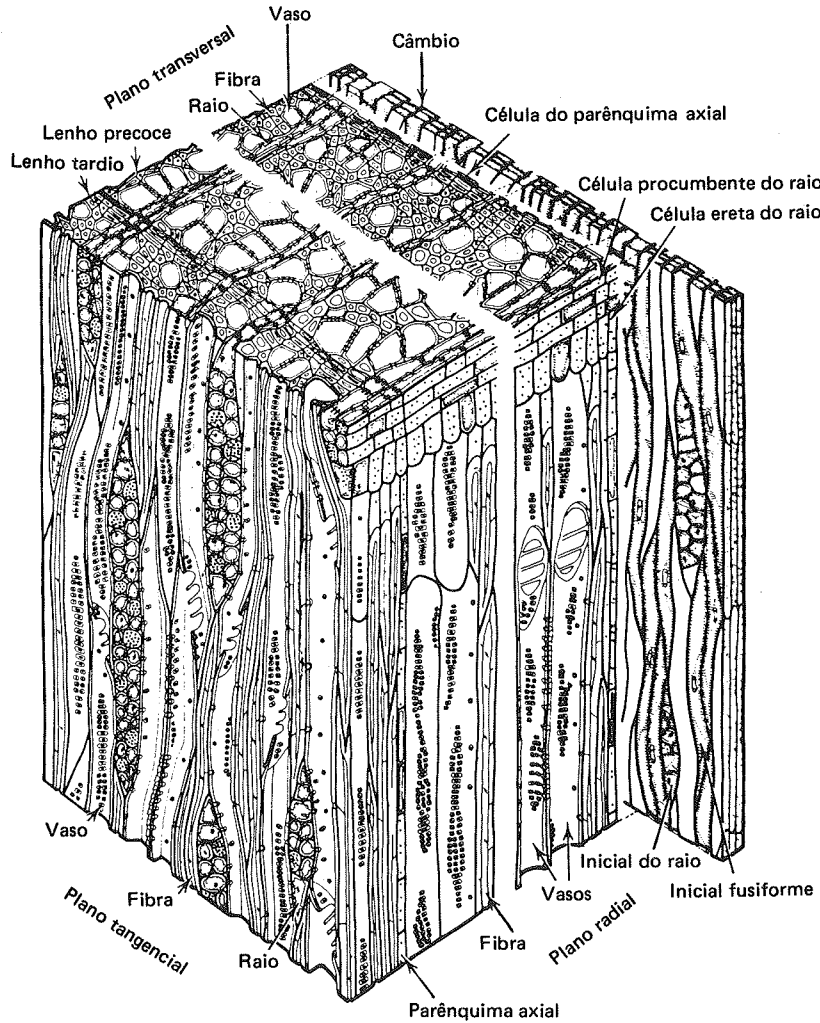


FIGURA II.11 - Diagrama de bloco: madeira de folhosa¹

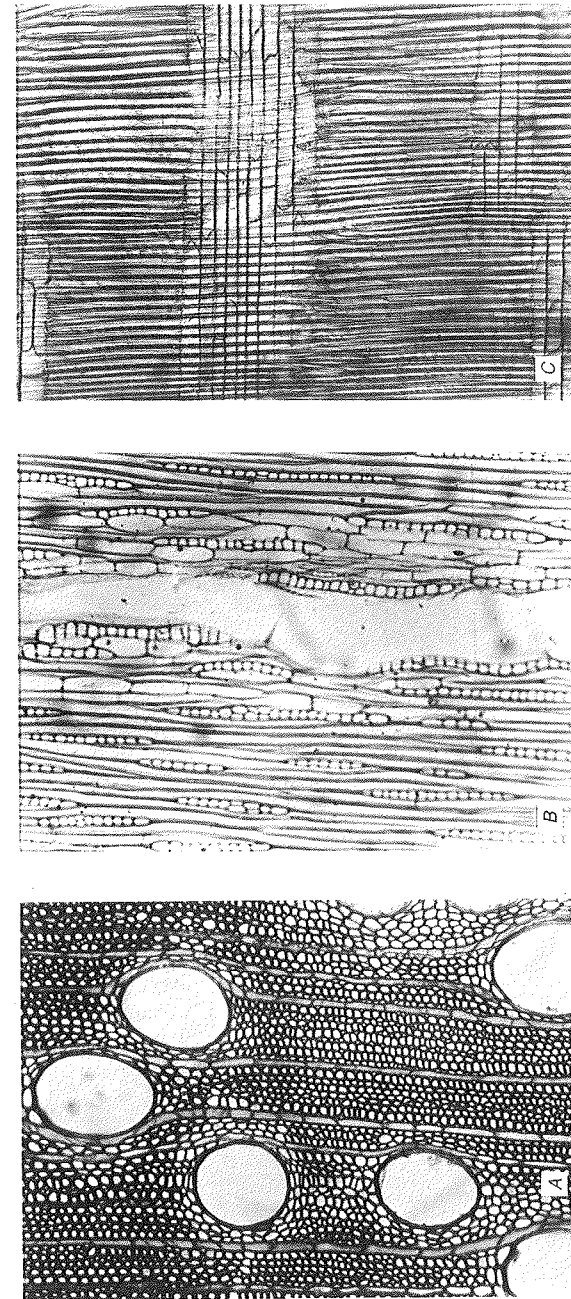


FIGURA II.12 - Eucalyptus saligna. A - seção transversal (100x); B - seção tangencial (100x); C - seção radial (100x)

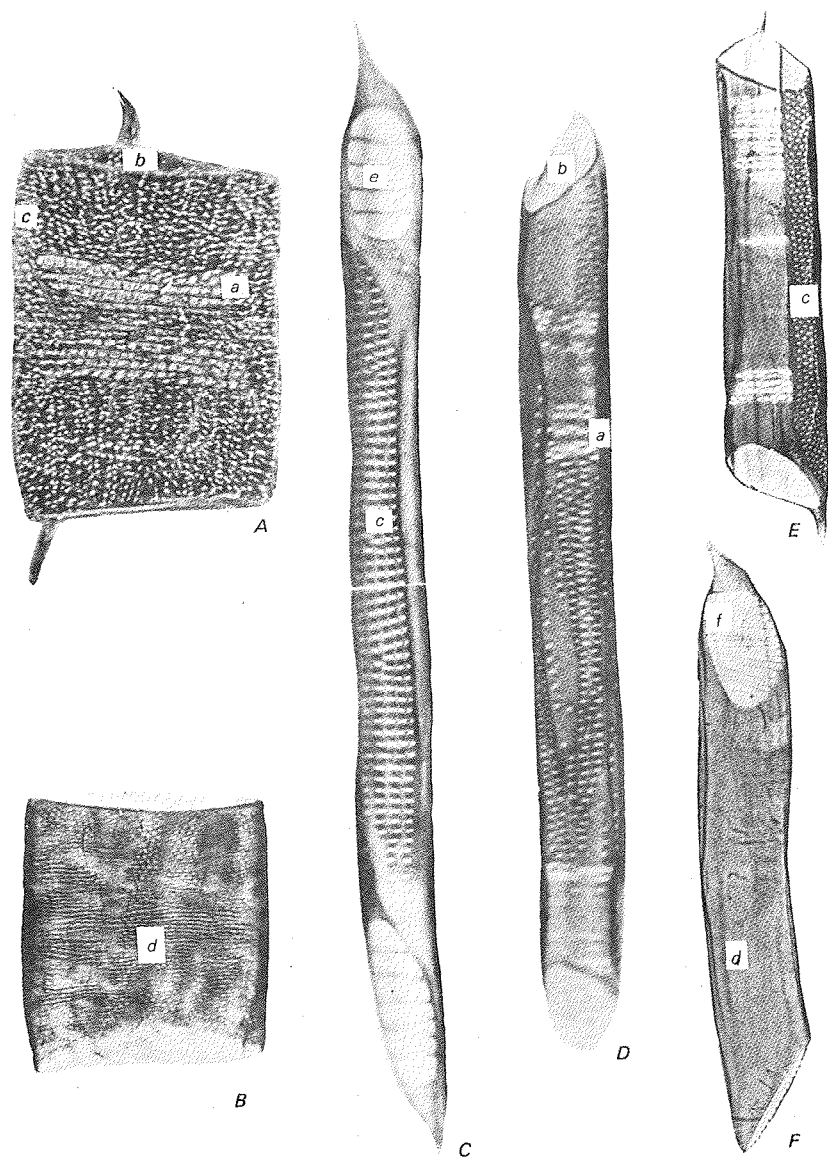


FIGURA II.13 - Elementos de vaso. A - *Eucalyptus deglupta*; B - *Ailantus altissima*; C - *Liriodendron tulipifera*; D - *Fagus grandifolia*; E - *Populus trichocarpa*; F - *Betula papyrifera* Marsh. a - área de contato com o raio; b - placa de perfuração simples; c - pontuação entre elementos de vaso; d - área de contato com o parênquima longitudinal; e - placa de perfuração escalariforme com 4 barras; f - placa de perfuração escalariforme com várias barras

este fenômeno também foi observado em plantas com crescimento acelerado, plantas jovens e eretas⁴.

Chama-se lenho de reação, por ser o lenho desenvolvido no restabelecimento da direção original da planta: lenho de compressão nas coníferas e lenho de tensão nas folhosas. As mais importantes diferenças morfológicas e químicas estão incluídas na Tabela II.3.

No lenho de compressão, o teor de lignina mais elevado tende a diminuir o rendimento em pasta celulósica. Como as fibras são mais curtas e de parede mais espessa, oferecem maior resistência à moagem e ao achatamento, levando a um papel relativamente mais fraco. Em relação ao lenho de tensão, a camada gelatinosa (G) é composta quase que exclusivamente de celulose e, portanto, especialmente adequada para produzir pasta celulósica de dissolu-



FIGURA II.14 - Elemento de vaso de *Eucalyptus* sp na superfície do papel (microscópio eletrônico de varredura)

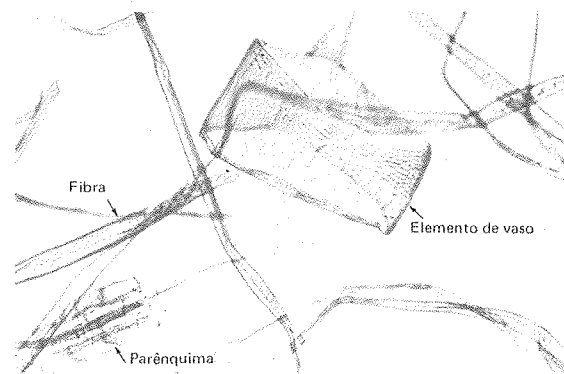


FIGURA II.15 - Pasta celulósica de *Gmelina arborea*, obtida por processo sulfato (100x)

ção com um rendimento elevado, mas na fabricação do papel oferece maior resistência ao acomodamento das fibras, o que é pouco conveniente^{4 e 8}.

Lenho juvenil

Juvenil chama-se a madeira formada, nos primeiros anos, perto da medula. A duração do período juvenil (7 a 15 anos) varia de acordo com cada espécie e com o ambiente¹⁰. Em uma árvore com 15 anos pode ocupar cerca de 85% do tronco e, dos 30 anos em diante, cerca de 10%⁴. De um modo geral, a influência da madeira juvenil é mais acentuada nas coníferas que nas folhosas¹.

As principais diferenças morfológicas e químicas entre lenho juvenil e adulto^{4, 9 e 10}, são que o juvenil apresenta:

- fibras com menor comprimento médio;
- menor densidade específica;
- anéis de crescimento mais largos;
- maiores teores relativos de hemiceluloses e lignina, e menor de celulose.

3 MORFOLOGIA DA CÉLULA VEGETAL

Os compostos orgânicos que fazem parte do vegetal são gerados nas folhas, durante o processo da fotossíntese. Neste processo ocorrem reações químicas,

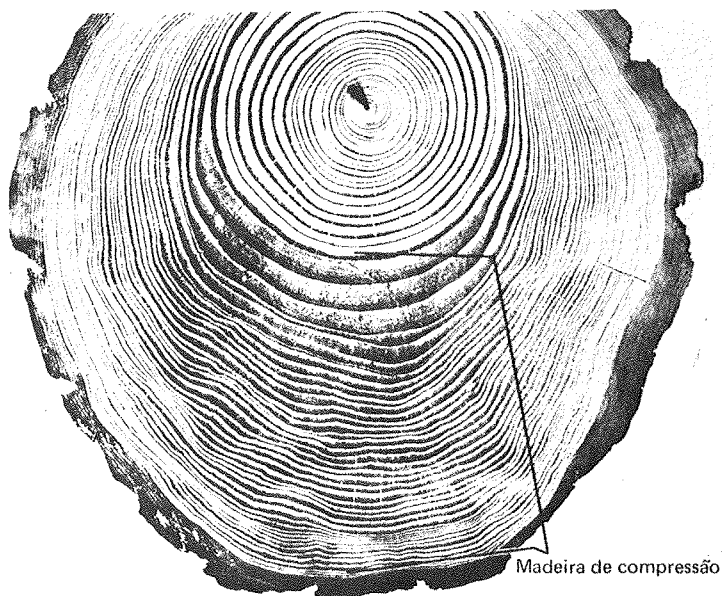


FIGURA II.16 - Madeira de compressão, vista em secção transversal, *Pinus* sp¹

TABELA II.3 - Comparação do lenho de compressão e do lenho de tensão com o lenho normal

| | LENHO DE COMPRESSÃO | LENHO DE TENSÃO |
|----------------------------|---|--|
| CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS | Traqueídeos menores com formato circular e de parede mais espessa | Presença de uma camada gelatinosa (Figuras II.17 e II.18) |
| | Espaços intercelulares | Elementos de vaso de dimensão e ocorrência menores |
| | Ausência da camada S3 | Na camada gelatinosa, as microfibrilas estão orientadas quase que paralelamente ao eixo axial da fibra |
| COMPOSIÇÃO QUÍMICA | Alteração nas camadas de crescimento (Figura II.19) | |
| | A transição do lenho inicial para o lenho tardio apresenta-se gradual | |
| | Maior teor de lignina e menor teor de celulose | Menor teor de lignina e maior teor de celulose |
| | Maior teor de galactonas e menor teor de galactoglucomana | Maior teor de galactonas e menor teor de xilana |

nas quais, em essência, o dióxido de carbono combina com a água, formando os carboidratos; a reação acontece em presença de luz e clorofila (Figura II.20), podendo assim ser resumida:

- o dióxido de carbono penetra diretamente na folha através de pequenas aberturas chamadas estômatos, enquanto que a água necessita percorrer um caminho maior da raiz à folha;
- a concentração de sais no solo, normalmente, é menor do que no interior do pêlo absorvente da raiz; este é o principal motivo pelo qual a água penetra por osmose e, através do alburno, flui para a copa da árvore³;
- os carboidratos são conduzidos verticalmente através do floema e radialmente pelas células radiais, sendo armazenados nas células parenquimáticas ou consumidos, por exemplo, na formação da celulose, lignina, hemiceluloses etc.

Existem, basicamente, dois tipos principais de crescimento: o apical e o de espessura. O crescimento apical é devido ao meristema apical, enquanto que o crescimento em espessura (que forma a madeira) é devido à atividade do câmbio vascular (Figura II.3).

As células formadas por divisão das células cambiais possuem uma parede primária (Pr) bastante delgada, constituída basicamente por celulose e substâncias pectínicas (Figura II.21).

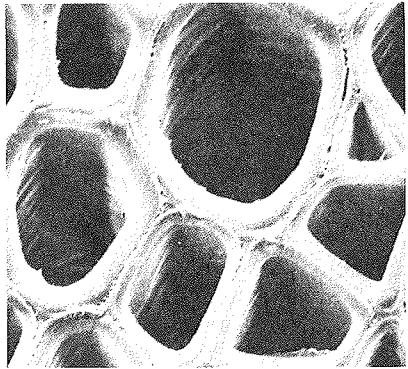


FIGURA II.17 - Madeira normal, vista em secção transversal, *Populus sp*⁴

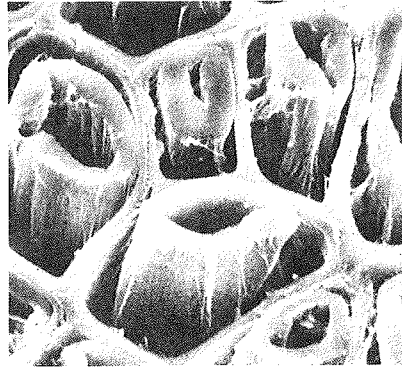


FIGURA II.18 - Presença de camada gelatinosa em madeira de tensão, vista em secção transversal, *Populus sp*⁴

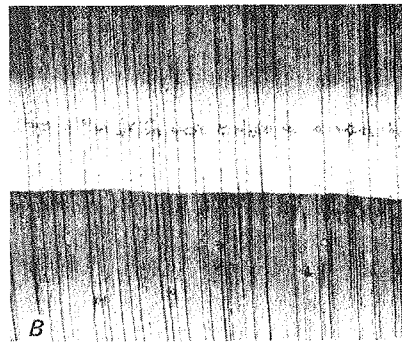
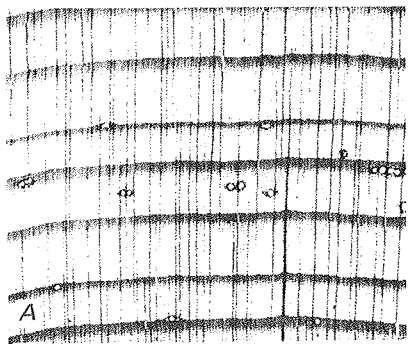


FIGURA II.19 - Transição do lenho inicial para o lenho tardio de *Pseudotsuga menziesii* (conífera). A - lenho normal (transição vítrea); B - lenho de compressão (transição gradual)⁴

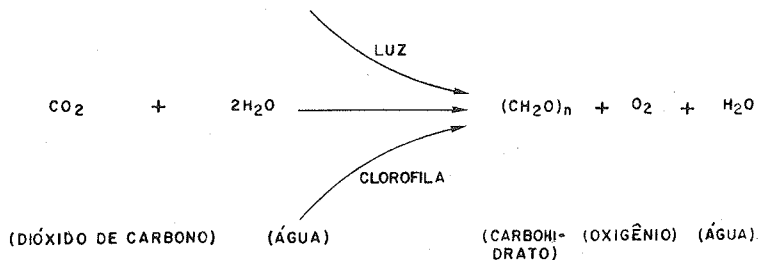


FIGURA II.20 - Reação sumária do processo de fotossíntese

O composto predominante na parede da célula vegetal é a celulose, formada por cadeias de moléculas de glicose, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, unidas entre si por átomos de oxigênio (ver Capítulo III, p. 46). Estas cadeias são agrupadas em feixes, formando as micelas (Figura II.22).

As micelas são agregadas em unidades maiores (microfibrilas), as quais possuem uma largura de 250Å e reúnem cerca de 2 000 moléculas de celulose na secção transversal. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas (macrofibrilas), com largura de 0,4 m e 5×10^5 moléculas de celulose na secção transversal² (Figura II.22).

Após a divisão celular, as células recém-formadas permanecem unidas por uma substância intercelular, chamada lamela média (ML), constituída principalmente por lignina (Figuras II. 21 e II.23).

Sobre a lamela média depositam-se as primeiras camadas de celulose, constituindo a parede primária (PR). Esta deposição é feita de modo pouco regular e pouco compacto. Nesta fase, a célula cresce, forçando a parede a se expandir; em algumas células é a única parede que se forma (Figuras II.21 e II.22). A parede secundária geralmente é depositada após o crescimento da célula ter cessado e constitui uma característica das células lenhosas.

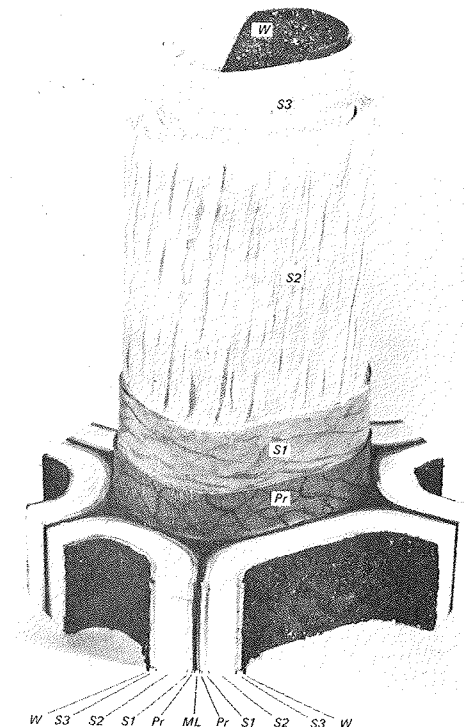


FIGURA II.21 - Esquema da organização da parede celular de um traqueídeo de conífera¹

De acordo com a orientação das microfibrilas, a parede secundária pode ser dividida em 3 camadas. A camada mais próxima da parede primária é a denominada S1. Possui uma espessura aproximada de $0,2 \mu\text{m}$ no lenho tardio e suas microfibrilas formam um ângulo de 50 a 70° com o eixo longitudinal da fibra. A camada seguinte é a S2, bem mais espessa (2 a $5 \mu\text{m}$), representando cerca de 70 a 75% do total da parede celular. Suas microfibrilas formam um ângulo, cerca de 20° , com o eixo longitudinal da fibra, chamado de

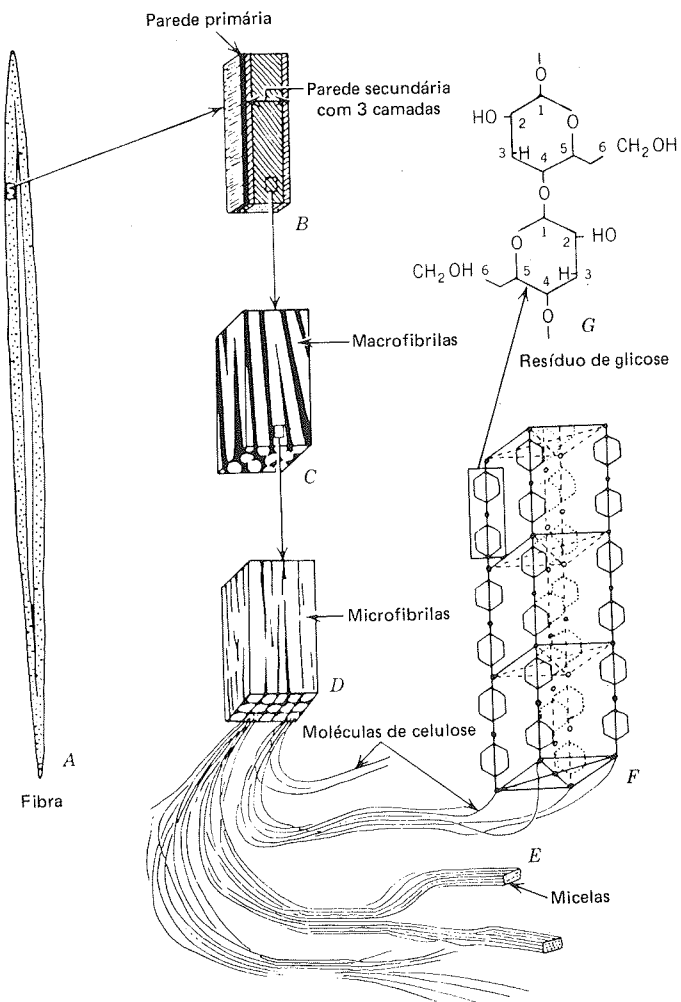


FIGURA II.22 - Estrutura da parede celular¹²

ângulo fibrilar. A camada S3 é semelhante à camada S1 e suas microfibrilas estão dispostas, aproximadamente, na direção perpendicular ao eixo da fibra de 60 a 90° e, às vezes, pode apresentar-se revestida por uma outra^{2, 8 e 11}, a camada verrugosa (W) (Figura II.21).

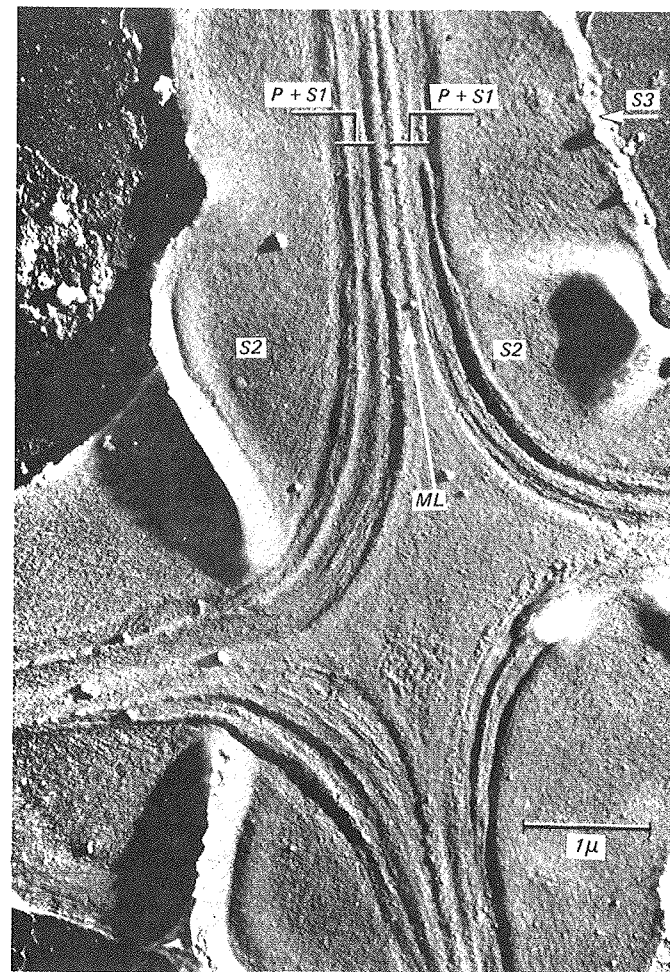


FIGURA II.23 - Fotomicrografia eletrônica da seção transversal de *Eucalyptus regnans*, mostrando as camadas da parede celular¹¹

FIBRAS DE VEGETAIS NÃO-MADEIRA^{14 e 17}

De modo geral, as fibras provenientes de vegetais, que não formam madeira, constituem somente 5% do total geral de fibras usadas para a fabricação do papel. Entretanto, elas representam, para muitos países em desenvolvimento e mesmo para muitos países industrializados, uma das maiores fontes atuais e potenciais de fibras.

São apresentadas, a seguir, algumas das principais características de fibras que não foram abordadas.

Bambu

A utilização do bambu como matéria-prima para a indústria de celulose é prática de bastante sucesso em alguns países tropicais, como a China, Índia, Japão, Filipinas e mesmo o Brasil. O bambu é uma planta lenhosa, pertencente à família das *Bambusaceas* ou das *Gramineas*, conforme alguns autores. Consiste de 2 partes distintas: um colmo lenhoso com ramos e folhas, e um rizoma subterrâneo. Sua cultura é de fácil manejo e pode ser explorado economicamente a partir do terceiro ano, sugerindo-se um ciclo de 3 a 5 anos.

As principais espécies de bambu, do ponto de vista papeleiro, são: *Phyllostachys* spp, *Bambusa tuldooides*, *Bambusa vulgaris* e *Dendrocalamus* spp.

Embora a diferente produtividade dos diversos tipos de bambu seja evidente, admite-se que estas espécies produzem, em média, 25 toneladas de matéria seca por hectare.

Características anatômicas, químicas e físicas

Existe grande variação nos dados da literatura com referência às características morfológicas dos bambus. Estas diferenças se devem principalmente a: espécie, localização geográfica, idade, posição no colmo, dentre outros. O comprimento médio das fibras varia de 1,5 a 4,4 mm, com predominância média de 2,2 a 2,6 mm. A largura da fibra varia desde 7 até 27 μm , com média de 14 μm . Os elementos de vaso podem alcançar largura de 100 μm . A espessura média da parede das fibras está na ordem de 6 a 8 μm . A densidade básica média dos bambus está entre 0,5 e 0,6 g/cm³.

Bagaço de cana (*Saccharum officinarum*)

Dentre as matérias-primas de origem agrícola, o bagaço de cana é a mais importante para a produção de celulose. Constitui-se em uma das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papeleira. É um material abundante e facilmente acessível em muitos países.

No Brasil, onde a indústria açucareira atingiu um estágio de desenvolvimento excepcional, existe a possibilidade de se incrementar maciçamente o uso do bagaço de cana para fabricação de celulose. Entretanto, a maior parte deste bagaço é utilizada como combustível nas caldeiras dos engenhos açucareiros e apenas as sobras são vendidas às fábricas de celulose. Isto encarece a obtenção do material, pois pequenas quantidades de diversas fontes podem

ser adquiridas. Deve-se considerar, ainda, o problema de ser a cana-de-açúcar uma cultura sazonal, ou seja, produz apenas em uma época do ano relativamente curta. Surge, assim, a necessidade de se armazenar o bagaço para o período da entre-safra. Esta operação é onerosa, acompanhada por uma perda de material por deterioração.

A utilização do bagaço tem sido motivo de estudos e pesquisas há mais de um século. Entretanto, até 1950, existiam pouquíssimas fábricas que o utilizavam para produção de celulose com sucesso. Atualmente, a tecnologia de produção de diversos tipos de celulose a partir do bagaço está mais desenvolvida.

O bagaço possui uma grande vantagem sobre as outras matérias-primas agrícolas: não exige esforços especiais para sua coleta, já que resulta da moagem do colmo da cana. Em geral, o manuseio do bagaço consiste na compactação e enfardamento, transporte para o pátio de estocagem, empilhamento conforme um modelo pré-estabelecido e tratamento superficial com um preservativo.

Atualmente, existem processos de armazenamento sem o enfardamento. O bagaço é tratado logo que sai da fábrica de açúcar e, em seguida, depositado em grandes silos de concreto.

Antigamente, a pasta celulósica de bagaço era considerada como boa apenas para misturas com outras celuloses mais resistentes. Hoje, com o aperfeiçoamento da tecnologia, é possível fabricar papéis de excelente qualidade apenas com celulose de bagaço. Este tipo de celulose é usado para quase todos os tipos de papéis: embalagem, impressão, escrita, fins sanitários, impermeável, miolo de papelão ondulado, capa de corrugado, papelões branqueados, periódicos e mesmo papel jornal.

Linter de algodão (*Gossypium* sp)

As fibras de algodão são fibras das sementes de algumas espécies do gênero *Gossypium*. O algodão que é usado na fabricação do papel pode ter sido antes um tecido desprezado pela indústria têxtil como retalho ou proveniente de trapo velho. A fabricação de papel a partir de trapos existe desde meados do século XVIII, antes do uso das fibras de madeira.

As fibras que acompanham a semente do algodão variam consideravelmente em comprimento. As fibras longas, conhecidas por *lint* são destinadas à indústria têxtil e as fibras curtas, *linter*, são usadas para a fabricação de algodão hidrofílico, indústria de fibras sintéticas (raion e acetato de celulose), papel-moeda etc. As fibras do linter são mais curtas e possuem paredes mais espessas que as fibras do lint. Em geral, as fibras de algodão possuem as seguintes dimensões médias:

- comprimento:
intervalo de variação: 10 a 40 mm;
- largura:
intervalo de variação: 12 a 38 μm ;
média: 20 μm .

Linho (*Linum usitatissimum*)

O linho é cultivado em muitas partes do mundo, principalmente para confecção de tecidos. Sua fibra é usada, principalmente, para tecidos resistentes, linhas, cordões etc.

Constitui-se também em fonte de fibras para a indústria de papéis especiais (mapas, cigarros, carbonos etc). Existe ampla variação nas dimensões das fibras, em razão da diversidade de espécies, heterogeneidade do material (casca e lenho são digeridos concomitantemente) etc. O comprimento médio da fibra é de 33 mm e a largura, 19 μm .

Juta (*Corchorus capsularis*)

É uma das mais importantes fibras de floema, cultivada principalmente no Paquistão, Índia e Brasil. É uma fibra altamente lignificada, de comprimento médio de 2 mm e largura, 20 μm .

Rami (*Boehmeria nivea*)

São fibras longas de extrema resistência e com alto teor de celulose (86%). A média para o comprimento é de 120 mm, e para a largura, 50 μm .

Crotalária (*Crotalaria juncea*)

É uma leguminosa de crescimento rápido, de ciclo anual, cujas fibras comercialmente interessantes são as da casca. É usada no Brasil na manufatura de papel de cigarro. O comprimento médio da fibra é 7,5 mm e a largura, 30 μm .

Kenaf (*Hibiscus cannabinus*)

É um vegetal de ciclo anual que cresce principalmente na Índia, Paquistão, Cuba e Estados Unidos. É uma planta fibrosa de grande potencial para a indústria papeleira. O comprimento médio de sua fibra é de 6 mm e a largura, 24 μm .

Abacá (*Musa textilis*)

É uma espécie de bananeira nativa das Filipinas e Indonésia. As fibras de suas folhas fornecem papel resistente e de alta densidade. O comprimento médio é de 6 mm e a largura, 24 μm .

Sisal (*Agave sisalana*)

O sisal constitui-se hoje em uma das principais fibras duras plantadas no mundo. No Brasil, é de grande importância, pois é um dos maiores produtores mundiais e exportadores desta fibra.

A utilização do sisal para a produção de papéis de alta resistência é uma prática comum no nordeste brasileiro.

A fibra comercial de sisal constitui-se de um agregado de numerosas células ligadas entre si por substâncias pecticas e lignina, estando geralmente associadas com vasos condutores para formar os eixos fibro-vasculares. As células que compõem estes feixes são alongadas e de paredes espessas, medindo em média 3-4 mm de comprimento e 25-30 μm de largura.

“Fórmio” (*Phormium sp*)

As fibras de “fórmio” produzem pasta celulósica de alta resistência. São fibras longas (7 mm) e estreitas (15 μm).

Palhas de cereais (trigo, aveia, centeio, cevada, arroz e milho)

As palhas são obtidas de vegetais pertencentes à família das *Gramineas*. Caules e folhas são usadas como matéria-prima para produção de celulose. Em consequência, a celulose de palhas contém fibras, células parenquimatosas etc. Estes materiais são usados para fabricação de papel em regiões onde há escassez de madeira (Europa, Filipinas, China). A celulose, obtida geralmente pelo processo soda, é usada na forma branqueada e não-branqueada, para a fabricação de papéis e papelões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PANSHIN, A. J. & ZEEUW, C. *Textbook of wood technology*. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1970. v.1. (McGraw-Hill Series in Forest Resources).
2. ESAU, K. *Anatomia das plantas com sementes*. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP, 1974. 293p.
3. JOHNSON, H. *The international book of wood*. London, Publishers, 1979. 276p.
4. PARHAM, R.A. *Paper and fiber physics*. Appleton, Wisc., IPC, 1977. 1v. (Continuing Education course, CE-671).
5. CORE, H.A.; CÔTE, W.A. & DAY, A.C. *Wood structure and identification*. Syracuse, University Press, 1979. 182p.
6. STRELIS, I. & KENNEDY, R.W. *Identification of North American commercial pulpwoods and pulp fibers*. Toronto, University of Toronto Press, 1967. 117p.
7. CARPENTER, C.H. et alii. *Papermaking fibers*. New York, State University College of Forestry at Syracuse University, 1963. 77p.
8. CÔTE, W.A. *Cellular ultrastructure of wood plants*. New York, Syracuse University Press, 1967. 603p.
9. ZOBEL, B.J.; WEBB, C. & HENSON, F. Core or juvenile wood of loblolly and slash pine trees. *Tappi*, 42(5):345-355, 1959.
10. FERREIRINHA, M.P. A formação do lenho. Pelotas, 1963. Separata da AGROS, Pelotas, 46(1):41-49, jan./fev., 1963.

11. BOLAM, F., ed. *The formation and structure of paper*. Transaction of the Symposium Held at Oxford. London, British Paper and Board Maker's. Technical Section, 1962. v.2.
12. ESAU, K. *Plant anatomy*. New York, John Willey, 1965. 767p.
13. BOLAM, F., ed. *Fundamentals of papermaking fibers*. Transaction of the Symposium Held at Cambridge. London, British Paper and Board Maker's. Technical Section, 1961. 497p.
14. ISENBERG, I.H. *Pulp and paper microscopy*. 3.ed. Appleton, Wisc., IPC, 1967. 395p.
15. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965. 1 269p.
16. WARDRIP, A.B. Fiber morphology and papermaking. *Tappi*, 52(3): 396-408, 1969.
17. FOECKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. *Tecnologia de celulose e papel*. Piracicaba, ESALQ, 1975. 207p. (Apostila do curso de Graduação em Engenharia Florestal).
18. LEPAGE, E.S., coord. *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo, IPT/DIMAD, 1986. v.1. (Publ. IPT, 1637).
19. FENGEL, D. & WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 1984. 613p.

GLOSSÁRIO

Este glossário reúne os termos usados neste capítulo. Foi extraído do livro "Anatomia das plantas com sementes", de Katherine Esau, editado pela Edgard Blücher/EDUSP, em 1974.

ALBURNO - Lenho que, nas árvores vivas, contém células vivas e materiais de reserva.

ANATOMIA - Área da morfologia que trata da estrutura interna dos organismos.

ANEL ANUAL - No lenho; termo desaprovado, pois, durante o ciclo anual, pode-se formar mais de uma camada de crescimento. (Ver camada de crescimento).

ANEL DE CRESCIMENTO - No xilema e floema secundários; camada de crescimento quando observada em corte transversal.

ÁREA CRIVADA - Área da parede de um elemento crivado, com poros revestidos de calose e ocupados por filamentos de material protoplasmático, que interconectam os protoplastos dos elementos crivados contíguos.

CAMADA DE CRESCIMENTO - Camada de xilema ou floema secundários, produzida aparentemente durante uma estação de crescimento; o xilema é freqüentemente divisível em lenho precoce e tardio. (Ver também falso anel anual).

CÂMBIO VASCULAR - Meristema lateral que forma os tecidos vasculares secundários, a saber: o xilema e o floema secundários; localiza-se entre esses dois tecidos e, por divisão, dá origem a células em ambas as direções.

CAMPO CRUZADO - Principalmente no lenho das coníferas; termo de conveniência para designar o retângulo formado pelas paredes de uma célula do raio e um traqueídeo axial, quando vistos em corte radial.

CASCA - Termo não-técnico, aplicado a todos os tecidos situados externamente ao câmbio vascular ou ao xilema; em árvores mais velhas pode ser dividida em casca periférica morta e casca interna viva (geralmente constituída de floema). (Ver também ritidoma).

CÉLULA ESCLERENQUIMÁTICA - Célula variável em formato e tamanho, possuindo, freqüentemente, paredes secundárias mais ou menos espessas e não privada de protoplasto na maturidade.

CÉLULA-MÃE DE FLOEMA - Derivada cambial que se divide para produzir determinados elementos do tecido floemático, tais como elemento crivado e suas células companheiras ou células do parênquima do floema, que formam um feixe parenquimático; empregado em sentido mais amplo como sinônimo de inicial de floema.

CÉLULA-MÃE DE XILEMA - Uma derivada cambial que se divide para produzir certos elementos do xilema, tais como células de parênquima axial, formando um cordão de parênquima; usado também em sentido mais lato como sinônimo de inicial xilemática.

CÉLULA MERISTEMÁTICA - Célula que sintetiza protoplasma e se divide, tornando-se, portanto, fonte de novas células; varia em formato, tamanho, espessura de suas paredes e grau de vacuolização.

CÉLULA PARENQUIMÁTICA - Refere-se geralmente à célula com protoplasto nucleado vivo, ligada a uma ou a várias atividades fisiológicas da planta; varia em tamanho, formato e estrutura parietal.

CELULOSE - Carbohidrato ou, mais exatamente, um polissacarídeo-hexosana, que é o componente das paredes das células vegetais; constituída de moléculas longas em cadeia, cujas unidades básicas são anidro glicose de fórmula $C_6H_{10}O_5$.

CERNE - As partes interiores da madeira ou lenho que nas plantas em crescimento cessaram de conduzir seiva e que não contém células vivas nem materiais de reserva, os quais foram removidos ou transformados em substâncias cernificantes, geralmente de cor mais escura que o alburno.

CORTE RADIAL - Corte longitudinal acompanhando o raio de um corpo cilíndrico, como caule ou raiz.

CORTE TANGENCIAL - Corte longitudinal talhado em ângulo reto com o raio; aplicado às estruturas cilíndricas, tais como caule ou raiz, mas usado também em relação às lâminas foliares, quando o corte é praticado paralelamente à superfície plana; o termo paradermal substitui corte tangencial quando se relaciona com a folha.

CORTE TRANSVERSAL - Seção transversal, tomada perpendicularmente ao eixo longitudinal; também denominada transeção.

CUTÍCULA - Camada de material graxo, cutina, mais ou menos impermeável à água, na parede externa das células da epiderme.

DUCTO RESINÍFERO - Ducto de origem esquizógena contendo resina; também denominado canal resinífero.

DUCTO RESINÍFERO TRAUMÁTICO - Ducto resinífero formado em conseqüência de uma lesão.

ELEMENTO CRIVADO - Célula do tecido floemático relacionada principalmente com a condução longitudinal de material alimentar; classificada em célula crivada e elemento de vaso crivado.

ELEMENTO DE VASO - Um dos componentes celulares do vaso; corresponde ao termo obsoleto segmento de vaso.

ELEMENTO TRAQUEAL - Termo geral indicando célula condutora de água, traqueídeo ou elemento de vaso.

ELEMENTOS DO FLOEMA - Células do tecido de floema.

ELEMENTOS XILEMÁTICOS - Células que compõem o tecido xilemático.

EPIDERME - Camada externa de células de origem primária; quando multisseriada (epiderme múltipla), apenas a camada mais externa se diferencia com características de epiderme.

FEIXE VASCULAR - Parte do sistema vascular em forma de cordão composto de floema e xilema; ocorre em caules, folhas e flores.

FIBRA - Célula esclerenquimática alongada, fusiforme, de paredes secundárias mais ou menos espessas, com ou sem lignina. Pode ou não apresentar protoplasto vivo na maturidade.

FIBRA DE FLOEMA ("Bast fiber") - Fibra do tecido liberiano.

FIBRA DE FOLHA - Termo usado no comércio para designar fibras provenientes de monocotiledôneas, principalmente de suas folhas.

FIBRA DE XILEMA - Fibra de tecido xilemático; reconhecem-se dois tipos no xilema secundário, os fibrotraqueídeos e as fibras libriformes.

FIBRA FLOEMÁTICA SECUNDÁRIA - Fibra localizada no sistema axial do floema secundário.

FIBRA GELATINOSA - Fibra de aparência gelatinosa com escassa ou nenhuma lignificação.

FIBRA LIBRIFORME - Fibra do lenho, possuindo comumente paredes espessas e pontuações simples; em geral, é a célula mais longa do lenho.

FIBRA SEPTADA - Fibra com paredes transversais delgadas (septos), formadas depois que a célula desenvolveu espessamento secundário.

FLOEMA - Principal tecido condutor de alimentos das plantas vasculares; constituído, basicamente, de elementos crivados, células parenquimáticas, fibras e esclerídeos.

LAMELA MÉDIA - Entre paredes celulares; camada de material intercelular, na maioria de natureza péctica, cimentando paredes primárias de células contíguas.

LENHO - Xilema secundário.

LENHO DE COMPRESSÃO - Lenho de reação em coníferas, formado nos lados inferiores dos ramos ou dos caules arrimados ou tortuosos; caracterizado por estrutura densa, forte lignificação e outras peculiaridades.

MERISTEMA APICAL - Grupo de células meristemáticas localizadas no ápice da raiz ou do caule que, por divisão, produz os precursores dos tecidos primários da raiz ou do caule; pode ser vegetativo (isto é, dando origem a órgãos e tecidos vegetativos) ou reprodutor (isto é, em angiospermas, o meristema floral origina órgãos e tecidos florais, incluindo as células reprodutoras).

MICELA - Atualmente empregado para designar partes das microfibrilas de celulose, nas quais as moléculas de celulose se dispõem paralelamente umas às outras, de tal modo que os átomos formam uma estrutura cristalina, em treliça.

MICROFIBRILA - Componente filiforme da parede celular, constituído de moléculas celulósicas; visível somente com o microscópio eletrônico.

MÍCRON - Milionésimo de micron. Centésimo de angstrom; símbolo μ m.

PAR DE PONTUAÇÕES - Duas pontuações complementares de células adjacentes; componentes principais são duas cavidades de pontuação e a membrana de pontuação.

PAREDE CELULAR - Membrana mais ou menos rígida envolvendo o protoplasto da célula; nas plantas superiores, composta de polissacarídeos, constituída principalmente de celulose e outras substâncias orgânicas e inorgânicas; o termo é usado com três significados: 1. parede celular de uma célula individual; 2. divisão entre duas células, constituídas de substância intercelular e duas paredes pertencentes a duas células adjacentes; 3. camada parietal primária ou secundária.

PAREDE CELULAR PRIMÁRIA - Versão baseada em estudos realizados com microscópio óptico; parede celular principalmente enquanto a célula aumenta em tamanho; versão baseada em estudos por microscópio eletrônico: parede celular na qual as microfibrilas de celulose mostram orientações variadas — desde o acaso até mais ou menos paralela — que podem mudar consideravelmente durante o aumento do tamanho da célula; as duas versões não coincidem necessariamente quanto à delimitação das paredes secundária e primária.

PAREDE CELULAR SECUNDÁRIA - Versão baseada nos estudos feitos por meio do microscópio óptico: parede celular depositada em algumas células sobre a parede primária, depois desta haver cessado de crescer em superfície; versão baseada em estudos com microscópio eletrônico: parede celular na qual as microfibrilas de celulose apresentam orientação paralela bem definida; as duas versões não coincidem necessariamente quanto à delimitação das paredes secundária e primária.

PLACA DE PERFURAÇÃO - Parte perfurada da parede de um elemento de vaso.

PLACA DE PERFURAÇÃO ESCALARIFORME - Em elementos de vaso; tipo de placa multiperfurada, na qual as perfurações alongadas se dispõem em arranjo paralelo, formando um padrão de escada (aberturas); as partes remanescentes da placa entre as aberturas são denominadas barras.

PLACA DE PERFURAÇÃO MÚLTIPLA - Em elemento de vaso; placa multiperfurada apresentando mais de uma perfuração. (Ver também placa de perfuração).

PLACA DE PERFURAÇÃO RETICULADA - Em elemento de vaso; tipo de placa multiperfurada, na qual as perfurações formam padrões em rede.

PLACA DE PERFURAÇÃO SIMPLES - Em elemento de vaso; tipo de placa multiperfurada, na qual as perfurações formam padrões em rede.

PONTUAÇÃO - Depressão ou região delgada na parede celular; na parede primária é designada como pontuação primária ou campo de pontuação primário; em geral, faz parte de um par de pontuações.

PONTUAÇÃO AREOLADA - Pontuação na qual a parede secundária se arqueia sobre a membrana de pontuação.

LENHO DE REAÇÃO - Lenho apresentando características anatômicas mais ou menos diferenciadas que se forma nas partes do caule e ramos apoiados ou tortuosos e aparentemente tendendo a restaurar a posição original. Lenho de compressão nas coníferas e lenho de tensão nas dicotiledôneas.

LENHO DE TENSÃO - Lenho de reação nas dicotiledôneas, formado nas partes superiores dos ramos e caules, apoiados ou tortuosos, caracterizado por ausência de lignificação e, frequentemente, por alto conteúdo de fibras gelatinosas.

LENHO ESTIVAL - Ver lenho tardio.

LENHO INICIAL - Lenho formado na primeira parte do anel de crescimento; menos denso, apresentando células maiores do que o lenho estival ou tardio. Substitui lenho primavera ou precoce.

LENHO PRIMAVERIL - Ver lenho inicial.

LENHO TARDIO - Lenho formado nas partes finais de uma camada de crescimento; mais denso, apresentando células menores que as do lenho inicial. Substitui lenho estival.

LIGNINA - Substância ou mistura de substâncias orgânicas de elevado conteúdo de carbono, mas diferente dos carboidratos; encontra-se associada à celulose nas paredes de numerosas células.

MACROFIBRILA - Agregado de microfibrilas; visível ao microscópio óptico.

MADEIRA DURA - Madeira produzida por dicotiledôneas lenhosas.

MADEIRA MOLE OU MADEIRA BRANCA - Lenho produzido pelas árvores coníferas.

MEDULA - Tecido fundamental localizado no centro de um caule ou de uma raiz.

MERISTEMA - Tecido relacionado primordialmente com a síntese protoplásmica e a formação de novas células, por divisão.

PONTUAÇÃO SIMPLES - Pontuação cuja câmara se torna mais larga; permanece com largura constante ou somente se torna gradativamente mais estreita durante o crescimento em espessura da parede secundária, isto é, em direção ao lúmen da célula.

PORO - No lenho; termo de conveniência para designar o corte transversal de um vaso.

RAIO - Lâmina de tecido, variável em altura e largura, formada pelas iniciais radiais do câmbio vascular, que se estende em sentido radial no xilema e floema secundários.

SISTEMA AXIAL - No tecido vascular secundário; todas as células derivadas das iniciais cambiais fusiformes e orientadas com o seu diâmetro maior paralelamente ao eixo principal do caule ou da raiz; outros termos: sistema vertical e sistema longitudinal.

SISTEMA VASCULAR - O conjunto de todos os tecidos vasculares em suas disposições específicas na planta ou em um de seus órgãos; em contraste com o cilindro vascular, cilindro central ou estelo, não inclui tecidos fundamentais.

SUBSTÂNCIA INTERCELULAR - Ver lamela média.

SUBSTÂNCIAS ERGÁSTICAS - Produtos passivos ou protoplasma, tais como grãos de amido, gotículas de gordura, cristais e líquidos; ocorrem no citoplasma, vacúolos e paredes celulares.

SUBSTÂNCIAS PÉCTICAS - Grupo de carboidratos complexos derivados do ácido poligalacturônico; ocorrem em três tipos principais: protopectina, pectina e ácido péctico; constituinte principal da substância intercelular ou lamela média; também presente nas paredes celulares.

TECIDO - Formado pela união de células, que podem ser de tipo similar (tecido simples) ou variado (tecido complexo).

TRAQUEÍDEO - Elemento traqueal do xilema, privado de perfurações, em contraste com o elemento de vaso; podem ocorrer nos xilemas primário e secundário e apresentar qualquer tipo de espessamento parietal secundário nos elementos traqueais.

TRAQUEÍDEO AXIAL - Traqueídeo (ou traqueíde) no sistema axial do lenho, contrastando com o traqueídeo do raio.

TRAQUEÍDEO RADIAL - Forma parte de um raio; encontra-se em certas coníferas.

VASO - Série tubular de elementos de vasos, cujas paredes adjacentes possuem perfurações.

VASO LATICÍFERO - Um laticífero articulado ou composto, no qual paredes celulares entre células contíguas são parcial ou completamente removidas.

XILEMA - O principal tecido condutor de água das plantas vasculares, caracterizado pela presença de elementos traqueais; o xilema pode ser também um tecido de sustentação, especialmente no xilema secundário (lenho ou madeira).

XILEMA PRIMÁRIO - Tecido xilemático que se diferencia do procâmbio durante o crescimento primário e diferenciação de uma planta vascular; em geral, dividido em protoxilema e metaxilema; não é diferenciado em sistemas axial e radial.

XILEMA SECUNDÁRIO - Tecido xilemático, formado pelo câmbio vascular durante o crescimento secundário, em planta vascular; diferenciado em sistemas axial e radial.

Capítulo III

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Maria Luiza Otero D'Almeida

1 OBJETIVO

Este capítulo tem como objetivo apresentar, de uma maneira concisa, a estrutura química, a reatividade e as propriedades dos componentes principais dos materiais lignocelulósicos.

2 INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos são compostos, basicamente, por celulose, hemiceluloses, lignina e constituintes menores.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polisacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose.

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos.

Dentre os materiais lignocelulósicos, as madeiras são a fonte de matéria-prima mais utilizada para a fabricação de pasta celulósica.

A Tabela III.1 mostra a composição química aproximada das madeiras.

Devido à sua grande aplicação na fabricação de pastas celulósicas, a madeira tem sido amplamente estudada; por isso é o enfoque principal deste livro e, em particular, deste capítulo.

TABELA III.1 - Composição química das madeiras

| COMPONENTE | PRESENÇA (%) |
|-----------------------|--------------|
| Celulose | ~ 50 |
| Hemicelulosos | ~ 20 |
| Lignina | 15 a 35 |
| Constituintes menores | até ~10 |

3 CELULOSE

DEFINIÇÃO

A molécula de celulose pertence à função química dos carboidratos ou, mais corretamente, a dos glicídeos.

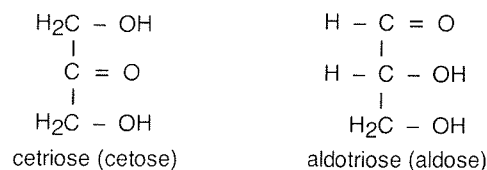
Em 1844, K.Schmidt propôs o nome de hidratos de carbono ou carboidratos para designar uma classe de compostos com fórmula geral $C_n(H_2O)_m$. Posteriormente, verificou-se que haviam substâncias, às quais se aplicava esta fórmula, como o formaldeído e o ácido acético, sem que pertencessem a esta classe de compostos. Observou-se, também, que outros compostos, em função de suas propriedades físicas, químicas e fisiológicas, pertenciam a esta classe sem, entretanto, enquadrarem-se na fórmula geral. Deste modo, o nome *hidratos de carbono* mostrou-se inadequado, embora ainda seja empregado. Em seu lugar deve ser usado o nome glicídido ou glicido (proposto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada). O nome sacarídeo também é bastante empregado para designar esta classe, principalmente pelos bioquímicos.

A característica química dos compostos pertencentes à classe dos glicídeos é o de conter um grupo alcoólico ligado a um átomo de carbono vizinho a um grupo carbonila aldeídico ou cetônico¹.

Pode-se classificar os glicídeos em¹:

- monossacarídeos (aldoses e cetoses);
- glicosídeos;
- polissacarídeos (oligossacarídeos e polissacarídeos propriamente ditos).

Os monossacarídeos, também chamados de monoses ou açúcares simples, são os glicídeos que não podem ser hidrolisados. Dividem-se em aldoses (poli-hidroxi-aldeídos) e cetoses (poli-hidroxi-cetonas) (Figura III.1).

FIGURA III.1 - Exemplo de monossacarídeos¹

Os glicosídeos, também chamados glicósidos, são compostos que podem ser hidrolisados e, pela hidrólise total, produzem monossacarídeos e substâncias pertencentes a outras classes de compostos químicos.

Os polissacarídeos são glicídeos que podem ser hidrolisados e, pela hidrólise total, produzem exclusivamente monossacarídeos. Dividem-se em oligossacarídeos, aquelas que na hidrólise de uma molécula produzem poucas moléculas (duas, três ou quatro) de monossacarídeos, e em polissacarídeos propriamente ditos, aqueles que na hidrólise de uma molécula produzem muitas moléculas (centenas a milhares) de monossacarídeos¹.

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear^{1 a 22}.

A Figura III.2 mostra a fórmula da D-glucose. O prefixo D refere-se à atividade óptica desta substância.

Substâncias opticamente ativas são aquelas que tem propriedade de girar o plano de vibração da luz polarizada.

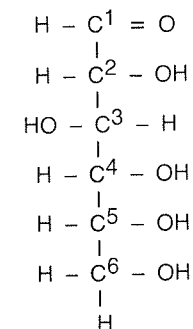
Quando o desvio se dá no sentido horário, a substância opticamente ativa é chamada dextrógira ou dextrorrotatória (D); quando o desvio se dá no sentido anti-horário, é chamada levógira ou levorrotatória (L)¹.

As substâncias opticamente ativas são as que apresentam quirilidade (de "quiros" = mão). As moléculas que apresentam quirilidade são as que não podem ser superpostas átomo a átomo, à sua imagem no espelho. A mão esquerda é a imagem de espelho da mão direita e não podem ser superpostas¹.

Normalmente, a quirilidade é causada pela presença de átomos quirais (ou assimétricos) na molécula, ou seja, o átomo que se liga a quatro ligantes diferentes¹.

No caso da molécula de glucose (Figura III.2), o carbono assimétrico é o 2. Por convenção, quando o grupo hidroxila deste carbono está respresentado no lado direito, tem-se a D-glucose; quando do lado esquerdo, a L-glucose.

A denominação β , no nome β -D-glucose, refere-se à formação de outro carbono quiral na molécula de glucose. Nos casos de monossacarídeos aldeídicos com 5 e 6 átomos de carbono, como a glucose, o grupo aldeídico do carbono 1 pode reagir com o grupo alcoólico do carbono 5, formando um semi-acetal interno, ou seja, um anel estável de seis átomos. O grupo hidroxila

FIGURA III.2 - Fórmula da D-glucose¹

que se forma pelo fechamento do anel é denominado grupo glicosídico; o carbono 1 fica quiral e forma dois isômeros¹.

A forma que contém o grupo glicosídico do mesmo lado do plano do anel que o grupo alcoólico do carbono 2 é denominada α . A que tem o grupo glicosídico do lado oposto ao grupo alcoólico do carbono 2 é chamada forma β . A Figura III.3 exemplifica este fato para o caso da glucose.

Na Figura III.3, o modo de representação da molécula de glucose não permite visualizar a configuração espacial de seus átomos.

A Figura III.4 mostra outros três modos de representação da β -D-glucose. Embora os modos *a* e *b* sejam, normalmente, os mais utilizados, é

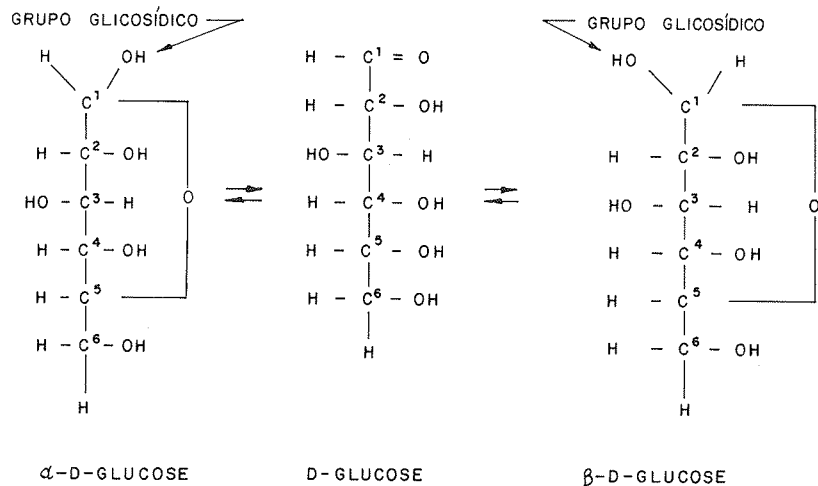


FIGURA III.3 - Formas α e β da D-glucose¹

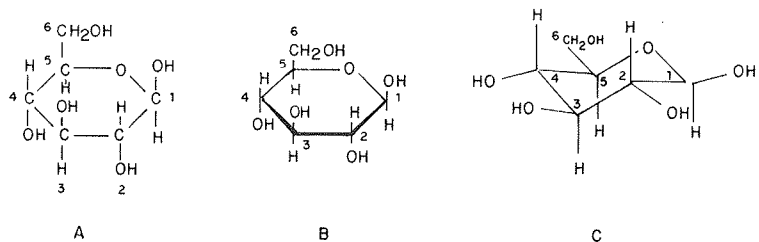


FIGURA III.4 - Modos de representação da β -D-glucose

o modo *c* que fornece uma melhor visualização da configuração desta molécula. É preciso esclarecer que o negrito na fórmula *b* é um recurso visual utilizado para indicar o anel como perpendicular ao plano da página.

ESTRUTURA 2, 4, 5, 6, 7, 9, 20, 21, 22, 23

Na formação da molécula de celulose, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D-glucoses, com hidroxilas do carbono 4 de outras β -D-glucoses, dando origem a um polímero linear formado exclusivamente por unidades de β -D-glucose (Figura III.5).

Na molécula de celulose, cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Nesta molé-

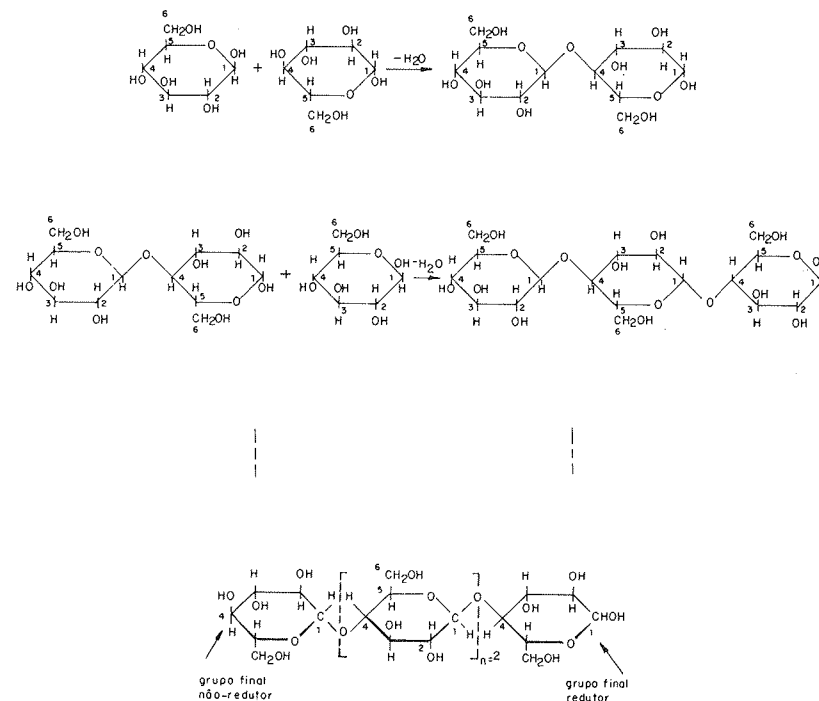


FIGURA III.5 - Formação da molécula de celulose

cula, os dois grupos terminais diferem entre si; um é redutor, devido ao grupo hemiacetil e o outro é não-redutor.

As moléculas de celulose (Figura III.6) tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (Figura III.7).

A análise por raios-X mostrou que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas.

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade.

A Figura III.8 mostra a cela unitária cristalográfica para a celulose nativa, também denominada *celulose I*. Cela unitária é o nome conferido ao arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, para formar o volume total do cristal.

Além da estrutura cristalina da celulose I, existem outras estruturas cristalinas, que não são representadas pela Figura III.8. As mais conhecidas são: *celulose II*, *celulose III* e *celulose IV*, dentre as quais a mais importante é a II.

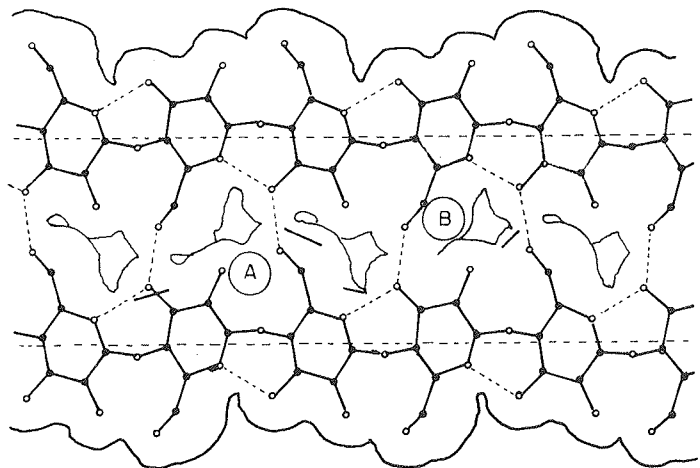


FIGURA III.6 - Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose⁷. A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares²²

A *celulose II* pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução aquosa alcalina (mercerização), ou através da dissolução da celulose (em forma de derivado ou complexo) e sua posterior regeneração. A *celulose II* possui cela unitária de dimensões diferentes da mostrada na Figura III.8, fato atribuído à redução e alteração do empacotamento molecular e à distribuição das pontes de hidrogênio.

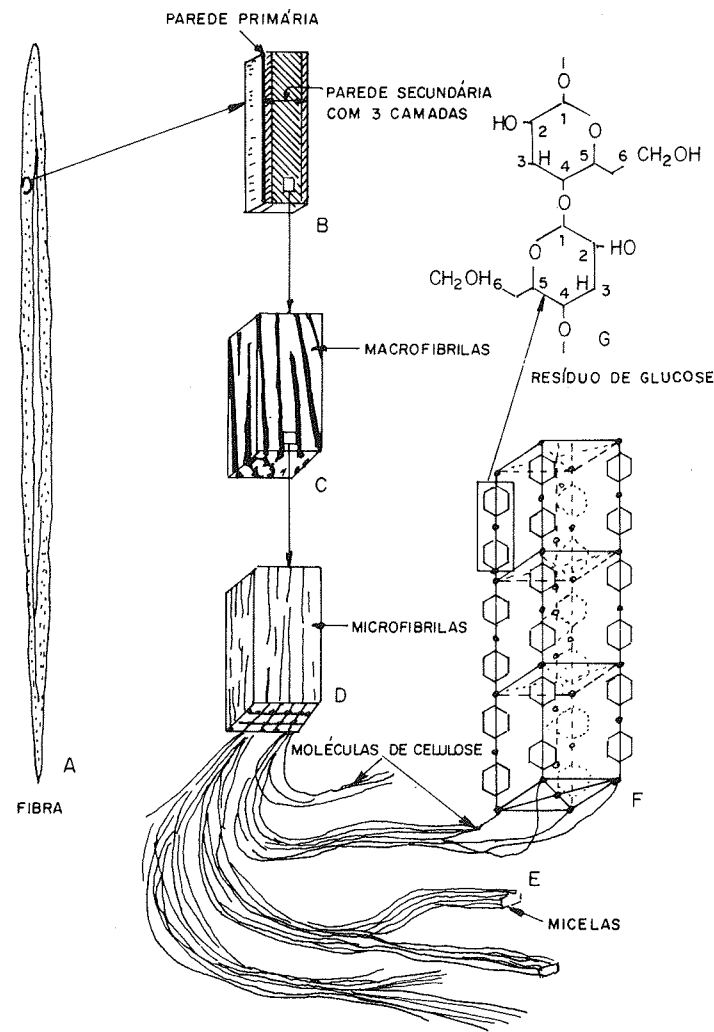


FIGURA III.7 - Formação da fibra de celulose²³

A Tabela III.2 mostra valores típicos para as dimensões unitárias, observadas nas formas polimórficas da celulose.

O grau de cristalinidade de uma celulose pode ser determinado por difração de raios-X, por infravermelho, ou por acessibilidade química.

Em fibras de algodão e rami, o grau de cristalinidade varia entre 80 e 70%; em pastas de madeira, entre 70 e 60%; e em celulose regenerada (raiom), é em torno de 45%.

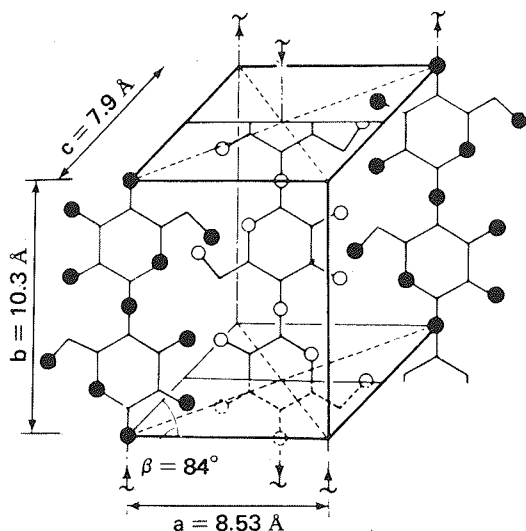


FIGURA III.8 - Cella unitária da celulose nativa, postulada por Meyer-Misch⁵

TABELA III.2 - Dimensões unitárias das formas polimórficas da celulose⁷

| CELULOSE | FORMA DA CELA UNITÁRIA | DIMENSÕES | | | |
|----------|-------------------------|------------|------|-----|---------|
| | | a | b | c | β |
| | | (angstrom) | | | (graus) |
| I | Monoclínico | 8,2 | 10,3 | 7,9 | 83 |
| II | Monoclínico | 8,0 | 10,3 | 9,1 | 62 |
| III | Monoclínico (hexagonal) | 8,6 | 10,3 | 8,6 | 60 |
| IV | Ortorômbico | 8,1 | 10,3 | 7,9 | 90 |

GRAU DE POLIMERIZAÇÃO E MASSA MOLECULAR^{4, 6, 22}

O grau de polimerização — GP (em inglês “DP”), de uma molécula de celulose é o número de unidades de β -D-glucose presentes nesta. Como a massa da molécula de glucose é 162, então $162 \times GP$ leva a massa molecular da celulose.

A fibra de celulose consiste em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala de grau de polimerização ou massa molecular para uma certa amostra, refere-se, na verdade ao valor médio.

Valores médios encontrados para o grau de polimerização de celulose estão na faixa de 1 000 a 15 000 (massa molecular de 162 000 a 243 000). A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do GP, têm influência marcante sobre o valor obtido.

As propriedades físicas do material celulósico, quer como fibra, quer como filme ou qualquer outra forma, dependem não apenas da massa molecular média, mas também, em grande parte, da distribuição dos valores de massa molecular individuais. A Figura III.9 ilustra a distribuição da massa molecular de celuloses provenientes de onze materiais diferentes.

A Tabela III.3 mostra os graus médios de polimerização de celuloses de vários materiais, determinados através da medida da viscosidade.

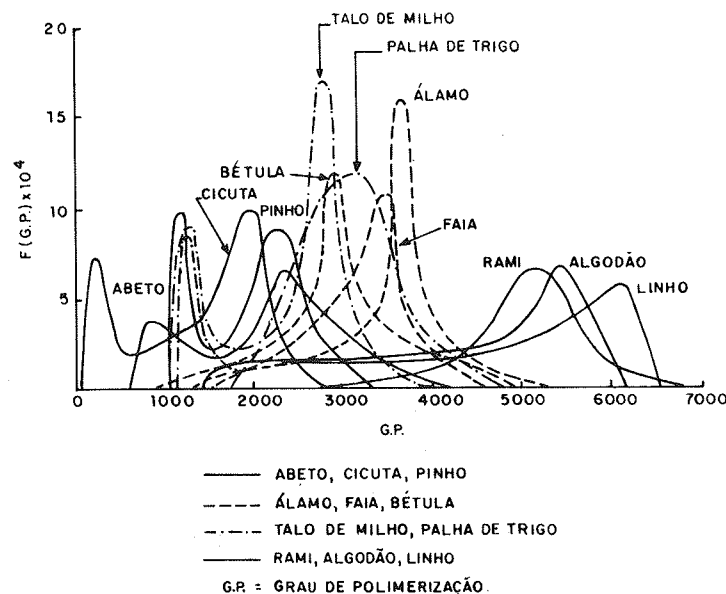


FIGURA III.9 - Distribuição do peso molecular de celuloses provenientes de onze materiais diferentes⁴

TABELA III.3 - Graus médios de polimerização de diversos materiais determinados pela medida da viscosidade²²

| MATERIAL | GRAU DE POLIMERIZAÇÃO | MEIO DA SOLUÇÃO |
|--|-----------------------|-----------------|
| Algodão da Califórnia, não aberto (<i>Gossypium</i>) | 15 300 | Nitrato |
| Algodão da Califórnia, aberto | 8 100 | Nitrato |
| “Kapok” (<i>Ceiba pentandra</i>) | 9 500 | Nitrato |
| Linho (<i>Linum usitatissimum</i>) | 8 800 | Nitrato |
| Rami (<i>Boehmeria nivea</i>) | 10 800 | Nitrato |
| Choupo (<i>Populus tremuloides</i>) | 10 300 | Nitrato |
| Bétula alba (<i>Betula papyrifera</i>) | 9 400 | Nitrato |
| Casca de bétula alba | 7 500 | Nitrato |
| Pinho baksiano (<i>Pinus banksiana</i>) | 7 900 | Nitrato |
| Picea de engelmam (<i>Picea engelmannii</i>) | 8 000 | Nitrato |
| Casca de Picea de engelmam | 7 100 | Nitrato |
| Casca de Canela (<i>Asmunda cinnamomea</i>) | 8 300 | Nitrato |
| Cavalinha (<i>Equisetum arvense</i>) | 2 400 | Nitrato |
| Bactéria (<i>Acetobacter xylinum</i>) | 4 000 - 6 000 | Nitrato |
| Linter branqueado | 1 000 - 5 000 | Nitrato |
| Pasta sulfito de Picea branqueada | 1 255 | Cadoxene |
| Pasta sulfato de Picea não-branqueada | 975 | Cadoxene |
| Pasta sulfato de coníferas branqueada | 965 | Cadoxene |
| Pasta química de folhosas | 715 | Cadoxene |
| Fibras de raiom | 305 | Cadoxene |

REATIVIDADE^{2 a 9, 11, 20, 22}

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura química e física.

Com referência à estrutura química, tem-se que: os grupos hidroxilas podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação; os grupos acetais podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino; os grupos aldeídicos terminais podem ser reduzidos para grupos álcoois, oxidados para grupos carboxilas, ou, quando na presença de álcali, rearranjados para formar grupos finais alcoólicos ou carboxílicos.

Por outro lado, a estrutura física da celulose é responsável por suas reações não-uniformes e, também, por algumas de suas propriedades. Por exemplo, na estrutura de supermolécula da celulose, a fração de grupos hidroxilas disponível para interagir com a água é limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade. Outro fato é a presença de regiões amorfas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando assim a produtos de reação não-uniformes.

Intumescimento e dissolução

As fibras de celulose sofrem intumescimento, quando colocadas em contato com certos agentes químicos. O processo de intumescimento, se levado ao extremo, resulta na desintegração das regiões cristalinas das fibras e, conseqüentemente, na dissolução destas.

O intumescimento da celulose (em inglês “swelling”) pode ser dividido em dois tipos: intercrystalino e intracrystalino. No primeiro caso, o agente intumescedor penetra nas regiões amorfas das microfibrilas e nos espaços entre elas, enquanto no segundo caso, o agente intumescedor penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas.

O caso mais comum de intumescimento intercrystalino é a inchação da celulose em água. Se uma fibra de celulose completamente seca é exposta a uma atmosfera com umidade relativa de 100%, seu diâmetro pode aumentar, aproximadamente, de 20 a 25%, devido à absorção de água. Da mesma forma, se esta fibra, condicionada na atmosfera citada, for em seguida imersa em água, seu diâmetro pode sofrer um aumento de mais 25%, devido à absorção de água. A extensão do intumescimento final em água varia de fibra para fibra e está relacionada com a cristalinidade e orientação da amostra, sendo que o intumescimento na direção longitudinal das fibras de celulose é normalmente muito pequeno.

O intumescimento intercrystalino da celulose também pode ser causado por substâncias orgânicas, tais como metanol, etanol, anilina, benzaldeído e nitrobenzeno. Normalmente, quanto maior a polaridade do agente empregado, maior a extensão do intumescimento.

Dos agentes citados até agora, a água é a que causa maior intumescimento intercrystalino na celulose, sendo seu poder intumescedor aumentado pela adição de ácidos, de bases ou de sais inorgânicos, assim como de certos compostos orgânicos, tais como a tiouréia e o resorcinol.

O intumescimento intracrystalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais. É possível distinguir dois tipos de intumescimento intracrystalino: ilimitado e limitado. Por exemplo, quando o agente intumescedor é um complexante forte e possuidor de grupos volumosos, as cadeias adjacentes de celulose são separadas de tal maneira que ocorre dissolução da celulose, ou seja, a intumescência é ilimitada. Em outros casos, o agente intumescedor combina com a celulose em determinadas proporções estequiométricas, provocando uma expansão de seu retículo cristalino sem, entretanto, causar sua dissolução. Neste caso, portanto, tem-se uma intumescência limitada, onde o composto formado possui um diagrama bem definido na difração de raio-X, embora diferente do material original.

Na intumescência intercrystalina, o diagrama de raios-X do material intumescido é idêntico ao do material celulósico original. Isto significa que as regiões cristalinas não são afetadas. Já no caso da intumescência intracrystalina, o diagrama de raios-X do material intumescido difere do diagrama do material original, uma vez que, neste caso, o agente intumescedor modifica o retículo cristalino da celulose.

Quando a celulose é intumescida, as forças intermoleculares são menores devido à solvatação, tornando as moléculas mais reativas.

Reações de adição

Os compostos de adição ou de intumescimento, como muitas vezes são chamados, são importantes por possuírem grande reatividade. A razão disto é que as pontes de hidrogênio, entre as cadeias adjacentes de celulose, são cindidas no decorrer do fenômeno de intumescimento, devido à introdução das moléculas do agente intumescedor. Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se livremente, chegando a formar derivados de celulose relativamente homogêneos.

Na formação de compostos de adição é necessária uma concentração mínima do agente intumescedor. Esta concentração depende do tipo de reagente, da temperatura em que a reação ocorre e da estrutura física da celulose.

Para visualizar, sob o ponto de vista químico, a formação de um composto de adição, a Figura III.10 mostra o mecanismo que ocorre quando a celulose é tratada com ácidos e bases: os íons hidroxônios (H_3O^+), do ácido, são doadores de prótons e os íons hidroxilas (OH^-), da base, receptores de prótons; ambos são capazes de destruir as pontes de hidrogênio existentes entre

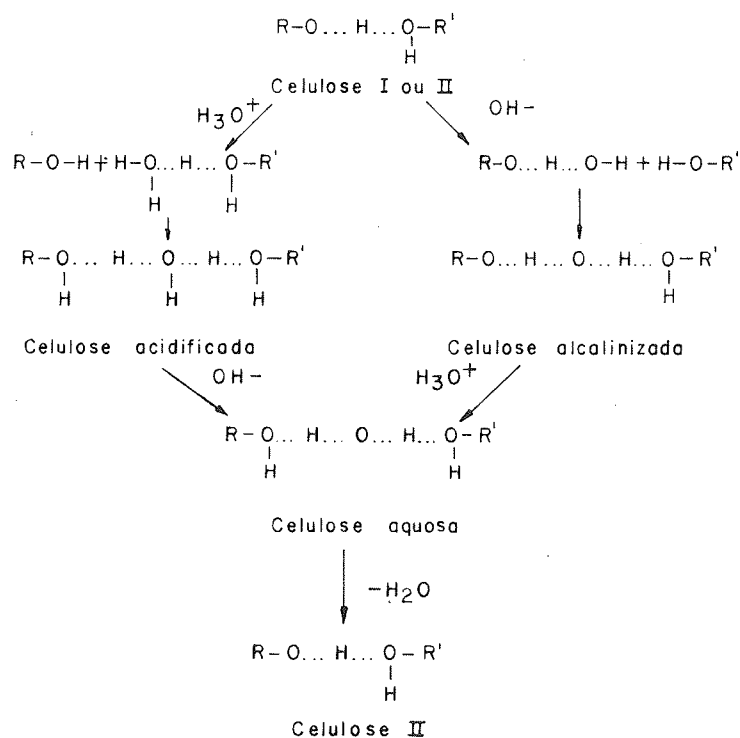


FIGURA III.10 - Formação de composto de adição da celulose'

os grupos hidroxilas da celulose, pela formação das suas próprias pontes de hidrogênio com esses grupos.

A introdução do agente de adição entre as cadeias de celulose leva ao intumescimento da fibra e, como já mencionado anteriormente, se o agente empregado for muito volumoso, as cadeias de celulose são tão afastadas umas das outras que as fibras entram em solução. Por outro lado, a estabilidade dos compostos de adição é condicionada à presença de excesso do agente intumescedor, sendo que a remoção deste excesso causa regeneração da celulose. Este fato está ilustrado na Figura III.10, onde a remoção do ácido ou da base leva à celulose regenerada (celulose II).

Os compostos de adição da celulose podem ser divididos em quatro grupos principais: celulosas alcalinas, celulosas ácidas, celulosas amoniacal e amoniacal, e celulosas salinas.

Celulosas alcalinas

A formação das celulosas alcalinas é uma das reações mais importantes do ponto de vista industrial. Ela é usada, principalmente, de duas maneiras:

- para melhorar a resistência de fibras e fios de algodão à tração (mercerização);
- como estágio intermediário na formação de derivados de celulose.

A mercerização é um processo que envolve o tratamento de fibras de algodão com solução de soda cáustica, de concentração na faixa de 12 a 18%. As mudanças correspondentes que ocorrem no retículo cristalino da celulose são as transições de celulose I para celulose II. Assim, uma amostra é considerada completamente mercerizada se, após o tratamento alcalino e lavagens subsequentes, seu diagrama no raio-X mostrar apenas a presença de celulose II. Dependendo das condições de mercerização, vários tipos de celulosas alcalinas podem ser formados, tendo cada tipo dimensões da cela unitária bem definidas.

Mais importante do que a mercerização, no entanto, é a utilização da celulose alcalina como produto intermediário na preparação de uma série de derivados de celulose, tais como carboximetilcelulose, celofane, nitrato de celulose, xantato de celulose e outros.

Entre as celulosas alcalinas, ainda merecem ser lembradas aquelas onde o reagente intumescedor possui grupos volumosos, levando, assim, à dissolução da celulose. Este é o caso, por exemplo, das soluções básicas de cupramônio (abreviadas como CUOXAM ou CUAM), de cupraetilenodiamina (abreviadas como CUOXEN, CUEN, ou CED) e de tartarato de sódio férrico (abreviada como EWNN), onde a formação do complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose elimina as pontes de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

Celulosas ácidas

O composto mais conhecido neste caso é o de $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$, que pode ser obtido, tratando a celulose com ácido nítrico, aproximadamente 61%, ou como um intermediário na esterificação da celulose com ácido nítrico em concentrações mais elevadas.

Celuloses amoniaca e aminada

O hidróxido de amônio não forma compostos de adição com a celulose, porém os formam a amônia líquida e as alquil aminas.

Celuloses salinas

As soluções concentradas de certos sais, tais como cloreto de zinco e tiocianato de lítio, causam intumescência intracristalina e, algumas vezes, dissolução da celulose.

Para explicar o que ocorre, em termos do mecanismo mostrado na Figura III.10, deve-se assumir uma, ou ambas, das seguintes alternativas:

- há alguma cisão hidrolítica das moléculas de celulose, com formação de íons hidroxônios (H_3O^+), que intumescem o retículo cristalino;
- os cátions dos sais são fortemente hidratados, podendo nesta forma interagir com os grupos hidroxilas da celulose.

Compostos de inclusão

É possível preparar compostos de celulose altamente reativos, isto é, com grupos OH acessíveis, mesmo em um meio pouco propício a favorecer o intumescimento. Para tal, trata-se a celulose primeiramente com um bom agente intumescedor (por exemplo, hidróxido de sódio) e depois substitui-se, sucessivamente, as moléculas deste pelas de um composto orgânico, o qual serve para manter o retículo cristalino da celulose expandido, porém não apresenta interação com os seus grupos hidroxilas. Os compostos resultantes desta substituição são denominados de *inclusão*, porque o agente orgânico, que por si próprio seria incapaz de intumescer o retículo da celulose, está de fato *incluído* nele.

Os compostos de inclusão, por serem altamente reativos, são utilizados na preparação de derivados de celulose. Possuem a vantagem do agente incluído não competir com o reagente pelos grupos hidroxilas da celulose.

Reações de substituição

As reações de substituição da celulose ocorrem nos seus grupos hidroxilas. Um ponto importante a ser lembrado é que os produtos de reações de um polissacarídeo de alto peso molecular, como a celulose, serão bem mais complexos do que aqueles de um simples açúcar, como a D-glucose.

Como regra geral, derivados de celulose contêm uma certa proporção de grupos hidroxilas não-modificados. As propriedades dos derivados variam não apenas com a proporção destes grupos, mas também com a distribuição dos substituintes.

A distribuição dos substituintes é governada principalmente pela acessibilidade. Na fibra, apenas os grupos hidroxilas que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados.

Se as fibras de celulose estão presentes em um meio que não favoreça seu intumescimento, as reações de substituição se limitarão às suas superfícies.

Se as fibras de celulose estão em um meio que favoreça seu intumescimento, expõem suas superfícies internas, será substituído um número muito maior de grupos hidroxilas.

Nem todos os grupos hidroxilas acessíveis possuem a mesma reatividade. Os três grupos hidroxilas da unidade de glucose (no carbono C_2 , C_3 e C_6) na molécula de celulose diferem em sua reatividade com relação a um dado reagente. Esta diferença não é necessariamente a mesma para outros reagentes.

O efeito indutivo de grupos carbonilas e carboxilas introduzidos na molécula de celulose durante o processo de obtenção da pasta celulósica e, em alguns casos, o efeito da substituição de um grupo hidroxila na reatividade do grupo hidroxila vizinho, podem também ser importantes.

Os grupos hidroxilas nas moléculas de celulose podem ser esterificados ou eterificados. A Tabela III.4 relaciona os derivados de celulose mais conhecidos.

Ésteres de celulose

A esterificação é conduzida, normalmente, em meio fortemente ácido. Nesta reação forma-se uma molécula de água por molécula de éster, o qual, mesmo em presença de pequena quantidade de água, tende a se hidrolisar, voltando a formar os componentes primitivos (álcool e ácido).

Portanto, durante a esterificação, deve-se garantir o seqüestro da água formada, o que é conseguido, geralmente, pela presença de quantidade suficiente de um ácido que tenha pronunciado poder desidratante. Os ésteres de celulose mais importantes são o nitrato, o acetato e o xantato.

O nitrato de celulose é um material versátil. Produtos altamente nitrados são usados como propelentes em explosivos, enquanto aqueles com um menor conteúdo de nitrogênio são usados na fabricação de plásticos e filmes fotográficos. Ao fazer-se a extrusão de uma solução de acetato de celulose em acetona, através dos orifícios finos de uma fieira, o solvente evapora e obtêm-se filamentos sólidos. Fios preparados com estes filamentos constituem o chamado raio de acetato.

O xantato de celulose não é usado como tal, mas como um agente intermediário na manufatura do raio e do celofane.

Em 1892, Cross, Bevan e Beadle descobriram que tratando celulose alcalina com dissulfeto de carbono, obtém-se xantato de celulose que, quando dissolvido em álcali diluído, dá uma solução alaranjada viscosa. Esta solução, a qual eles chamaram de viscosa, é submetida à extrusão em um banho ácido, resultando em fibras ou filmes de celulose regenerada, conhecidos como raio e celofane, respectivamente.

Formalmente, xantação é uma esterificação de uma hidroxila com ácido ditiocarbônico. Entretanto, como possui muitas características em comum com a esterificação, muitos não a enquadraram em nenhuma destas classes.

Éteres de celulose

A eterificação normalmente ocorre em meio alcalino; os agentes eterificantes são geralmente haletos de alquila ou, menos freqüentemente, sulfatos. Dentre todos, os mais comuns são os seguintes:

TABELA III.4 - Derivados de substituição da celulose¹²

| TIPO | REAGENTE | SUBSTITUINTE |
|---------------------------|--|--|
| <i>Ésteres</i> | | |
| Nitrato | HNO ₃ | R-ONO ₂ |
| Sulfato | H ₂ SO ₄ | R-OSO ₃ H R-OSO ₃ Na |
| Fosfato | H ₃ PO ₄ | R-OPO ₃ H ₂ |
| Formiato | HCOOH | R-OCHO |
| Acetato | (CH ₃ CO) ₂ O | R-OCOCH ₃ |
| Propionato | (C ₂ H ₅ CO) ₂ O | R-OCOC ₂ H ₅ |
| Butirato | (C ₃ H ₇ CO) ₂ O | R-OCOC ₃ H ₇ |
| Acetato-propionato | CH ₃ COOCOC ₂ H ₅ | — |
| Acetato-butirato | CH ₃ COOCOC ₃ H ₇ | — |
| Outros ésteres alifáticos | R'COOH + (C ₁ CH ₂ CO) ₂ O | R-OCOR' |
| Sucinatos de alquila | R'OCOCH ₂ CH ₂ COOH + (C ₁ CH ₂ CO) ₂ O | R-OCOCH ₂ CH ₂ COOR' |
| Ftalatos de alquila | R'OCOC ₆ H ₄ COOH + (C ₁ CH ₂ CO) ₂ O | R-OCOC ₆ H ₄ COOR' |
| p-Toluenossulfonato | CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ Cl | R-OSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ |
| Feniluretano | C ₆ H ₅ NCO | R-ONHC ₆ H ₅ |
| <i>Xantatos</i> | | |
| Ditiocarbonato | CS ₂ + NaOH | R-OCS ₂ Na |
| Tiocarbonato | COS + NaOH | R-OCOSNa |
| <i>Éteres</i> | | |
| Metil | CH ₃ Cl, (CH ₃) ₂ SO ₄ | R-OCH ₃ |
| Etil | C ₂ H ₅ Cl | R-OC ₂ H ₅ |
| Propil | C ₃ H ₇ Cl | R-OC ₃ H ₇ |
| Isopropil | i-C ₃ H ₇ Cl | R-OC ₃ H ₇ |
| Butil | C ₄ H ₉ Br | R-OC ₄ H ₉ |
| Isobutil | i-C ₄ H ₉ Br | R-OC ₄ H ₉ |
| Amil | C ₅ H ₁₁ Br | R-OC ₅ H ₁₁ |
| Metil-etil | (CH ₃) ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ Cl | — |
| Metil-hidroxietyl | CH ₃ Cl + C ₂ H ₄ O | — |
| Etil-hidroxietyl | C ₂ H ₅ Cl + C ₂ H ₄ O | — |
| Metil-hidroxietylpropil | CH ₃ Cl + C ₃ H ₇ O | — |
| Hidroxietyl | C ₂ H ₅ O, Cl/CH ₂ CH ₂ OH | R-OCH ₂ CH ₂ OH |
| Carboximetyl | Cl/CH ₂ COONa | R-OCH ₂ COONa |
| Sulfoetyl | Cl/CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na | R-OCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na |
| Alil | CH ₂ = CHCH ₂ Br | R-OCH ₂ CH = CH ₂ |
| Cianoetyl | CH ₂ = CHCN | R-OCH ₂ CH ₂ CN |
| Benzil | C ₆ H ₅ CH ₂ Cl | R-OCH ₂ C ₆ H ₅ |
| Tritil | (C ₆ H ₅) ₃ C Cl | R-OC(C ₆ H ₅) ₃ |

- cloreto de metila ou sulfato de metila que leva à metilcelulose (MC);
- cloreto de etila que leva à etilcelulose (EC);
- ácido cloroacético ou seu sal de sódio que leva à carboximetylcelulose;
- etilenocloridrina ou seu óxido que leva à hidroxietylcelulose (HEC).

A metilcelulose possui diversas aplicações comerciais, a maioria das quais depende das suas propriedades coloidais em solução aquosa. Ela pode ser usada como um antiespumante, um adesivo, um espersante, um dispersante, um es-

tabilizador, um agente de suspensão e como base para filmes solúveis em água. Por não ser tóxica, a metilcelulose pode ser usada em alimentos e reguladores do metabolismo.

A etilcelulose exibe certo comportamento semelhante à metilcelulose, porém não é solúvel em água e sim em solventes orgânicos. É usada em revestimento de proteção, filmes lâminas e plásticos.

A hidroxietylcelulose tem muitas das propriedades e usos da metilcelulose. É solúvel tanto em água fria como quente.

“Cross-linking”

Reagentes polifuncionais podem reagir com duas moléculas de celulose, formando uma única molécula. O número de pontes (“cross-linking”) formadas pode ser pequeno, mas produz efeitos marcantes em algumas propriedades do material celulósico, como estabilidade dimensional e resistência ao enrugamento (especialmente para tecidos).

Muitos dos agentes “cross-linking” comerciais são à base de formaldeído e seus derivados, embora outros reagentes também têm sido usados.

Reações de degradação

Por degradação entende-se a cisão da ligação 1,4-glucosídica da molécula de celulose, ou seja, a cisão da ligação entre dois monômeros de glucose.

A degradação produz moléculas com grau de polimerização menor, afetando, portanto, as propriedades que dependem do comprimento da cadeia molecular da celulose, tais como viscosidade e resistência mecânica.

Os vários tipos de degradação sofridos pela celulose podem ser agrupados nas seguintes classes:

- degradação hidrolítica;
- degradação oxidativa;
- degradação microbiológica;
- degradação cujas causas não se enquadram em nenhuma das três classes anteriores.

Degradação hidrolítica

A degradação hidrolítica pode ocorrer em meio ácido e em meio alcalino.

A hidrólise ácida é bastante dependente do pH e, se a concentração do ácido for alta, sua velocidade é apreciável, mesmo em temperaturas abaixo de 100°C (Figura III.11).

A hidrólise alcalina, por sua vez, ocorre essencialmente de duas maneiras:

- a temperatura superior a 150°C, mesmo em soluções relativamente concentradas de álcali (Figura III.12);
- à temperatura acima de 70°C, onde o ataque na unidade final redutora da molécula de celulose resulta na retirada de uma glucose na forma de ácido sacarínico. Esta reação, denominada desfolhamento (em inglês “peeling”), continua até se formar, no término da cadeia de celulose, um grupo carboxílico que estabiliza a celulose quanto à degradação (Figura III.13).

A velocidade de hidrólise da celulose é consideravelmente influenciada pela presença de grupos eletrófilos (que atraem elétrons) introduzidos na sua cadeia. Grupos carboxilas estabilizam a celulose, enquanto que grupos carbonilas favorecem a hidrólise, tanto em meio ácido como, principalmente, em meio alcalino. Por exemplo, o 2-oxo e o 3-oxo metil- β -glucosídeos (Figura III.14), em pH ácido e neutro, hidrolisam ligeiramente mais depressa do que o β -glucosídeo; porém, em pH alcalino, isto ocorre muito mais rapidamente. A hidrólise leva à formação de um composto de dioxo, o qual sofre rearranjo, em qualquer pH, formando um hidroxiácido.

A degradação hidrolítica pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo se a celulose é solúvel ou não no meio de reação.

Se levada até o fim, a hidrólise homogênea gera, como produto, a D-glucose. No laboratório, o processo de hidrólise usado na análise de madeira e pasta celulósica é típico. O procedimento consiste em um tratamento inicial

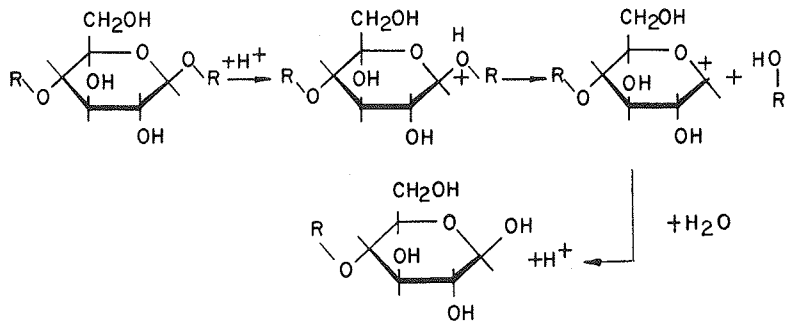


FIGURA III.11 - Hidrólise alcalina da celulose⁷

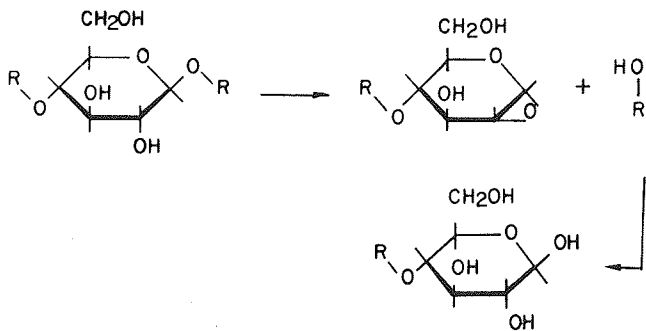
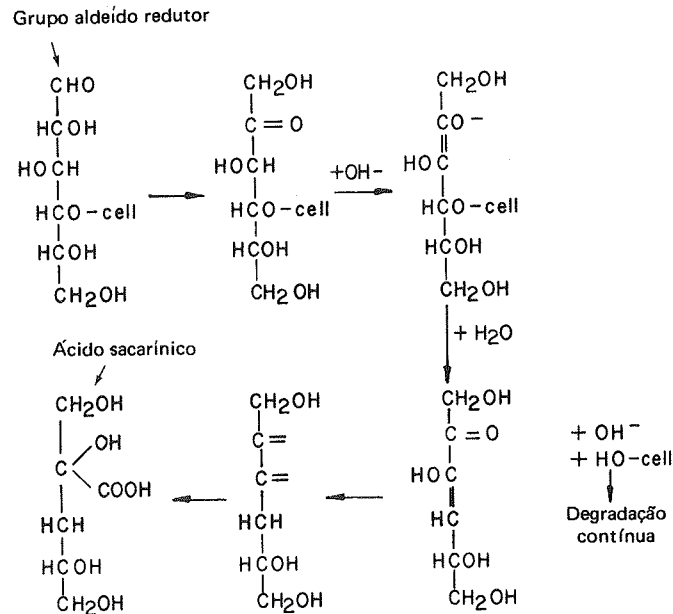


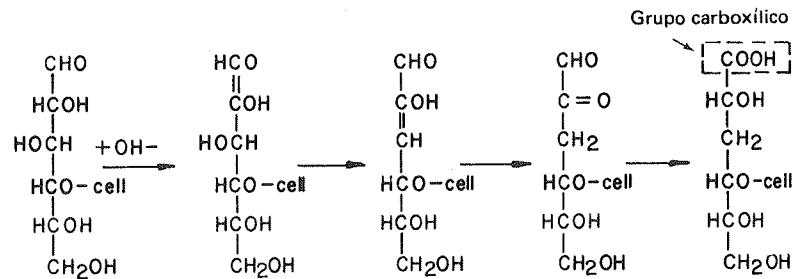
FIGURA III.12 - Hidrólise alcalina da celulose (temperatura acima de 150°C)⁷

com ácido sulfúrico concentrado, seguido do tratamento com ácido quente diluído, a fim de hidrolisar os produtos de reversão que resultam da hidrólise primária.

Na hidrólise heterogênea, a celulose mantém sua estrutura fibrosa. Primeiramente, tem-se o ataque e a solubilização da celulose das regiões amor-



REAÇÃO DE DESFOLHAMENTO



REAÇÃO DE ESTABILIZAÇÃO

FIGURA III.13 - Hidrólise alcalina da celulose (temperatura acima de 70°C)⁷

fas, mais acessíveis à penetração do reagente. Em seguida, a velocidade da hidrólise diminui, correspondendo à degradação da celulose das regiões cristalinas ou ordenadas. A fração mais facilmente hidrolisável representa, geralmente, de 10 a 12% em massa da celulose.

Degradação oxidativa

A celulose é facilmente oxidada, sendo os grupos hidroxilas e aldeídicos os pontos mais susceptíveis ao ataque. A maioria dos processos de oxidação é ao acaso e leva, principalmente, à introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições das glucoses da cadeia de celulose. As ligações glucosídicas ativadas pelos grupos introduzidos na cadeia de celulose podem sofrer degradação em meio ácido ou alcalino. Portanto, a degradação oxidativa consiste em uma oxidação seguida de degradação hidrolítica.

A celulose oxidada (oxicelulose) pode conter quantidade, natureza e distribuição variada de grupos oxidados, dependendo do tipo de agente oxidante usado e das condições de reação empregadas. Alguns oxidantes têm ação específica, atacando e formando apenas determinados grupos. Dentre esses oxidantes de ação específica, encontra-se o hipiodito, o clorito e o periodato.

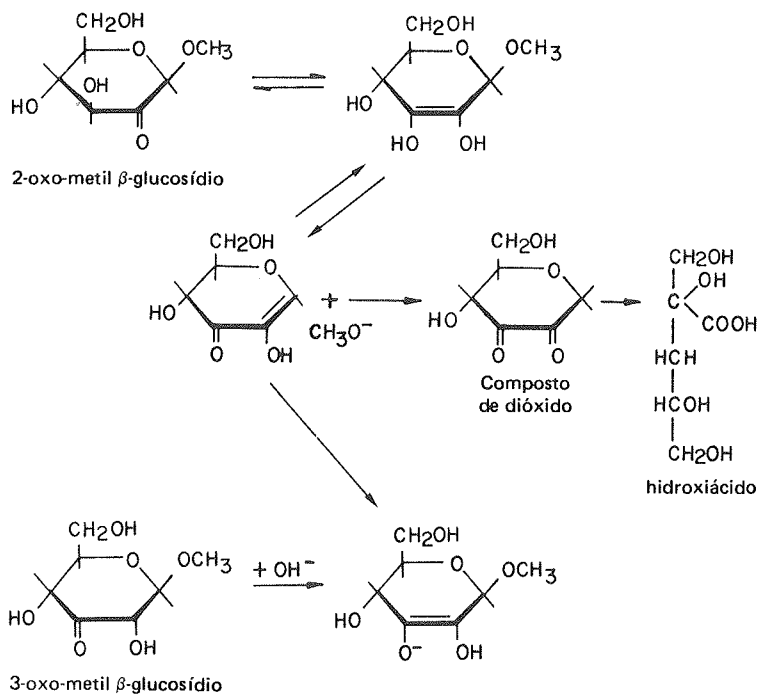


FIGURA III.14 - Hidrólise de 2-oxo e 3-oxo β -metilglucosídeo⁷

Os dois primeiros, sob condições cuidadosamente estabelecidas, oxidam apenas os grupos aldeídicos para grupos carboxílicos (Figura III.15), e o último oxida os grupos hidroxilas dos carbonos 2 e 3 para grupos aldeídicos (Figura III.16).

O tetróxido de nitrogênio, não tão específico quanto os agentes citados, converte preferencialmente o grupo hidroxila do carbono 6 em carboxila e também introduz grupos carbonilas no lugar das hidroxilas dos carbonos 2 e 3 (Figura III.17).

Outros agentes oxidantes são menos específicos do que os mencionados e produzem grupos carbonilas e carboxílicos. Há, em muitos casos, uma influência marcante do pH: em soluções ácidas, a oxidação produz *oxiceluloses redutoras* (alto conteúdo de grupos carbonilas) e em soluções básicas, *oxiceluloses ácidas* (alto conteúdo de grupos carboxilas). Entretanto, a maioria das celuloses oxidadas contém grupos aldeídicos, cetônicos e carboxílicos.

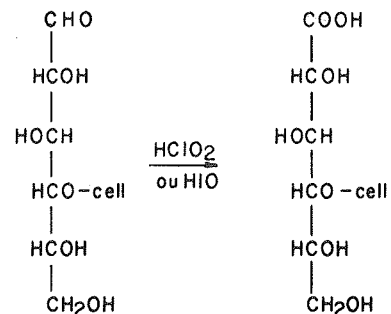


FIGURA III.15 - Oxidação com hipiodito e hipoclorito⁷

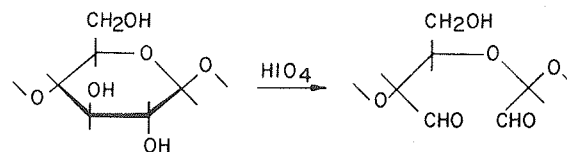


FIGURA III.16 - Oxidação com periodato⁷

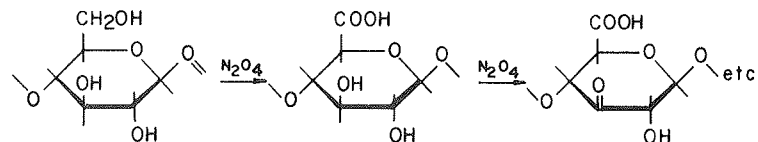


FIGURA III.17 - Oxidação com tetróxido de nitrogênio⁷

Dentre os agentes não-específicos, encontra-se o cloro-hipoclorito e o ácido crômico, que tanto oxidam os grupos aldeídicos terminais, como os grupos hidroxilas, para carbonilas e carboxilas (Figura III.18).

Dependendo do pH, tem-se, no sistema cloro-hipoclorito, a predominância ou totalidade de cloro (em pH baixo) ou de ions hipoclorito (em pH alto). O ácido hipocloroso, presente em toda faixa de pH, embora predomine entre pH 3 e 6, é, provavelmente, o oxidante ativo do sistema. No tratamento com cloro-hipoclorito, a velocidade da reação de oxidação da celulose e a natureza dos grupos oxidados dependem do pH da solução, sendo que a velocidade máxima da reação ocorre em pH 7.

O dióxido de cloro, ao contrário dos outros oxidantes, possui pouca reatividade com relação à celulose, fato importante no seu uso como agente alvejante não-degradante.

Outro caso de degradação oxidativa é a auto-oxidação da celulose por oxigênio molecular, na presença de álcali. Esta reação é de grande importância industrial, porque é a base para o envelhecimento (em inglês "aging") da celulose alcalina. Mediante este processo de envelhecimento, consegue-se ajustar o grau conveniente ou desejado de polimerização, na manufatura de certos produtos de celulose, como raiom e celofane.

A auto-oxidação da celulose é acelerada por metais de transição (cobalto, ferro e manganês) e inibida por prata e anti-oxidantes orgânicos.

Degradação microbológica

A degradação biológica da celulose consiste em uma hidrólise enzimática catalisada pela celulase, que é uma enzima produzida amplamente por fungos e bactérias.

A degradação enzimática é bastante semelhante à degradação hidrolítica. Porém, no primeiro caso, ao contrário do que ocorre no segundo, o ataque

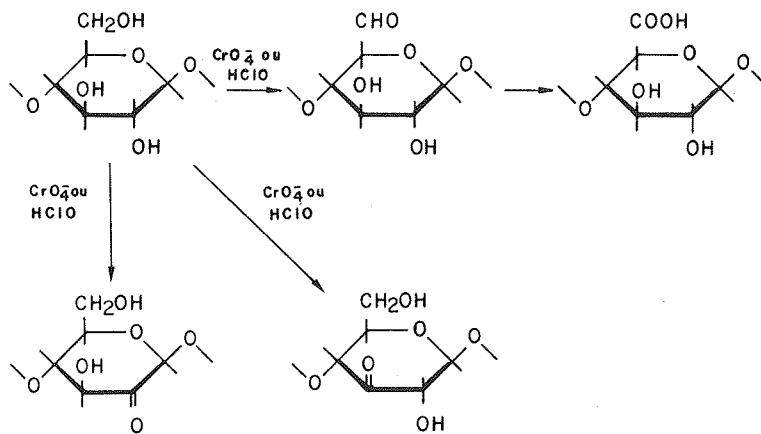


FIGURA III.18 - Oxidação com hipoclorito e ácido crômico⁷

TABELA III.5 - Hidrólise ácida e enzimática da celulose⁷

| AMOSTRA | GP INICIAL | HIDRÓLISE ÁCIDA | | HIDRÓLISE ENZIMÁTICA | |
|---------|------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | | Perda de peso (%) | GP depois da reação | Perda de peso (%) | GP depois da reação |
| Algodão | 4 970 | 25 | 225 | 4 | 4 200 |

é localizado, devido às moléculas de enzima serem grandes e, portanto, não poderem se difundir prontamente na celulose. Isso também contribui para o fato de que, na degradação microbológica, embora haja perda de resistência da celulose, conforme a degradação se dá, esta não é acompanhada por uma grande diminuição da massa e do grau de polimerização da celulose. A Tabela III.5 exemplifica esse fato.

Outros tipos de degradação

Dentre os outros tipos de degradação que a celulose pode sofrer, os mais importantes são: a degradação pela luz e a por efeito térmico. No primeiro caso, a degradação ocorre especialmente na faixa do ultravioleta e, no segundo, acima de 140°C, as reações são aceleradas, principalmente na presença de ar, umidade e acidez residual.

HISTERESE⁶

A celulose, embora seja insolúvel em água, possui grande afinidade com esta. Quando seca, ela absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera; a quantidade de água é progressivamente aumentada. Se a absorção é elevada até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de água absorvida também decresce de forma progressiva; porém, os novos valores de equilíbrio, para uma dada umidade relativa do ar são ligeiramente mais altos do que os para a curva de absorção. Esse fenômeno é conhecido como histerese. A Figura III.19 mostra as curvas de absorção e dessorção para a celulose proveniente de algodão purificado.

A explicação para o fenômeno da histerese baseia-se na interconversão da ponte de hidrogênio de celulose-água e celulose-celulose. Durante a dessorção, muitas pontes de hidrogênio entre a celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água à pressão de vapor elevada.

O fenômeno da histerese também é observado com outros líquidos polares além da água.

A absorção de água pela fibra de celulose é acompanhada de um entumescimento desta (item *Intumescimento e dissolução*, p. 55). O fato do espec-

tograma no raio-X da celulose nativa permanecer o mesmo após a absorção de água, indica que esta se dá apenas nas regiões amorfas.

Há, no entanto, muitos líquidos, principalmente soluções aquosas, que mudam este espectrograma. Muitos destes líquidos causam um aumento no volume da fibra bem maior do que a água sozinha, podendo até mesmo dissolvê-la.

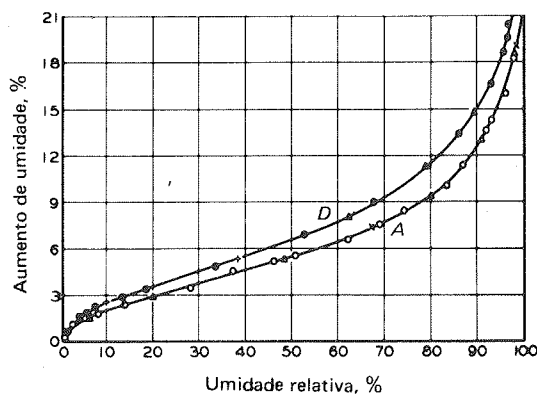


FIGURA III.19 - Absorção e dessorção de água em algodão purificado. A - curva de absorção; D - curva de dessorção*

4 HEMICELULOSES^{2, 4 a 9, 11, 17, 21, 22}

DEFINIÇÃO E ESTRUTURA

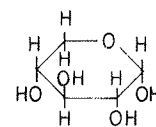
O termo hemiceluloses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-0-metilglucourônico (Figura III.20).

Como pode ser observado na Figura III.20, algumas das unidades de açúcar possuem apenas cinco átomos de carbono, sendo, portanto, denominadas pentoses; outras, porém, possuem seis átomos de carbono, sendo então denominadas hexose. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas e os formados por hexoses, hexosanas. Pentosanas e hexosanas são, portanto, anidridos poliméricos de pentoses e hexoses, com as fórmulas gerais $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, respectivamente, onde n é o grau de polimerização. Deste modo, uma pentosana que quando hidrolisada leva apenas a unidades de xilose é denominada xilana e uma que leva a unidades de arabinose, arabinana. Da mesma maneira, uma hexosana que quando hidrolisada

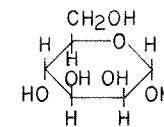
leva apenas a unidades de manose é denominada manana, uma que leva a unidades de galactose, galactana e assim por diante. Já um polissacarídeo que quando hidrolisado leva tanto a unidades de arabinose como de galactose, estando esta última em maior quantidade, é denominado arabinogalactana; outro que leva à arabinose, ao ácido glucourônico e principalmente à xilose é denominado arabinoglucouranoxilana e assim por diante.

As hemiceluloses são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Assim, as hemiceluloses isoladas das madeiras são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, glucomanas, arabinogalactanas e galactoglucomanas. A Tabela III.6 mostra a quantidade relativa destes polímeros presentes em madeiras de coníferas e folhosas.

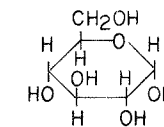
Deve-se sempre lembrar que o termo hemiceluloses não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.



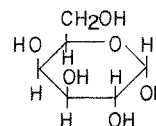
β -D-XILOSE



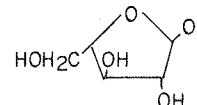
β -D-MANOSE



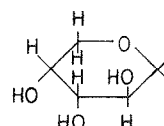
β -D-GLUCOSE



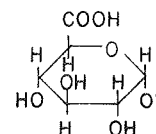
β -D-GALACTOSE



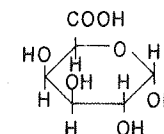
β -L-ARABINOSE (FURANOSE)



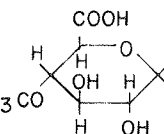
β -L-ARABINOSE (PIRANOSE)



ÁCIDO β -D-GALACTOURÔNICO



ÁCIDO β -D-GLUCOURÔNICO



ÁCIDO α -D-4-0-METILGLUCOURÔNICO

FIGURA III.20 - Açúcares que compõem as hemiceluloses^{2, 7, 22}

TABELA III.6 - Quantidade relativa das hemiceluloses em coníferas e folhosas^{9, 11}

| HEMICELULOSES | OCORRÊNCIA EM | |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | Folhosas | Coníferas |
| Glucouranoxilana | Muito grande (20 a 35%) | Pequena (—) |
| Arabinoglucouranoxilana | Traços (—) | Pequena a média (10-14%) |
| Glucomanana | Pequena | Grande |
| Galactoglucomanana | Muito pequena | Pequena a média |
| Arabinogalactana | Pequena (1-2%) | Muito pequena (~2%) |

Xilanas

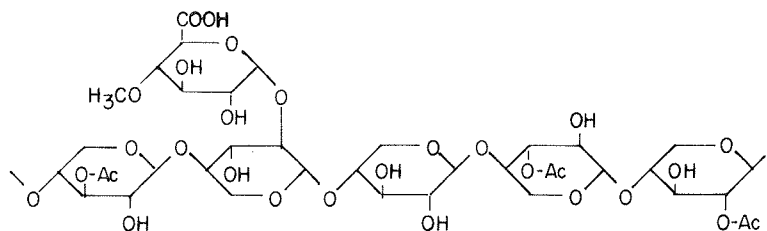
As xilanas são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de xilose conectadas entre si pelos carbonos 1 e 4, através de ligações beta (β).

No caso de folhosas, a cadeia de xilanas apresenta em intervalos irregulares grupos de ácido 4-0-metilglucurônico conectados a unidades de xilose, através de ligação glucosídica $\alpha(1-2)$. Muitos dos grupos hidroxilas dos carbonos C₂ e C₃ das unidades de xilose são substituídos por grupos 0-acetila. A Figura III.21 mostra um segmento da 0-acetil-4-0-metilglucouranoxilana de folhosas.

A maioria das xilanas isoladas de folhosas possui uma proporção média de dez unidades de xilose para uma de ácido glucourônico, isto é, em média, cada dez unidades de xilose está ligada a um grupo glucourônico.

A proporção entre xilose e grupo acetila está, em média, entre 1,0:0,5 e 1,0:0,6.

O grau médio de polimerização do esqueleto de xilanas situa-se, para as folhosas, entre 100 e 200, dependendo da espécie de madeira e do modo de isolamento.

FIGURA III.21 - Segmento da 0-acetil-4-0-metilglucouranoxilana de folhosas²²

As xilanas de coníferas diferem das de folhosas pela ausência de grupos acetila e pela presença de unidades de arabinofuranose conectadas ao esqueleto de xilanas pela ligação glucosídica $\alpha(1-3)$. A Figura III.22 mostra um segmento da arabino-4-0-metilglucouranoxilana de coníferas.

Em média, as xilanas de coníferas possuem uma proporção de cinco a seis unidades de xilose para uma de ácido glucourônico e de seis a dez unidades de xilose para uma de arabinose.

O grau médio de polimerização do esqueleto de xilanas situa-se, para as coníferas, entre 70 e 130.

As xilanas, se desacetiladas e se perderem seus grupos de ácido urônico, podem cristalizar-se. Na formação de cristais de xilana, a água tem um papel importante.

Mananas

As mananas são polissacarídeos com um esqueleto linear formado por unidades de manose e glucose conectadas entre si pelos carbonos 1 e 4, através de ligações β . As mananas de madeiras também são chamadas, corretamente, de glucomananas.

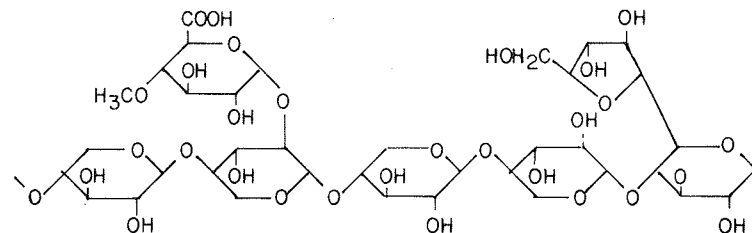
No caso de folhosas, as glucomananas formam cadeias muito pouco ramificadas. Na maioria das madeiras estudadas, a proporção entre as unidades de manose e glucose é entre 1,5-2,0:1. Seu grau médio de polimerização, em folhosas, é entre 60 e 70.

No caso das coníferas, estão ligados ao esqueleto de glucomanana grupos acetila e galactose. A Figura III.23 mostra um segmento da 0-acetilgalactoglucomanana.

Nas coníferas, a proporção entre as unidades de manose e glucose situa-se em torno de 3:1 e a proporção de unidades de galactose, conectadas por ligações $\alpha(1-6)$ no esqueleto de glucomanana, difere entre as mananas isoladas por extração aquosa e as isoladas por extração alcalina.

Galactanas

As galactanas são polímeros bastante ramificados e solúveis em água. As galactanas possuem um esqueleto linear de unidades de galactose conecta-

FIGURA III.22 - Segmento da arabino-4-0-metilglucouranoxilana de coníferas²²

das entre si, através de ligações β (1-3) e de cadeias laterais de unidades de galactose, unidades de galactose e arabinose, somente unidades de arabinose e somente unidades de ácidos glucourônicos conectados através de ligações β (1-6). A arabinose apresenta-se tanto na forma piranosídica como furanosídica. As galactanas de folhosas se caracterizam também pelo aparecimento de unidades de raminose.

As Figuras III.24 e III.25 mostram, respectivamente, um segmento da estrutura das galactanas de *Larix* sp (conífera) e de *Fagus* sp (folhosas).

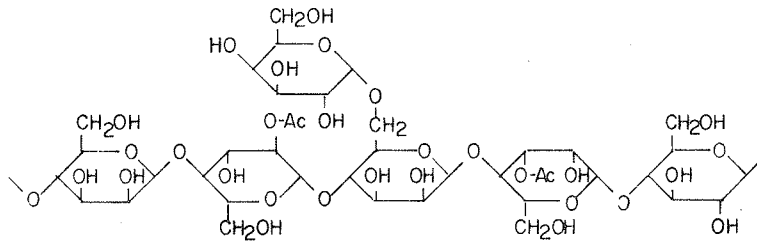
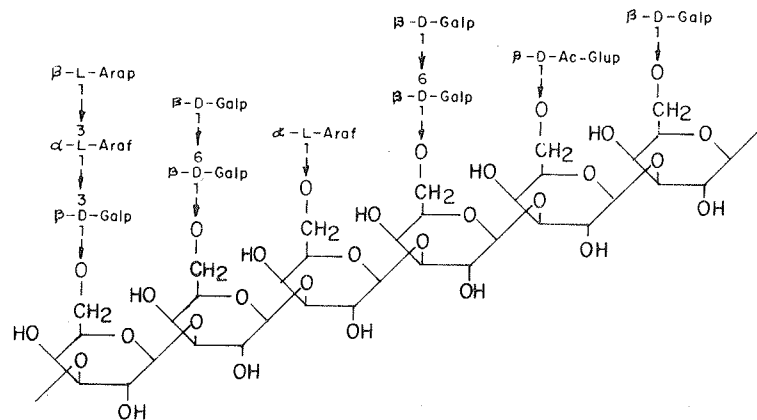


FIGURA III.23 - Segmento da estrutura da 0-acetilgalactoglucomanana de coníferas²²



Arap = ARABINOSE, FORMA PIRANOSÍDICA
 Araf = ARABINOSE, FORMA FURANOSÍDICA
 Galp = GALACTOSE, FORMA PIRANOSÍDICA
 Ac-Glup = ÁCIDO GLUCOURÔNICO, FORMA PIRANOSÍDICA

FIGURA III.24 - Segmento da estrutura das galactanas de *Larix* sp²²

REATIVIDADE

As hemiceluloses assemelham-se estruturalmente à celulose; portanto, as suas reações são bastante semelhantes. Assim como a celulose, as hemiceluloses formam compostos de *adição* e *substituição* com seus grupos hidroxilas, podendo sofrer reações de *oxidação* e *degradação*.

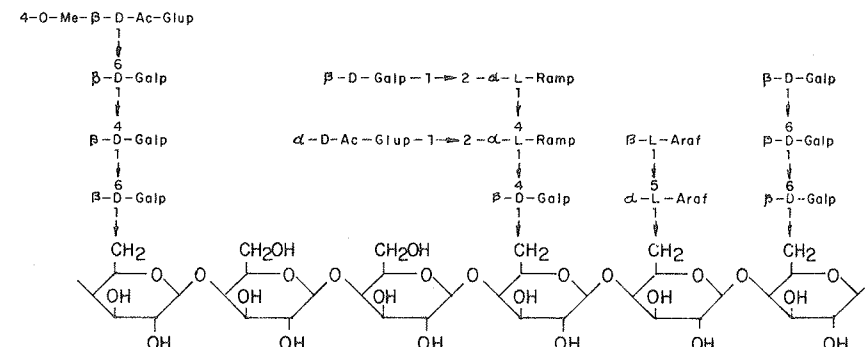
No entanto, apesar da celulose e das hemiceluloses sofrerem reações semelhantes, há diferenças importantes entre suas reatividades. Estas diferenças são devidas muito mais à estrutura física do que à estrutura química, e são melhor caracterizadas como diferenças em acessibilidade.

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são "in situ", amorfas; logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas. No entanto, as hemiceluloses podem perder alguns substituintes de sua cadeia e sofrer cristalização induzida, com formação de fortes pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de cadeias adjacentes. A formação de um retículo cristalino torna mais difícil o acesso do agente químico.

Certas diferenças químicas existentes entre a celulose e as hemiceluloses também afetam as suas reatividades específicas. Por exemplo, os substituintes nos carbonos 2 e 3 dos polímeros xilanas aumentam sua resistência em meio quente contendo álcali. Grupos de ácido glucourônico facilitam a reação de degradação em álcali quente, enquanto grupos de arabinose dificultam tal reação. Algumas glucoumananas são bastante resistentes a álcali quente, provavelmente devido à ausência de substituintes nos carbonos 2 de sua cadeia.

As características principais que diferenciam a celulose das hemiceluloses são relacionadas na Tabela III.7.

As diferenças entre as reatividades da celulose e das hemiceluloses são



Ac - Glup = ÁCIDO GLUCOURÔNICO, FORMA PIRANOSÍDICA
 Galp = GALACTOSE, FORMA PIRANOSÍDICA
 Ramp = RAMINOSE, FORMA PIRANOSÍDICA
 Araf = ARABINOSE, FORMA FURANOSÍDICA

FIGURA III.25 - Segmento da estrutura das galactanas de *Fagus* sp²²

TABELA III.7 - Diferenças entre celulose e hemiceluloses

| CELULOSE | HEMICELULOSES |
|---|--|
| Consiste em unidades de glucose ligadas entre si | Consiste em várias unidades de açúcar (manose, xilose, glucose, arabinose etc.) ligadas entre si |
| Tem grau de polimerização elevado | Tem grau de polimerização baixo |
| Forma arranjo fibroso | Não forma arranjo fibroso |
| Leva à formação de regiões amorfas e cristalinas | Leva à formação somente de regiões amorfas |
| É atacada lentamente por ácido mineral diluído quente | É atacada rapidamente por ácido mineral diluído quente |
| É insolúvel em álcali | É solúvel em álcali |

importantes porque nelas se apoiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da pasta celulósica e, portanto, do papel, assim como os princípios de manufatura de pastas para dissolução, onde é desejada uma remoção seletiva das hemiceluloses.

O efeito de agentes químicos empregados no processamento de materiais lignocelulósicos sobre as hemiceluloses é importante, tanto sobre o ponto de vista do rendimento, como das propriedades da pasta celulósica obtida. Estas propriedades dependem da quantidade, do tipo, da estrutura, do grau de polimerização e da localização dos polímeros que compõem as hemiceluloses.

Embora as hemiceluloses pareçam não estar quimicamente ligadas com a celulose, o elevado número de pontes de hidrogênio que as interligam e a interpenetração física existente entre elas tornam impossível a sua separação quantitativa. Reforçando esta impossibilidade, trabalhos recentes citam a presença de algumas ligações químicas entre a lignina e as hemiceluloses.

Os métodos clássicos de isolamento das hemiceluloses envolvem extrações com soluções aquosas de álcali. As hemiceluloses presentes no extrato alcalino podem ser removidas através da neutralização e precipitação com álcool. Para posterior purificação, existem métodos elaborados de fracionamento, que se apoiam nas diferenças, mesmo ligeiras, de comportamento dos componentes presentes. Já a caracterização das hemiceluloses envolve métodos especialmente desenvolvidos.

IMPORTÂNCIA DAS HEMICELULOSES

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui para: o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras; a redução do tempo e da energia requeridos no refino de pastas celulósicas; e o aumento da área específica ou de ligação das fibras.

O refino de pastas celulósicas consiste na exposição das fibras, em suspensão aquosa, a uma ação intensiva de cisalhamento. O cisalhamento abre a estrutura da fibra individual e leva à fibrilação. Com isto, uma maior superfície é exposta, a intumescência é aumentada e se propiciam melhores ligações na formação do papel. No processo de refino, o comprimento médio das fibras diminui e, se este processo não é levado longe demais, a ação de corte das fibras não assume proporções nocivas, mas faz com que elas se dispersem mais rapidamente na água e formem uma folha de papel melhor entrelaçada. A presença, na pasta celulósica, de quantidades significativas de hemiceluloses diminui o tempo necessário para atingir certo nível de intumescência e fibrilação das fibras, reduzindo, assim, o tempo e a energia requeridos no refino. A intensidade, na qual intumescência, fibrilação e corte da fibra ocorre durante o refino, parece ser grandemente influenciada pelo tipo e quantidade de hemiceluloses presentes na pasta. Por exemplo: foi verificado que hemiceluloses ricas em ácidos urônicos exercem uma influência positiva sobre o intumescimento e a flexibilidade das fibras.

Outra influência das hemiceluloses nas propriedades das fibras de pastas celulósicas pode ser observada na secagem. As hemiceluloses, sendo amorfas e adesivas por natureza, tendem, na secagem, a perder sua elasticidade; elas endurecem, isto é, tornam-se inacessíveis à água e aos agentes comuns de intumescimento, estendendo esta característica às fibras, que se tornam menos susceptíveis ao intumescimento e refino, quando secas. A plasticidade e a grande área superficial, decorrentes da presença de hemiceluloses na superfície e no interior da fibra, levam a um aumento do contato fibra-fibra durante a formação da folha e sua secagem.

Tanto a área de ligação, quanto a força de ligação por unidade de área parecem aumentar com a presença de hemiceluloses, embora teores elevados destas possam ser prejudiciais.

No processo de fabricação de papel, pastas muito refinadas e com alto teor de hemiceluloses favorecem a formação de filmes contínuos, tendência que se explora para produzir papéis do tipo *manteiga*, *vegetal* e outros.

Em geral, pastas com alto teor de hemiceluloses produzem papéis de baixa opacidade, mas de elevadas resistências ao estouro e à tração.

A resistência ao rasgo é uma função combinada do comprimento, da resistência e da ligação da fibra; portanto, mesmo que as fibras estejam fortemente ligadas, como no caso de papéis com alto teor de hemiceluloses, a resistência ao rasgo pode ser baixa.

Quantidades extremamente altas de hemiceluloses podem resultar em um decréscimo das propriedades de resistência à tração e ao estouro, não devido ao efeito de ligação, mas possivelmente devido à diminuição da resistência da fibra individual, em decorrência do decréscimo do grau médio de polimerização do sistema. Um conteúdo ótimo de hemiceluloses pode ser deduzido experimentalmente dos valores obtidos para índices de resistência da folha formada.

As resistências das fibras não podem ser totalmente explicadas apenas com base na composição e no teor de hemiceluloses presentes. A distribuição interna das hemiceluloses e as mudanças físicas efetuadas na celulose durante seu processo de obtenção também são largamente responsáveis pelas propriedades das fibras e, conseqüentemente, do papel.

Na fabricação de papel, a presença de certa quantidade de hemiceluloses é importante; porém, estas se tornam indesejáveis na fabricação de derivados de celulose. As velocidades de reação das hemiceluloses diferem daquelas

da celulose. Muitos derivados de hemiceluloses diferem quanto à sua solubilidade dos derivados correspondentes de celulose, fato freqüentemente confirmado quando na preparação de derivados de celulose se depara com a formação de gel, de turvação e com dificuldades de filtração. Por exemplo: a presença de acetato de manana na solução de acetato de celulose produz uma viscosidade anômala.

5 LIGNINA

DEFINIÇÃO E ESTRUTURA ^{2, 7, 11, 12, 15, 22}

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira, age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Pelo decréscimo que causa na permeação de água através das paredes das células dos tecidos condutores do xilema, a lignina tem uma atuação importante no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabolitos. Tecidos lignificados resistem ao ataque por microrganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular.

A lignina é um produto polimérico natural, cuja estrutura principal provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários (Figura III.26): álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico.

As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster. Estes ácidos, muito provavelmente, não são gerados dos três precursores primários no decorrer da polimerização dehidrogenativa.

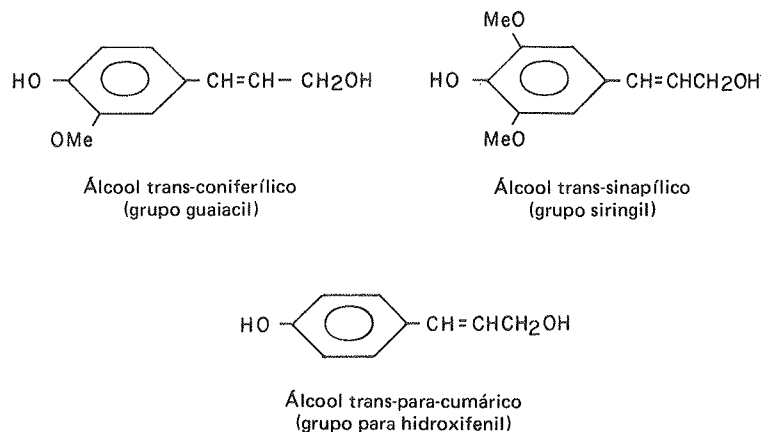


FIGURA III.26 - Precursores primários da lignina¹²

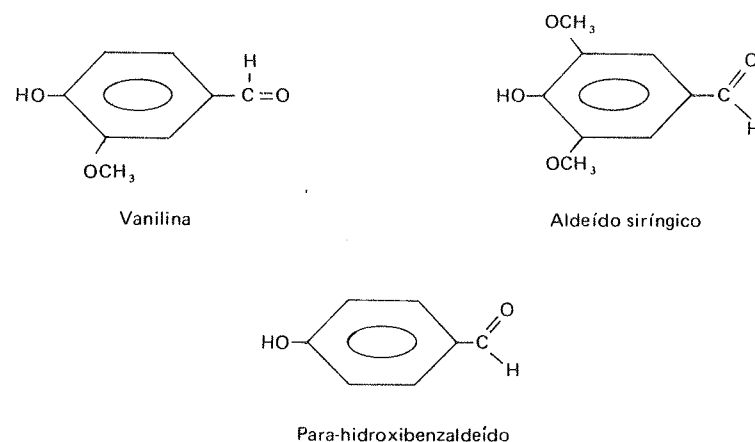


FIGURA III.27 - Produtos de oxidação da lignina com nitrobenzeno¹²

A lignina é encontrada em muitas plantas do reino vegetal; porém, sua constituição não é a mesma em todas elas. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de materiais correlatos.

A lignina pode ser classificada em:

- *lignina das gymnospermas ou coníferas:* seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são, principalmente, vanilina e para-hidroxibenzaldeído (Figura III.27);
- *lignina das angiospermas ou folhosas:* seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são aldeído siríngico e vanilina (Figura III.27);
- *lignina das gramíneas:* seus produtos de oxidação com nitrobenzeno são aldeído siríngico, vanilina e para-hidroxibenzaldeído (Figura III.27).

Essa classificação é de certa forma falha por não considerar as ligninas das angiospermas herbáceas, assim como as da Pteridophyta. Uma classificação melhor é a que divide as ligninas em duas classes principais: as ligninas guaiacil e as ligninas guaiacil-siringil. A primeira classe inclui as ligninas presentes na maioria das coníferas e a segunda classe, todas as ligninas de angiospermas (arbóreas e herbáceas), incluindo as gramíneas. Nas ligninas guaiacil, a reação de Maule* é negativa e a oxidação com nitrobenzeno leva a uma pequena quantidade de aldeído siríngico, enquanto que nas ligninas guaiacil-siringil, a reação de Maule é positiva e a oxidação com nitrobenzeno leva a quantidades significativas de aldeído siríngico.

A macromolécula de lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso da celulose e das hemiceluloses.

(*) *Reação de Maule:* trata-se, sucessivamente, a lignina com soluções de permanganato, de ácido clorídrico e de amônia. Se a lignina ficar com uma cor rosa-avermelhada intensa, o resultado é considerado positivo; caso contrário, é considerado negativo.

O primeiro modelo de lignina foi desenhado por Freudenberg para lignina de coníferas (Figura III.28)⁹. Este modelo foi baseado no conceito de polimerização dehidrogenativa e satisfazia todos os dados analíticos disponíveis na época. Mais tarde, Adler (1977) concebeu um modelo para coníferas, apoiando-se nos resultados de experiências de degradações oxidativas e foi seguido depois por Sakakibara (1980). Todos estes modelos apresentavam falhas, além de representar apenas uma fração de unidades de uma macromolécula que possuía, em seu estado nativo, muito mais unidades.

O maior modelo estrutural para ligninas de coníferas foi desenvolvido através de simulação em computador por Glasser e Glasser (1974).

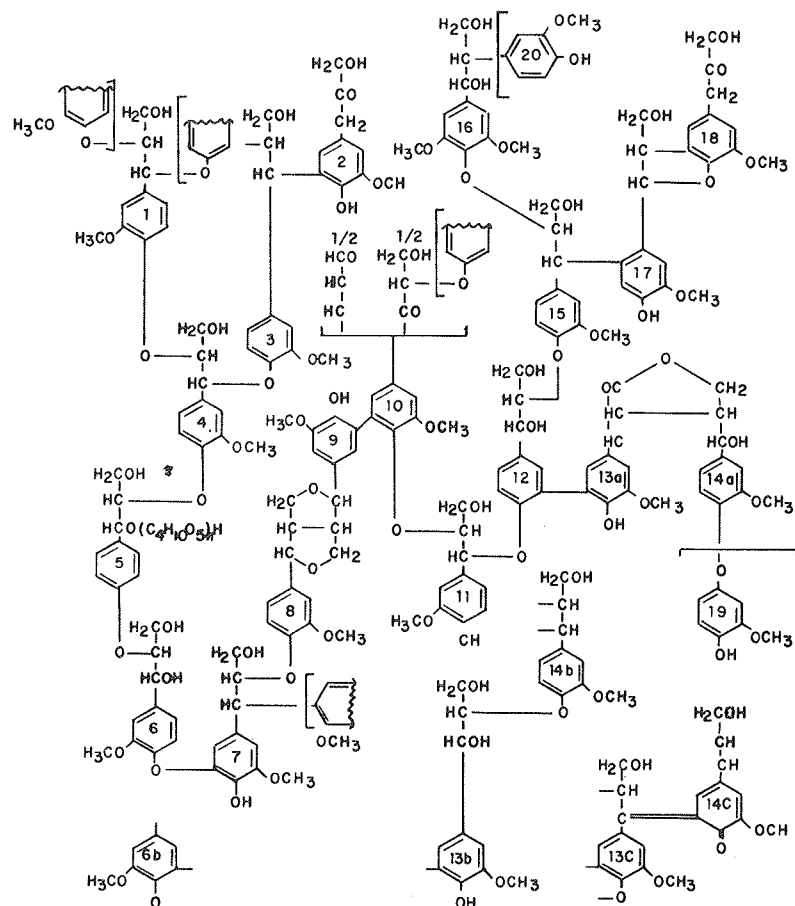


FIGURA III.28 - Modelo para lignina de coníferas⁹

Baseava-se principalmente na simulação de reações de copulação de radicais dos álcoois p-hidroxicinamil. Mais tarde, este modelo foi aumentado e melhorado pelo seu próprio idealizador (1981).

Estudos de lignina de folhosas foram feitos por Larsson e Miksche (1971), baseando-se em experimentos de oxidação e por Nimz (1974), baseando-se em tiocetolizes. A Figura III.29 mostra o modelo obtido por este último.

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são os destacados a seguir.

- Grupos metoxilas (-OCH₃): é o grupo funcional mais característico da lignina. Embora as hemiceluloses contêmam alguns grupos metoxilas, seu teor na madeira provém, praticamente, da lignina, sendo nas coníferas em torno de 16% e nas folhosas, 22%.
- Grupos hidroxilas (-OH): estes são de natureza variada, isto é, fenólicos, assim como alifáticos primários, secundários e terciários. O conteúdo destes é em torno de 10%, tanto para coníferas como para folhosas.

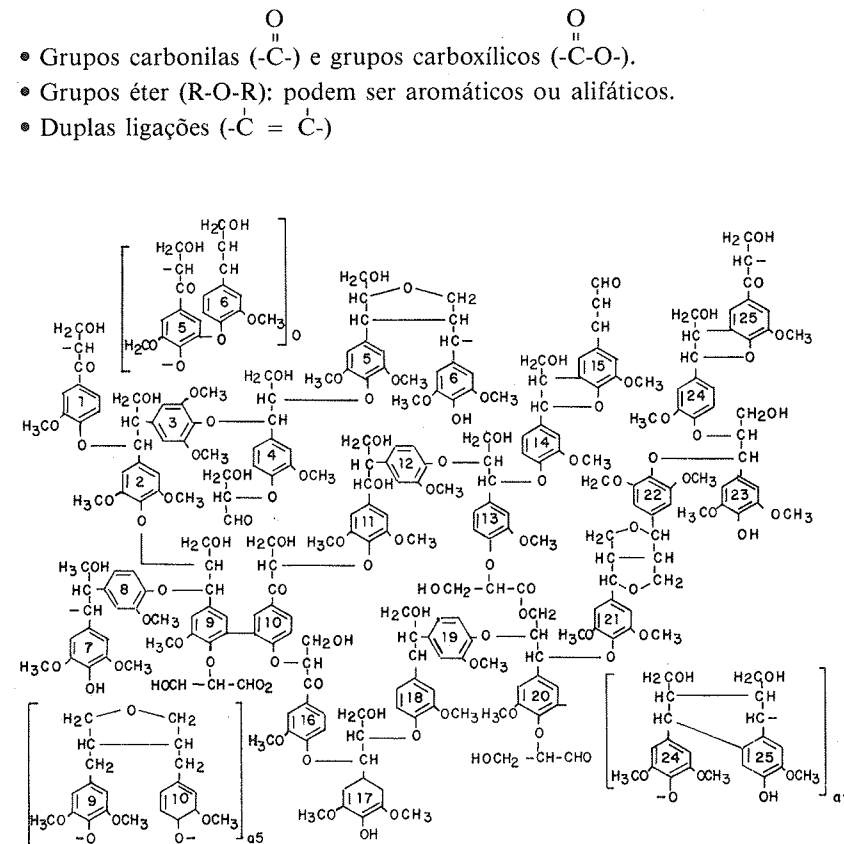


FIGURA III.29 - Modelo para lignina de folhosas, obtido por Nimz⁹

TABELA III.8 - Teores de lignina para algumas espécies¹⁵

| ESPÉCIE | (%) |
|----------------------------|---------|
| Coníferas | 24 - 34 |
| Samambaias | 15 - 30 |
| Folhosas da zona temperada | 16 - 24 |
| Folhosas da zona tropical | 25 - 33 |
| Gramíneas | 17 - 23 |

TABELA III.9 - Composição elementar da lignina¹¹

| ESPÉCIE DE MADEIRA | CARBONO (C) (%) | HIDROGÊNIO (H) (%) | OXIGÊNIO (O) (%) |
|--------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| Coníferas | 63 - 67 | 5 - 6 | 27 - 32 |
| Folhosas | 59 - 60 | 6 - 8 | 33 - 34 |

- Grupos éster ($\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R}$): ocorrem em algumas folhosas.

A Tabela III.8 relaciona os teores de lignina observados em algumas espécies.

A lignina contém como elementos somente carbono, hidrogênio e oxigênio. A Tabela III.9 apresenta sua composição elementar média para madeiras de coníferas e de folhosas.

O termo *lignina*, em um senso mais amplo, refere-se à lignina componente nas várias plantas, que diferem uma da outra de acordo com a espécie e localização na planta.

O termo *protolignina* ou *lignina "in situ"* refere-se à lignina associada ao tecido da planta, uma vez que para separar a lignina da sua associação natural na parede da célula há, pelo menos, ruptura das ligações lignina-polissacarídeos e uma redução no peso molecular.

Deve-se ser criterioso ao usar o termo *lignina* para referir-se a preparações de lignina isoladas, uma vez que sempre ocorre, durante o isolamento, mudanças químicas em extensões variadas.

Derivados de lignina podem ser apropriadamente chamados de lignina, se o nome indica claramente que se está lidando com um derivado e não com uma preparação isolada desta. Por exemplo: etanol lignina, ou mais apropriadamente lignina de etanolise, e dioxano lignina, ou mais apropriadamente lignina de acidolise com dioxano.

Por outro lado, muitas reações mudam a característica de estrutura polimérica do fenilpropano da lignina; parece ser excessivo incluir tais produtos na categoria de derivados de lignina. Por exemplo: é de certa forma errado chamar os produtos de lignina do processo kraft de *lignina kraft*.

IDENTIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE LIGNINA EM TECIDOS VEGETAIS¹²

Na identificação da presença de lignina em tecidos vegetais, podem interferir alguns polifenóis insolúveis presentes nestes.

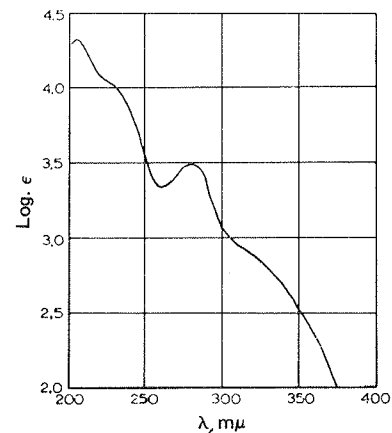
Identificação por microscopia

- *Reação de Cor de Wiesner*: floroglucinol em ácido clorídrico reage com os grupos coniferaldeídicos da lignina. Reação mais específica para coníferas.
- *Reação de Mäule*: positiva apenas para ligninas contendo quantidades significativas de unidades siringil-propano. Consiste no tratamento sucessivo com permanganato, ácido clorídrico e amônia; é mais específica para lignina de folhosas.
- *Safranina*: é menos específica para lignina porque dá reação positiva com grupos fenólicos no geral.

Identificação por via química

Espectroscópica

Devido à sua natureza aromática, a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente bastante semelhantes. O espectro típico para ligninas (Figura III.30) apresenta picos ao redor de 205 nm, 230 nm e 280 nm; é composto de bandas de absorção de unidades fenilpropano, que constituem o polímero de lignina. O pico de 280 nm é, freqüentemente, utilizado para avaliar a concentração de ligninas em solução. Já o espectro de ligninas no infravermelho (Figura III.31) não tem

FIGURA III.30 - Espectro da lignina ultravioleta¹²

sido estudado como no ultravioleta. Apresentam, normalmente, como bandas principais, as provenientes de grupos hidroxilas (em $3\ 400\text{ cm}^{-1}$), de ligações C-H alifáticas (em $2\ 900\text{ cm}^{-1}$) de ligações C-H aromáticas (em $1\ 600$ e $1\ 510\text{ cm}^{-1}$) e de grupos carbonilas (em $1\ 668\text{ cm}^{-1}$). O espectro de absorção da lignina na região do visível não possui picos, sendo uma curva ascendente no sentido dos comprimentos de onda maiores para os menores. Estudos de preparações de ligninas nas regiões do ultravioleta, infravermelho e visível têm sido de primordial importância na elucidação de suas estruturas e reações químicas.

Clássica

- Lignina Klason: consiste na hidrólise dos carboidratos, isolando a lignina.
- Cetonas de Hibbert: consiste na etanólise das espécies de lignina. Este método também pode ser usado para determinar a participação das unidades guaiaacil, siringil e parahidroxifenil propano na molécula de lignina.
- Oxidação da lignina com nitrobenzeno em meio alcalino, formando a vanilina siringilaldeído e parahidroxibenzaldeído. Este método é uma boa maneira para se identificar produtos de degradação da lignina.
- Hidrogenação para derivados monoméricos de fenilpropano.
- Formação de ácidos tioglicólicos de lignina insolúveis em álcool.

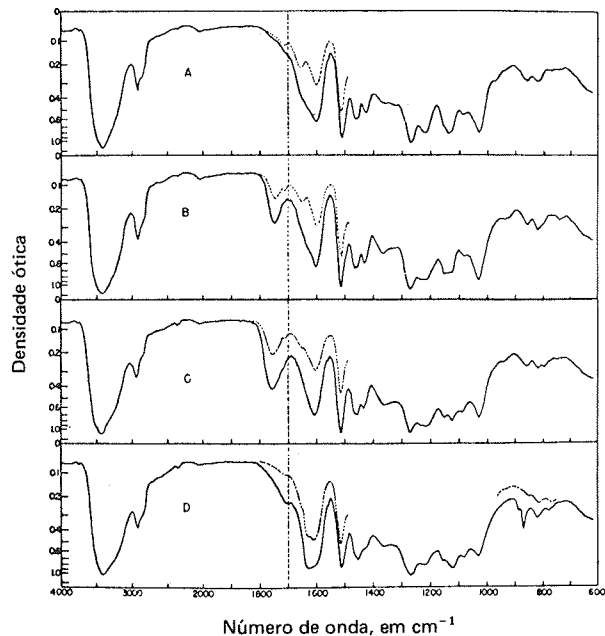


FIGURA 11.31 - Espectro da lignina de cicuta no infravermelho isolada por diferentes métodos¹²

ISOLAMENTO DA LIGNINA^{5, 12}

As técnicas para o isolamento da lignina podem ser classificadas em: isolamento por extração, isolamento como resíduo e isolamento como derivado.

Isolamento por extração

A lignina pode ser extraída com solventes, com os quais não reage e que removem apenas uma pequena fração da mesma. A seguir, são descritos alguns tipos de lignina obtidos por extração.

Lignina nativa ou de Brauns

A extração exaustiva de serragem de madeira com etanol, à temperatura ambiente, leva a um extrato contendo uma pequena fração de lignina dissolvida, denominada lignina nativa ou de Brauns.

Lignina Björkman ou liberada por moagem

Quando a madeira for finamente moída em moinho de bolas, é possível obter 50% ou mais de lignina por extração com solventes neutros, tal como dioxano. Este tipo de lignina é denominada lignina Björkman ou liberada por moagem ("milled wood lignin").

Isolamento como resíduo

Quando são removidos os polissacarídeos e os extrativos dos materiais lignocelulósicos, fica, como resíduo, toda ou grande parte da lignina originalmente presente. Técnicas para esse propósito usam, essencialmente, a solubilidade e a reatividade seletiva dos carboidratos. Como exemplo, pode-se citar os procedimentos descritos a seguir.

Com ácidos "fortes"

A remoção de polissacarídeos do material lignocelulósico, livre de extrativos, por hidrólise com ácido mineral concentrado deixa como resíduo a lignina. Neste método, uma pequena parte da lignina solubiliza e a que permanece insolúvel sofre mudanças drásticas, não exibindo mais as propriedades químicas da lignina original. O uso de ácido sulfúrico 72% para o isolamento leva à lignina denominada "Klason" e o uso de ácido clorídrico concentrado, à denominada "Willstätter".

Com periodato

Os polissacarídeos, quando em contato com solução de periodato de sódio, em pH 4, são clivados e hidrolisados, deixando como resíduo a lignina.

Com cupramônio

Embora os polissacarídeos sejam só parcialmente solúveis sob tratamento direto da madeira com solução de hidróxido de cupramônio, sua remoção é quase completa, quando se usa, alternadamente, hidrólise ácida e tratamento com solução de hidróxido de cupramônio, deixando como resíduo a lignina.

Enzimático

Os materiais lignocelulósicos em geral, especificamente a madeira, são atacados por fungos, que consomem os polissacarídeos e deixam a lignina como resíduo.

Isolamento como derivado solúvel

A lignina pode reagir com uma série de agentes químicos, formando derivados solúveis. A maioria destas reações pode ser agrupada em duas classes. A primeira classe engloba reações com solventes orgânicos, catalisada geralmente por ácido, levando a produtos solúveis denominados ligninas organosolúveis. A segunda classe engloba reações como reagentes inorgânicos, como sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfito, sendo os produtos chamados, respectivamente, tioligninas, ligninas alcalinas e lignossulfonatos. A aplicação de reagentes inorgânicos tem sido a base para os principais processos industriais de deslignificação.

REATIVIDADE DA LIGNINA ^{7, 10, 12, 22}

As reações com a lignina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia propano lateral, no núcleo aromático, no grupo metoxila e, menos frequentemente, no grupo hidroxila fenólico (Figura III.32).

Como a lignina é uma molécula muito reativa, podendo-se envolver em uma gama muito grande de reações, serão vistas, a seguir, apenas as suas reações principais em processos relativos à fabricação de celulose.

Reações em meio ácido

Polpação sulfito

O objetivo da polpação é remover a lignina, a fim de obter uma pasta deslignificada. Portanto, as reações desejadas são de degradação e solubilização da lignina.

As reações da lignina na polpação limitam-se à adição nucleófila e reações de deslocamento.

No processo de polpação sulfito ácido, a substância ativa é o dióxido de enxofre aquoso ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), enquanto que no neutro são os íons hidrossulfito e sulfito (HSO_3^- , SO_3^{2-}) que promovem a deslignificação.

Sob condições ácidas, a reação principal é a clivagem no carbono α de unidades fenólicas ou não-fenólicas, seguida da adição do grupo SO_3H^- que aumenta a solubilidade no meio aquoso (Figura III.33).

As reações de sulfonação competem com as de condensação, principalmente quando se tem valores baixos de pH. Extrativos fenólicos também reagem com o dióxido de enxofre, atrapalhando a polpação da madeira que os tem. A deslignificação também pode ser retardada ou até mesmo inibida pela presença de íons tiosulfato no licor de cozimento, pois leva ao cruzamento entre unidades.

A reação principal na polpação sulfito neutro é a adição dos íons sulfito ou do hidrossulfito nos intermediários de quinona da lignina. As estruturas resultantes sofrem clivagem das ligações β -aril eter (Figura III.34).

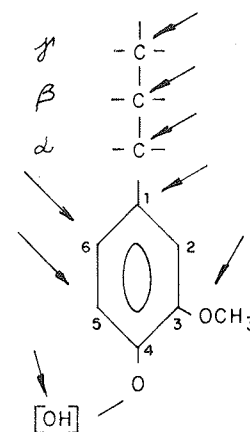


FIGURA III.32 - Locais onde pode ocorrer as reações com a lignina

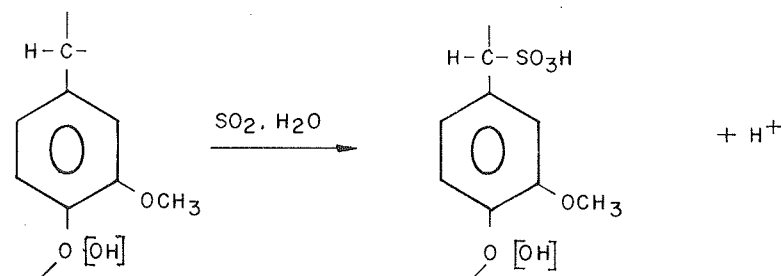


FIGURA III.33 - Sulfonação de unidades de lignina fenólica ou não-fenólica na polpação sulfito ácido²³

O tipo e número de reações adicionais paralelas que ocorrem no processo sulfito neutro dependem da faixa de pH. Neste processo ocorre também clivagem de alguns grupos metoxila (Figura III.35).

Branqueamento

Procedimentos de branqueamento em meio ácido incluem cloração e tratamento com dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ácido peroxiacético e ozônio.

O mecanismo de reação no caso de branqueamentos ácidos consiste primeiramente em um ataque eletrofílico em pontos de alta densidade eletrônica da molécula de lignina, seguido de reações nucleófilas.

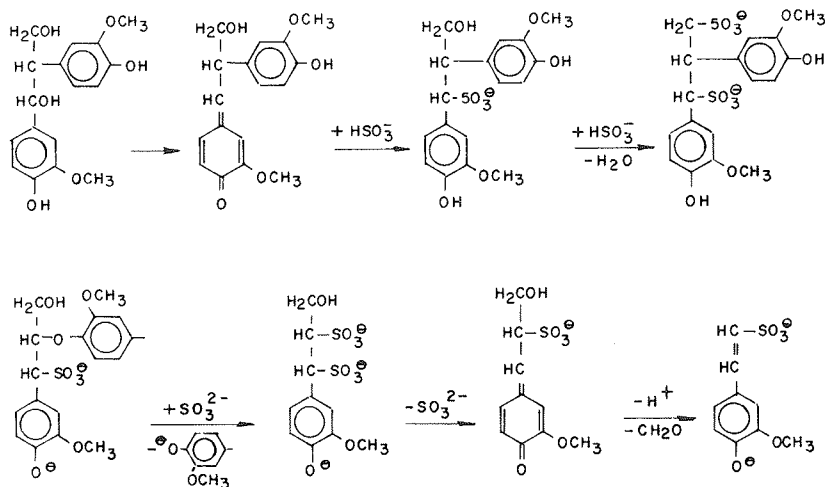


FIGURA III.34 - Reações no cozimento com sulfito neutro²¹

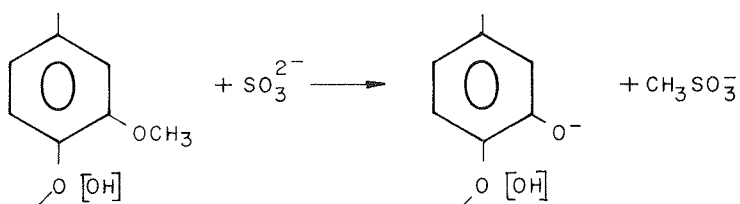


FIGURA III.35 - Clivagem de grupos metila²²

No branqueamento com cloro em pH menor que 5,5, a espécie reativa é o ion cloronium (Cl^+) e na faixa de pH entre 5,5 e 7, o ácido hipocloroso protonado (ClOH_2^+).

As reações principais entre o cloro e a lignina, esquematizadas na Figura III.36, são:

- (1) substituição;
- (2) deslocamento da cadeia lateral;
- (3) decomposição do anel aromático.

No estágio de extração alcalina, que segue o de cloração, os fragmentos clorados de lignina são convertidos nos respectivos hidróxi-compostos, que dissolvem facilmente no meio alcalino.

O dióxido de cloro causa uma deslignificação mais eficiente do que o cloro, em relação à mesma quantidade de cloro ativo.

Este fato se deve às reações serem, em contraste com o cloro, exclusivamente oxidativas (Figura III.37).

No caso de reações com o ácido peracético e com o peróxido de hidrogênio, a espécie reativa é o ion hidroxônio (OH^+). A Figura III.38 mostra as reações principais:

- (1) adição de grupos hidroxilas no anel;
- (2) desmetilação oxidativa;
- (3) abertura do anel;
- (4) deslocamento da cadeia lateral;
- (5) clivagem das ligações éter β -aril;
- (6) epoxidação das estruturas olefínicas.

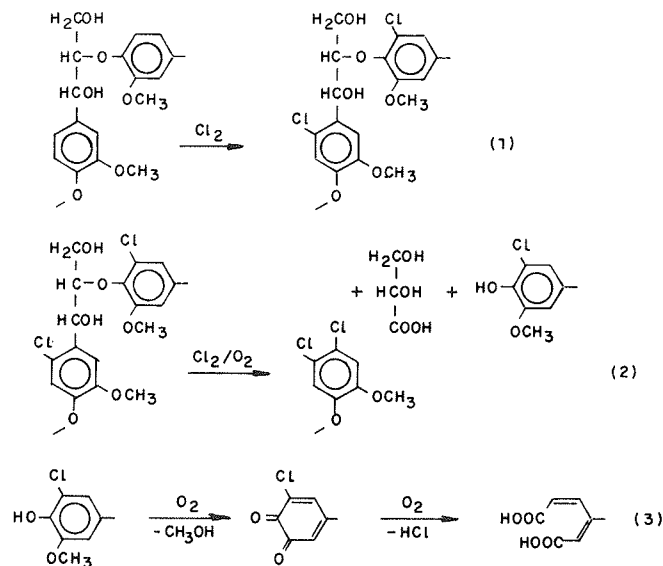


FIGURA III.36 - Degradação da lignina em soluções aquosas de cloro²²

Reações em meio alcalino

Polpação alcalina

Na polpação alcalina há o processo sulfato (kraft) e o soda. No primeiro, íons hidroxila e sulfeto de hidrogênio causam deslignificação; no segundo, apenas íons hidroxilas.

Na polpação alcalina, a reação principal é a clivagem das ligações α -aril-éter (Figura III.39).

As ligações β -aril-éter são clivadas apenas no processo de cozimento sulfato, devido à presença dos íons sulfeto de hidrogênio, que são suficientemente nucleófilos para causar tal fenômeno. No cozimento soda há apenas a formação de uma estrutura estável (Figura III.40).

Outras reações ocorrem no meio de polpação alcalina, como a clivagem de ligações β -aril-éter em unidades não-fenólicas e clivagem de ligações C-C, liberando formaldeído. Os grupos metoxilas da lignina são preferencialmente clivados pelos íons sulfeto de hidrogênio e, em menor extensão, pelos íons hidroxilas, levando no primeiro caso à formação de metilmercaptana, CH_3SH (que pode ser convertida em dimetilssulfeto - CH_3SCH_3 - e dimetildissulfeto - $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$), e no segundo caso, à formação de metanol.

Assim como no caso da polpação em meio ácido, as reações de condensação competem com as que levam à dissolução da lignina (Figura III.41).

Branqueamento

O branqueamento em meio alcalino abrange o feito com o hipoclorito, o oxigênio e os peróxidos.

No branqueamento com hipoclorito, os íons hipoclorito (ClO^-) reagem com estruturas da lignina, provenientes de estágios anteriores, transformando-as em compostos de ácidos carbonílicos ou em outros produtos de degradação solúveis em álcali (Figura III.42).

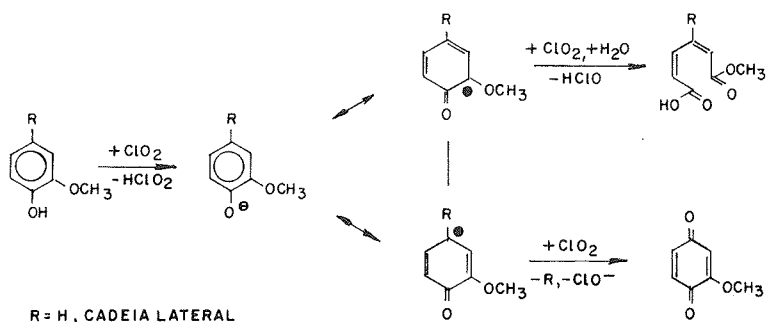


FIGURA III.37 - Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro (de acordo com Gierer, 1982)²²

No caso do branqueamento com oxigênio, este leva a um ataque eletrofílico em carbânions, formados por auto-oxidação em meio alcalino (Figura III.43). Ânions de peróxido de hidrogênio, provenientes do branqueamento com

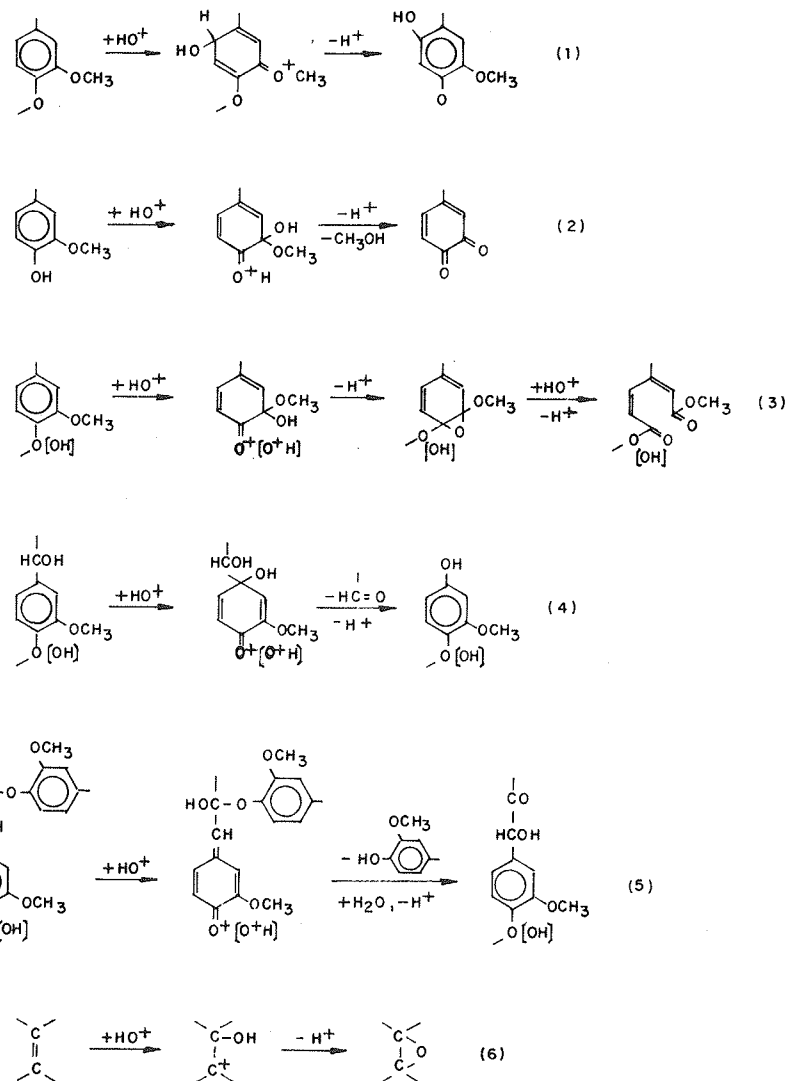


FIGURA III.38 - Reações principais das unidades de lignina com íons hidroxônio (de acordo com Gierer, 1982)²²

o peróxido ou formados durante o branqueamento com o oxigênio, pela auto-oxidação de estruturas de lignina, agem como nucleófilos (Figura III.44).

O oxigênio molecular tende a formar estruturas cromóforas, além de degradar a lignina, enquanto os peróxidos tendem a decompor estruturas cromóforas.

PROPRIEDADES DA LIGNINA¹²

Massa molecular

As massas moleculares dos derivados solúveis de lignina situam-se em uma faixa bastante ampla. Na literatura há desde valores inferiores a 10³ até valores acima de 10⁶, tanto para lignossulfonatos como para ligninas alcalinas. De um certo modo, a molécula de lignina pode ser reduzida a um tamanho suficientemente pequeno, para ser considerada um composto químico que

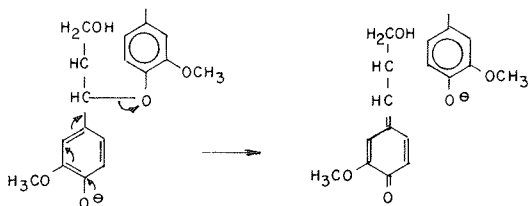


FIGURA III.39 - Clivagem da ligação α -aril-éter na unidade fenólica da lignina²²

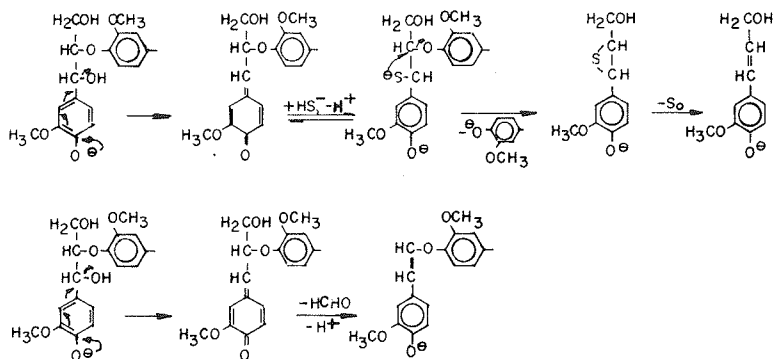


FIGURA III.40 - Reações das ligações β -aril-éter nas unidades fenólicas da lignina²²

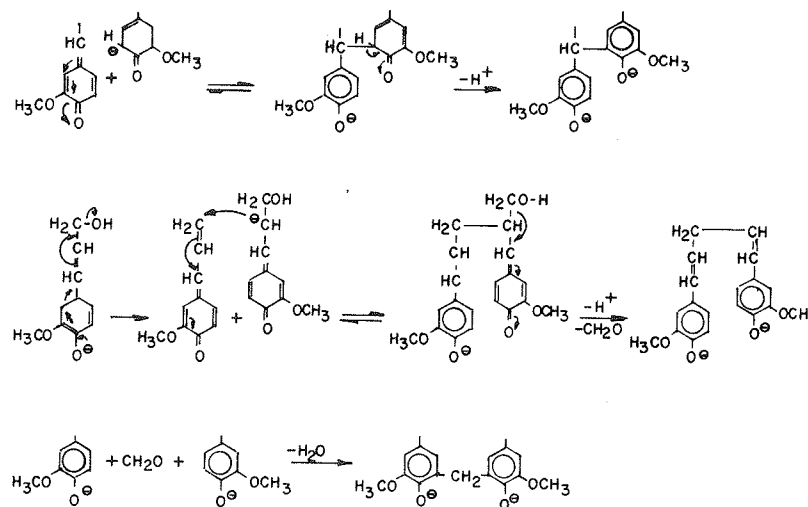


FIGURA III.41 - Reações de condensação da lignina em meio alcalino (de acordo com Gierer, 1982)²²

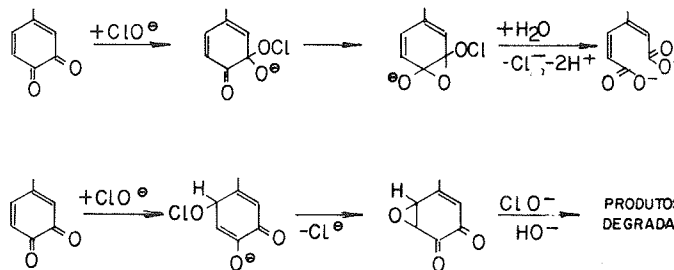
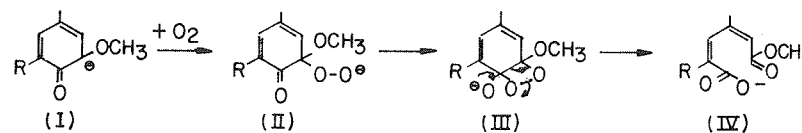


FIGURA III.42 - Ação dos íons hipocloritos nas estruturas quinóidicas da lignina (de acordo com Gierer, 1982)²²



R: t-BUTIL OU OCH₃

FIGURA III.43 - Ação do oxigênio molecular em estruturas carboniônicas da lignina²²

exibe comportamento dos compostos solúveis ou suficientemente grande, para ter o comportamento de um alto polímero ou de um colóide.

A maioria dos estudos de massa molecular foi efetuada para ligninas de coníferas; porém, alguns resultados obtidos com ligninas de folhosas indicam que estas possuem uma massa molecular média menor. Porém, tanto para coníferas como para folhosas, observa-se uma grande dispersão nos valores das massas moleculares das ligninas em solução. Uma explicação possível para esta dispersão é o conceito de que a lignina, na madeira, existe como um retículo formado por cadeias lineares curtas, cruzadas de maneira aleatória para dar uma estrutura tridimensional infinita. Para solubilizar a lignina, o retículo deve ser desfeito, o que se consegue, geralmente, com um agente químico que quebra as ligações covalentes e reduz o retículo a fragmentos de tamanhos menores e dimensões variadas, com maior facilidade de serem dissolvidos.

A maioria dos valores de massa molecular para ligninas isoladas está na faixa de 1 000 a 1 200, dependendo da intensidade da degradação química e/ou da condensação ocorrida durante o isolamento. Considerando a massa molecular do fenilpropano (unidade formadora da lignina) como 184, o grau de polimerização das ligninas isoladas encontra-se na faixa de 5 a 60.

Formato molecular

Resultados de estudos sugerem que as ligninas existem em soluções como partículas compactas e simétricas.

As ligninas alcalinas e as organossolúveis enquadram-se mais nesta configuração do que as sulfonadas. A sulfonação produz fragmentos, cujo retículo é mais aberto, enquanto o cozimento com álcali ou a solubilização com solventes orgânicos levam a uma estrutura mais densa.

Comportamento polieletrólítico

Estudos revelaram que os lignossulfonatos comportam-se como polieletrólitos. Em soluções neutras, os grupos sulfonados são ionizados e a molécula fica com uma carga negativa, que é contrabalanceada por uma nuvem de

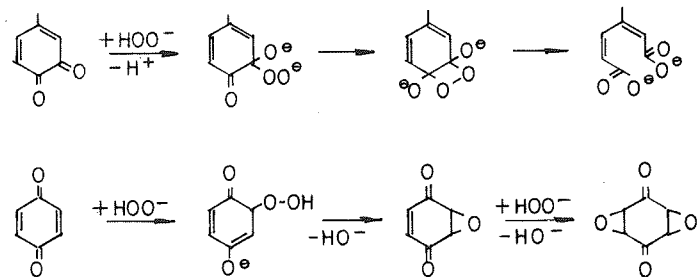


FIGURA III.44 - Ação dos íons de peróxido de hidrogênio em estruturas quinóidicas da lignina²²

carga positiva proveniente de cátions dispersos no meio aquoso, formando, deste modo, a conhecida *dupla camada* (Figura III.45).

Comportamento coloidal

Alguns derivados de lignina são colóides industriais de baixo preço, sendo utilizados como dispersantes, adesivos, extensores e agentes geleificantes.

O peso molecular dos derivados de lignina é um fator importante no seu desempenho como agente dispersante.

A Figura III.46 ilustra a dispersão do dióxido de titânio (TiO_2) por lignossulfonatos. Nela, os ciclos grandes e vazios representam as partículas de TiO_2 ; os ciclos pretos e pequenos, as macromoléculas de lignossulfonatos.

Transição vítrea

A temperatura de fusão cristalina (T_F) é a temperatura na qual um polímero cristalino se funde, enquanto que a temperatura de transição vítrea (T_V) é a temperatura na qual um polímero amorfo começa a amolecer. Abaixo da temperatura vítrea, o polímero apresenta as características de um vidro (rigidez, alto módulo etc.).

Os polímeros completamente cristalinos apresentam somente T_F e os completamente amorfos, apenas T_V . Os polímeros que apresentam zonas cristalinas e amorfas possuem, normalmente, T_F e T_V . Assim, a lignina, sendo um polímero amorfo, possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia, consideravelmente, conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento (Tabela III.10).

Uma das causas da variação da temperatura de amolecimento é a massa molecular; quanto maior for esta, mais alta é a temperatura de amolecimento.

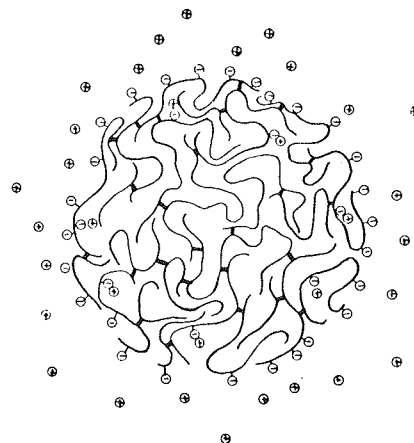


FIGURA III.45 - Representação de uma macromolécula de lignossulfonato¹²

TABELA III.10 - Temperaturas de amolecimento de várias ligninas¹²

| AMOSTRA | TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (Material seco — °C) |
|---|--|
| Lignina de abeto (isolada com periodato) | 193 |
| Lignina de bétula (isolada com periodato) | 179 |
| Lignina de abeto (isolada com dioxano) | 127 |
| Lignina de álamo (isolada com dioxano) | 134 |

Por exemplo: para ligninas extraídas com dioxano, verificou-se uma temperatura de amolecimento de 176°C para uma massa molecular média de 85 000 e uma de 127°C para uma massa molecular de 4 300.

Foi observado, também, que a água possui um efeito significativo na temperatura de amolecimento da lignina, pois esta decresce com o aumento do teor de água (Tabela III.11).

Quando um material polimérico amolece, freqüentemente torna-se pegajoso e apresenta-se como adesivo. Tal fato é devido ao aumento da área de contato aliada à interdifusão das cadeias poliméricas, causada pelo aumento do movimento molecular que se estabelece acima do ponto de transição vítrea. Deste modo, é de se esperar que o comportamento adesivo da lignina varie com a temperatura.

As propriedades termoplásticas da lignina desempenham uma função importante, tanto na fabricação de papel e papelão não-branqueados, como na de chapas de fibras de madeira.

Na fabricação de papéis não-branqueados é possível que, durante a secagem e calandragem, sejam atingidas temperaturas correspondentes às de transição vítrea da lignina. Se o papel é submetido à pressão, quando seu componente lignina está passando pela transição vítrea, é de se esperar que certas propriedades da folha final, tais como densidade, opacidade e resistência, sejam afetadas.

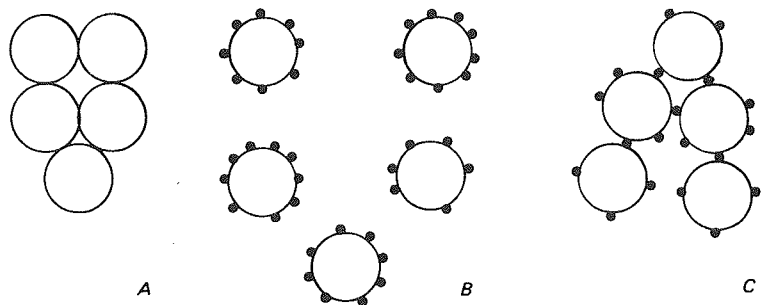


FIGURA III.46 - Dispersão do dióxido de titânio por lignossulfonatos. A - agregado de TiO₂, na suspensão não dispersa; B - TiO₂, em dispersão com ligninas de baixa massa molecular; C - TiO₂, em dispersão com ligninas de alta massa molecular¹²

TABELA III.11 - Influência da água na temperatura de amolecimento da lignina¹²

| TEOR DE ÁGUA (%) | TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (°C) |
|------------------|----------------------------------|
| 27,1 | 90 |
| 12,6 | 115 |
| 3,9 | 159 |
| 0 | 195 |

Na produção de chapas de fibras de madeira, o amolecimento térmico da lignina é importante, sendo as características finais do material obtido determinadas pelas propriedades termoplásticas e adesivas da pasta da qual a chapa é formada. As pastas provenientes de madeira tratadas com vapor fornecem chapas mais resistentes do que aquelas provenientes da madeira sem tratamento.

Por outro lado, a velocidade de deslignificação de materiais lignocelulósicos, através de processos químicos, parece não ser afetada pelas propriedades termoplásticas da lignina.

6 CONSTITUINTES MENORES^{2, 3, 7, 9, 10, 13, 22}

DEFINIÇÃO

Todas as espécies de madeira contêm, além da celulose, das hemiceluloses e da lignina, quantidades variáveis de outras substâncias, sumariamente citadas como constituintes menores.

Esses constituintes menores incluem os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que nenhuma espécie de planta contém todos os compostos possíveis, ou mesmo todas as diferentes classes de compostos. A presença relativa destes é governada por uma série de fatores, entre os quais merecem maior destaque os de significado genético e ecológico.

Os constituintes menores não residem na parede celular da planta e dividem-se, basicamente, em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor.

A segunda classe engloba materiais que não são extraíveis comumente com os agentes mencionados, como, por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécicas.

Esses constituintes menores são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade da planta e região da ocorrência.

Aproximadamente, de 3 a 10% da madeira seca é constituída de extrativos, sendo que, geralmente, para as madeiras de coníferas, esse teor fica na faixa de 5 a 8% e para as de folhosas, na faixa de 2 a 4%.

EXTRATIVOS

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais, embora freqüentemente ocorra sobreposição na classificação, devido à natureza multifuncional associada com alguns compostos.

É comum a denominação de resina para uma determinada classe de extrativos. Este termo, no entanto, caracteriza mais a condição física do que designa compostos químicos. Chama-se de resina uma série de compostos diferentes, que inibem a cristalização. Deste modo, os seguintes compostos podem ser componentes da resina: terpenos, ligninas, estilbenos, flavonóides e outros aromáticos.

Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem estar presentes nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos de elevada massa molecular.

Extrativos de coníferas

Terpenos e seus derivados

Os terpenos e seus derivados são um grupo de compostos encontrados largamente no reino vegetal. Muitas substâncias odoríferas, presentes em espécies vegetais, pertencem a este grupo. Além disso, óleo-resinas e outras secreções de planta contêm terpenos.

Os terpenos podem ser considerados múltiplos de unidades de isopreno (2-metil butadieno). De acordo com o número destas unidades ligadas em um terpeno, estes podem ser subdivididos em várias classes: monoterpênos (2 unidades), sesquiterpênos (3 unidades), diterpênos (4 unidades), sesterpênos (5 unidades) e triterpênos (6 unidades) (Figura III.47).

Os extrativos de coníferas contêm todas as classes de terpenos, exceto os sesterpênos, que são raros.

A terebintina, óleo volátil das coníferas, consiste principalmente de monoterpênos, sendo os mais importantes os α -pineno, β -pineno e limoneno (Figura III.48).

O óleo-resina de coníferas contém quantidade relativamente alta de diterpênos e ácidos diterpenóidicos, além de graxas, ácidos graxos e álcoois.

Graxas, ceras e seus componentes

Graxas são definidas como ésteres de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) com glicerol, enquanto que ceras são ésteres de ácidos graxos com álcoois de alta massa molecular. Graxas e ceras são extraíveis da madeira com solventes orgânicos (éter de petróleo, acetona, éter dietílico etc.).

A Figura III.49 mostra graxas, ceras e seus componentes isolados de madeiras de coníferas.

| NOME | NÚMERO DE 5C-UNIDADES | ESTRUTURA |
|------------------------------|-----------------------|-----------|
| ISOPRENO (UNIDADE BÁSICA) | 1 x 5C | |
| MONOTERPENOS | 2 x 5C | |
| SESQUITERPENOS | 3 x 5C | |
| DITERPENOS | 4 x 5C | |
| TRITERPENOS | 6 x 5C | |

FIGURA III.47 - Estrutura básica de vários terpenos²²

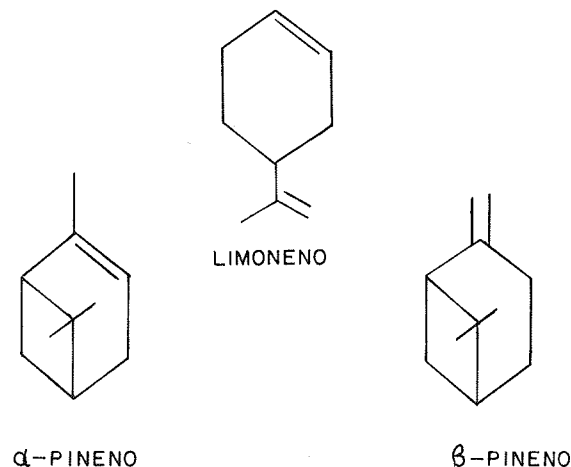


FIGURA III.48 - Monoterpenos da terebintina²²

Fenóis

Nos extrativos de coníferas também encontram-se vários compostos fenólicos, dos quais alguns são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina. Estes compostos dividem-se em:

- fenóis simples: como, por exemplo, vanilina, *p*-hidroxibenzaldeído e coniferilaldeído (Figura III.50);
- lignanas: compostos contendo duas unidades de fenilpropano ligadas de maneiras diferentes (Figura III.51);
- derivados do estilbeno (Figura III.52);
- flavanóides (Figura III.53).

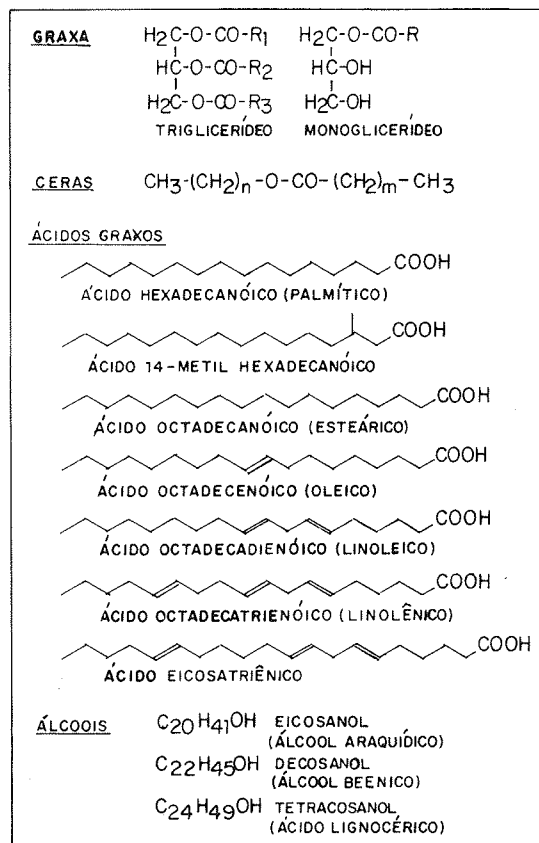


FIGURA III.49 - Graxas, ceras e seus componentes de coníferas²²

Extrativos de folhosas

Terpenos e seus derivados

As folhosas possuem alguns monoterpenos, raros sesquiterpenos e uma grande variedade de triterpenos. Os diterpenos parecem ser bastante raros neste tipo de madeira.

As folhosas também contêm esteróides. Estes e os triterpenos podem permanecer na pasta celulósica e sofrer alterações e/ou degradação durante o processo de branqueamento, sendo os produtos finais responsáveis pelo amarelimento da pasta celulósica.

Muitas folhosas também contêm glicosídeos de triterpenos e esteróides que produzem em água "efeito de espuma" e, portanto, são chamados saponinos.

Graxas, ceras e seus componentes

Graxas, ceras, ácidos graxos e álcoois semelhantes àqueles das coníferas também são encontrados nas folhosas.

Fenóis

Os extrativos de folhosas também contêm fenóis simples (Figura III.54), lignanas (Figura III.55) e quinonas (Figura III.56).

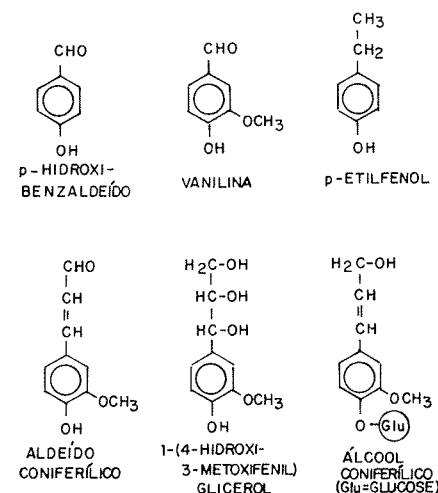


FIGURA III.50 - Alguns fenóis simples de coníferas²²

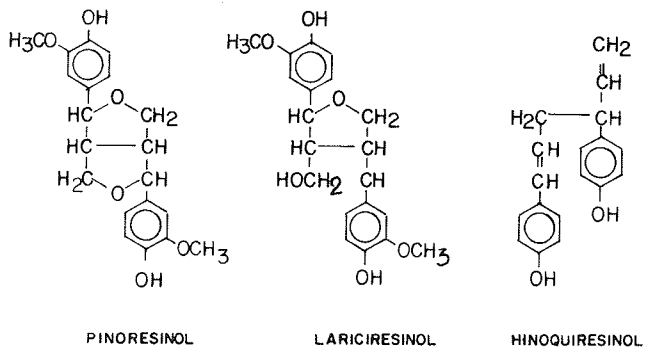
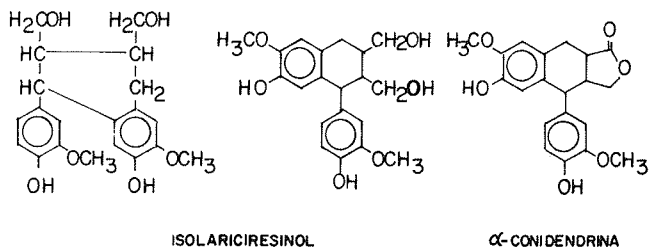
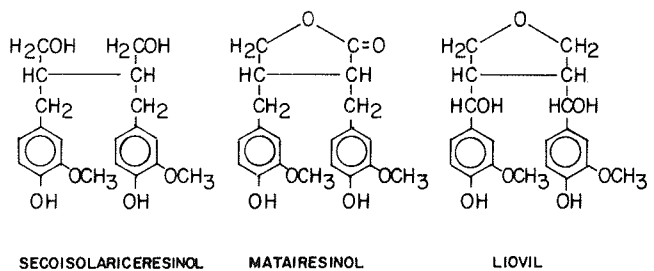


FIGURA III.51 - Lignanais de coníferas²²

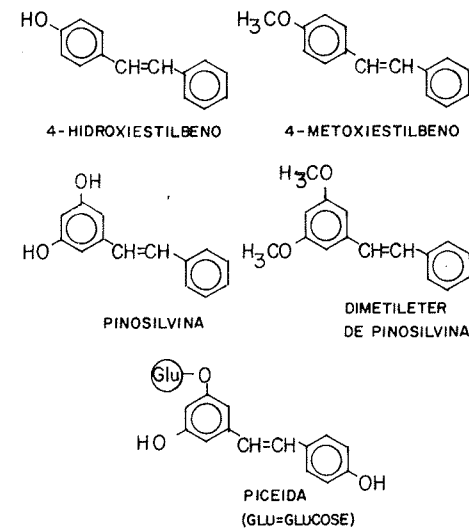


FIGURA III.52 - Derivados de estilbeno de coníferas²²

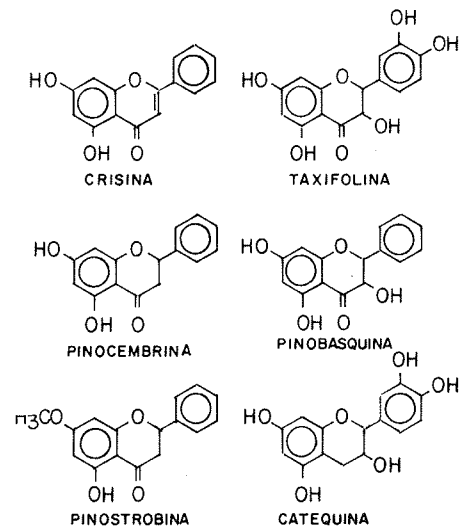


FIGURA III.53 - Flavanóides de coníferas²²

Além dos compostos mencionados, encontram-se taninos (ésteres de ácido gálico e seus dímeros), conhecidos pela sua ação em curtir peles de animal, e também compostos pertencentes ao grupo dos flavanóides, que são derivados da flavona (2-fenilbenzopirona).

Outros compostos

Nos extrativos de folhosas, além dos compostos mencionados, pode-se encontrar, entre outros, aminoácidos, açúcares solúveis e alcalóides.

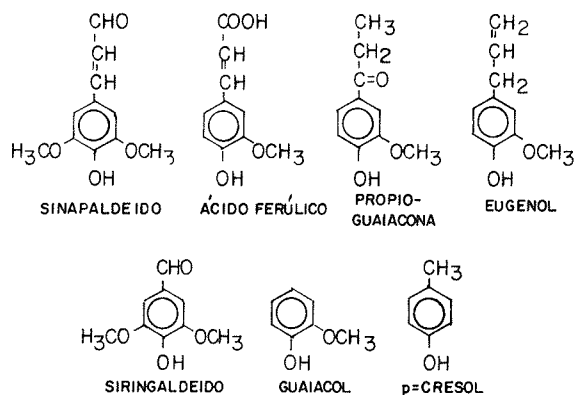


FIGURA III.54 - Alguns fenóis simples de folhosas²²

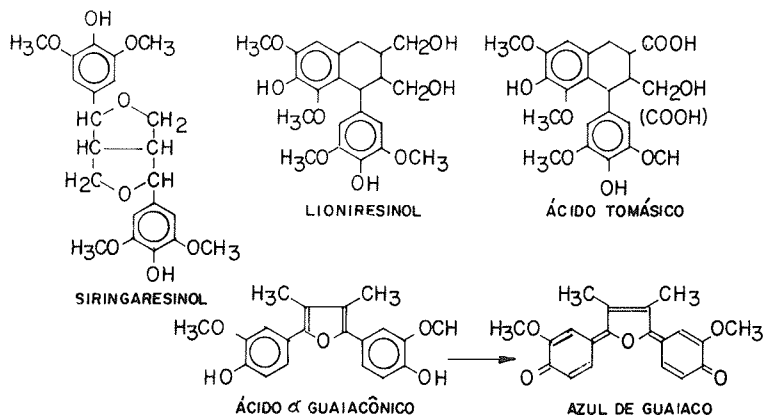


FIGURA III.55 - Lignanais de folhosas²²

Influência dos extrativos

Os extrativos podem exercer vários tipos de influência na fabricação de pastas celulósicas e de papel, como as que vêm a seguir.

Fabricação de pasta celulósica

Redução no rendimento

Madeiras com alto teor de extrativos e com conteúdo normal de lignina levam a rendimentos baixos, quando processadas quimicamente para obtenção de pasta celulósica. Isto se explica pelo fato de que, em geral, os extrativos são facilmente solúveis nos licores de cozimento empregados.

Aumento do consumo de reagentes

Muitos dos extrativos reagem com os agentes químicos do licor de cozimento, fazendo com que o seu consumo aumente. Esta influência é mais acentuada na preparação de pastas celulósicas alcalinas (kraft e soda), onde o hidróxido de sódio combina com vários tipos de extrativos, tais como os ácidos resinosos, as gorduras e os polifenóis.

Inibição da reação de deslignificação

Esta inibição pode ser devido:

- ao aumento da impermeabilidade da madeira pelos extrativos, tornando difícil a penetração do licor de cozimento, como, por exemplo, um teor elevado de resinas em Pinus e outras madeiras resinosas dificulta a penetração dos licores sulfitos, nos quais as resinas são insolúveis;

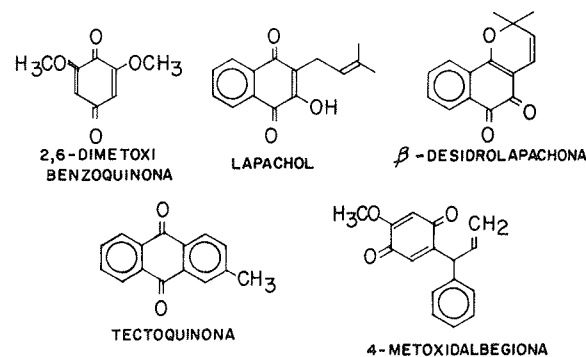


FIGURA III.56 - Quinonas de folhosas²²

- à redução da solubilidade de fragmentos de lignina, causada por certos extrativos, normalmente de tipo fenólico, que formam produtos de condensação com a lignina, tornando-a insolúvel no meio de cozimento;
- à decomposição do licor de cozimento, que ocorre mais acentuadamente em processos sulfito, onde certos fenóis podem reduzir os íons sulfito.

Corrosão de equipamentos

Extrativos de caráter ácido, ou os que formam complexos com os metais usados na construção de equipamento, podem causar problemas de corrosão.

Qualidade da pasta celulósica

Certos extrativos podem tornar a pasta celulósica mais escura e mais difícil de ser branqueada. Certas pastas, após a secagem ou estocagem, se tornam *impermeáveis* e, portanto, difíceis de absorverem água. Isto é atribuído à presença de componentes resinosos não totalmente removidos durante o cozimento.

Recuperação do licor de cozimento

Certos extrativos podem influir na recuperação do licor de cozimento, particularmente no do cozimento sulfato de eucaliptos. Alguns extrativos de eucaliptos aumentam a viscosidade do licor durante sua concentração e, também, formam complexos metálicos que se depositam nas superfícies dos evaporadores, diminuindo sua eficiência, além de provocarem dificuldades na queima desses licores.

O uso de processos alcalinos na polpação de madeiras de coníferas gera sabões dos ácidos resinosos e graxos presentes na madeira e, conseqüentemente, a formação de espuma.

Fabricação de papel

Na fabricação de papel, a presença de resinas pode causar depósitos indesejáveis. As resinas são, normalmente, uma mistura de ácidos resinosos, ácidos graxos livres e combinados, compostos insaponificáveis e componentes não-polares, olefínicos e insolúveis em água.

Estas substâncias, quando dispersas em água, tendem a se depositar sobre superfícies metálicas e sobre fibras, causando problemas de incrustação conhecidos como "pitch". O "pitch" nada mais é do que o acúmulo de resina em partes críticas dos equipamentos, podendo chegar até a folha, onde forma manchas. Alguns fatores, como estocagem da madeira, condições de cozimento, lavagem de polpa e qualidade da água do processo podem influir na maior ou menor freqüência de formação de "pitch".

NÃO-EXTRATIVOS

Compostos inorgânicos

Os compostos inorgânicos estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%. São constituídos, principalmente, de sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, e de potássio e de magnésio; porém, além dos mencionados, pode-se encontrar um grande número de elementos, em quantidades muito pequenas.

A maioria dos compostos inorgânicos está combinada com substâncias orgânicas e possui funções fisiológicas, exercendo, assim, papel importante no metabolismo da planta.

Pectinas

São, essencialmente, polímeros de ácido galactourônico não-extraíveis em solventes orgânicos neutros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, L. *Química orgânica*. São Paulo, Moderna/EDUSP, 1981. 391p.
2. MACDONALD, R.D. & FRANKLIN, J. N., ed. *Control secondary fiber structural board coating*. New York, McGraw-Hill, 1969. v.2. (Pulp and Paper Manufacture).
3. SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. New York, Academic Press, 1981. 222p.
4. NIKITIN, N. I. *The chemistry of cellulose and wood*. Jerusalen, Israel Program, 1966. 691p.
5. BROWING, B.L. *The chemistry of wood*. New York, Interscience, 1963. 689p.
6. PIGMAN, W. & HORTON, D., ed. *The carbohydrates: chemistry and biochemistry*. 2.ed. New York, Academic Press, 1972. 2v.
7. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965. 1 269p.
8. MORRISON, R.T. et alii. *Organic chemistry*. Boston, Allyn and Bacon, 1959.
9. CASEY, J.P., ed. *Pulp and paper chemistry and chemical technology*. 3.ed. New York, Wiley-Interscience, 1980. v.1.
10. WENZL, H.F.J. *The chemical technology of wood*. New York, Academic Press, 1970. 692p.
11. BRITT, K.W., ed. *Handbook of pulp and paper technology*. 2.ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970. 723p.
12. SARKANEN, K.V. & LUDWIG, C.H., ed. *Lignins: occurrence formation, structure and reactions*. New York, John Wiley, 1971. 916p.
13. ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Extrativos de madeira e sua influência na preparação de polpa e papel*. São Paulo, EDUSP, 1974. (Apostila).
14. BUFFALOC, N.D. *Diversidade de plantas e animais*. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP, 1974.
15. BOLD, A.C. *O reino vegetal*. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP, 1972.
16. TEMMING, A. et alii. *Temming linters*. Gluckstadt, Peter Temming, 1973. 192p.
17. PANSHIN, A.J. & ZEEUW, C. *Textbook of wood technology*. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1970. v.1. (McGraw-Hill Series in Forest Resources).
18. HERMANN, W. *The chemical technology of wood*. New York, Academic Press, 1970.

19. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Wood chemistry Symposium, Montreal, 1961. *Proceedings*. London, Butterworths, 1962. 254p.
20. OTT, E.; SPURLIN, H.M. & GRAFFLIN, M.W., ed. *Cellulose and cellulose derivatives*. 2.ed. New York, Interscience, 1963. Part II. (High Polymers, 5).
21. ASPINAL, G.O. *Polysaccharides*. Oxford, Pergamon, 1970. 228p.
22. FENGEL, D. & WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 1984. 613p.
23. ESAU, K. *Plant anatomy*. New York, John Willey, 1965. 767p.

Capítulo IV

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Maria Luiza Otero D'Almeida

Como as propriedades dos materiais lignocelulósicos e dos produtos com eles formados dependem da presença e do teor relativo dos seus diversos constituintes, a identificação e avaliação quantitativa destes é de grande importância. Por isto há uma preocupação contínua em desenvolver e aperfeiçoar os procedimentos analíticos para a sua determinação, sendo a maioria dos métodos que demonstram aplicabilidade apresentada na forma de norma.

A Tabela IV.1 cita algumas associações técnicas na área de celulose e papel, sob cujo patrocínio são editadas normas. Muitas dessas normas editadas por associações técnicas são homologadas por associações nacionais. Exemplos dessas associações são encontrados na Tabela IV.2.

Trabalhando no sentido de homologar normas a nível internacional, há a "International Organization for Standardization" (ISO), sediada em Genebra.

Praticamente, todas as normas existentes referem-se às madeiras, porém são freqüentemente utilizadas para outros materiais lignocelulósicos, tais como bambu, bagaço de cana, rami, juta e sisal.

TABELA IV.1 - Associações técnicas na área de celulose e papel

| ASSOCIAÇÃO | SIGLA | PAÍS |
|---|-------------|------------|
| Associação Brasileira de Celulose e Papel | ABCP | Brasil |
| Technical Association of the Pulp and Paper Industry | TAPPI | USA |
| Scandinavian Pulp, Paper and Board | SCAN | Suécia |
| British Pulp and Board Makers Association | BPBMA | Inglaterra |
| Australian Pulp and Paper Industry Technical Association | APPITA | Austrália |
| Canadian Pulp and Paper Association | CPPA | Canadá |
| Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry | JIS | Japão |
| Verein der Zellstoff und Papier-Chemiker und Ingenieure | ZELLCHEMING | Alemanha |

TABELA IV.2 - Associações nacionais

| ASSOCIAÇÃO | SIGLA | PAÍS |
|--|-------|------------|
| Associação Brasileira de Normas Técnicas | ABNT | Brasil |
| American Society for Testing Materials | ASTM | USA |
| British Standard Institute | BSI | Inglaterra |
| Association Française de Normalisation | AFNOR | França |

O objetivo deste capítulo é catalogar métodos analíticos mais comuns, normalizados ou não, usados na identificação dos vários componentes presentes nos materiais lignocelulósicos. Os métodos a serem analisados dividem-se em dois grandes grupos:

- métodos destinados aos materiais lignocelulósicos não-processados;
- métodos destinados às pastas celulósicas branqueadas (deslignificadas) e não-branqueadas (não ou parcialmente deslignificadas).

1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS NÃO-PROCESSADOS

POLISSACARÍDEOS (CELULOSE + HEMICELULOSES)

Celulose Cross & Bevan (ABCP M9/71)

Este método tem como objetivo a determinação do teor de celulose. Ele consiste em uma deslignificação do material em análise através de tratamentos alternados com água de cloro (leva a fragmentos clorados de lignina) e solução de sulfito de sódio (dissolve os fragmentos de lignina), até se obter um resíduo descolorido. Este resíduo, tido como *teor de celulose na amostra*, contém, além desta, uma fração de hemiceluloses. Ainda, durante o processo de deslignificação, pode haver degradação da celulose e dissolução dos fragmentos de baixa massa molecular.

Pentosanas

Este método tem como objetivo a determinação do teor de pentosanas, sendo assim, capaz de determinar apenas uma fração das hemiceluloses presentes na amostra, uma vez que estas são constituídas de pentosanas e hexosanas.

A determinação de pentosanas é, geralmente, efetuada em duas etapas. A primeira consiste na hidrólise das pentosanas, feita com solução de ácido clorídrico de concentração conhecida (normalmente 12%). Esta hidrólise leva à formação de furfural, o qual é separado da mistura por destilação. A segunda etapa consiste na análise da solução de furfural obtida na destilação. Os principais métodos para a determinação de furfural são:

TABELA IV.3 - Rendimento de furfural e derivados de furfural na destilação com ácido clorídrico

| MATERIAL | COMPONENTES NO DESTILADO COM HCl | CONVERSÃO APROXIMADA |
|---------------------------|----------------------------------|--|
| Pentosanas | | |
| Xilose | Furfural | 88% |
| Arabinose | Furfural | 74% |
| Substâncias interferentes | | |
| Raminose | Metilfurfural | — |
| Celulose | Hidroximetilfurfural | 1% |
| Ácidos urônicos | Furfural | 33—45% |
| Oxixelulose | Furfural | Aproximadamente 20% do teor de carbonila |
| Tanino | — | Pode levar a resultados baixos |
| Lignina | Formaldeído | — |

- gravimétrico¹: precipitação com floroglucinol ou ácido barbitúrico;
- volumétrico (ABCP C8/70): oxidação com solução de brometo-bromato e determinação do bromo evoluído por iodometria;
- espectrofotométrico: na região do visível — reação com orcinol (TAPPI T223-os-78) ou acetato de anilina² e medição da absorção do produto de reação na região do visível; na região do ultravioleta — baseado na absorção do destilado nesta região³.

A conversão de pentosanas para furfural, por destilação com ácido clorídrico, não é quantitativa. Além disto, reações secundárias ocorrem durante esta conversão. Wilson e Mandel² sintetizaram bem estes fatos através da Tabela IV. 3.

É importante ressaltar que a formação de furfural por outras substâncias que não as pentosanas é fonte de erro na sua determinação. Por outro lado, embora a conversão dos ácidos urônicos em furfural seja alta (Tabela IV.3), o erro causado é significativo somente quando estes ácidos estão presentes em grande quantidade. Browning¹ menciona, em seu livro, uma correção para este erro. O hidroximetilfurfural é, dentre todos os interferentes, o mais importante. Ele provém da hidrólise da celulose, sendo seu rendimento baixo; porém, o teor de celulose é alto nos materiais lignocelulósicos, o que torna a quantidade formada significativa. A influência do hidroximetilfurfural é observada em todos os métodos mencionados para a determinação de furfural, exceto no colorimétrico com orcinol.

É importante lembrar que o valor de pentosanas não corresponde ao teor de hemiceluloses no material lignocelulósico. No caso de madeiras de folhosas, este se aproxima mais deste valor do que no caso de madeiras de coníferas, uma vez que nas folhosas os polissacarídeos das hemiceluloses predominantes são pentosanas.

Para um conhecimento mais preciso do teor de hemiceluloses em um material lignocelulósico, é necessário fazer a análise dos açúcares presentes.

Açúcares

Este método tem como objetivo identificar e/ou quantificar os principais monossacarídeos que compõem a fração polissacarídica dos materiais lignocelulósicos. Neste método, o material é hidrolisado a unidades monoméricas e analisado, após ser devidamente preparado, por cromatografia.

Cromatografia é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura, os quais, carregados por um fluido, desenvolvem diferentes mobilidades em um meio poroso. Os tipos de cromatografia comumente empregados são em papel, em camada delgada e na fase gasosa.

Cromatografia em papel¹

Neste caso, uma gota do material hidrolisado é colocada em uma das pontas de uma tira de papel cromatográfico, cuja extremidade é imersa em um solvente adequado, que percorrerá a tira (fenômeno de capilaridade) até uma altura pré-determinada. No seu avanço, o solvente arrastará os diversos açúcares, cada um com sua velocidade característica.

A localização dos diferentes açúcares fixados na tira de papel é feita pela aplicação, na forma de borrifo, de um reagente apropriado, que revela mancha nos locais onde se encontram os açúcares. A distância de deslocamento do açúcar, com relação ao ponto inicial de aplicação da gota, constitui parâmetro para sua identificação qualitativa.

A identificação quantitativa pode ser efetuada através da área da mancha ou, ainda, após extrair o açúcar do papel, por colorimetria ou volumetria.

Cromatografia em camada delgada¹

Neste caso, uma camada cromatográfica é preparada pela colocação de uma camada delgada de um adsorvente sobre uma placa de vidro. O adsorvente comumente empregado é sílica gel, embora celulose em pó e seus derivados também encontrem aplicação.

O procedimento a seguir é o mesmo que para cromatografia em papel. O material hidrolisado é colocado na placa preparada, cuja extremidade é imersa em um solvente adequado, o qual flui através da camada sobre o vidro, separando os diversos açúcares.

A localização dos açúcares se faz através da aplicação de um reagente apropriado ou por exame no ultravioleta.

Cromatografia gas-líquida¹ (TAPPI T249-pm-75)

A cromatografia gas-líquida se dá pela introdução do material hidrolisado em uma corrente de gás inerte, que passa através de uma coluna cromatográfica contendo um adsorvente poroso. O açúcar eluído pode ser detectado através de um dispositivo registrador que identifica sua natureza pelo tempo ocorrido para sua eluição através da coluna. A quantidade do açúcar pode ser determinada pela área do pico registrado.

Solubilidade em solução de hidróxido de sódio 1% (ABCP M5/68)

Este método consiste no tratamento da amostra com uma solução de soda 1%, a fim de determinar a quantidade de material solubilizado nas condições empregadas.

Quando aplicado a material lignocelulósico não-processado, este método é considerado, usualmente, um índice que permite verificar o grau da degradação que o material tenha sofrido. Porém, estudos recentes⁴ revelaram que a solubilidade de materiais fibrosos em soda 1% é função de diversos fatores, tornando-se índice de deterioração do material apenas quando este já se encontra em estado bastante avançado de deterioração.

*LIGNINA***Lignina Klason (ABCP M10/71; TAPPI T222-om-83)**

Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina. Consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico 72%. O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina. Neste tratamento, uma pequena parte da lignina pode se solubilizar. A determinação da quantidade de *lignina solúvel* pode ser efetuada através da medida da absorbância do filtrado ácido, no comprimento de onda de 205 nm (TAPPI UM250).

EXTRATIVOS

Os extrativos solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos resinosos e graxos, além de seus ésteres, ceras, substâncias insaponificáveis, materiais coloridos etc. Não há um solvente universal que remova todas essas substâncias, sendo cada solvente seletivo para uma ou várias classes. Os solventes comumente utilizados são os que vêm a seguir.

Éter etílico

Os solúveis em éter etílico (ABCP M7/76) normalmente incluem graxas, ceras e grande parte das resinas.

Álcool-toluol

Normalmente, as misturas de álcool etílico e toluol são utilizadas na proporção de 2:1 (em volume). A fração dos extrativos solúveis nesta mistura inclui: resinas, óleos, ceras, graxas e compostos insolúveis em éter etílico.

Álcool etílico

Os solúveis em álcool etílico incluem ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteróides, terpenos, produtos de oxidação de resinas e produtos de degradação de celulose e lignina.

Água

Os extrativos solúveis em água incluem sais inorgânicos, açúcares, polisacarídeos, cicloses e ciclitóis, e algumas substâncias fenólicas. Alguns dos materiais solúveis em água são parcialmente solúveis em muitos solventes orgânicos e vice-versa. A solubilidade dos materiais lignocelulósicos em água é determinada à temperatura ambiente ou a quente (ABCP M4/68).

Várias das análises aplicadas aos materiais lignocelulósicos requerem remoção prévia dos extrativos presentes. Para tal é comum a seguinte seqüência de extrações: em álcool-toluol, em álcool e em água.

COMPONENTES MINERAIS

A determinação do resíduo mineral de materiais lignocelulósicos através de sua calcinação a 600°C (TAPPI TM-58) permite uma correlação com o teor de componentes minerais presentes na amostra.

2 PASTAS CELULÓSICAS NÃO-BRANQUEADAS

Pastas celulósicas não-branqueadas possuem os mesmos componentes presentes no material de origem, porém em proporções diferentes.

Deste modo, para as análises de *celulose Cross & Bevan*, *pentosanas*, *açúcares* e *lignina Klason* valem os comentários efetuados no item 1.

No caso de *celulose Cross & Bevan*, *pentosanas* e *açúcares*, as normas usadas para a determinação são as mesmas já mencionadas (ver item 1). Para a *lignina*, a norma da TAPPI é a mesma (TAPPI T222-om-83) e a da ABCP, a C7/71.

No caso de pastas celulósicas, são também válidos os comentários já feitos para os extrativos de materiais lignocelulósicos não-processados.

Deve ser mencionado, ainda, que *solúveis em diclorometano* (ISO 624-1974E) consiste em um ensaio comumente empregado para pastas celulósicas. Alguns exemplos de materiais solubilizados por esse reagente são: ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteróis, terpenos, produtos de oxidação e cloração da lignina e da celulose.

No caso de pastas celulósicas não-branqueadas, é freqüente a necessidade de se saber prontamente a quantidade de lignina presente. Os métodos da TAPPI e ABCP, já mencionados, descrevem procedimentos bastante demorados. Deste modo, foram desenvolvidos métodos que permitem estimar a quantidade de lignina, como os descritos a seguir.

Número de permanganato (ABCP C4/71)

A lignina em pastas não-branqueadas é prontamente oxidada por permanganato de potássio, enquanto a celulose é muito pouco atacada.

O consumo, sob condições fixadas, de permanganato de potássio por uma pasta celulósica não-branqueada fornece uma idéia do teor de lignina ainda presente na pasta e, conseqüentemente, do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento.

O *número de permanganato*, também chamado *número K*, consiste no número de mL* da solução de permanganato de potássio (concentração 0,1N), consumida por um grama de pasta celulósica absolutamente seca.

O *número de permanganato* de uma pasta celulósica é fortemente influenciado pela quantidade e concentração da solução de permanganato utilizada no ensaio, e pela quantidade de permanganato remanescente no final da reação. Temperatura e tempo de reação também possuem efeitos consideráveis, de modo que condições padrões devem ser fixadas e observadas¹.

Número de Kappa (ABCP C5/69)

O procedimento da determinação do *número de permanganato* tem sofrido críticas freqüentes, devido à sua inaplicabilidade para pastas de alto rendimento e devido à variação que ocorre na quantidade de permanganato remanescente no final da reação, quando pastas com teores diferentes de lignina são analisadas.

Variando a quantidade de amostra e efetuando uma correção no cálculo final, baseada em valores determinados experimentalmente, é possível obter um *número de permanganato* correspondente àquele com um excesso definido de permanganato no final da reação. O resultado experimental é expresso como *número Kappa*, definido como o número de mL de solução de permanganato de potássio 0,1N, consumido por um grama de pasta absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de 50% de permanganato.

Tanto para pastas sulfito como para pastas sulfato, o *número Kappa* é proporcional à concentração de *lignina Klason*, até um nível de 22% de lignina em coníferas e até 15% de lignina em folhosas. Embora a proporcionalidade existente seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de polpação, a seguinte relação aproximada é válida:

$$(\text{número Kappa} \times 0,15 = \% \text{ lignina Klason})$$

Número de cloro ou Roe (TAPPI UM209)

Nesta determinação usa-se o gás cloro para oxidar a lignina. O *número de cloro* é definido como os gramas de cloro consumidos por grama de pasta seca em estufa, sob condições determinadas de tempo e temperatura. O

(*) De acordo com a decisão da Conferência Geral de Pesos e Medidas (1979), usa-se o símbolo L para litro e mL para mililitro.

número de cloro é proporcional à concentração de lignina na pasta celulósica, podendo, inclusive ser utilizado para estimar a quantidade de cloro requerida no estágio de cloração do processo de branqueamento de pastas celulósicas.

A relação aproximada entre número Kappa e de cloro é a seguinte:

$$(\text{número Kappa} \times 0,20 = \text{número de cloro})$$

Número hipo (TAPPI T253-om-81)

O uso de solução de hipoclorito em conjunto com ácido mineral para gerar cloro na presença da pasta celulósica deu origem ao denominado *número hipo*.

3 PASTAS CELULÓSICAS BRANQUEADAS

Pastas celulósicas branqueadas contêm praticamente polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e certa parte dos constituintes menores presentes no material de origem.

As análises comumente efetuadas em pastas celulósicas branqueadas são descritas a seguir. Além destas, pode-se também determinar os açúcares presentes na pasta, como descrito no item 1.

ALFA, BETA E GAMA CELULOSE (TAPPI T203-om-83; ABCP C6/78)

Com o desenvolvimento do processo de viscose, no qual a celulose é inicialmente tratada com uma solução de hidróxido de sódio, tornou-se necessário encontrar um teste, a nível de laboratório, que servisse para estimar as possíveis perdas neste tratamento. Surgiu, então, o ensaio em questão, onde:

- α -celulose é a porção de material que, sob condições específicas, é insolúvel em solução de hidróxido de sódio 17,5%;
- β -celulose é a fração que, sob estas mesmas condições, é solúvel, porém precipita em meio neutro a ácido;
- γ -celulose é a fração que permanece solúvel, tanto em meio neutro como levemente ácido.

A fração denominada β -celulose, isolada da pasta celulósica de madeira, consiste, principalmente, de glucanas, originárias provavelmente da celulose. A fração γ -celulose, obtida de pastas celulósicas de folhosas, consiste, principalmente, de xilanas, e a obtida de pastas celulósicas de coníferas, de quantidades aproximadamente iguais de xilanas mananas. Portanto, as hemiceluloses estão, praticamente, contidas na fração γ -celulose.

A determinação de α -celulose também pode ser efetuada em pastas não-branqueadas, devendo, neste caso, ser descontado o teor de lignina presente do resíduo insolúvel.

SOLÚVEIS EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 5, 10, 18 e 21,5% (TAPPI T235-os-76)

As reconhecidas deficiências do método de α -celulose na avaliação de

pastas para fabricação de raio levaram à procura de procedimentos mais satisfatórios. Entre os vários procedimentos experimentados, estão aqueles nos quais a amostra é tratada com solução de hidróxido de sódio e os solúveis determinados por oxidação com dicromato. Várias concentrações de soda foram experimentadas, sendo as de 5, 10, 18 e 21,5% mais comumente empregadas e consideradas satisfatórias para determinadas avaliações de pastas.

A porcentagem de pasta celulósica dissolvida em solução 21,5% de hidróxido de sódio corresponde à fração de γ -celulose, enquanto a porcentagem de pasta dissolvida em solução 10% se aproxima daquela obtida pela soma das frações β e γ -celulose. Ainda, a quantidade de β -celulose na pasta está linearmente relacionada com a diferença entre as solubilidades em hidróxido de sódio de 10 e 18%.

No caso de pastas de folhosas, o material removido por solução de hidróxido de sódio 5% consiste, praticamente, de xilanas.

Subtraindo-se de cem (100) o valor do teor de materiais solúveis em álcali, obtém-se a porcentagem de materiais resistentes ao álcali. A média entre as porcentagens de materiais resistentes ao álcali 18% (R_{18}) e ao álcali 10% (R_{10}) dá, aproximadamente, o valor de α -celulose da amostra.

Deve ser lembrado, ainda, que os métodos de solubilidade em álcali fornecem informação mais qualitativa e, portanto, se aplicam preferencialmente para caracterizar e avaliar, em geral, a pasta celulósica. Estes métodos podem ser considerados empíricos, uma vez que as substâncias dissolvidas não se limitam àquelas de natureza química específica.

NÚMERO DE COBRE (TAPPI T430-om-83)

As soluções alcalinas de sais de cobre são usadas para determinar o número de cobre de pastas celulósicas. A reação envolvida pode ser escrita como:



O número de cobre é definido como o número de gramas de cobre reduzido do estado cúprico (Cu^{2+}) para o cuproso (Cu^+), por 100 gramas de celulose absolutamente seca.

O *número de cobre* é um método empírico que, embora seja falho em dar uma medida exata do conteúdo de grupos carbonilas nos polissacarídeos, é amplamente empregado como um procedimento relativamente simples para avaliar pastas e outras preparações celulósicas que sofreram possíveis degradações por hidrólise ou oxidação.

VISCOSIDADE

Para sua determinação, a pasta celulósica é dissolvida em um solvente apropriado e é medida a viscosidade da solução. A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o tamanho, com a configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molecular média da amostra.

Os métodos de viscosidade são simples e rápidos, sendo largamente empregados para a caracterização da celulose e de outros polissacarídeos. A vis-

cosidade consiste em uma maneira sensível de detectar a degradação da celulose resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes.

Os solventes mais empregados para a celulose são aqueles baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cupraetilinodiamina (TAPPI-T230-om-82). Eles possuem a desvantagem de que a celulose dissolvida em soluções de cobre fortemente alcalina é sensível à degradação pelo oxigênio atmosférico. Os complexos de cádmio-amina (solvente, cadoxen) e tartrato de sódio férrico (MERKBLATT IV/50/69) foram desenvolvidos mais recentemente como solventes, e nas suas soluções a celulose é mais estável e menos sujeita à degradação.

A unidade comum de viscosidade é o *poise* (p) ou sua fração centesimal, o *centipoise* (cp). São definidas, a seguir, as viscosidades: relativa, específica, reduzida e intrínseca.

Viscosidade relativa (η_r)

É a viscosidade da solução relativa à do solvente:

$$\eta_r = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

onde: η_1 = viscosidade da solução;
 η_0 = viscosidade do solvente.

Normalmente, a viscosidade relativa pode ser calculada através da razão dos tempos de escoamento da solução e do solvente em um dado viscosímetro.

Viscosidade específica (η_{sp})

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_1 - \eta_0)}{\eta_0} = \eta - 1$$

Viscosidade reduzida

É definida com η_{sp}/C , onde C é a concentração do soluto.

Viscosidade intrínseca [η]

Também designada pelo símbolo *i*, é encontrada pela extrapolação da curva de viscosidade contra concentração para $c=0$ (Figura IV.1).

A viscosidade intrínseca é expressa em mL/g, quando a concentração da solução do polímero é indicada em g/L. É uma função usada para relacionar medidas de viscosidade e massa molecular do polímero dissolvido:

$$[\eta] = K.M$$

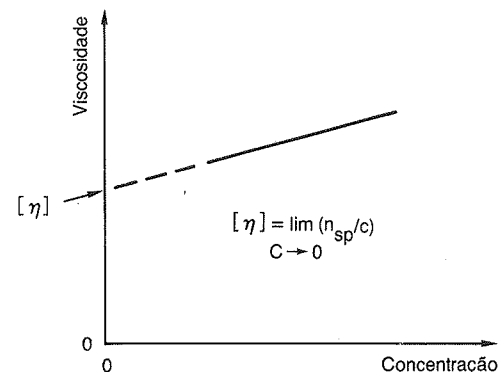


FIGURA IV.1 - Curva de viscosidade × concentração da pasta

onde: η = viscosidade molecular;
 K = constante de proporcionalidade;
 M = massa molecular.

4 DADOS ANALÍTICOS DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A seguir são apresentadas tabelas contendo dados analíticos de materiais lignocelulósicos, sendo a maioria referentes ao Brasil.

TABELA IV.4 - Folhosas nativas do estado do Espírito Santo*

| ESPÉCIE | SOLÚVEL EM ^a | | | | TEOR DE ^a | | | |
|------------------|-------------------------|-----------------|-------------|--------------------|--------------------------|-------------|----------------|-----------|
| | Água fria (%) | Água quente (%) | NaOH 1% (%) | Álcool-benzeno (%) | Celulose Cross-Bevan (%) | Lignina (%) | Pentosanas (%) | Cinza (%) |
| Angelim amargoso | 3,6 | 5,7 | 16,6 | 8,7 | 54,8 | 26,7 | 12,2 | 0,38 |
| Angelim pedra | 4,4 | 7,4 | 19,8 | 8,9 | 50,2 | 29,2 | 10,9 | 0,28 |
| Araçá | 1,9 | 3,6 | 25,9 | 5,3 | 43,8 | 30,5 | 12,6 | 0,83 |
| Araribá | 3,2 | 7,1 | 20,4 | 11,7 | 53,2 | 24,2 | 14,1 | 0,49 |
| Bapeba | 4,0 | 5,9 | 19,3 | 7,6 | 50,6 | 29,9 | 10,4 | 0,66 |
| Batinga | 3,5 | 5,4 | 16,7 | 2,0 | 49,1 | 31,1 | 12,5 | 1,02 |
| Brauna-preta | 4,8 | 8,6 | 24,7 | 8,8 | 47,7 | 30,9 | 14,2 | 0,15 |
| Caixaeta | 2,3 | 2,9 | 10,9 | 2,8 | 56,9 | 30,1 | 11,4 | 0,74 |
| Canela-preta | 2,2 | 4,5 | 15,2 | 6,4 | 57,9 | 25,7 | 15,4 | 0,45 |
| Carne-de-vaca | 0,7 | 1,4 | 10,3 | 0,7 | 62,2 | 30,7 | 12,6 | 0,25 |
| Faia | 4,2 | 6,1 | 16,9 | 6,6 | 52,9 | 27,4 | 14,4 | 0,33 |
| Garapa-amarela | 3,1 | 6,0 | 16,1 | 7,5 | 52,9 | 27,9 | 12,4 | 0,45 |
| Gibatão | 9,1 | 16,1 | 28,3 | 11,4 | 48,9 | 20,9 | 12,4 | 0,57 |
| Imbiriba | 1,6 | 2,8 | 9,1 | 2,0 | 58,7 | 28,6 | 13,5 | 0,69 |
| Juerana | 2,3 | 4,0 | 16,4 | 3,0 | 56,5 | 27,9 | 13,0 | 0,75 |
| Oitítica | 3,6 | 7,1 | 20,8 | 9,1 | 56,2 | 21,5 | 13,7 | 0,46 |
| Óleo-de-copaiba | 4,3 | 8,2 | 19,7 | 4,8 | 58,7 | 22,7 | 11,7 | 0,40 |
| Óleo-pardo | 10,2 | 11,9 | 22,5 | 6,7 | 56,6 | 24,3 | 11,0 | 0,46 |
| Pau-sangue | 2,8 | 3,7 | 12,9 | 2,9 | 58,8 | 26,0 | 10,7 | 0,72 |
| Pequiá | 2,6 | 4,2 | 13,0 | 4,3 | 53,4 | 29,6 | 12,3 | 0,22 |
| Pequi-vinagreiro | 9,7 | 11,6 | 22,8 | 8,9 | 56,4 | 20,4 | 11,0 | 0,40 |
| Pitomba-preta | 1,7 | 2,6 | 11,1 | 3,1 | 58,7 | 28,8 | 12,7 | 0,69 |
| Roxinho | 6,0 | 9,5 | 21,9 | 8,9 | 59,5 | 18,6 | 13,2 | 0,46 |
| Sapucaia | 3,6 | 5,3 | 17,4 | 7,2 | 55,3 | 30,6 | 12,6 | 0,23 |
| Tambor | 1,3 | 1,9 | 10,8 | 1,1 | 51,1 | 32,4 | 11,7 | 2,78 |
| Eucalipto | 1,1 | 2,0 | 14,8 | 1,4 | 54,6 | 25,5 | 16,4 | 0,30 |

(*) Ensaios executados de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

TABELA IV.5 - Madeiras do estado de São Paulo*

| ESPÉCIE | TEOR DE | | | | SOLÚVEL EM | | | |
|------------------|--------------------------|-------------|----------------|-----------|-------------|--------------------|---------------|-----------------|
| | Celulose Cross-Bevan (%) | Lignina (%) | Pentosanas (%) | Cinza (%) | NaOH 1% (%) | Álcool-benzeno (%) | Água fria (%) | Água quente (%) |
| Eucalipto | 54,6 | 25,5 | 16,4 | 0,3 | 14,8 | 1,4 | 1,1 | 2,0 |
| Caroba | 56,7 | 22,3 | 18,4 | 2,6 | 21,8 | 0,6 | 6,5 | 8,0 |
| Pindaíba | 57,7 | 26,7 | 12,0 | 0,6 | 16,0 | 2,0 | 3,0 | 4,7 |
| Araribá-rosa | 54,3 | 22,5 | 13,5 | 0,8 | 28,2 | 17,4 | 1,1 | 2,0 |
| Basucaé | 56,4 | 29,4 | 13,6 | 0,2 | 16,4 | 1,5 | 3,3 | 4,1 |
| Bucuvuçu | 57,3 | 26,0 | 14,0 | 0,5 | 18,2 | 2,3 | 3,0 | 4,0 |
| Guaça | 53,7 | 27,1 | 15,8 | 1,1 | 20,0 | 3,2 | 5,8 | 8,5 |
| Guapeva | 57,7 | 25,4 | 11,4 | 0,6 | 12,5 | 1,6 | 3,4 | 4,0 |
| Macurã | 55,5 | 27,0 | 14,8 | 0,3 | 17,4 | 0,9 | 4,1 | 4,6 |
| Pau-sangue | 53,3 | 25,6 | 13,4 | 1,0 | 13,7 | 3,0 | 4,2 | 5,6 |
| Canela-ferrugem | 56,5 | 31,3 | 6,7 | 0,2 | 11,8 | 2,2 | 0,8 | 2,7 |
| Jequitibá-branco | 58,7 | 24,2 | 13,3 | 0,4 | 13,7 | 1,8 | 3,2 | 5,6 |
| Amarelinho | 54,6 | 25,5 | 16,4 | 0,3 | 14,8 | 1,4 | 1,1 | 2,0 |
| Coração-de-negro | 48,1 | 26,4 | 15,2 | 1,4 | 21,9 | 12,2 | 7,2 | 10,2 |
| Mandigau | 53,6 | 28,4 | 10,9 | 0,3 | 12,2 | 1,3 | 2,1 | 3,2 |

(*) Ensaios executados de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP). Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.6 - Composição química de madeiras de eucaliptos do Brasil*

| ESPÉCIE | IDADE (anos) | SOLÚVEL EM | | TEOR DE | | | | PROCEDÊNCIA DOS DADOS |
|---------------------------------------|--------------|-----------------|--------------------|--------------|-------------|----------------|-----------|-----------------------|
| | | Água quente (%) | Álcool-benzeno (%) | Celulose (%) | Lignina (%) | Pentosanas (%) | Cinza (%) | |
| <i>E. saligna</i> | 4 | 3,2 | 2,0 | 47,8 | 26,4 | 18,2 | 0,3 | ESALQ ^b |
| | 5 | 1,6 | 1,0 | 50,8 | 24,3 | 18,9 | 0,4 | IPT ^c |
| | 5 | 3,0 | 4,0 | 54,9 | 26,4 | 16,5 | 0,2 | ESALQ |
| | 5 | 4,2 | 3,2 | 50,2 | 23,0 | 17,8 | 0,3 | ESALQ |
| | 5 | 5,0 | 2,4 | 54,1 | 26,3 | 17,8 | — | ESALQ |
| | 7 | 4,7 | 3,6 | 54,6 | 25,8 | 16,7 | 0,2 | ESALQ |
| | 8 | 2,8 | 1,6 | 49,5 | 24,5 | 16,2 | 0,4 | IPT |
| | 8 | 4,7 | 1,6 | 61,5 | 18,7 | 18,8 | 0,3 | ESALQ |
| | 10 | 5,2 | 2,2 | 47,5 | 24,4 | 16,9 | 0,2 | IPT |
| | 15 | 3,2 | 1,7 | 49,5 | 25,6 | 16,5 | 0,3 | IPT |
| 13 | 7,4 | 1,7 | 57,4 | 21,6 | 16,9 | 0,2 | ESALQ | |
| 20 | 4,6 | 2,1 | 45,8 | 27,8 | 16,8 | 0,3 | IPT | |
| <i>E. grandis</i> | 5 | 1,2 | 1,8 | 56,4 | 27,0 | — | 0,4 | ESALQ |
| | 7 | 3,2 | 2,6 | 55,0 | 26,2 | 17,3 | — | ESALQ |
| <i>E. paniculata</i> | 6 | 4,3 | 0,9 | 62,9 | 17,8 | 25,0 | 0,4 | ESALQ |
| | 10 | 5,5 | 1,3 | 58,4 | 26,5 | 19,6 | 0,6 | ESALQ |
| <i>E. citriodora</i> | 7 | 4,1 | 2,9 | 61,4 | 15,3 | 23,5 | 0,2 | ESALQ |
| | 13 | 4,5 | 2,7 | 56,7 | 17,8 | 18,1 | 0,3 | ESALQ |
| <i>E. urophylla</i> T.P. ^a | 3 | 1,9 | 1,4 | 52,7 | 23,6 | 18,9 | — | ESALQ |
| <i>E. dunnii</i> | 5 | 1,8 | 1,6 | 56,3 | 22,6 | — | 0,5 | ESALQ |
| <i>E. muculata</i> | 7 | 4,6 | 2,1 | 58,8 | 17,5 | 24,7 | 0,5 | ESALQ |
| <i>E. tereticornis</i> | 7 | 5,0 | 0,6 | 60,2 | 22,8 | 19,2 | 0,3 | ESALQ |
| <i>E. deanei</i> | 7 | 1,6 | 1,4 | 53,8 | 26,8 | — | 0,4 | ESALQ |
| <i>E. viminalis</i> | 11 | 3,8 | 1,6 | 56,3 | 22,6 | — | 0,5 | ESALQ |

(*) *E. urophylla* Timor Português = *E. decussata*.

(b) ESALQ - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

(c) IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.7 - Composição química de casca de eucalipto do Brasil*

| ESPÉCIE | SOLÚVEL EM | | | | TEOR DE | | | |
|--|--------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|----------------|-----------|-----|--|
| | IDADE (anos) | Água quente (%) | Álcool-benzeno (%) | Álcool-Lignina ^a (%) | Pentosanas (%) | Cinza (%) | | |
| <i>E. saligna</i> | 5 | 35,8 | 10,0 | 39,7 | 11,2 | 13,0 | 8,0 | |
| <i>E. urophylla</i> (<i>E. alba</i> de Rio Claro) | 7 | 14,8 | 3,2 | 47,3 | 17,1 | 16,0 | 4,5 | |
| <i>E. grandis</i> | 5 | 33,7 | 10,2 | 40,0 | 11,1 | 13,5 | 6,4 | |
| <i>E. citriodora</i> | 5 | 21,3 | 7,5 | 44,5 | 16,0 | 16,0 | 1,9 | |
| <i>E. urophylla Timor</i> (Port. = <i>E. decussinana</i>) | 5 | 30,3 | 9,7 | 44,0 | 16,3 | 21,5 | 2,6 | |
| | | 31,4 | 7,9 | 43,9 | 12,2 | 14,5 | 2,6 | |

(*) Lignina Klason.

TABELA IV.8 - Análises químicas de madeiras*

| ENSAIO | MADEIRA | | | |
|--------------------------------|---|---|----------------------------------|-------------------------------|
| | <i>Pinus elliptica</i> ^b (São Paulo) (%) | <i>Pinus elliptica</i> ^c Americano (%) | Pinho-do-paraná ^d (%) | Acácia negra ^e (%) |
| Solubilidade em água fria | 1,7 | 1,7 | — | 2,3 |
| Solubilidade em água quente | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,7 |
| Solubilidade em soda 1% | 8,4 | 10,6 | 9,9 | 17,6 |
| Solubilidade em álcool-benzeno | 1,7 | 0,9 | 2,6 | 2,6 |
| Lignina | 27,8 | 28,5 | 28,0 | 20,8 |
| Celulose Cross-Bevan | 59,4 | 58,3 | — | 62,0 |
| Pentosanas | 8,3 | 6,1 | 8,6 | 18,6 |
| Cinza | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,5 |

(*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

(**) Ensaio executado de acordo com métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

(***) Citado em "Pulping Processes", Sven A. Rydholm, Interscience, 1965.

TABELA IV.9 - Análise química de diversos materiais lignocelulósicos*

| ENSAIO | AMOSTRA | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|--|-------------|---------------------|-----------------|----------------|---------------|---------------------|------|------|------|
| | Estirpe de palmeiro | Palha de folha de carnaúba Não-hidrolisada | Hidrolisada | Endocarpo de babaçu | Plama de babaçu | Bagaço de cana | Casca de coco | Soqueira de algodão | | | |
| Celulose | 57,3 | 61,2 | 61,6 | 34,3 | — | 45,0 | 59,7 | 57,1 | 41,6 | 50,4 | |
| Cross-Bevan (%) | — | — | — | 15,1 | 23,0 | — | — | — | 26,4 | — | 17,8 |
| Pentosanas (%) | 19,8 | 15,7 | 18,6 | 37,1 | 37,9 | 21,9 | 22,1 | 19,0 | 36,6 | 20,6 | — |
| Lignina Klason (%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Solúveis em água fria (%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Solúveis em água quente (%) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Solúveis em Álcool-benzeno (%) | — | — | — | 7,6 | 6,5 | 2,1 | 3,3 | — | 3,1 | — | 1,6 |
| Solúveis em éter (%) | — | — | — | 3,1 | 3,0 | 26,1 | — | — | — | — | — |
| Solúveis em soda 1% (%) | 26,3 | 31,9 | 23,8 | 34,7 | — | — | — | — | 27,7 | 31,4 | 14,9 |
| Cinza (%) | — | — | — | — | — | 6,4 | — | — | 1,1 | — | 4,3 |

(*) Ensaio executado de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

(**) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.10 - Composição química de madeira de folhosas do norte dos Estados Unidos⁷

| ESPÉCIE | ANÁLISE | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----------|-------------|--------------------|----------------------|--------------|----------------|-------------|----------------|-------------|--------------|
| | Cinza (%) | Lignina (%) | Acetil urônico (%) | Anidrido urônico (%) | Glucanas (%) | Galactanas (%) | Mananas (%) | Arabinanas (%) | Xilanas (%) | Celulose (%) |
| <i>Populus tremuloides</i> | 0,2 | 16,3 | 3,4 | 3,3 | 57,3 | 0,8 | 2,3 | 0,4 | 16,0 | 53 |
| <i>Ulmus americana</i> | 0,3 | 23,6 | 3,9 | 3,6 | 53,2 | 0,9 | 2,4 | 0,6 | 11,5 | 49 |
| <i>Fagus grandifolia</i> | 0,4 | 22,1 | 3,9 | 4,8 | 47,5 | 1,2 | 2,1 | 0,5 | 17,5 | 42 |
| <i>Betula papyrifera</i> | 0,2 | 18,9 | 4,4 | 4,6 | 44,7 | 0,6 | 1,5 | 0,5 | 24,6 | 41 |
| <i>Betula luitca</i> | 0,3 | 21,3 | 3,3 | 4,2 | 46,7 | 0,9 | 3,6 | 0,6 | 20,1 | 40 |
| <i>Acer rubrum</i> | 0,2 | 24,0 | 3,8 | 3,5 | 46,6 | 0,6 | 3,5 | 0,5 | 17,3 | 41 |
| <i>Acer saccharum</i> | 0,3 | 22,7 | 2,9 | 4,4 | 51,7 | — | 2,3 | 0,8 | 14,8 | — |

TABELA IV.11 - Composição química de madeira de coníferas do norte dos Estados Unidos⁷

| ESPÉCIE | ANÁLISE | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------|-------------|--------------------|----------------------|--------------|----------------|-------------|----------------|-------------|--------------|
| | Cinza (%) | Lignina (%) | Acetil urônico (%) | Anidrido urônico (%) | Glucanas (%) | Galactanas (%) | Mananas (%) | Arabinanas (%) | Xilanas (%) | Celulose (%) |
| <i>Abies balsamea</i> | 0,2 | 29,4 | 1,5 | 3,4 | 46,8 | 1,0 | 12,4 | 0,5 | 4,8 | 44 |
| <i>Thuja occidentalis</i> | 0,2 | 30,7 | 1,1 | 4,2 | 45,2 | 1,5 | 8,3 | 1,3 | 7,5 | 44 |
| <i>Tsuga canadensis</i> | 0,2 | 32,5 | 1,7 | 3,3 | 45,3 | 1,2 | 11,2 | 0,6 | 4,0 | 42 |
| <i>Pinus banksiana</i> | 0,2 | 28,6 | 1,2 | 3,9 | 45,6 | 1,4 | 10,6 | 1,4 | 7,1 | 41 |
| <i>Picea glauca</i> | 0,3 | 27,1 | 1,3 | 3,6 | 46,5 | 1,2 | 11,6 | 1,6 | 6,8 | 44 |
| <i>Larix laricina</i> | 0,2 | 28,6 | 1,5 | 2,9 | 46,1 | 2,3 | 13,1 | 1,0 | 4,3 | 43 |

TABELA IV.12 - Teores de lignina de pinus⁸

| AMOSTRA | LIGNINA KLASON (%) |
|---|--------------------|
| <i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (5 anos) | 30,1 |
| <i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (7 anos) | 29,8 |
| <i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (10 anos) | 26,1 |
| <i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (15 anos) | 27,8 |
| <i>Pinus oocarpa</i> (5 anos) | 33,4 |
| <i>Pinus oocarpa</i> (7 anos) | 27,0 |
| <i>Pinus oocarpa</i> (10 anos) | 33,4 |
| <i>Pinus oocarpa</i> (15 anos) | 27,8 |

(*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.13 - Análises em pastas celulósicas não-branqueadas⁸

| ENSAIO | AMOSTRA | |
|---|-----------------------------|----------------------------------|
| | Pasta celulósica para papel | Pasta celulósica para dissolução |
| Número Kappa (segundo a norma ABCP C5/69) | 14,8 | 9,7 |
| Viscosidade intrínseca em tartarato de sódio férrico (segundo a norma MERKBLATT IV/50/69) | 1336 mL/g | 1165 mL/g |
| Solubilidade em NaOH 5% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76) | 9,8 | 1,2 |
| Solubilidade em NaOH 10% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76) | 13,8 | 4,7 |
| Solubilidade em NaOH 18% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76) | 9,6 | 2,9 |

(*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.14 - Características de uma pasta celulósica NSSC⁸ não-branqueada de folhosa originária da África do Sul⁸

| EXAME MICROSCÓPICO | |
|-------------------------------|-------|
| Espécie e composição fibrosa | |
| <i>Eucalyptus grandis</i> (%) | 80,00 |
| <i>Acacia mearnsi</i> (%) | 20,00 |
| ANÁLISE QUÍMICA | |
| Celulose Cross-Bevan (%) | 74,20 |
| Pentosanas (%) | 12,80 |
| Cinza (%) | 1,99 |
| Número Kappa | 127 |

(*) NSSC: "Neutral Sulphite Semi Chemical".

TABELA IV.15 - Propriedades químicas de pastas celulósicas sulfato não-branqueadas de folhosas*

| AMOSTRA | PAÍS DE ORIGEM | TIPO DE FIBRA | COMPOSIÇÃO (%) | CELULOSE CROSS-BEVAN (%) | LIGNINA KLASON (%) | PENTOSANAS (%) | NÚMERO KAPPA (%) | CINZA (%) |
|---------|----------------|---|----------------------------|--------------------------|--------------------|----------------|------------------|-----------|
| 1 | Brasil | <i>Eucalyptus</i> spp | 100 | 94,3 | 3,47 | 18,1 | 17,8 | 101 |
| 2 | Brasil | <i>Eucalyptus</i> spp | 100 | 94,7 | 1,92 | 20,0 | 21,8 | 0,91 |
| 3 | Finlândia | <i>Betula verrucosa</i> <i>Populus</i> spp <i>Pinus</i> | 85,2 10,4 4,4 | 88,4 | 2,47 | 20,5 | 21,4 | 0,49 |
| 4 | Suécia | <i>Betula verrucosa</i> <i>Populus</i> <i>Pinus</i> spp e <i>Picea</i> spp | 85,8 7,7 6,5 | 87,2 | 2,74 | 25,3 | 17,2 | 1,09 |
| 5 | África do Sul | <i>Eucalyptus grandis</i> <i>Eucalyptus mearnsi</i> | 80,0 20,0 | 94,3 | 1,83 | 15,8 | 15,7 | 0,52 |
| 6 | África do Sul | <i>Eucalyptus</i> spp <i>Acacia mearnsi</i> | 60,0 40,0 | 96,7 | 1,76 | 18,1 | 19,5 | 0,73 |
| 7 | Canadá | <i>Acer</i> spp <i>Betula</i> spp <i>Populus</i> spp <i>Pinus</i> spp e <i>Tanga</i> spp | 62,8 27,4 7,0 2,8 | 92,8 | 1,74 | 20,4 | 14,5 | 0,74 |

TABELA IV.16 - Número de permanganato de pastas de folhosas* do estado do Espírito Santo⁵

| ESPÉCIE | RENDIMENTO DEPURADO (%) | REJEITOS (%) | NÚMERO DE KMnO ₄ DA PASTA CELULÓSICA ⁶ |
|------------------|-------------------------|--------------|--|
| Angelim-amargoso | 43,8 | 3,6 | 24,0 |
| Angelim-pedra | 38,3 | 5,0 | 22,2 |
| Araçá | 24,0 | 13,5 | 19,8 |
| Araribá | 44,0 | 2,0 | 16,5 |
| Bapeba | 36,4 | 4,7 | 29,6 |
| Batinga | 33,3 | 4,3 | 15,1 |
| Brauna-preta | 31,6 | 10,3 | 25,6 |
| Caixeta | 45,2 | — | 15,5 |
| Canela-preta | 40,8 | 2,6 | 13,9 |
| Carne-de-vaca | 45,5 | 3,4 | 17,2 |
| Faia | 38,3 | 0,5 | 11,5 |
| Garapa-amarela | 40,1 | 1,8 | 13,8 |
| Gibatão | 33,5 | 13,8 | 18,0 |
| Imbiriba | 44,0 | 3,4 | 19,5 |
| Juerana | 48,2 | 0,6 | 11,2 |
| Oiticica | 47,1 | 2,7 | 14,1 |
| Óleo-de-copaiba | 43,0 | 7,2 | 16,5 |
| Óleo-pardo | 40,4 | 1,2 | 10,0 |
| Pau-sangue | 46,9 | 1,7 | 12,4 |
| Pequiá | 42,5 | 1,8 | 19,4 |
| Pequi-vinagreiro | 37,8 | 7,3 | 12,3 |
| Pitomba-preta | 41,9 | 7,4 | 22,6 |
| Roxinho | 41,8 | 6,0 | 15,6 |
| Sapucaia | 39,6 | 3,6 | 14,6 |
| Tambor | 34,5 | 5,6 | 30,0 |
| Eucalipto | 49,7 | — | 8,8 |

(*) Pastas celulósicas obtidas pelo cozimento das madeiras nas seguintes condições: 16% de alcalinidade ativa (em Na₂O), 25% de sulfidez (em Na₂O), 170°C de temperatura máxima, 60 minutos de tempo de cozimento.

(⁵) Segundo a norma ABCP — C4/71.

TABELA IV.17 - Propriedades químicas e físico-químicas de pastas celulósicas branqueadas*

| AMOSTRA | ∞-Celulose (%) | Solúveis em éter (%) | Viscosidade (cp) | Cinza (%) |
|--|----------------|----------------------|------------------|-----------|
| Lintner purificado | 98,1 | — | 153 | 0,60 |
| Pasta celulósica kraft branqueada de coníferas | 85,6 | 0,03 | 12,9 | 0,13 |
| Pasta celulósica kraft branqueada de folhosas | 81,9 | 0,10 | 7,7 | 0,47 |
| Pasta celulósica sulfito branqueada de coníferas | 81,7 | 0,19 | 9,2 | 0,45 |
| Pasta celulósica sulfito branqueada de folhosas | 87,4 | 0,20 | 10,0 | 0,54 |
| Pasta celulósica para dissolução | 93,7 | 0,12 | 8,7 | 0,09 |

(*) Ensaio executados de acordo com métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP). Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.18 - Propriedades químicas de pastas celulósicas sulfato branqueada de folhosas*

| PAÍS DE ORIGEM | TIPOS DE FIBRAS | COMPOSIÇÃO (%) | | | | SOLÚVEL EM | | | TEOR DE | | |
|----------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|-----------|------|---------|--|--|
| | | NaOH5% (%) | NaOH10% (%) | NaOH18% (%) | α-Celulose (%) | Pentosanas (%) | Cinza (%) | | | | |
| Brasil | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 11,0 | 7,3 | 89,4 | 15,6 | 0,19 | | | | |
| | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 12,8 | 9,0 | 87,8 | 16,6 | 0,13 | | | | |
| | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 13,7 | 10,0 | 87,6 | 16,5 | 0,28 | | | | |
| | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 7,6 | 8,3 | 89,7 | 15,2 | 0,25 | | | | |
| | Austrália | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 14,4 | 8,7 | 84,1 | 19,6 | 0,36 | | | |
| | Austrália | <i>Eucalyptus</i> spp | 100,0 | 13,8 | 8,8 | 87,1 | 19,7 | 0,32 | | | |
| África do Sul | <i>Eucalyptus</i> spp | 60,0 | 16,1 | 11,0 | 90,1 | 17,6 | 0,25 | | | | |
| | <i>Acacia mearnsi</i> | 40,0 | | | | | | | | | |
| Finlândia | <i>Betula verrucosa</i> | 85,2 | 10,6 | 7,7 | 84,3 | 26,0 | 0,15 | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 10,4 | | | | | | | | | |
| | <i>Pinus</i> spp | 4,4 | | | | | | | | | |
| Finlândia | <i>Betula verrucosa</i> | 89,0 | 11,3 | 8,9 | 85,7 | 24,0 | 0,20 | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 6,9 | | | | | | | | | |
| | <i>Pinus</i> spp | 4,1 | | | | | | | | | |
| Finlândia | <i>Betula verrucosa</i> | 85,8 | 14,2 | 7,9 | 83,0 | 21,4 | 0,13 | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 7,7 | | | | | | | | | |
| | <i>Pinus</i> spp e <i>Picea</i> spp | 6,5 | | | | | | | | | |
| Suécia | <i>Betula verrucosa</i> | 81,8 | 11,8 | 8,5 | 83,1 | 23,1 | 0,20 | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 15,6 | | | | | | | | | |
| | <i>Pinus</i> spp | 2,6 | | | | | | | | | |
| Estados Unidos | <i>Acer</i> spp | 46,9 | 19,5 | 9,0 | 85,2 | 19,3 | 0,49 | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 32,9 | | | | | | | | | |
| | <i>Betula</i> spp | 17,0 | | | | | | | | | |
| | <i>Pinus</i> spp e <i>Picea</i> spp | 3,2 | | | | | | | | | |
| | <i>Liquidambar</i> spp | 51,6 | | | | | | | | | |
| Estados Unidos | <i>Acer</i> spp | 18,8 | 13,3 | 6,3 | 85,8 | 20,3 | 0,14 | | | | |
| | <i>Liriodendron</i> spp | 14,1 | | | | | | | | | |
| | <i>Magnolia</i> spp | — | | | | | | | | | |
| Canadá | <i>Acer</i> spp | 71,1 | 18,2 | 8,3 | 84,4 | 21,1 | 0,07 | | | | |
| | <i>Betula</i> spp | 19,8 | | | | | | | | | |
| | <i>Populus</i> spp | 9,1 | | | | | | | | | |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWING, B.L. *Methods of wood chemistry*. New York, Interscience, 1967. 2 v.
2. WILSON, W.K. & MANDEL, J. Determination of pentosans. *Tappi*, 43(12):998-1006, 1960.
3. JONES, A.D. The determination of pentosans by ultra violet absorption spectrophotometry. *Tappi*, 44(10):745-747, 1961.
4. LIMA, A.F. et alii. *Solubilidade em soda a 1% como ensaio indicativo da degradação de material fibroso*. São Paulo, IPT, 1979. p.33-56. (Publicações Especiais, 8; Publicação IPT, 1149).
5. PHILIPP, P.; BAPTISTA, S.L.B. & BERGMAN, S. Estudo de folhosas de uma floresta nativa do estado do Espírito Santo. IN: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 9., São Paulo, 1976. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1976. p.295-9.
6. MELLO, A.H. Aspectos da cultura e melhoramento genético do eucalipto e sua utilização como matéria-prima para celulose e papel. IN: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 10., São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.53-73.
7. RYDHOLM, S.A. *Pulping process*. New York, Interscience, 1965. 1269p.
8. BUGAJER, S. *Eucalipto brasileiro comparado com outras pastas celulósicas comerciais de folhosas*. São Paulo/IPT, s.d. n.p. (Datilografado).
9. _____. *Pastas celulósicas sulfato branqueada de folhosas, ênfase especial ao eucalipto brasileiro*. São Paulo/IPT, s.d. n.p. (Datilografado).

Capítulo V

MADEIRA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA

Alberto Ferreira Lima
Ervin Renato Peres Jara
Verônica Angyalossy Alfonso

1 PROCEDÊNCIA E ABASTECIMENTO

No Brasil, a madeira utilizada como matéria-prima para a produção de pasta celulósica provém, principalmente, de várias espécies arbóreas de eucalipto (*Eucalyptus* spp) e pinus (*Pinus* spp).

Essas espécies começaram a ser introduzidas no Brasil neste século, em decorrência da diminuição dos povoamentos das espécies nativas. Mas, foi somente com a lei dos Incentivos Fiscais, em 1966, que o reflorestamento dessas espécies tomou impulso, formando maciços florestais para os mais diversos fins.

A escolha dessas espécies para o reflorestamento foi baseada, principalmente, em seu rápido crescimento, aproximadamente três a quatro vezes mais do que em seus países de origem.

As primeiras espécies de *Eucalyptus* introduzidas no Brasil datam de 150 anos atrás. Porém, seu cultivo intensivo iniciou-se no estado de São Paulo, a partir de 1904, para cobrir as necessidades de lenha da antiga Companhia Paulista de Estradas de Ferro, sendo seu chefe florestal — Edmundo Navarro de Andrade — o idealizador desse evento, quem introduziu, entre 1904 e 1919, quase 220 espécies diferentes. Dentre estas, foram escolhidas as que melhor se adaptavam às condições climáticas de Rio Claro (SP), escolha essa que não deveria ser generalizada para todo o estado de São Paulo e muito menos para todo o Brasil¹. Atualmente, estima-se que os plantios de eucalipto no Brasil cobrem uma área superior a três milhões de hectares².

A introdução das espécies de *Pinus*, de procedência européia, iniciou-se em 1936, através do Serviço Florestal do estado de São Paulo. Em 1947 foram importadas as primeiras sementes de *Pinus elliottii* dos Estados Unidos. Devido aos resultados promissores alcançados com o *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, o Serviço Florestal do estado de São Paulo deu início a um amplo plano de reflorestamento em suas dependências¹. Calcula-se, atualmente, uma área total de plantios (incentivados e não-incentivados) superior a 960 mil hectares de *Pinus* spp, excluindo-se os plantios efetuados antes do advento da lei dos Incentivos Fiscais, em 1966².

Outras espécies utilizadas como fonte de matéria-prima para pasta celulósica, embora utilizadas em pequena escala, são o pinho, ou pinho-do-paraná (*Araucaria angustifolia*) e a gmelina (*Gmelina arborea*).

O pinho-do-paraná é uma espécie nativa que, atualmente, é pouco utilizada no Brasil para a fabricação de pasta celulósica, visto que o pinus e o eucalipto mostraram-se mais eficazes para esse uso, além de mais econômicos.

Quanto à gmelina, foi introduzida principalmente no Pará, cujo plantio, totalizando uma área de 61 mil hectares, tem como principal objetivo a produção de pasta celulósica³.

A bracinga (*Mimosa scabrella*) é uma espécie nativa que vem sendo estudada, atualmente, como fonte promissora de matéria-prima para pasta celulósica.

ESPÉCIES MAIS UTILIZADAS NO BRASIL

Para a indústria de celulose e papel, as espécies que são mais utilizadas correspondem a: *Eucalyptus grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. x urophylla*, *E. robusta*, sendo que as espécies *E. deanei*, *E. dunil* e *E. cloeziana*, tem potencialidade para tal finalidade⁴.

Quanto ao pinus, os mais usados para a fabricação de pasta celulósica são: *Pinus elliottii*, *P. taeda* e *P. caribaea*⁵.

No Brasil, a única espécie nativa de coníferas é o pinho-do-paraná (*Araucaria angustifolia*), que é empregada em pequena escala na fabricação de pasta celulósica.

A bracinga, como fonte de matéria-prima para pasta celulósica, ainda não é explorada comercialmente. Entretanto, essa pasta celulósica pode ser utilizada para a fabricação de papel para escrita e impressão⁶.

A espécie *Gmelina arborea* possui três variedades: *G. arborea* var. *typica*, *G. arborea* var. *glaucescens* e *G. arborea* var. *canescens*. Entretanto, desconhece-se a qual variedade pertence a gmelina cultivada no Pará.

CARACTERIZAÇÃO BOTÂNICA DAS ESPÉCIES UTILIZADAS

Eucalipto

O eucalipto corresponde ao gênero *Eucalyptus*, da família botânica das Myrtaceae, abrangendo cerca de 605 espécies. São plantas arbóreas, variando de 25 a 54 m de altura, dependendo da espécie. A determinação botânica das espécies, embora difícil devido à grande semelhança que possuem, pode ser feita através da morfologia dos seguintes caracteres: casca, botão floral, fruto e semente. As espécies cultivadas no Brasil possuem madeira, cuja massa específica⁷ a 15% de umidade* varia de 600 a 1 060 kg/m³; a cor do cerne varia do amarelo ao pardo-acinzentado ou, ainda, róseo-avermelhado. A Figura V.1 apresenta um plantio de *Eucalyptus saligna*.

(*) Massa específica a 15% de umidade = $\frac{\text{Massa da madeira a 15\% de umidade}}{\text{Volume da madeira a 15\% de umidade}}$

Pinus

O pinus é uma conífera do gênero *Pinus*, da família botânica das Pinaceae. São plantas lenhosas, em geral arbóreas, de alturas variando de 3 a 50 m, dependendo da espécie. Seu tronco é reto, mais ou menos cilíndrico, e sua copa em forma de cone. Possuem folhas, caracteristicamente em forma de acículas, agrupadas em fascículos. A determinação botânica das espécies, apesar de ser difícil, pode ser feita através de caracteres, tais como número, disposição e coloração das acículas; forma e coloração das sementes; tamanho e forma dos estróbilos (= pinhas). A madeira possui massa específica⁷ a 15% de umidade, que varia de 400 a 520 kg/m³, e a cor do cerne varia do amarelo-claro ao alaranjado ou castanho-avermelhado. Na Figura V.2 pode ser observado um plantio de *Pinus elliottii*.

Pinho-do-paraná

O pinho-do-paraná (*Araucaria angustifolia*) é uma conífera arbórea pertencente à família botânica das Araucariaceae, que varia de 20 a 50 m de altura. Seu tronco é reto e cilíndrico, com casca grossa e rugosa. É uma espécie de fácil reconhecimento na floresta por apresentar uma copa com a forma semelhante a um candelabro⁸. A madeira possui massa específica⁷ a 15% de umidade, que varia de 520 a 610 kg/m³, e a cor do cerne amarelada com tonalidades rósea, vermelha ou levemente pardacenta.



FIGURA V.1 - Plantio de *Eucalyptus saligna* com 29 anos de idade, destinado à produção de madeira serrada (Capão Bonito, SP)

Gmelina

A gmelina é uma árvore que pertence à família botânica das Verbena-ceae, alcançando uma altura de até 30 m. Forma ramos grossos, geralmente bifurcados, com folhas que caem na estação seca. Em relação à madeira, possui massa específica⁹ que varia de 470 a 500 kg/m³, e a cor do cerne varia do bege uniforme ao marrom-amarelado, tornando-se avermelhado com o passar do tempo.

Bracatinga

A bracatinga corresponde à espécie *Mimosa scabrella*, da família botânica das Leguminosae. É uma árvore de fácil reconhecimento na floresta, devido ao seu tronco retilíneo e cilíndrico, à sua casca marrom e áspera, ramificação densa, formando uma copa arredondada com densa folhagem acinzentada. Varia de 3,5 a 20 m de altura⁸ e, em relação à madeira, possui massa específica, a 15% de umidade, de 670 kg/m³, e o cerne se apresenta na cor parda-clara-acinzentada com tonalidades róseas.

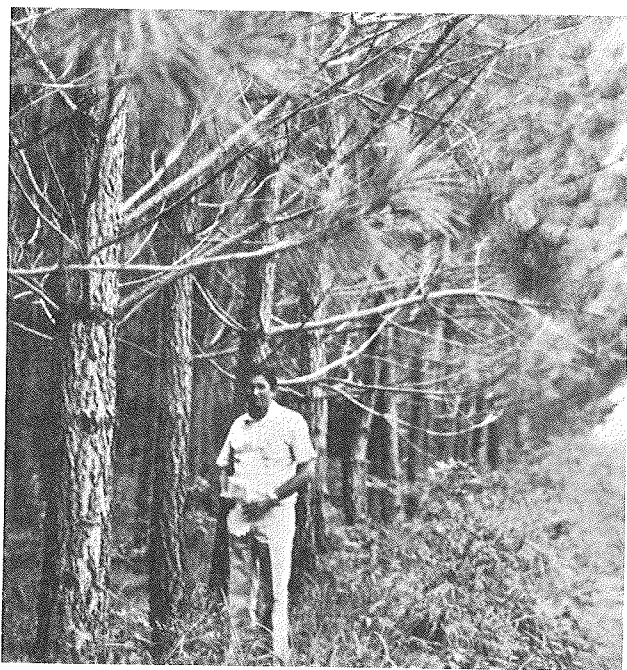


FIGURA V.2 - Plantio de *Pinus elliottii* com 11 anos de idade, destinado à produção de madeira serrada (Cianorte, PR)

ORIGEM DAS ESPÉCIES UTILIZADAS

A quase totalidade das espécies produtoras de madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica são exóticas, sendo nativas apenas o pinho-do-paraná e a bracatinga.

O eucalipto é proveniente principalmente da Austrália e Tasmânia, sendo poucas as espécies originárias da Nova Guiné, Timor e Ilhas Molucas¹⁰. Foi introduzido em outros continentes, inicialmente, como planta ornamental, passando, posteriormente, a ser utilizado para reflorestamentos em geral. Atualmente é plantado em países de quase todos os continentes.

O pinus é uma das coníferas mais utilizadas comercialmente como madeira maciça e pasta celulósica para papel. As espécies de pinus introduzidas no Brasil são provenientes principalmente dos Estados Unidos, embora inicialmente fossem oriundas da Europa. Ocorrem naturalmente na América do Norte, na América Central, no Norte da Europa e na Ásia.

O pinho-do-paraná é uma conífera encontrada principalmente na parte leste e central do planalto meridional do Brasil, abrangendo os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Ocorre ainda como manchas esparsas, no sul do estado de São Paulo e na Serra da Cantareira, chegando até o sul de Minas Gerais e Rio de Janeiro⁸.

A gmelina tem uma distribuição geográfica natural bastante ampla, estendendo-se desde o Paquistão até as províncias meridionais da China. Foi introduzida, no Brasil, somente na região do Jari, no estado do Pará, além de ter sido, também, introduzida na Venezuela, Belize e Cuba.

A bracatinga é encontrada nas regiões frias do subtropical no sudoeste brasileiro, ocorrendo no sul de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul¹¹.

REFLORESTAMENTO COM PINUS E EUCALIPTO

A execução de um reflorestamento pode ser dividida (10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19) nas seguintes etapas:

- produção de mudas;
- preparo do solo;
- sulcamento e marcação do solo;
- plantio;
- proteção e cuidados posteriores ao plantio;
- manejo, exploração e transporte da matéria-prima.

Produção de mudas

O método para produção de mudas mais utilizado é a semeadura direta em recipientes. Porém, vem-se difundindo rapidamente o método de produção por enraizamento de estacas.

Semeadura direta em recipientes

Esta técnica é bastante utilizada, pois permite a produção de mudas em grande escala, podendo ser aproveitada tanto para eucalipto como para pinus.

Em síntese, o método consiste na germinação de sementes de uma destas espécies em recipientes com terra adubada.

Recipientes

Existem, no mercado, recipientes de vários materiais, tais como papelão impermeabilizado, folhas de madeira, tubetes de bambu, bandejas de isopor etc., sendo os mais utilizados os saquinhos plásticos.

Substrato

A terra de enchimento dos recipientes deve estar livre de fungos patogênicos e de sementes de plantas invasoras; por este motivo, geralmente extrai-se a terra do subsolo. Como esta terra tem pouca fertilidade, é adicionado fertilizante composto de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK).

Semeadura

A semeadura pode ser realizada manualmente ou com semeador. Em ambos os casos, os recipientes são depositados em canteiros e ajustados entre si. No caso de eucalipto, são colocadas de 4 a 6 sementes por recipiente. Tratando-se de pinus, que tem sementes maiores, são colocadas de 1 a 2 por unidade. Antes de semear a terra, esta é regada abundantemente com água isenta de sementes de plantas invasoras. Após a semeadura, aplica-se uma fina camada de terra peneirada e sobre esta uma outra camada de palha de arroz. Ambos desinfetados previamente com gás de brometo de metila ou outros produtos químicos.

Desbaste das mudinhas

Quando as mudinhas atingem 5 cm de altura, executa-se um desbaste, deixando apenas uma muda por recipiente. As mudinhas extraídas são colocadas (repicadas) em outros recipientes, desde que tenham o vigor e a qualidade adequada para reflorestar.

Envio para o campo

Quando as mudas atingem 25 cm de altura, são encaixotadas e enviadas ao local do reflorestamento, onde são retiradas as plantas dos recipientes e colocadas no lugar definitivo.

Enraizamento de estacas de eucalipto

Este método consiste em extrair estacas da brotação de cepas de árvores selecionadas e enraizadas para formar mudas.

Extração e preparo das estacas

As estacas são extraídas de broto que surgem após o corte de árvores de 2 anos de idade. As estacas são de 12 cm de comprimento, nos quais são deixadas 2 folhas, e tratadas na base com um indutor de enraizamento (ácido indolbutírico diluído). Logo são colocadas em sacos plásticos com terra do subsolo.

Produção das mudas e plantio

As estacas são colocadas em uma casa de vegetação, sob condições controladas de umidade e temperatura. Após 25 dias, as estacas recebem uma adubação à base de NPK. Completando 40 dias de permanência, as estacas já enraizadas são selecionadas e colocadas em um viveiro, onde ficam por mais 40 dias, adaptando-se às condições ambientais normais do local de reflorestamento. Após este período, as mudas são transportadas até o local do plantio.

Preparo do solo

Qualquer que seja a espécie a ser reflorestada, o correto preparo do solo é fundamental no êxito da plantação. Todos os trabalhos estão orientados a deixar uma superfície adequada para o correto enraizamento das mudas e eliminar a concorrência de outras espécies de vegetação.

Quando existe vegetação de porte, tal como mata primária ou vegetação de cerrados, é efetuado, previamente, um desmatamento. Sempre que os terrenos sejam planos ou com pouca declividade são utilizados, para esta atividade, tratores de grande porte.

Normalmente, este trabalho é efetuado com dois tratores de esteiras, pesando de 6 a 9 t cada um. Eles puxam um correntão, semelhante aos utilizados nas âncoras de navio, de aproximadamente 100 m de comprimento. Nesta operação, as árvores maiores são derrubadas, ficando as mesmas com a raiz exposta, e as mais finas simplesmente são cortadas. Ocasionalmente, a tarefa é executada com apenas um destes tratores. Neste caso, as árvores são derrubadas com uma lâmina frontal ou barra empurradora.

Quando o terreno apresenta declividade que dificulta a utilização de tratores, a derrubada das árvores é realizada com motosserras. Após a derrubada das árvores, estas são enleiradas ou empilhadas, e queimadas.

Uma vez limpo, o terreno é gradeado. As máquinas empregadas são do mesmo tipo que as das operações anteriores, sendo providas de grandes grades ou arados de discos. Esta gradeação é de cerca de 25 cm de profundidade. Muitas vezes, é efetuada uma limpeza adicional, na qual são retiradas, manual ou mecanicamente, raízes ou restos de árvores remanescentes, que são empilhadas e queimadas novamente.

A seguir, é efetuada a aração com arados de discos menores, puxados por tratores agrícolas. Os objetivos principais desta operação são os de incorporar a matéria orgânica superficial ao solo e promover aeração do mesmo.

Quando o solo no qual o eucalipto vai ser plantado é ácido, é necessário realizar uma operação denominada calagem, que consiste na aplicação de calcário sobre a superfície do solo, objetivando a correção da acidez do mesmo.

Sulcamento e marcação do solo

Um pouco antes de se iniciar o plantio das mudas, é realizado o *sulcamento* e a *marcação* do lugar onde se instalará a muda. Estes trabalhos são usualmente efetuados com um trator contendo um arado simples, trabalhando em direções cruzadas. O ponto de cruzamento é o lugar onde ficará a muda.

O *espaçamento*, ou distância entre as árvores, normalmente empregado em eucalipto é de $2 \times 2,5$ m, equivalendo a 2 000 árvores por hectare. Para pinus, o espaçamento adotado no Brasil é de 2×2 m, sendo que para produzir madeira nobre, tal como madeira de serraria ou folhas para compensados, o espaçamento é maior. Estas distâncias vão aumentando à medida que são executados cortes intermediários (desbastes).

Esta operação também é aproveitada para fazer a separação entre plantios e deixar as estradas e aceiros de proteção contra os possíveis incêndios.

Plantio

Esta operação consiste em enterrar a raiz das mudas no lugar definitivo. Assim, no caso de eucalipto, as mudas são despojadas da embalagem de plástico e plantadas com o pouco de terra proveniente do viveiro. Por outro lado, o pinus pode ser plantado com a raiz nua, permitindo, com isso, que o seu plantio possa ser executado de forma mecanizada.

O plantio manual é utilizado quando existe boa disponibilidade de mão-de-obra, ou quando as superfícies a reflorestar têm muita declividade, impossibilitando o uso de máquinas.

As operações mecanizadas são realizadas com máquinas plantadeiras. Estas consistem em uma máquina puxada por um trator pequeno provido de pneus, que abre um sulco na terra, onde são deixadas as plantas, operação esta realizada por um operário.

Na extremidade posterior da máquina existem duas rodas com uma pequena inclinação que fecham o sulco, ao mesmo tempo que apertam a terra ao redor da muda. A distância de plantio é regulada previamente na máquina, que avisa, com um toque de campainha, o momento em que o operador deve deixar a muda cair na terra.

Proteção e cuidados posteriores ao plantio

Replantio

Quando necessário, as mudas são regadas, principalmente nos dias posteriores ao seu plantio. Se este é executado cuidadosamente e em condições favoráveis, alcança-se uma alta sobrevivência das mudas. Caso contrário, é necessário efetuar a substituição ou replantio das mudas secas. Geralmente, estes trabalhos são efetuados quando as perdas superam 10% do total das mudas plantadas.

Controle de pragas

As informações disponíveis indicam que os prejuízos provocados pelas formigas-saúva (*Atta spp*) são altos, tanto em florestas de eucalipto como de pinus, mesmo já formadas, chegando-se até 15% do rendimento do maciço. Estes insetos provocam danos porque cortam folhas, caules jovens e até raízes, que são levadas aos formigueiros para serem utilizadas como substrato para o desenvolvimento de fungos, dos quais se alimentam.

Esses danos reduzem a capacidade de assimilação das árvores, provocando diminuição de seu crescimento e até mesmo sua morte. O controle sistemático e adequado das formigas cortadeiras é, portanto, de fundamental importância. O combate tem seu início logo após a derrubada da vegetação existente antes do plantio, prolongando-se por vários dias, sendo que os maiores cuidados são nos dois primeiros anos de plantio. A base deste combate são os formicidas aplicados, periodicamente, em forma direta nos formigueiros.

Os cupins atacam também os plantios, porém, em menor escala que as formigas. Seu controle é mais barato e fácil, sendo realizado com inseticidas.

O aparecimento de vegetação invasora, estranha ao plantio, prejudica seu desenvolvimento pela concorrência por luz, água, espaço e nutrientes. Por isso, é conveniente sua eliminação. Esta limpeza, ou capina, é feita química, mecânica ou manualmente. No primeiro caso, são utilizados compostos químicos chamados herbicidas, que matam a vegetação indesejável. A limpeza mecânica é feita com auxílio de tratores que puxam arados, carpidadeiras ou rolofacas que, passando entre as linhas das plantas, cortam e segmentam a vegetação invasora. Quando a declividade do terreno não permite entrada de máquinas, as operações são feitas manualmente, com enxadas e foices.

Poda

Um outro cuidado da cultura é a *poda*, que consiste na eliminação dos ramos, geralmente secos, da parte inferior de cada árvore. Para isto, são utilizados serrotes colocados em varas, possibilitando um alcance maior de altura do corte. Tal procedimento é necessário, pois os ramos contribuem para formar nós na madeira, observados quando a tora é desdobrada em tábuas na serraria. A poda é efetuada em pinus e nunca em eucalipto, porque este perde os ramos inferiores naturalmente, através da poda natural.

Desbaste

O *desbaste* é outra prática, que consiste no corte e extração de árvores em povoamentos artificiais, com o objetivo de diminuir a concorrência entre as árvores. É aplicado tanto em eucalipto como em pinus, quando são destinados à produção de toras para serraria. As árvores extraídas podem ser aproveitadas para a fabricação de pasta celulósica.

É necessário esclarecer que, embora o povoamento seja conduzido com o intuito de se obter toras para a serraria no corte final além desse produto, obtém-se, ainda, madeira de menores dimensões, que é aproveitada como matéria-prima para a produção de pasta celulósica.

Controle de incêndios

Estradas internas e aceiros entre talhões devem ser limpos da vegetação invasora, principalmente em épocas de seca, com o objetivo de se evitar o perigo de incêndio.

A eliminação dessa vegetação pode ser feita manualmente, com foice e enxada, ou mecanicamente, com arado de discos ou rolo-faca.

Em épocas de altas temperaturas e de baixa umidade relativa do ar, o perigo de incêndio aumenta. Por este motivo, as companhias de reflorestamento têm desenvolvido sistemas de prevenção contra incêndios, baseados na temperatura e umidade relativa do ar. Quando o índice se mostra elevado, maiores precauções são tomadas, como, por exemplo, impedir a passagem de pessoas pelas estradas, que são patrulhadas, com a finalidade de se evitar possíveis focos de incêndio. Algumas empresas de reflorestamento utilizam torres de observação, que permitem a detecção rápida de pontos de incêndio. Dessa maneira, o combate ao incêndio pode ser realizado antes que este atinja grandes proporções.

Manejo, exploração e transporte

Manejo

Os povoamentos podem ser administrados de acordo com dois sistemas: alto fuste ou talhadia.

No primeiro sistema, as árvores crescem até adquirirem grandes dimensões. Geralmente esta prática é aplicada em espécies cujos tocos não podem rebrotar depois de cortados, como é o caso do pinus que é encontrado no Brasil, embora também possa ser aplicada no eucalipto.

Já os eucaliptos que se caracterizam pelo rebrotamento depois do corte, normalmente são manejados pelo sistema de talhadia, ou seja, todas as árvores são cortadas depois de uma certa idade (7 a 8 anos). Alguns brotos, que são produzidos nos tocos, são deixados para crescerem por alguns anos até alcançarem dimensões aceitáveis para os usos planejados.

Os eucaliptos orientados para serem utilizados como matéria-prima para pasta celulósica, chapas de partículas, lenha ou carvão, e manejados no sistema de talhadia, são cortados a cada 7 ou 8 anos, durante um período de tempo de 20 anos.

Exploração e transporte

Denomina-se *exploração* aos vários trabalhos de manuseio da madeira, efetuados desde o abate da árvore até a sua chegada à porta da fábrica.

Não existe uma única solução para um problema de exploração, e por esta razão, sempre serão encontrados diversos sistemas de exploração. A solução depende de vários fatores, tais como uso final do produto, dimensões das toras, características topográficas do local em que se encontra a floresta, disponibilidade de mão-de-obra, custos das máquinas e ferramentas, clima etc.

Define-se como *sistema de exploração* a um grupo organizado de funções ou trabalhos, nos quais são incluídos diferentes tipos e números de má-

quinas ou pessoas. Esses grupos são: corte ou derrubada da árvore, traçamento, derrama, descascamento, pré-transporte, empilhamento, cubagem, carregamento e transporte principal, os quais destacam-se a seguir.

- *Corte da árvore*: normalmente, este trabalho é efetuado empregando-se motosserra. Em casos especiais como, por exemplo, no corte de madeira muito fina, a motosserra é substituída pelo machado.
- *Traçamento*: consiste na segmentação da árvore em toras ou toretes, sendo que na indústria de pasta celulósica o comprimento usual do torete é de 1,0, 2,0 ou 2,2 m. O aproveitamento da árvore não é total e vai até 5 cm de diâmetro, na ponta mais fina do fuste. Desta forma, parte do fuste ou caule é deixado na floresta junto com a copa, que é composta por galhos e folhas.
- *Derrama*: nesta operação, a árvore é despojada dos ramos, que atualmente não são aproveitados na indústria de pasta celulósica. A ferramenta utilizada é a motosserra ou o machado.
- *Descascamento*: esta operação é efetuada quando os toretes são utilizados como matéria-prima para a fabricação de celulose. Normalmente, este trabalho é realizado manualmente, com facões ou machados; atualmente, estão sendo empregadas, cada vez mais, máquinas descascadoras móveis.
- *Pré-transporte, empilhamento e cubagem*: depois de processado, o torete é transportado até o ponto mais próximo de uma estrada. Neste lugar, aproveita-se para empilhar, medir ouubar a madeira com a finalidade de calcular a remuneração do trabalho ou, simplesmente, calcular os rendimentos ou estoques. Quando a distância é curta e os toretes são leves, o serviço é executado manualmente. Caso contrário, são empregados animais, tratores, caminhões pequenos ou tratores florestais com garras, guinchos, cabos ou lâminas para empurrar.
- *Carregamento*: esta operação pode ser efetuada manualmente ou mecanicamente, com catracas, guindastes ou tratores com garras.
- *Transporte para a fábrica*: o transporte das toras ou toretes para a fábrica é a última etapa da exploração florestal. Para esta fase podem ser utilizados caminhões, com ou sem reboque, bem como trem.

A exploração florestal é, normalmente, efetuada na seqüência descrita acima, podendo ocorrer, ocasionalmente, algumas alterações, tais como derrubada, traçamento, derrama, pré-transporte, carregamento e transporte — neste caso, o descascamento é efetuado mecanicamente, por ser mais barato do que executá-lo na mata; derrubada, traçamento, derrama, descascamento, carregamento e transporte — neste caso, o pré-transporte não é necessário, pois o terreno é muito plano e o caminhão pode entrar facilmente no povoamento. Em cada etapa da exploração podem, ainda, ser empregados vários tipos de máquinas e número de pessoas, acarretando a grande variabilidade dos sistemas de exploração encontrados.

Resíduos de exploração

Nas operações de traçamento, derrama e descascamento, partes da árvore, tais como galhos, ramos, cascas e folhas são abandonadas no local da exploração. Todo esse conjunto é chamado de *resíduo de exploração*, sendo que

apenas os galhos mais grossos são usados como lenha; o restante é queimado. Atualmente, estes resíduos são utilizados para gerar energia sob a forma de carvão, ou, mesmo, combustão direta.

RENDIMENTOS DE EUCALIPTO E PINUS

Rendimento de uma floresta, em termos gerais, é a quantidade de material lenhoso produzido como colheita florestal, em determinada época do crescimento da árvore*. O rendimento é variável, mesmo para uma mesma espécie, em função das condições do meio ambiente em que a árvore se desenvolve.

No desenvolvimento das árvores influem, portanto, os seguintes fatores:

- clima (temperaturas, chuvas etc.);
- solo (profundidade, nutrientes disponíveis, permeabilidade à passagem de água, penetrabilidade, conteúdo de matéria orgânica etc.);
- topografia (altura, exposição ao sol, declividade etc.).

O rendimento é, normalmente, medido em volume de madeira produzido em uma unidade de superfície. A unidade de medida mais utilizada é o metro cúbico de madeira produzida em um hectare plantado (m^3/ha).

O cálculo do volume empregado para o caso de madeira fina, toretes de 5 a 25 cm de diâmetro, é feito com base no metro cúbico empilhado ou *estere*, que corresponde a uma pilha de madeira de um metro de comprimento, por um metro de largura e um metro de altura. O coeficiente aproximado de transformação do metro cúbico para o estere é 1,2 para madeira de eucalipto e 1,3 para madeira de pinus. Assim, para se calcular quantos esterres correspondem a cinco metros cúbicos de madeira de eucalipto, tem-se: $5 m^3 \times 1,2 = 6,0$ esterres.

O estere é muito utilizado na indústria de celulose para a compra de madeira, cálculo de estoques em pátios, cálculos relacionados com o transporte etc.

Os rendimentos observados em plantios de eucalipto no estado de São Paulo (Tabela V.1) são superiores aos observados em outros países, inclusive os de sua origem.

No que se refere ao pinus plantado no estado de São Paulo, os rendimentos observados no corte aos 35 anos de idade¹⁰ são os seguintes:

- em solos ricos: 470 m^3/ha ;
- em solos médios: 341 m^3/ha ;
- em solos fracos: 256 m^3/ha .

Em ambos os exemplos, aos rendimentos podem ser acrescentadas as produções obtidas a partir de árvores extraídas em diversos cortes intermediários chamados *desbastes*. A grosso modo, estes podem alcançar 50% do volume total extraído no corte final, como o seguinte exemplo¹⁰:

(*) Esse conceito está baseado no ponto de vista botânico e não no sentido estritamente florestal.

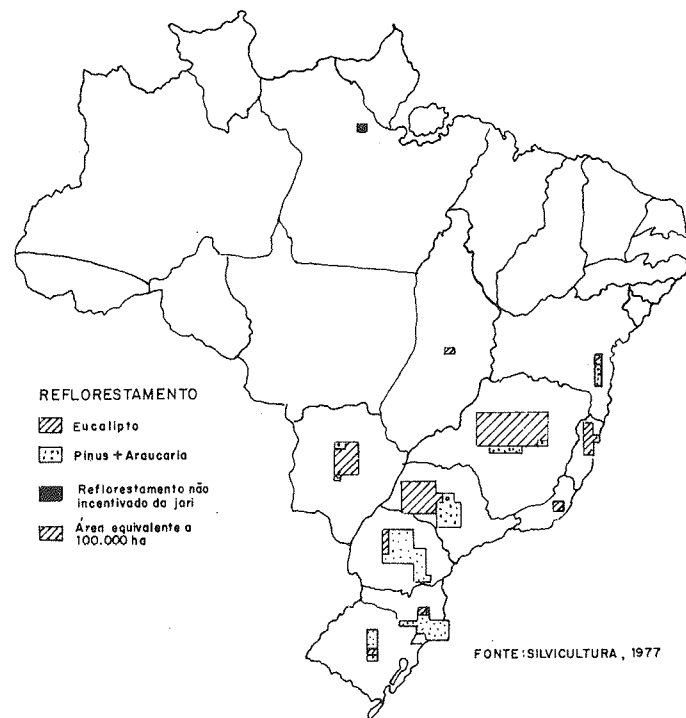


FIGURA V.3 - Mapa da distribuição do reflorestamento incentivado no Brasil, por Estado (1977)

TABELA V.1 - Rendimento em plantios de eucalipto no estado de São Paulo¹⁰

| TIPOS DE SOLOS | RENDIMENTO (m ³ /ha) |
|---|------------------------------------|
| <i>Solos ricos</i> | |
| Corte aos 7 anos de idade (talhadia) | 375 |
| Corte aos 20 anos de idade (rotação: 20 anos) | 631 |
| Corte aos 35 anos de idade (rotação: 35 anos) | 774 |
| <i>Solos médios</i> | |
| Corte aos 7 anos de idade (talhadia) | 214 |
| Corte aos 20 anos de idade (rotação: 20 anos) | 329 |
| Corte aos 35 anos de idade (rotação: 35 anos) | 412 |
| <i>Solos fracos</i> | |
| Corte aos 7 anos de idade (talhadia) | 153 |
| Corte aos 20 anos de idade (rotação: 20 anos) | 220 |
| Corte aos 35 anos de idade (rotação: 35 anos) | 290 |

- espécie: *Eucalyptus* sp;
- rotação: 20 anos;
- meio ambiente: bom, em solos ricos;
- volume retirado no corte final aos 20 anos: 631 m³;
- volume retirado no desbaste aos 7 anos: 105 m³;
- volume retirado no desbaste aos 9 anos: 128 m³;
- volume retirado no desbaste aos 12 anos: 155 m³;
- volume retirado no desbaste aos 16 anos: 176 m³.

Pode-se resumir todos esses dados em apenas três:

- corte final: 631 m³ — 53%;
- desbaste: 564 m³ — 47%;
- total: 1 195 m³ — 100%.

DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS REFLORESTAMENTOS

Até 1966, a superfície total plantada no Brasil não excedia a 600 mil hectares. Destes, 400 mil hectares estavam concentrados no estado de São Paulo, repartidos em várias empresas, porém, com grande representação nos Hortos da atual FEPASA — Ferrovias Paulistas S.A.

Notável impulso no reflorestamento foi dado com a criação da Lei nº 5.106, de 2-9-1966 e do Decreto-lei nº 1.134, de 16-11-1970. Estes dois instrumentos legais permitiram a canalização de incentivos fiscais para o financiamento do reflorestamento (Tabela V.2).

TABELA V.2 - Reflorestamento realizado entre 1967 e 1984, segundo a Lei nº 5.106 e Decreto-lei nº 1.134

| ESTADO | SUPERFÍCIE (HA) | | | |
|---------------------|-----------------|-----------|-----------|-----|
| | Pinus | Eucalipto | Total | R |
| Alagoas | — | 2 800 | 2 800 | 0,3 |
| Amapá | 23 160 | 1 500 | 24 660 | 0,9 |
| Bahia | 263 587 | 186 402 | 449 989 | 3,4 |
| Distrito Federal | 9 091 | 14 724 | 23 815 | 0,9 |
| Espírito Santo | 1 214 | 139 471 | 140 685 | 2,1 |
| Goiás | 25 020 | 79 951 | 104 971 | 1,9 |
| Maranhão | 6 300 | 14 400 | 20 700 | 0,8 |
| Mato Grosso do Sul | 63 226 | 456 328 | 519 554 | 4,1 |
| Mato Grosso | 961 | 12 200 | 13 161 | 0,6 |
| Minas Gerais | 186 140 | 1 426 854 | 1 612 994 | 7,2 |
| Paraíba | — | 1 000 | 1 000 | 0,2 |
| Paraná | 519 900 | 59 380 | 579 280 | 4,3 |
| Pernambuco | — | 4 400 | 4 400 | 0,4 |
| Piauí | — | 32 100 | 32 100 | 1,0 |
| Rio de Janeiro | 1 626 | 16 540 | 18 166 | 0,8 |
| Rio Grande do Norte | — | 3 450 | 3 450 | 0,3 |
| Rio Grande do Sul | 144 239 | 41 921 | 186 160 | 2,4 |
| Santa Catarina | 273 787 | 29 366 | 303 153 | 3,1 |
| São Paulo | 192 687 | 397 553 | 590 240 | 4,3 |
| Outros | 1 000 | 5 300 | 6 300 | 4,5 |
| Total | 1 711 938 | 2 925 640 | 4 637 578 | |

2 MANUSEIO

PÁTIO DE MADEIRAS

Este item abrange o manuseio e a preparação da madeira, a partir do momento em que esta chega à fábrica até o instante em que é enviada à área de polpação mecânica (em forma de toras) ou à área de polpação química (em forma de cavacos).

Operação

A madeira pode ser recebida na fábrica, em forma de cavacos e de toras (com ou sem casca). O transporte da região florestal até a fábrica é feito por diversos meios, tais como ferroviário, fluvial e, principalmente, rodoviário.

Após a chegada à fábrica, a madeira pode ser processada imediatamente ou, então, ser mantida em estoque para utilização futura. Mas, antes de ser enviada ao processo de polpação, é submetida a uma série de operações (Figu-

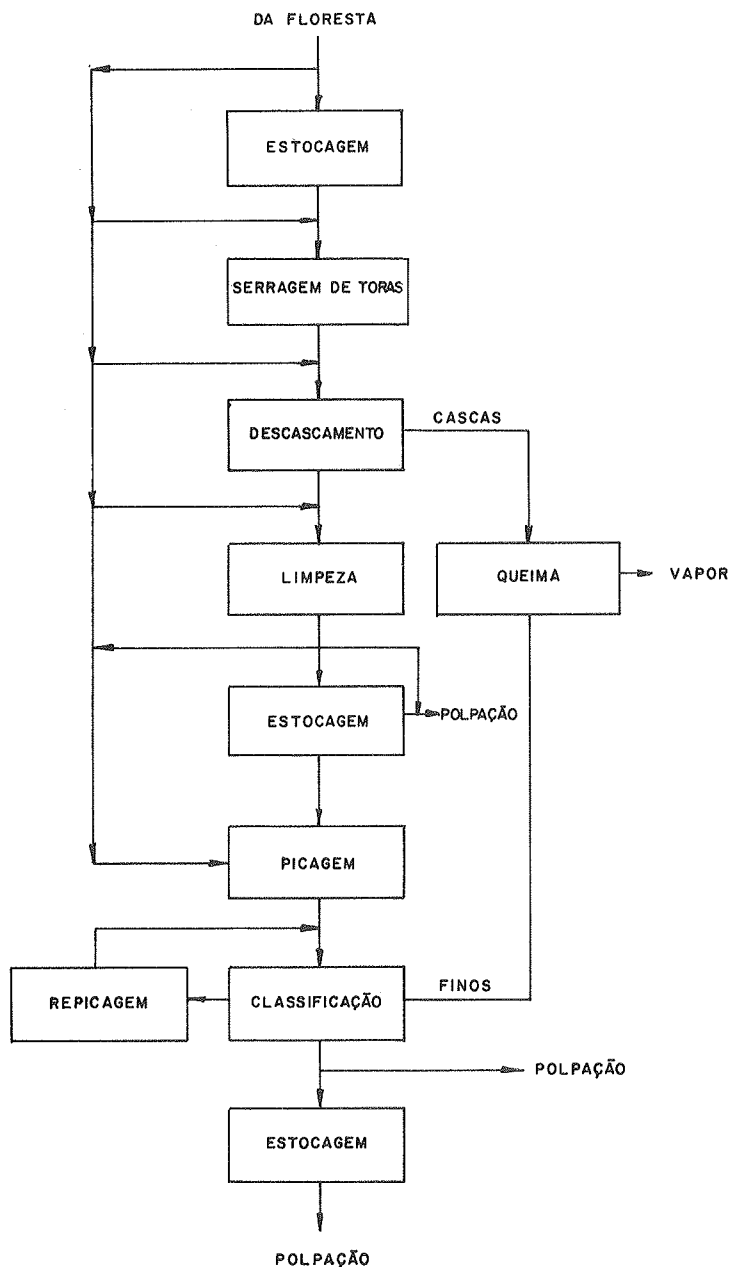


FIGURA V.4 - Fluxograma das operações de preparação da madeira antes da polpação

ra V.4), com o objetivo de fornecer a madeira na forma e pureza desejadas, em quantidade suficiente e constante.

Logicamente, as atividades citadas na Figura V.4 podem ser mais ou menos complexas, pois dependem dos tipos de processamento e das instalações existentes nas fábricas.

“Lay-out” do pátio de preparação de madeiras

O “lay-out” de um pátio de madeiras deve levar em consideração uma série de fatores, tais como:

- forma na qual a madeira é recebida;
- meio, volume e frequência de fornecimento;
- tipo e número de espécies;
- preparação da madeira requerida;
- meio escolhido para manuseio do resíduo;
- área disponível e sua topografia.

Nesse sentido, há necessidade de um projeto específico para cada instalação, de modo a permitir uma maior flexibilidade nas operações. A Figura V.5 dá uma idéia da disposição dos equipamentos empregados em uma instalação típica para manuseio da madeira.

Os principais tipos de pátio de madeira podem ser assim classificados:

- recebimento de toras e estocagem em formas de toras e/ou cavacos;
- recebimento de cavacos e estocagem de cavacos;
- estocagem a úmido ou com pré-tratamento úmido (principalmente nos EUA e Europa).

Uma tendência atual, e bastante empregada no Brasil, é a estocagem de cavacos ao ar livre em forma de pilhas.

DESCASCAMENTO

Objetivos

A madeira a ser utilizada para a produção de celulose geralmente é descascada, pois a casca, além de possuir fibras utilizáveis em uma quantidade relativamente pequena, consome maior quantidade de reagentes na polpação e no branqueamento, diminui o rendimento em celulose (produtividade por carga de digestor), torna mais difícil a lavagem e peneiração, além de afetar negativamente as propriedades físicas do produto e aumentar o teor de sujeira na pasta.

Variáveis

A facilidade, maior ou menor, de se remover a casca depende da:

- forma ou geometria superficial da madeira: quando esta possui uma forma tortuosa, ou a superfície com rachaduras, ou tocos provenientes de galhos,

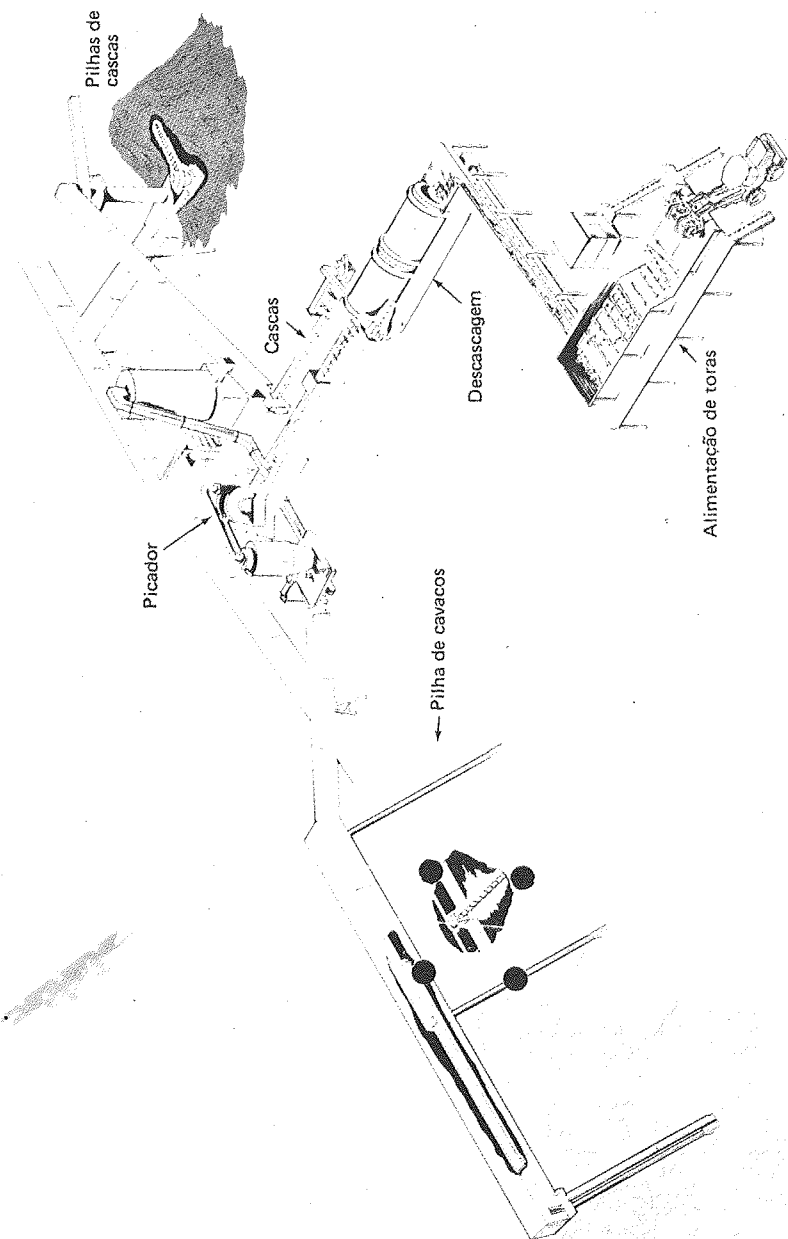


FIGURA V.5 - Disposição dos equipamentos em um pátio de madeiras (Catálogo de Lomström Oy)

o descascamento torna-se muito difícil ou até mesmo impossível, pois o processo empregado para a remoção das cascas é, na maioria das vezes, por atrito entre toras e entre toras e superfícies metálicas;

- energia necessária para separar as partes externas (casca) e internas da madeira: varia conforme a espécie de madeira, conforme a estação do ano e conforme as condições de estocagem anterior ao descascamento (toras muito secas dificultam a operação).

De um modo geral, não existem normas preestabelecidas que fixem a eficiência do processo de descascamento e, assim, cada fábrica tem seus próprios padrões, que são determinados pelas necessidades de produto e pelos equipamentos instalados.

Preparação

Como pode ser observado na Figura V.5, a madeira antes de ser descascada é alimentada em forma de toras a uma transportadora (Figura V.6) que também tem a finalidade de alinhá-las, de modo a permitir a serragem ("slashing") das toras muito compridas (Figura V.7). As toras são cortadas por serras circulares até atingirem os comprimentos requeridos para os picadores ou para os desfibradores de mó, na polpação mecânica.

Equipamentos

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a remoção de cascas e, portanto, deram origem a diversos tipos de equipamentos. Para a seleção destes, deve-se levar em consideração os seguintes fatores:

- volume de madeira a ser descascada;
- espécies utilizadas;
- condições climáticas;

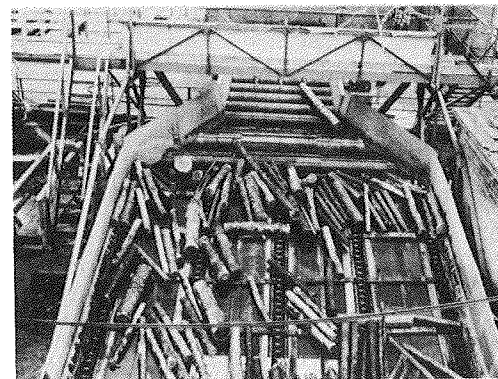


FIGURA V.6 - Alimentação de toras²⁰

- disponibilidade de mão-de-obra e de energia;
- custos de equipamento e de instalação;
- custos de operação;
- eficiência do descascamento.

Os equipamentos mais comuns são os descascadores de:

- tambor (“drum barker”);
- bolsa (“pocket barker”);
- anel (“ring barker”);
- corte (“cutter head barker”);
- hidráulico (“hydraulic barker”);
- faca (“knife barker”).

Descascador de tambor

Neste tipo de descascador, a madeira é alimentada, continuamente, em um tambor cilíndrico rotatório com ranhuras para permitir a saída das cascas (Figura V.8). Os cilindros são, usualmente, inclinados e giram vagarosamente, o que produz o impacto entre toras e destas com as paredes do tambor, ocasionando a remoção da casca. A parede interna é provida de saliências metálicas, na forma de placas ou barras de metal, que auxiliam no processo de remoção das cascas. Os tambores podem ser operados ou não com a inclusão de jatos de água, que visam a limpeza da madeira e auxiliam a remoção da casca.

As dimensões dos tambores podem variar de 2,5 a 5,5 m no diâmetro e de 7,0 a 35,0 m no comprimento. O diâmetro dos tambores é selecionado em função do comprimento das toras a serem descascadas, sendo geralmente 1,6 a 1,8 vezes o comprimento das toras. Com um descascador de 5,0 m de diâmetro e 20,0 m de comprimento consegue-se descascar cerca de 320 esteres/h de eucalipto e cerca de 450 esteres/h de pinho. A Tabela V.3 apresenta alguns valores típicos de velocidade e energia requerida por descascadores de tambor²⁰.

A produtividade varia com a dimensão do equipamento, com o modo

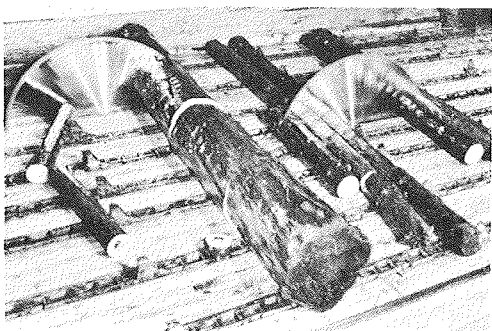


FIGURA V.7 - Serragem das toras²⁰

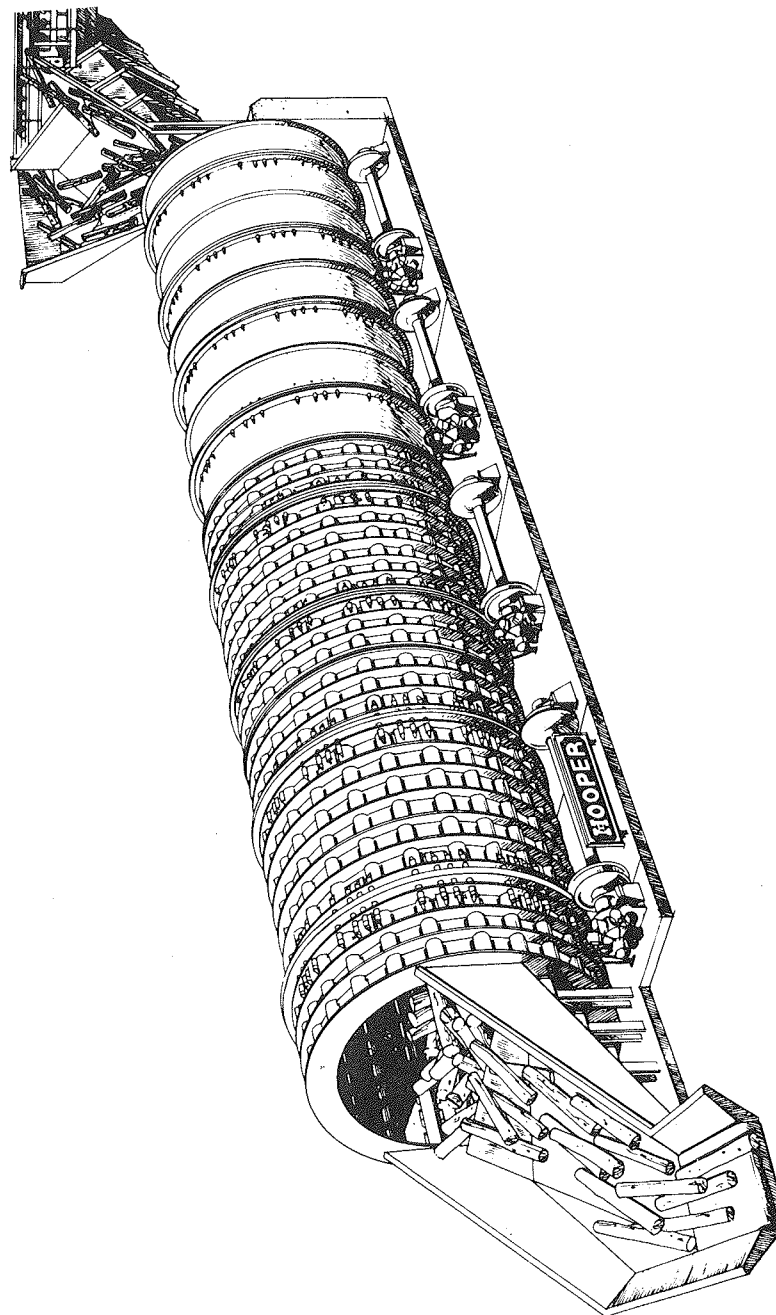


FIGURA V.8 - Descascador de tambor (Catálogo da S. W. Hooper & Co. Ltd.)

TABELA V.3 - Rotação e potência requerida em descascadores de tambor

| DIMENSÕES (diâmetro × comprimento) (m) | VELOCIDADE (rpm) | ENERGIA REQUERIDA (kW) |
|--|---------------------|---------------------------|
| 2,5 × 10,0 | 9,0 | 37,3 |
| 3,3 × 10,0 | 7,5 | 56,0 |
| 4,3 × 14,9 | 6,0 | 112,0 |
| 4,3 × 22,5 | 6,6 | 186,0 |

de alimentação e com o grau de descascamento requerido pela fábrica.

Como este equipamento representa um investimento substancial, a aplicação do mesmo restringe-se às indústrias de produção contínua e, portanto, de grande porte.

Descascador de bolsa

É uma máquina (Figura V.9) que remove a casca da madeira pelo atrito e rotação gradual da massa de madeira, enquanto as cascas saem por aberturas na base do descascador. Pode operar com a introdução ou não de jatos de água ou de vapor e, geralmente, é construída para um tamanho pré-fixado de toras, variando na faixa de 1,3 a 5,3 m.

A ação de descascamento no descascador de bolsa é menos enérgica que no descascador de tambor, o que causa uma perda menor de substância lenhosa, além de afetar menos a qualidade da madeira. A Tabela V.4 apresenta,

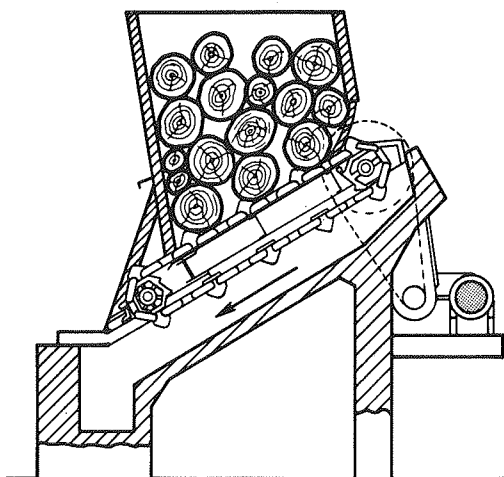
FIGURA V.9 - Descascador de bolsa²⁰

TABELA V.4 - Capacidade e potência requerida em descascadores de bolsa

| COMPRIENTO DA TORA (m) | CAPACIDADE (m ³ /h) | POTÊNCIA REQUERIDA (kW) |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 1,2 | 15,5 — 31,0 | 56,0 |
| 2,4 | 26,0 — 46,5 | 93,2 |
| 4,8 | 39,0 — 52,0 | 131,0 |

TABELA V.5 - Características dos descascadores de anel

| DIMENSÃO | CAPACIDADE (m ³ /h) | POTÊNCIA REQUERIDA (kW) |
|----------|-----------------------------------|----------------------------|
| Menor | 4,4 — 10,7 | 11,2 |
| Maior | 10,7 — 22,4 | 93,2 |

para alguns descascadores de bolsa, a capacidade e potência requerida²⁰.

Embora este equipamento possa ser projetado para operação contínua, a maioria dos trabalhos é feita em regime descontínuo. A produtividade depende, principalmente, das dimensões da bolsa, do diâmetro e do modo de alimentação da madeira, bem como do grau de descascamento definido pela fábrica.

O tempo necessário para complementação das operações de carga, descascamento e descarga de uma batelada pode variar de 20 a 75 min.

Descascador de anel

Neste equipamento (Figura V.10), a madeira é alimentada axialmente no centro de um anel rotatório, em cuja periferia estão dispostas, equiespaçadamente, facas e raspadeiras (Figura V.11). Ambas, em ação conjunta, removem a casca, como mostra a Figura V.12.

O descascador de anel pode ser construído estacionário ou móvel, o que permite seu transporte por tratores ou caminhões, sendo, portanto, mais indicados para operação na floresta. A Tabela V.5 apresenta as características operacionais de alguns destes descascadores²⁰.

A produtividade deste equipamento é influenciada por diversos fatores, tais como diâmetro e espécie de madeira, velocidade e tipo de alimentação.

Descascador de corte

No descascador de corte (Figura V.13), a casca é removida pela ação de um cilindro provido de lâminas cortantes, montado de modo que seu eixo de rotação esteja sempre paralelo ao eixo longitudinal da tora de madeira. Durante o descascamento, a madeira move-se em espirais.

Este equipamento pode ser acionado por motor elétrico ou a gasolina, e requer de 15 a 45 kW, para uma capacidade que varia entre 1,3 a 12,0 m³/h.

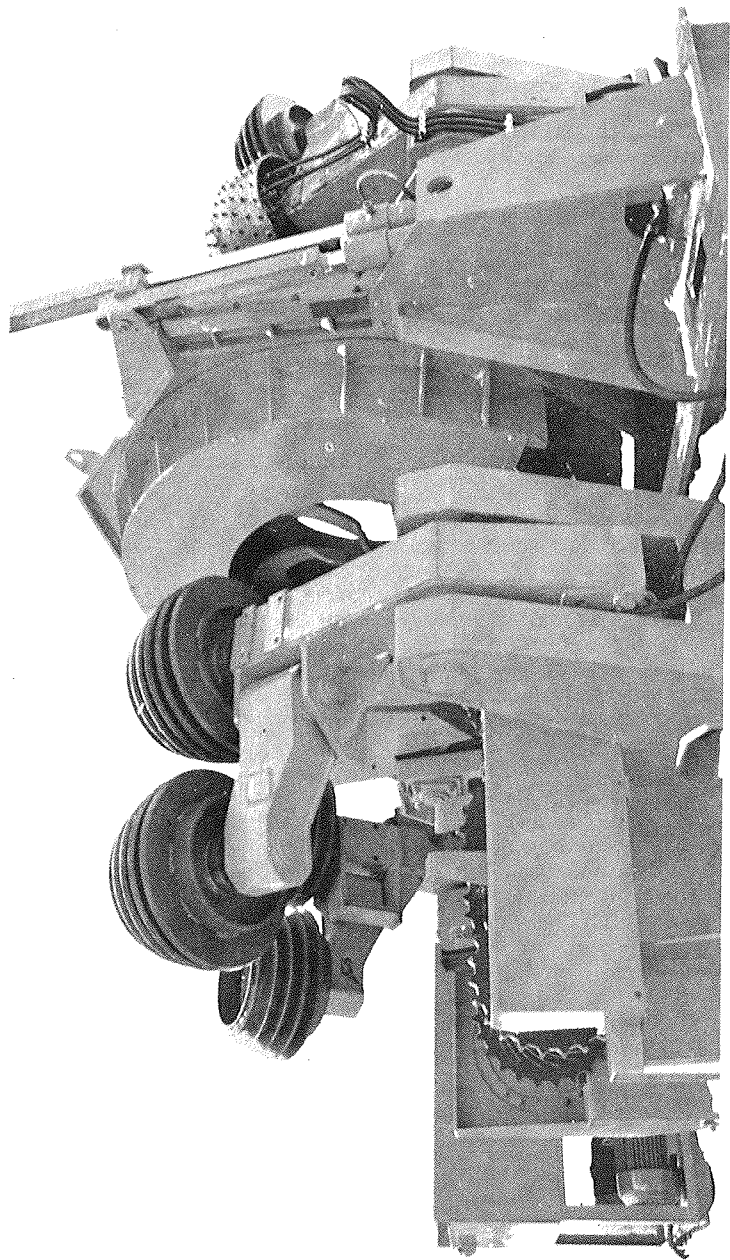


FIGURA V.10 - Descascador de anel (Catálogo da Valon Kone)

Exige um investimento relativamente baixo de capital mas, por outro lado, necessita de elevada mão-de-obra.

Descascador hidráulico

Neste processo, desenvolvido alguns anos antes da 2.^a Guerra Mundial, as toras são descascadas pelo emprego de um jato de água a alta pressão dirigido sobre a superfície das toras (Figura V.14).

A fim de minimizar um eventual efeito corrosivo sobre as partes metálicas do equipamento, a água utilizada no descascamento deve possuir somente uma reduzida quantidade de sais dissolvidos. Recomenda-se, ainda, sua filtração para eliminar areia e outras partículas em suspensão que possam causar dano mecânico ao equipamento.

A quantidade de água requerida varia de 1 500 a 6 000 L/min e são necessários 400 a 1 600 Hp para se conseguir as elevadas pressões exigidas, cerca de 25 a 110 atm.

A eficiência de descascamento e o consumo de energia dependem, fundamentalmente, de: estado da madeira; espessura e comprimento de toras; proporção de casca e condições locais²¹.

O uso deste equipamento tem sido observado, principalmente, na costa oeste da América do Norte, onde são comuns árvores com um grande diâmetro e casca muito espessa²².

Descascador de facas

O descascador de facas (Figura V.15) retira, gradualmente, tiras de casca e madeira de uma tora por meio de um conjunto de facas que são montadas radialmente, na face de um disco rotatório. Em algumas máquinas, as toras

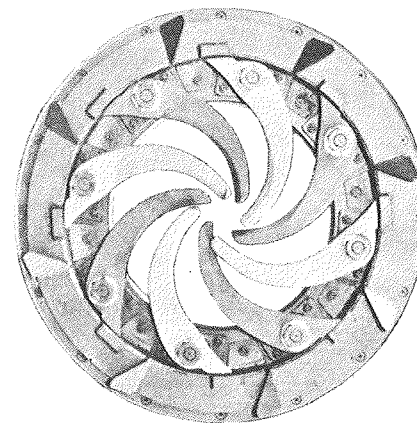


FIGURA V.11 - Rotor do descascador de anel portátil, com 4 facas e 4 raspadeiras (Catálogo da Valon Kone)

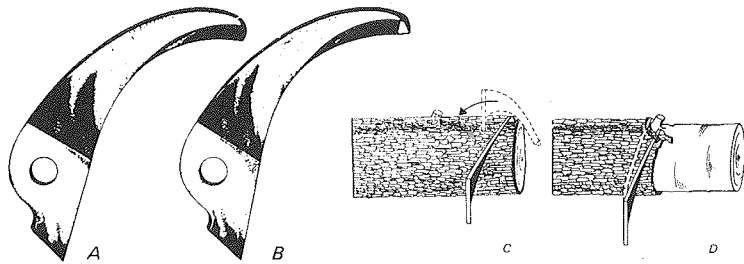
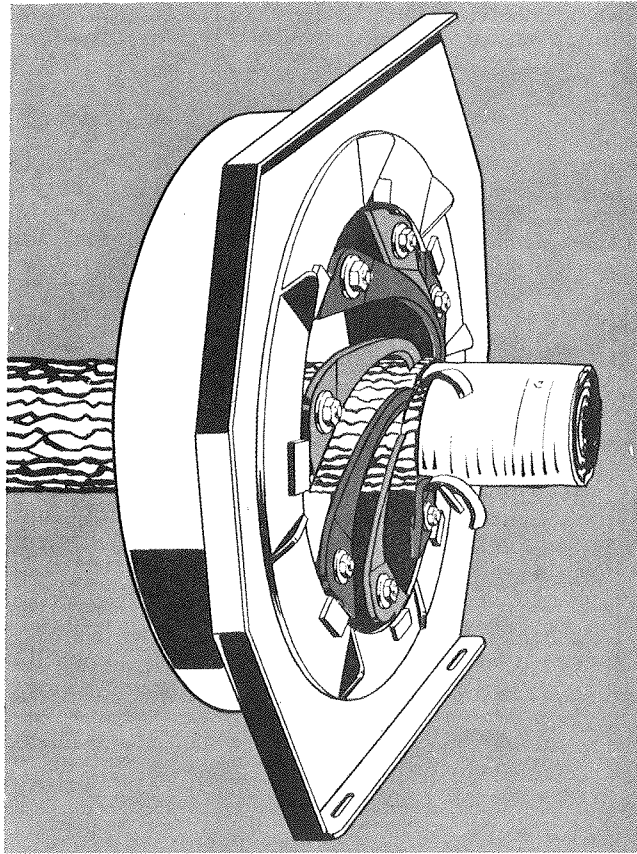


FIGURA V.12 - Processo de remoção da casca pelo descascador de anel. *A* - faca com recobrimento de estilete; *B* - raspadeira com recobrimento de estilete; *C* - ferramentas descascadoras envolvendo a tora; *D* - retirada da casca em torno dos galhos e nós (Catálogo da Valon Kone)

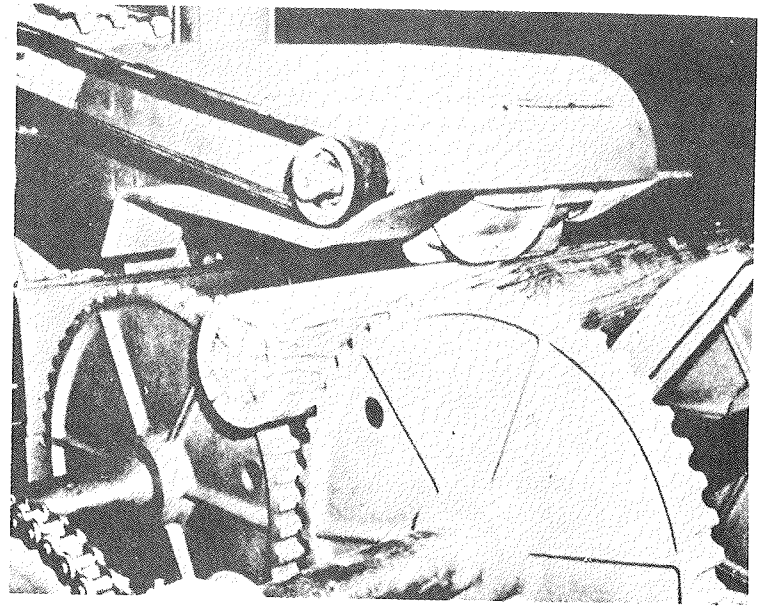


FIGURA V.13 - Descascador de corte²¹

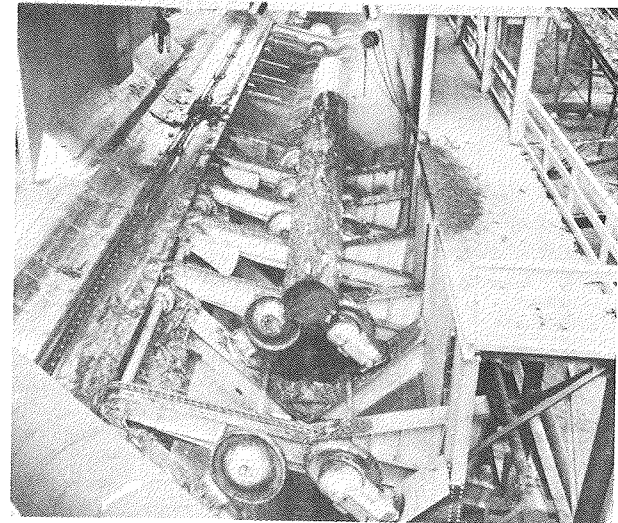


FIGURA V.14 - Descascador hidráulico²⁰

são giradas em forma de espiral por meio de um mecanismo de alimentação; em outras, a tora é manuseada por um operador que trabalha uma das pontas, enquanto a outra é descascada pela ação do disco giratório.

Devido ao seu princípio simples de funcionamento, são máquinas relativamente pequenas e leves, podendo ser fornecidas em modelos estacionários ou móveis.

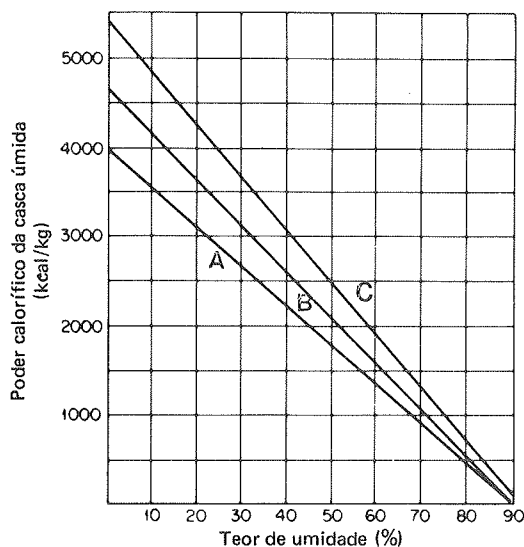
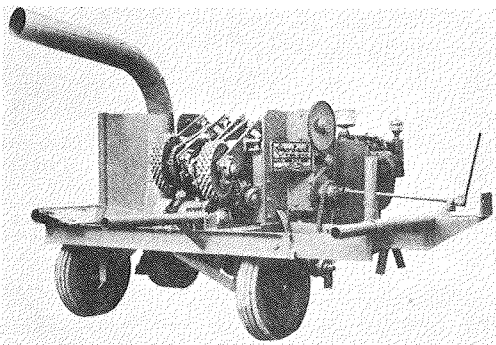


FIGURA V.16 - Poder calorífico de casca em função do teor de umidade. A - picea; B - pinho; C - bétula²³

O número de facas montadas no disco varia de 3 a 8. Os discos podem ser planos, levemente cônicos ou convexos, com um diâmetro entre 30 e 150 cm e são operados, geralmente, na faixa de 400 a 1 500 rpm.

A produtividade varia de 0,8 a 5,7 m³/h, para as unidades menores, e de 7,0 a 14,3 m³/h, para as maiores. Portanto, a baixa produtividade associada à perda elevada de madeira restringe o uso do descascador de facas somente para as operações em pequena escala.

Utilização das cascas

Se a madeira é descascada na floresta, a casca irá permanecer lá, enriquecendo, assim, o solo pela formação do *humus*.

As indústrias de celulose que realizam o descascamento em suas instalações se defrontam com um problema adicional: o que fazer com o grande volume de cascas gerado, já que a casca constitui de 10 a 20% da madeira total.

Atualmente, e principalmente devido à crise energética, as fábricas estão utilizando as cascas como combustível em suas caldeiras para a geração do vapor necessário ao processo.

O poder calorífico desse combustível é influenciado, logicamente, pelo seu teor de umidade que, por sua vez, depende da quantidade de água utilizada durante o processo de descascamento. A Figura V.16 apresenta uma relação do poder calorífico por quilo de casca úmida em função do teor de umidade do material. Embora sejam valores para espécies estrangeiras, os números podem ser utilizados com certo fator de segurança para as espécies brasileiras²². As cascas de eucalipto (base seca) apresentam um poder calorífico da ordem de 4 000 kcal/kg.

Quando o processo de descascamento for a úmido, recomenda-se, para a queima da casca, uma diminuição prévia do teor de água do material, o que pode ser alcançado por meio de prensas ou por uma secagem empregando os gases de exaustão das caldeiras. Uma instalação típica de aproveitamento de cascas é apresentada na Figura V.17.

Recomenda-se consultar o manual editado pelo IPT²⁴, para a obtenção de informações detalhadas sobre determinação da eficiência de utilização de combustíveis em geradores de vapor.

PICAGEM

Objetivo

O propósito da picagem é reduzir toras a fragmentos, cujo tamanho facilite a penetração do licor de cozimento dos processos químicos e semi-químicos. Concomitantemente, os cavacos de madeira constituem um material de fácil transporte (por correias ou pneumaticamente).

Variáveis

Os fatores mais importantes que afetam a qualidade dos cavacos são:

- direção e velocidade da tora que adentra no picador;
- ângulos de corte das facas;
- velocidade de corte (alta velocidade — produção alta e grandes quantidades de finos);
- troca constante das facas.

Preparação

As toras grandes demais para adentrar no cone de alimentação do picador devem ser cortadas previamente. A Figura V.18 mostra um desses cortadores, que são construídos para cortar toras com diâmetros de 0,60, 0,75, 0,95 e 1,2 a 3,0 m de comprimento.

Antes da alimentação no picador, as toras devem ser lavadas para se retirar, principalmente, a areia e a terra nelas contidas, visando diminuir o desgaste das facas do picador.

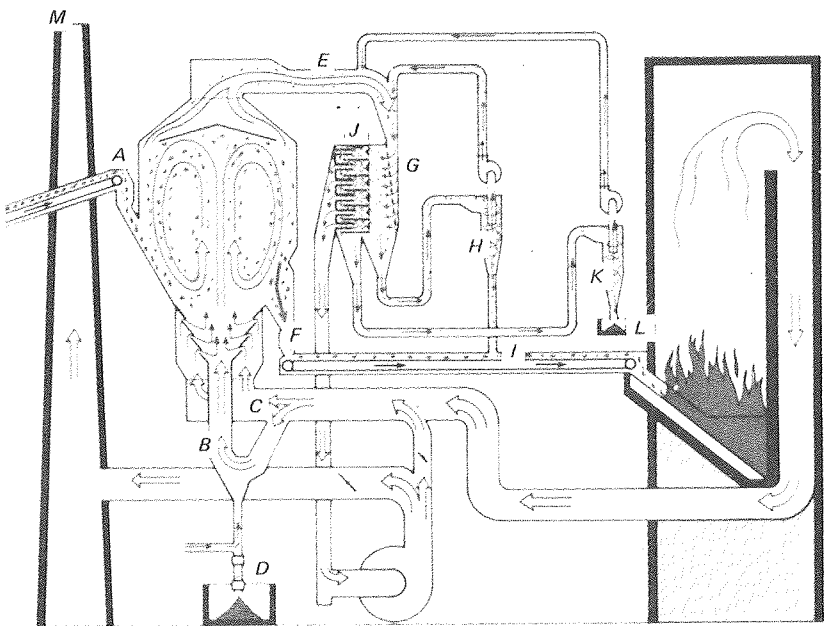


FIGURA V.17 - Secagem e queima de casca em caldeira (Catálogo de Bahco). A - alimentação de casca úmida no secador; B - corrente de gás a alta velocidade; C - corrente de gás principal; D - descarga de impurezas; E - gás e finos saindo do secador; F - casca seca indo para a caldeira; G - pré-separador de finos; H - ciclone secundário; I - adição dos finos à casca seca; J - multiciclone Bahco para separação final; K - ciclone secundário para separação de cinzas; L - remoção de cinzas no sistema; M - fumação limpa (Catálogo da Bahco)

Equipamentos

Existem basicamente dois tipos de picadores: de disco com múltiplas facas e de tambor.

Picador de disco

Pode-se dizer que este é o modelo mais utilizado. As Figuras V.19 e V.20 apresentam alguns detalhes deste equipamento, o qual recebe a madeira através de um bocal que forma um ângulo de 35 a 45° com o disco de facas.

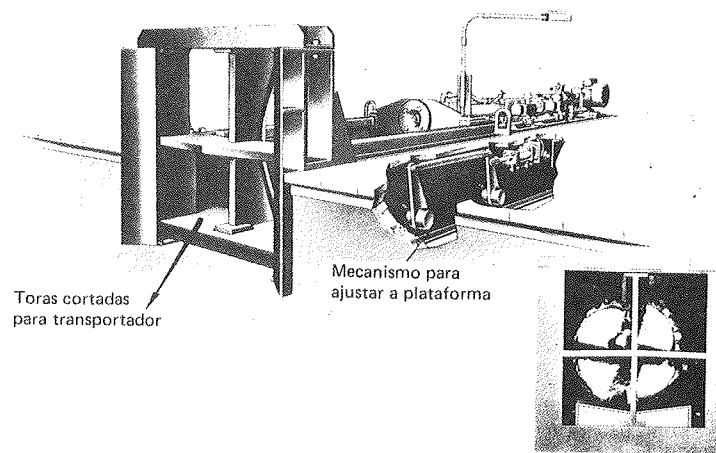


FIGURA V.18 - Máquinas para o corte de toras²¹

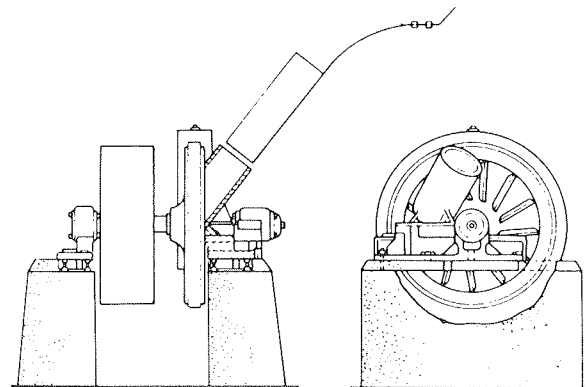


FIGURA V.19 - Picador de disco com múltiplas facas²⁵

O disco tem um diâmetro que varia de 70 a 450 cm e pode ser equipado com 4, 8, 10, 12 e, às vezes, com 16 ou mais facas. Cavacos são obtidos pelo impacto da tora com as facas e deixam o picador através de fendas existentes atrás do disco.

O ajuste das facas permite regular o tamanho dos cavacos. A Figura V.21 mostra uma classificação típica de cavacos produzidos por um picador com 15 facas reguladas, para gerar cavacos que são retidos em peneiras com diâmetro de furo igual a 1,58 cm*.

A Tabela V.6 contém alguns exemplos de capacidade e potência requerida para picadores de disco de diversas dimensões²⁰.

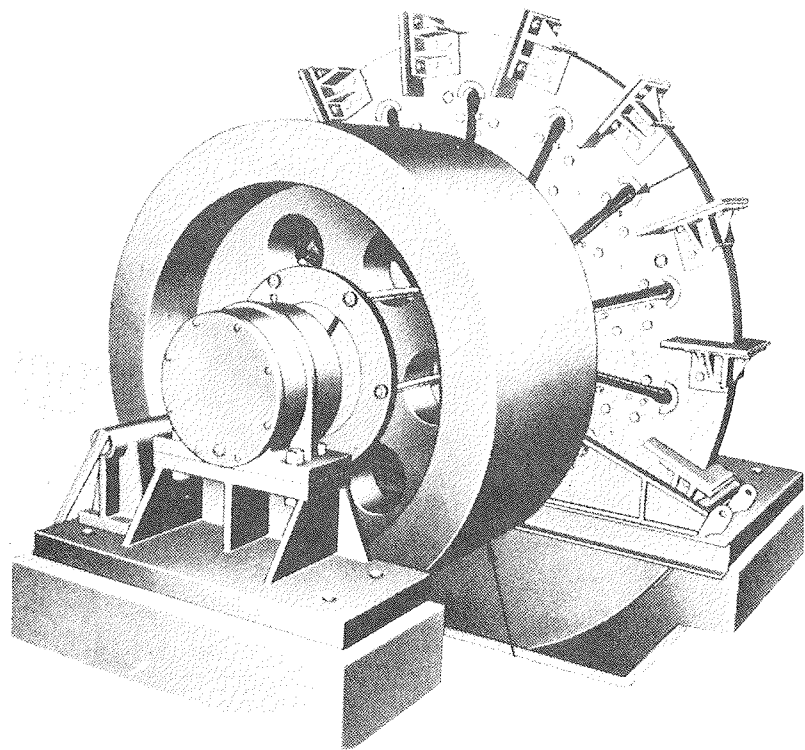


FIGURA V.20 - Detalhes internos de um picador de discos com múltiplas facas²¹

(*) Esse tamanho é considerado ótimo para a penetração de licores de cozimento ou para fins de refinação.

TABELA V.6 - Capacidade e energia requerida em picadores de disco com múltiplas facas

| DIÂMETRO DO DISCO (cm) | NÚMERO DE FACAS | CAPACIDADE | | VELOCIDADE (rpm) | POTÊNCIA | |
|------------------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------|------------------|----------------|---------------|
| | | Recomendada (m ³ /h) | Máxima (m ³ /h) | | Coníferas (kW) | Folhosas (kW) |
| 156 | 12 | 52 — 65 | 78 | 500 | 186 — 261 | 224 — 373 |
| 214 | 12 | 65 — 104 | 130 | 450 | 373 | 450 |
| 242 | 15 | 180 — 182 | 234 | 400 | 671 | 742 |
| 262 | 15 | 156 — 208 | 312 | 360 | 746 | 932 |
| 282 | 15 | 208 — 260 | 390 | 360 | 932 | 932 — 1 490 |
| 302 | 15 | 260 — 312 | 468 | 325 | — | — |

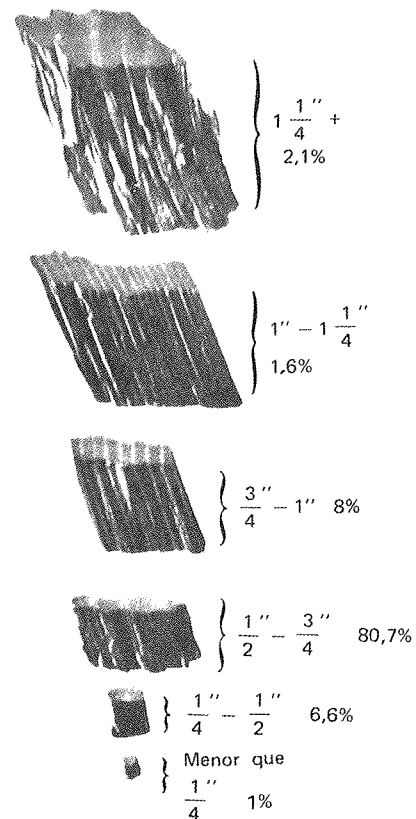


FIGURA V.21 - Classificação de cavacos produzidos em um picador com múltiplas facas²⁰

As facas destes picadores requerem freqüente troca para afiação. Essa freqüência varia de acordo com a espécie e as características da madeira que está sendo picada, sendo que, geralmente, faz-se uma afiação do jogo de facas após um período de 4 a 10 horas de operação.

Picador de tambor

O componente principal deste picador é um tambor com cerca de 1,8 m de diâmetro e de 1,0 a 2,5 m de comprimento (Figura V.22). Um picador com 1,5 m de comprimento produz cerca de 400 m³/h de cavacos^{21, 23}.

A madeira é alimentada e prensada contra o tambor, cuja superfície é provida de facas, girando com velocidade de 30 rpm. As toras são mantidas na antecâmara, em uma posição paralela ao eixo rotacional do tambor.

Este equipamento consome menos energia que o picador de disco devido à operação ser contínua e, principalmente, por ocorrer em um plano para-

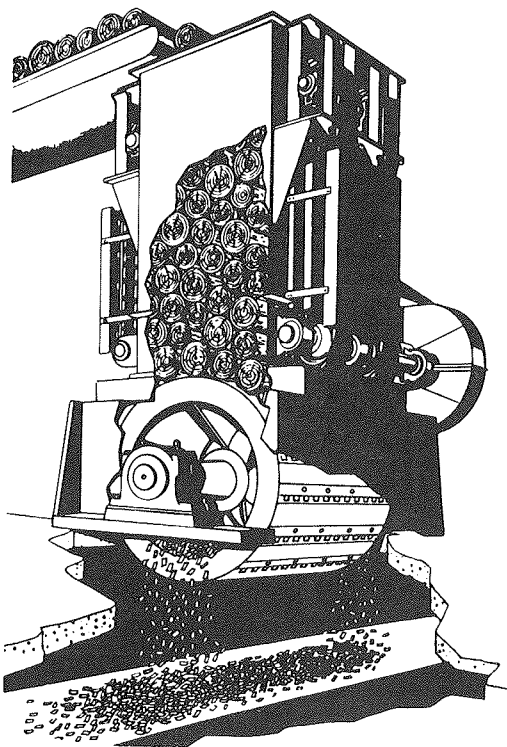


FIGURA V.22 - Picador de tambor²⁴

lelo ao do eixo das fibras. Os cavacos são produzidos de uma maneira mais uniforme e, praticamente, dispensam uma peneiração após a picagem.

Em decorrência da baixa velocidade de picagem, as facas exigem uma afiação somente a cada 30-36 horas de operação²⁵.

Classificação de cavacos

Após a picagem, os cavacos são classificados com o objetivo de separar, do material aceito, os cavacos superdimensionados e os finos. O material superdimensionado é repicado e os finos, ou são processados separadamente, ou, então, queimados na caldeira.

As Figuras V.23 e V.24 apresentam dois sistemas existentes de classificadores para cavacos.

Estocagem

A madeira pode ser estocada em forma de toras ou de cavacos. A primeira delas pode ser feita em uma única pilha ou várias pilhas, em forma de fileiras espaçadas uma das outras. Já a segunda pode ser feita em silos ou em pilhas ao ar livre.

Os silos podem estar localizados sobre os digestores ou no chão. Os localizados sobre os digestores requerem estruturas dispendiosas, além de serem de capacidade limitada. O formato e capacidade dos silos podem variar bastante (200 a 1 500 m³ de cavacos). As Figuras V.25, V.26 e V.27 dão uma idéia dos meios existentes para estocagem de cavacos com os respectivos sistemas de retirada de material.

Um dos desenvolvimentos mais importantes com relação ao pátio de madeiras foi a introdução da estocagem de cavacos em pilhas ao ar livre. Em com-

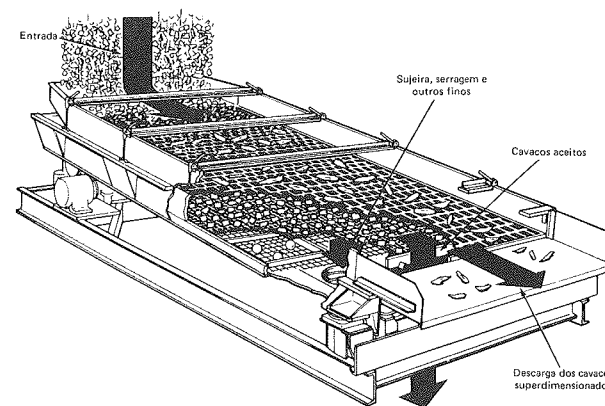


FIGURA V.23 - Peneira classificadora²¹

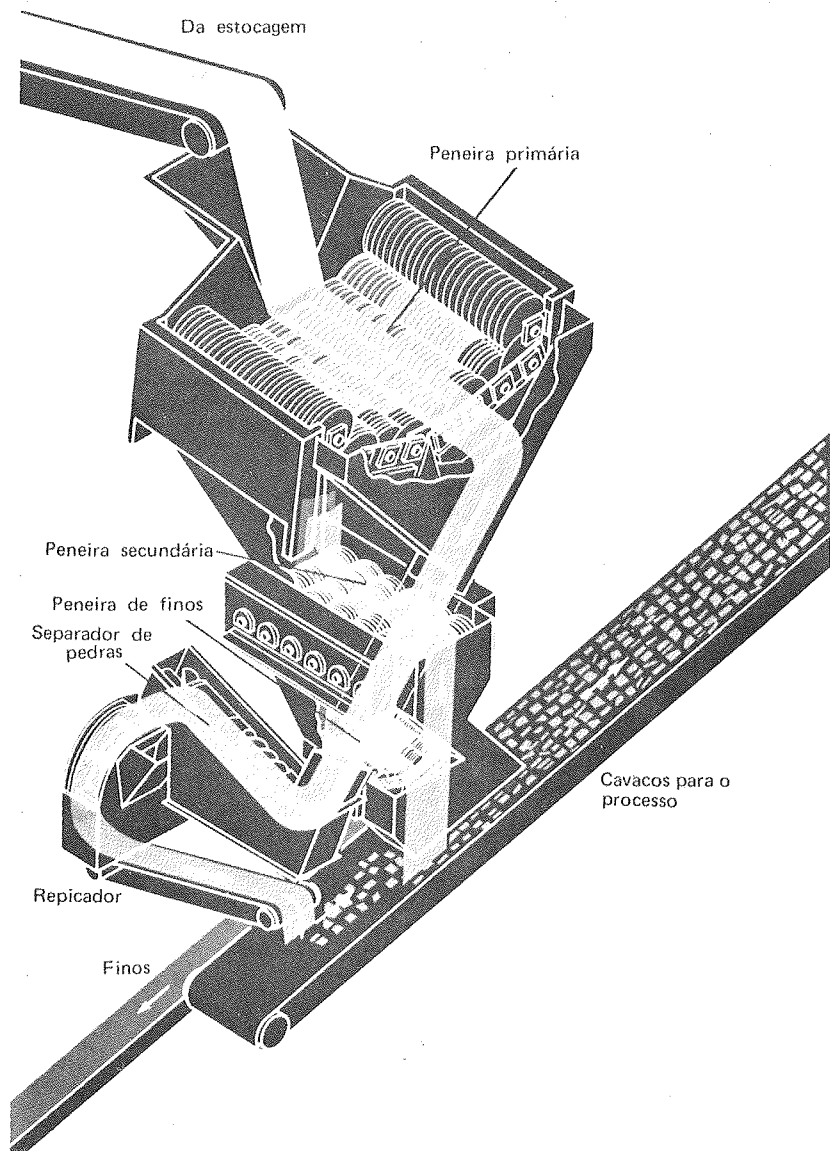


FIGURA V.24 - Sistema de classificação de cavacos (Catálogo de Rader)

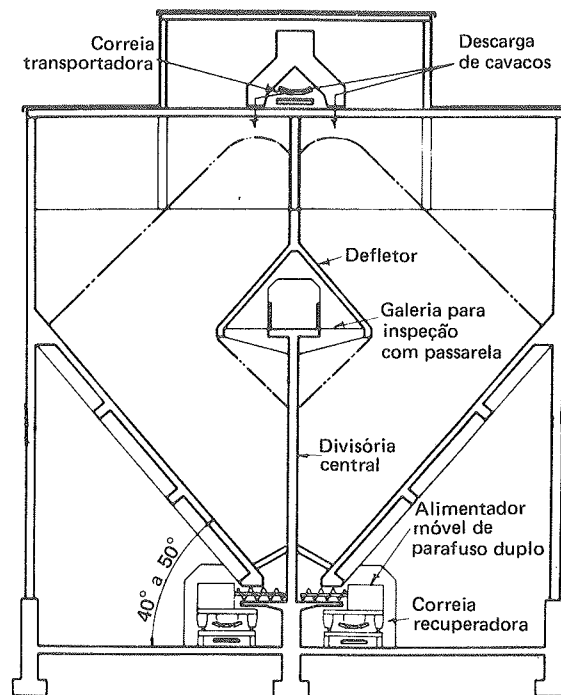
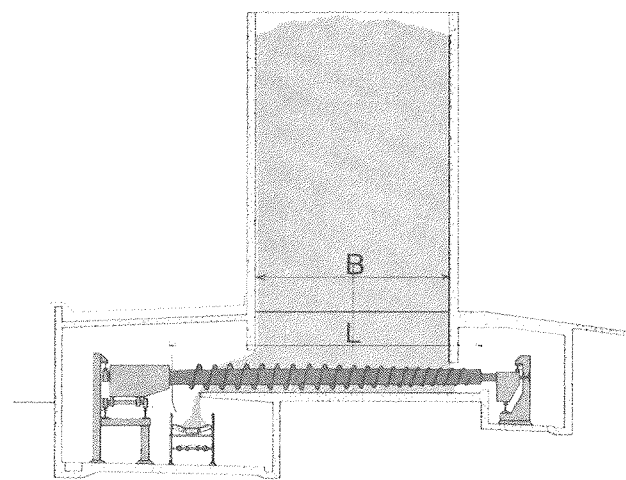
FIGURA V.25 - Silo de cavacos²¹

FIGURA V.26 - Silo e sistema de retirada dos cavacos (Catálogo da Valon Kone)

paração com a estocagem de madeira em forma de toras, tem-se as seguintes vantagens^{26, 27}:

- maior facilidade no manuseio do material;
- redução de mão-de-obra no pátio de estocagem;
- disponibilidade de cavacos, independente do funcionamento de equipamentos como descascador, picador etc.;
- alteração qualitativa e quantitativa de certos extrativos, cujo efeito é benéfico em alguns aspectos e indesejável em outros.

Ocasionalmente e, antes de tudo, quando há uma manipulação incorreta da pilha²⁶, podem surgir alguns problemas como:

- aumento de temperatura demasiada no interior da pilha;
- decomposição parcial com subsequente perda de substância;
- coloração de madeira, que pode causar uma redução de grau de alvura da pasta ou exigir um maior consumo de reagente no seu branqueamento;
- aumento no teor de finos, criando problemas para os digestores contínuos e áreas vizinhas à pilha;
- redução da densidade aparente dos cavacos;
- aumento de consumo de reagentes no cozimento;
- perdas em rendimento e em propriedades físicas da pasta resultante;
- perda de resinas valiosas (“tall-oil” e terebintina para coníferas).

Os problemas citados acima são causados por um desencadeamento de reações biológicas, microbiológicas e químicas durante a estocagem. A intensidade destas reações depende do tipo e da idade da madeira estocada, das condições climáticas e das dimensões e da forma da pilha.

No decorrer da estocagem, a fração resinosa da madeira é a que sofre uma ação de degradação mais rápida e intensa. No caso do processo de polpação sulfito, a estocagem produz um efeito benéfico, pois a redução quantitativa ou a alteração dos extrativos irá diminuir a ocorrência de “pitch” na polpa resultante. No processo kraft, utilizando coníferas em uma estocagem prolongada, resulta em perdas consideráveis de “tall-oil” e terebintina, quando se cogita a recuperação destes subprodutos.

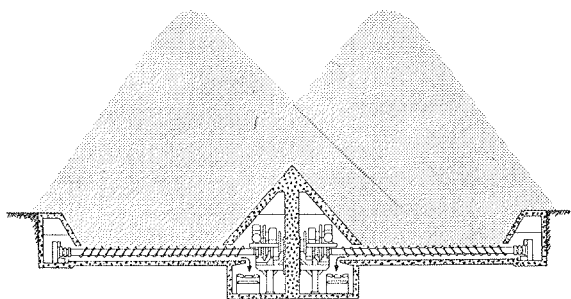


FIGURA V.27 - Pilha de cavacos e sistema de retirada de cavacos^{26, 27}

As Figuras V.28 e V.29 apresentam as perdas de “tall-oil” e terebintina, respectivamente, observadas em *Pinus elliotii* nacional, estocado durante várias semanas em pilha semi-industrial²⁸.

O rendimento do processo de polpação sofre diminuição considerável, principalmente quando a estocagem é prolongada (superior a 8 semanas). Esse decréscimo é consequência de ataque microbiológico às frações de polissacarídeos de madeira.

Entretanto, existem algumas técnicas que podem ser adotadas como medida protetora dos cavacos na estocagem ao ar livre:

- borrifar com soluções contendo fungicidas: o tratamento com certos fungicidas, por exemplo, pentaclorofenol sozinho ou associado a boratos reduz a atividade dos fungos e, conseqüentemente, a degradação da madeira;
- borrifar com soluções contendo reagentes químicos: às vezes, a simples aplicação de água reduz a degradação de madeira; outros reagentes, disponíveis na fábrica, também têm uma ação protetora: solução de hidróxido de sódio, solução contendo licor branco, licor preto ou verde, ou o líquido que resulta da primeira extração alcalina na seqüência de branqueamento.

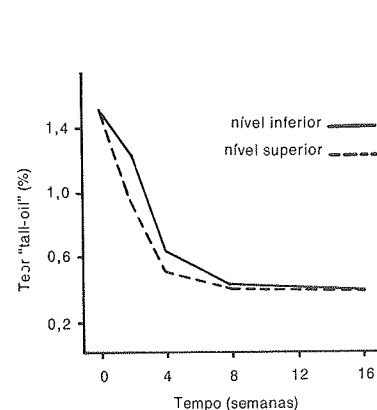


FIGURA V.28 - Variação do teor de “tall-oil” da madeira em função do tempo de estocagem²⁸

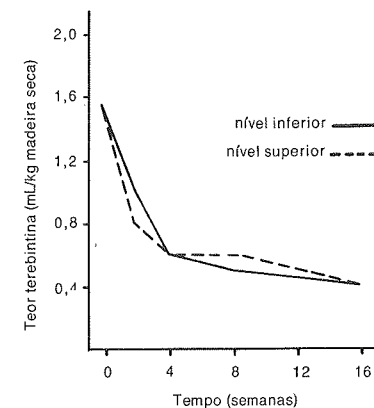


FIGURA V.29 - Variação do teor de terebintina da madeira em função do tempo de estocagem²⁹

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOLFARI, L. *Zoneamento ecológico esquemático para reflorestamento no Brasil*. Brasília, PRODEPEF, 1978. (PNUD/FAO/IBDF/BRA-45, Série Técnica, II).
2. INSTITUTO BRASILEIRO de DESENVOLVIMENTO FLORESTAL. *O setor florestal brasileiro 79/85*. Brasília, 1985. 65p.
3. KALISH, J. *Jari*. *PPI*, 21(1):37-52, Jan. 1979.
4. GOLFARI, L.; CASER, R.L. & MOURA, V.P.G. *Zoneamento ecológico esquemático no Brasil: 2a. aproximação*. Brasília, PRODEPEF, 1978. (PNUD/FAO/IBDF/BRA-45, Série Técnica, II).

5. RIZZINI, C.T. *Árvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia brasileira*. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP, 1971.
6. BARRICHELLO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B. Utilização de madeiras de essências florestais nativas na obtenção de celulose: bracatinga (*Mimosa bracatinga*), embaúba (*Cecropia* sp), boleira (*Joannestia princeps*). *IPEF*, (10):43-56, ago. 1975.
7. INSTITUTO de PESQUISAS TECNOLÓGICAS do ESTADO de SAO PAULO. *Madeiras nacionais: tabelas de resultados de ensaios físicos e mecânicos*. São Paulo, 1956. (Boletim IPT, 31).
8. REITZ, R. et alii. Projeto madeira de Santa Catarina. *Sellowia*, 30:28-30, 1978.
9. BOULET-GERCOURT, M. Monographie du gmelina arborea. *Bois et Forêts de Tropiques*, (172):3-23, 1977.
10. ANDRADE, E.N. *O eucalipto*. 2.ed. São Paulo, Cia. Paulista de Estradas de Ferro, 1961. 667p.
11. ASSIS, C. Contribuição para o aproveitamento da bracatinga na indústria papelreira. *Floresta*, 3(1):69-75, 1971.
12. COZZO, D. *Eucalyptus y eucaliptotécnica*. Buenos Aires, Ateneo, 1955.
13. GARRIDO, M.A.O. *Preparo do solo para florestamento e reflorestamento*. São Paulo, Instituto Florestal, 1977. (Publicação IF, 17).
14. ————. *Produção de sementes florestais: tratos culturais, fertilização mineral, calagem, micronutrientes, irrigação*. São Paulo, Instituto Florestal, 1977. (Publicação IF, 15).
15. INSTITUTO FLORESTAL. *Zoneamento econômico florestal do estado de São Paulo*. São Paulo, 1975. (Boletim Técnico, 17).
16. MATTOS, J.R. *Espécies de pinus cultivados no Brasil*. São Paulo, Grupo Editorial Chácaras e Quintais, s.d. 133p.
17. PONCE, R.H. *The potential for increased mechanization of shatwood harvesting in the man-made forests of the state of São Paulo*. Blacksburg, 1978. (Tese Master of Science, State University, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg-VA, 1978).
18. VICTOR, M.A.M. É hora de avaliar o reflorestamento. *Silvicultura*, 1(6):18-46, 1977.
19. VICTOR, M.A.M. et alii. *Viabilidade cultural do kiri, Paulownia spp no estado de São Paulo*. São Paulo, Instituto Florestal, 1974. (Boletim Técnico, 8).
20. MACDONALD, R.G., ed. *Pulp and paper manufacture*. New York, McGraw-Hill, 1965, v.1.
21. TAPPI. *Introduction to pulping technology*. Atlanta, Georgia, 1976. (TAPPI Home Study Course, 2).
22. LJUNGGREN, B. *Svensk Papperstidning*, 48(23):567, 1965.
23. WENZL, H.F. *The chemical technology of wood*. New York, Academic Press, 1970.
24. INSTITUTO de PESQUISAS TECNOLÓGICAS do ESTADO de SÃO PAULO. *Conservação de energia na indústria de celulose e papel - Manual de recomendações*. São Paulo, 1985. v.2. (Publicação IPT, 1628).
25. RYDHOLM, S. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965.
26. ASSARSSON, A. et alii. Outside chip storage. *Svensk Papperstidning*, 73(16):493-501, 1970.
27. ————. Outside chip storage. *Svensk Papperstidning*, 73(17):528-541, 1970.
28. LIMA, A.F. et alii. Efeito da estocagem de cavacos de *Pinus elliottii* sobre a polpação kraft e aproveitamento de subprodutos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.249-256.

Capítulo VI

POLPAÇÃO QUÍMICA

Rosely Maria Viegas Assumpção
Manoel Ricardo Rebello Pinho
Roberto Cahen
Paul Philipp

1 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE POLPAÇÃO

Conforme foi apresentado em capítulos anteriores, a madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para a separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despende uma certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. Deste modo, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa (Tabela VI.1) ou de acordo com o pH utilizado (Tabela VI.2). Complementando, a Tabela VI.3 apresenta os principais cátiões empregados em função do pH do processo.

O processo mecânico clássico é resultante da aplicação à madeira (geralmente em toras) de intensas forças de cisalhamento, que rompem as ligações entre as fibras. Como resultado, obtém-se um rendimento elevado, pois o material perdido é constituído, geralmente, de finos e de solúveis em água. A pasta

TABELA VI.1 - Classificação dos processos de polpação com base no rendimento em polpa

| PROCESSO | RENDIMENTO SOBRE MADEIRA (%) |
|-------------------------------|------------------------------|
| Mecânico | 95 — 98 |
| Termomecânico e quimimecânico | 85 — 95 |
| Semiquímico | 65 — 85 |
| Químico de alto rendimento | 50 — 65 |
| Químico | 40 — 50 |
| Químico para polpa solúvel | 30 — 40 |

TABELA VI.2 - Classificação dos processos de polpação de acordo com o pH

| PROCESSO | pH |
|------------|-------------|
| Ácido | 1,0 — 3,0 |
| Bissulfito | 4,5 |
| Neutro | 6,0 — 8,0 |
| Alcalino | 11,0 — 14,0 |

TABELA VI.3 - Cátions empregados nos processos de polpação

| PROCESSO | pH |
|----------|--------|
| Sódio | 1 a 14 |
| Magnésio | 1 a 5 |
| Cálcio | 1 a 3 |
| Amônio | 1 a 3 |

resultante é composta de fibras intatas, feixes de fibras e fibras danificadas. Nos processos semiquímico e quimimecânico, com rendimentos situados entre 60 e 85%, observa-se alguma remoção de lignina e de hemiceluloses. Em consequência da menor influência mecânica, as fibras apresentam-se melhor separadas e menos danificadas do que no processo mecânico convencional. Quando se utilizam somente reagentes químicos e condições de processo mais energéticas, ocorre uma alta taxa de deslignificação e de solubilização de hemiceluloses, acompanhada de alguma degradação da celulose. A soma destes efeitos explica o baixo rendimento do processo (30 a 50%).

2 POLPAÇÃO QUÍMICA ALCALINA

O termo polpação alcalina inclui todos os métodos de produção de pasta celulósica, nos quais os vegetais contendo fibras de celulose são tratados com soluções alcalinas aquosas. Dentre esses vegetais, pode-se destacar os seguintes:

- algodão, linho ou trapos que contêm pouca lignina;
- palha, bagaço de cana, bambu que contêm entre 11 e 20% de lignina;
- madeiras de fibra curta (folhosas) que contêm entre 16 e 24% de lignina;
- madeiras de fibra longa (coníferas) que contêm entre 27 e 33% de lignina¹.

Os dois principais processos alcalinos na produção de pastas químicas são: o processo soda e o processo kraft ou sulfato. No processo soda, o principal reagente é o hidróxido de sódio, enquanto no processo sulfato usa-se, além do hidróxido de sódio, o sulfeto de sódio.

Atualmente, quase toda a pasta química é preparada a partir da madeira por meio do processo kraft ou sulfato². No Brasil, cerca de 81% da produção de pasta química é feita pelo processo kraft, aproximadamente 12% pelo processo soda e os 7% restantes por outros processos³. O processo sulfato é

mais recente que o processo soda, tendo sido inventado por Dahl, químico alemão, em 1879. Os dois processos são similares, diferindo apenas na aplicação do sulfato de sódio (processo kraft ou sulfato), ao invés de carbonato de sódio (processo soda) para cobrir as perdas do ciclo de recuperação dos reagentes do cozimento. Durante o ciclo de recuperação do processo kraft, o sulfato é reduzido a sulfeto. O sulfeto de sódio, como será visto a seguir, promove um considerável aumento da velocidade de polpação e da qualidade da pasta⁴.

3 PROCESSO KRAFT OU SULFATO

INTRODUÇÃO

A denominação de processo sulfato não é conveniente, pois faz pensar que o agente ativo de cozimento seja o sulfato, quando, na realidade, são o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio⁵.

As principais vantagens desse processo sulfato sobre os demais são⁵:

- grande flexibilidade com relação às espécies de madeira (qualquer espécie pode ser utilizada, até mesmo madeira deteriorada);
- ciclos de cozimento mais curtos que processos sulfito ácidos;
- a pasta pode ser branqueada a altos níveis de alvura (embora com custo maior que as pastas sulfito);
- pode ser utilizado para madeiras resinosas;
- produção de pastas de alta resistência;
- produção de valiosos subprodutos como "tall-oil" e terebintina, no caso de cozimento de madeiras resinosas;
- a recuperação do licor utilizado é economicamente viável.

Suas principais desvantagens são:

- alto custo de investimento na construção da fábrica;
- problema de odor dos gases produzidos;
- baixa alvura da pasta não-branqueada, comparada com pastas sulfito;
- baixo rendimento de polpação;
- alto custo de branqueamento^{5, 6}.

A introdução do tratamento de pré-hidrólise antes da polpação kraft tornou possível a produção de pastas para dissolução por este processo. Tais pastas, atualmente, constituem uma alta porcentagem da produção total de pastas solúveis⁴.

A rápida expansão do processo sulfato, desde o início da década de 1930, deu-se pela combinação de vários fatores, sendo os mais importantes:

- possibilidade de adaptação, praticamente, a todas as espécies de madeira;
- desenvolvimento de um sistema de recuperação eficiente;
- introdução de processos de branqueamento satisfatórios.

PRODUÇÃO DE PASTA SULFATO

Os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão (digestor) com licor de cozimento consistindo, principalmente, de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. A razão entre a madeira e o licor,

bem como a concentração do licor, a umidade dos cavacos e outras variáveis são cuidadosamente controladas⁷.

Além do hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, outros sais de sódio estão freqüentemente presentes no licor de cozimento, em quantidades relativamente pequenas, sem afetar as reações. Estes sais incluem carbonato de sódio, tiosulfato de sódio, sulfeto de sódio e silicato de sódio. Pequenas quantidades de íons polissulfeto também estão presentes quando o enxofre elementar é adicionado ao licor branco para manter a sulfidez alta².

O licor de cozimento é feito a partir do licor branco, onde se encontra a parte principal dos reagentes ativos, e do licor de um cozimento anterior contendo constituintes de madeira dissolvidos, ao lado de reagentes de cozimento não consumidos. Este licor negro é usado como diluente para assegurar sua boa circulação, sem introduzir uma quantidade extra de água.

No processo de cozimento "batch" ou descontínuo, o aquecimento é feito de acordo com um programa pré-determinado, no qual a temperatura é elevada, gradualmente, durante 50 a 90 minutos até atingir um valor, geralmente próximo de 170°C, o qual é mantido durante um certo período de tempo.

No processo contínuo, os cavacos e o licor são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperatura crescente até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante. O período de cozimento é determinado pelo tempo que os cavacos atravessam a zona até serem descarregados, continuamente, do digestor. No processo descontínuo, após o período de cozimento, uma válvula no fundo do digestor é aberta e a pressão empurra os cavacos cozidos para um tanque, onde, sob a força de alívio na descarga, os cavacos desdobram-se em fibras individuais, formando a pasta^{1, 2}.

No processo kraft, o sistema de alívio de gases durante o cozimento não necessita de projeto tão elaborado como o do processo sulfito, pois apenas pequenas quantidades de gases estão envolvidas. Nos gases encontram-se os compostos orgânicos malcheirosos, tais como as mercaptanas e os sulfetos, bem como a terebintina e o metanol. Os gases de alívio são condensados e a terebintina recuperada⁴; no caso de folhosas não há recuperação de terebintina.

O vapor despreendido durante a descarga é usado para aquecer a água destinada ao consumo da fábrica. O licor negro diluído é adicionado à pasta e ao licor negro no tanque de descarga. A mistura diluída passa pelo separador de nós, que remove fragmentos grandes como cavacos não-cozidos e, em seguida, pelos filtros a vácuo, onde a pasta é lavada, eliminando-se todo o licor aderente⁷. Esta pasta passa, a seguir, por um sistema de depuração para remover estilhas (pequenos pedaços não-cozidos)⁷ e, então, segue para a seção de branqueamento, ou para a fábrica de papel, ou é usada diretamente para a produção de papéis não-branqueados. Uma parte do licor negro dos lavadores é consumida como diluente para o licor de cozimento e para o tanque de descarga⁷. O fluxograma do processo sulfato se encontra na Figura VI.1.

RECUPERAÇÃO DOS REAGENTES

A recuperação constitui uma parte essencial do processo sulfato. A função do sistema de recuperação (Figura VI.2) não consiste, unicamente, em retornar os reagentes ao digestor com um mínimo de perda, mas também consiste em:

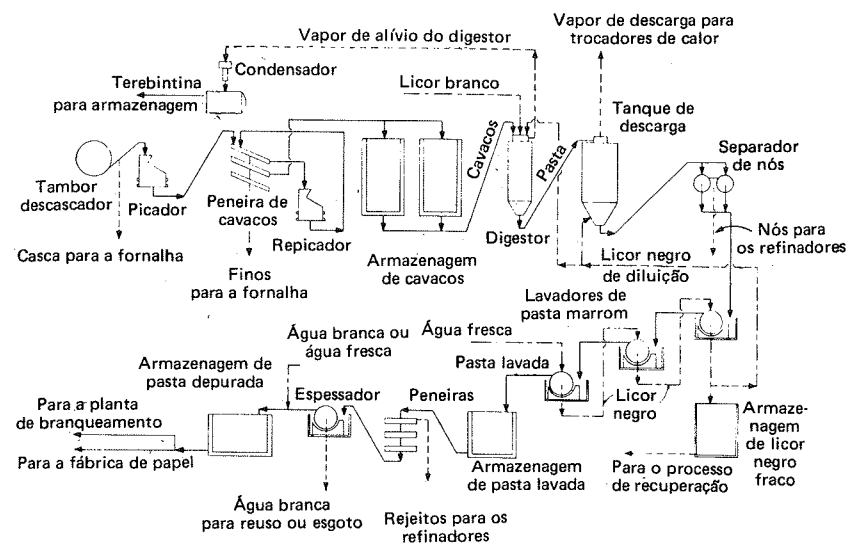


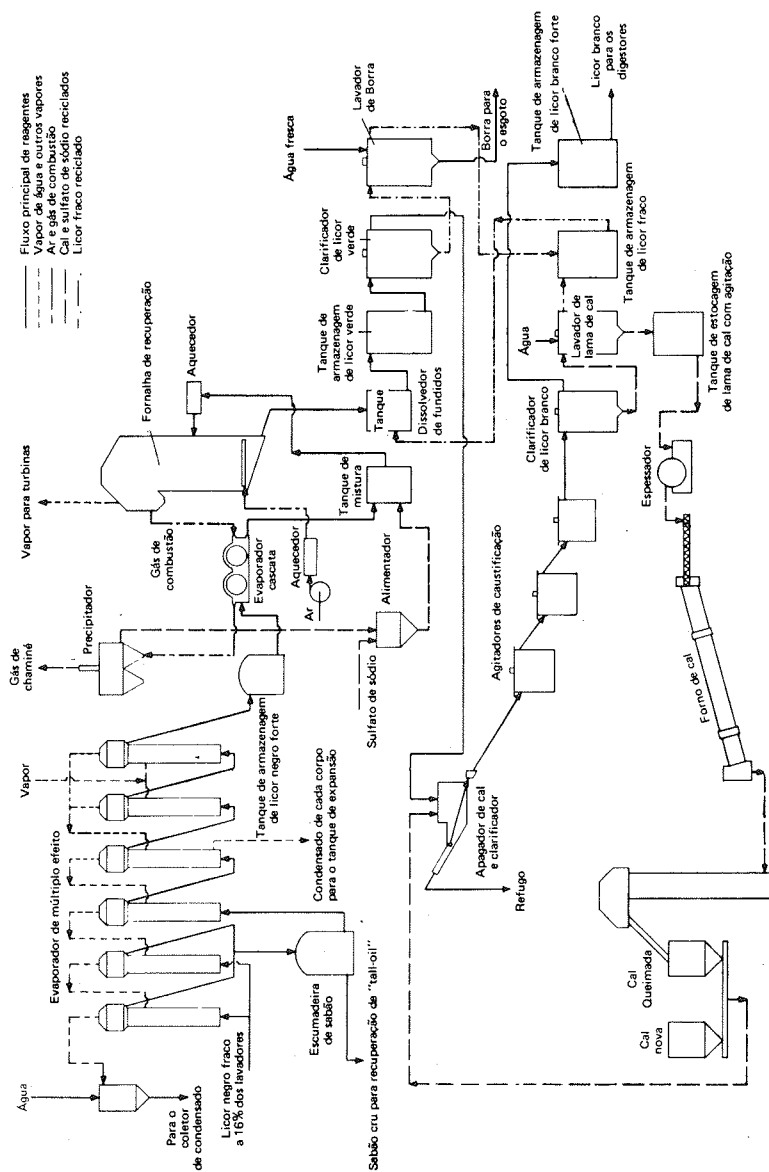
FIGURA VI.1 - Fluxograma do processo de produção de pasta kraft de coníferas⁷

- produzir vapor para diversas operações, tais como cozimento, branqueamento e secagem, reduzindo os custos;
- ser capaz de produzir um licor de cozimento com composição adequada à sua reutilização;
- eliminar parte dos efluentes com potencial poluidor.

O licor negro diluído com parte da água usada na lavagem, com teor de sólidos de aproximadamente 16%, é concentrado em evaporadores de múltiplo efeito até um teor de sólidos de cerca de 50%⁷.

Quando a madeira é do tipo conífera (resinosa), durante a concentração do licor no evaporador de múltiplo efeito, o "tall-oil" separa-se do licor negro na forma de espuma, sendo vendido como subproduto. Para o caso de eucalipto e outras madeiras folhosas não há separação de "tall-oil". O licor é, a seguir, concentrado em evaporador de contato direto, até uma consistência de 60 a 70%². A massa negra viscosa resultante não apresenta todos os componentes inorgânicos originais do licor branco, devido às perdas mecânicas e à impossibilidade de se retirar todos os íons inorgânicos na lavagem. Portanto, há necessidade de se compensar a perda pela adição de produtos químicos. Geralmente, o sulfato de sódio é adicionado em quantidade equivalente à perdida. A mistura é feita antes da fornalha, onde os compostos orgânicos são queimados, liberando calor e produzindo dióxido de carbono, que é absorvido pelo resíduo de caráter alcalino, formando carbonato de sódio. O calor da fornalha pode ser utilizado para gerar vapor superaquecido para turbinas geradoras de energia, como também vapor para o processo.

Na fornalha, a lignina e outros constituintes da madeira presentes no licor negro concentrado mantêm a combustão², enquanto os compostos de enxofre passam por uma série de reações.

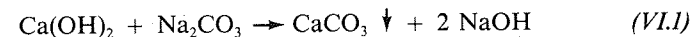
FIGURA VI.2 - Fluxograma do processo de recuperação kraft para coníferas⁷

As reações mais importantes realizadas na fornalha são a conversão dos compostos orgânicos de sódio em carbonato de sódio e a redução do sulfato a sulfeto⁷. Assim, a massa fundida formada é composta, principalmente, de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, contendo impurezas em pequenas quantidades².

O fundido da fornalha de recuperação é dissolvido em um licor branco fraco. Esta solução, denominada licor verde, contém, também, sulfetos de sódio e de ferro. O sulfeto de ferro está presente na forma coloidal e confere cor verde ao licor⁸.

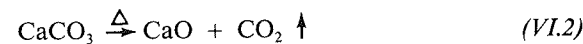
A seguir, o licor verde é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio para caustificar o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, produzindo o licor branco a ser usado no cozimento.

O cálcio se precipita na forma de carbonato de cálcio. Esta reação é dada por²:



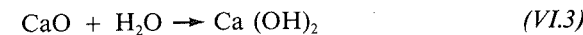
Como esta reação é reversível, não se consegue, mesmo sob as condições mais favoráveis, uma conversão maior do que de 85 a 90%. A reação incompleta decorre do aumento da solubilidade do carbonato de cálcio com o da quantidade de íons hidroxila na solução e do fato da reação ocorrer na superfície das partículas de cal em suspensão, as quais perdem sua reatividade à medida que ficam cobertas por uma camada de carbonato de cálcio⁸.

O carbonato de cálcio precipitado (Equação VI.1) é queimado em um forno rotativo para regenerar óxido de cálcio:



O óxido de cálcio (cal virgem) assim formado é apagado com água, fornecendo o hidróxido de cálcio usado em seguida na caustificação do licor verde, como mostra a Equação VI.1.

O hidróxido de cálcio é formado de acordo com a equação:



Portanto, o hidróxido de cálcio perdido no processo pode ser compensado, tanto por reposição de óxido de cálcio, como de carbonato de cálcio.

O hidróxido de sódio formado, como mostra a Equação VI.1, é enviado aos digestores como licor de cozimento, completando, deste modo, o ciclo de recuperação. Esta solução de hidróxido de sódio (*licor branco*) contém, também, o sulfeto de sódio formado na fornalha de recuperação. O licor branco produzido pelo sistema de recuperação é misturado nos digestores com parte do licor negro, visando atingir a relação licor/madeira apropriada, sem precisar adicionar água. Isto resulta em um aumento na concentração de materiais orgânicos no licor negro que vai para os evaporadores¹. A Figura VI.3 (p.176) mostra a natureza cíclica do processo de recuperação.

TERMINOLOGIA E FATORES DE CONVERSÃO

Na polpação alcalina, segundo a norma TAPPI^{2,5}, empregam-se as definições relacionadas a seguir.

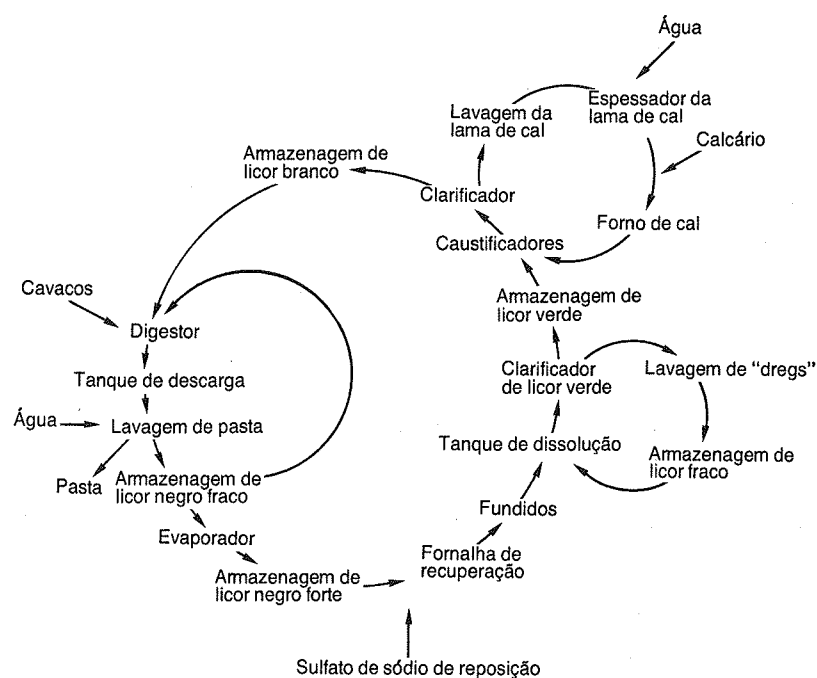


FIGURA VI.3 - Diagrama de natureza cíclica do processo de recuperação kraft²

- Reagente total: todos os sais de sódio, expressos em Na_2O .
- Álcali total: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$ (expressos em Na_2O ou NaOH).
- Álcali ativo: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ (expresso em Na_2O ou NaOH).
- Álcali efetivo: $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ (expresso em Na_2O ou NaOH).
- Atividade é a porcentagem obtida pela divisão do álcali ativo pelo álcali total.
- Eficiência de caustificação é a porcentagem obtida pela divisão do NaOH pela soma $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, ambos os termos expressos em Na_2O ou NaOH .
- Causticidade é a porcentagem obtida pela divisão do NaOH pelo álcali total, ambos os termos expressos em Na_2O ou NaOH . No processo soda, causticidade, atividade e eficiência de caustificação são numericamente iguais (serve como um indicador da eficiência de operação da caustificação).
- Sulfidez é a porcentagem do Na_2S no álcali ativo, ambos expressos em Na_2O ou NaOH .
- Redução, no licor verde, é a porcentagem do Na_2S em relação à soma de

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} +$ qualquer outro composto com sódio e enxofre, todos expressos em Na_2O ou NaOH .

- Sulfato não reduzido é a concentração do Na_2SO_4 no licor verde, expresso em Na_2SO_4 em gramas por litro.
- Consumo de reagente é dado pelo número de quilogramas de Na_2SO_4 , ou outro composto de sódio expresso em Na_2SO_4 , adicionado com reagente novo por tonelada de pasta seca produzida.
- Recuperação de reagente é a porcentagem do reagente recuperado, ou seja, o reagente total que vai para os digestores menos o reagente total novo, em relação ao reagente total que vai para os digestores.
- Perda total de reagentes é a porcentagem do reagente total novo em relação ao reagente total que vai para o digestor*.
- Perda no cozimento e lavagem da pasta é a porcentagem do reagente total que vai para os digestores menos o reagente total que vai para os evaporadores em relação ao reagente total que vai para os digestores*.
- Perda nos evaporadores e fornalha é a porcentagem do reagente total que vai para os evaporadores mais o reagente total novo menos o reagente total no licor verde em relação ao reagente total que vai para os digestores*.
- Perda na caustificação e lavagem da lama de cal é a porcentagem do reagente total no licor verde menos o reagente no licor branco, em relação ao reagente total que vai para os digestores*.
- Licor verde é o nome aplicado ao licor obtido pela dissolução dos reagentes recuperados em água e licor fraco, preparatório para caustificação.
- Licor branco é o nome aplicado ao licor obtido pela caustificação do licor verde. O licor branco está pronto para uso no digestor.
- Licor negro é o nome aplicado ao licor recuperado dos digestores até o ponto de sua incineração na área de recuperação.

Ainda, segundo a norma TAPPI², algumas informações importantes e adicionais dessas definições são as que seguem.

- Nos dados de laboratório, o Na_2O ou NaOH deve ser expresso em g/L.
- Os itens já listados referem-se às definições correntes nos Estados Unidos e adotadas pela TAPPI. No Canadá as definições referem-se aos ânions, sem levar em conta a natureza dos cátions que, em parte, podem ser devidos a outros íons de metais alcalinos sem ser o sódio. As definições canadenses incluem um termo extra para denominar a soma do hidróxido, carbonato e sulfeto, todos expressos em Na_2O de álcali total titulável. As definições usadas no Canadá são as mesmas dos EUA, com duas exceções. A primeira é que a causticidade é definida como a porcentagem obtida do quociente entre a concentração do hidróxido e a soma das concentrações do hidróxido mais carbonato, ambas expressas em Na_2O em g/L, multiplicado por 100. A segunda é que o álcali total é dado pela soma do álcali total titulável mais sulfato expresso em g/L de Na_2O .

(*) A porcentagem deve ser corrigida para qualquer variação no inventário do licor.

TABELA VI.4 - Massas moleculares e fatores de conversão para os compostos do licor de cozimento

| COMPOSTO | FÓRMULA | MASSA MOLECULAR | MASSA EQUIVALENTE A Na ₂ O | FATOR DE CONVERSÃO PARA EQUIVALENTE* | FATOR DE CONVERSÃO PARA A MASSA* |
|------------------------|---|-----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| Óxido de sódio | (Na ₂ O) | (62,0) | (62,0) | (1,000) | (1,000) |
| Hidróxido de sódio | NaOH | 40,0 | 80,0 | 0,775 | 1,290 |
| Sulfeto de sódio | Na ₂ S | 78,0 | 78,0 | 0,795 | 1,258 |
| Sulfeto ácido de sódio | NaHS | 56,0 | 112,0 | 0,554 | 1,806 |
| Carbonato de sódio | Na ₂ CO ₃ | 106,0 | 106,0 | 0,585 | 1,710 |
| Sulfato de sódio | Na ₂ SO ₄ | 142,0 | 142,0 | 0,437 | 2,290 |
| Tiosulfato de sódio | Na ₂ S ₂ O ₃ | 158,1 | 158,1 | 0,392 | 2,550 |
| Sulfito de sódio | Na ₂ SO ₃ | 126,0 | 126,0 | 0,492 | 2,032 |

(*) Fator para converter a massa equivalente do composto a equivalentes de Na₂O.
 (†) Fator para converter equivalentes de Na₂O a massa equivalente do composto.

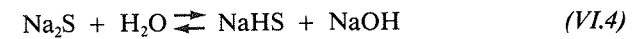
Nos países escandinavos, as definições são as mesmas dos EUA, exceto para o álcali total, definido pela soma NaOH + Na₂S + Na₂CO₃, todos expressos em NaOH em g/L.

A referência usada em fábricas dos países escandinavos é o NaOH; na América do Norte adota-se o Na₂O e no Brasil o padrão empregado depende da fábrica considerada. O composto Na₂O não é estável na solução de polpação; só pode existir em condições rigorosamente anidras como, por exemplo, em pequenas quantidades; na fornalha de recuperação, sendo instantaneamente convertido em NaOH na presença de umidade, segundo a reação Na₂O + H₂O → 2 NaOH. Assim, a partir dos pesos moleculares, 62 partes de Na₂O são equivalentes a 80 partes de NaOH. Tanto o Na₂S como o Na₂O contêm dois átomos de sódio e, portanto, 62 partes de Na₂O são equivalentes a 78 partes de Na₂S. A Tabela VI.4 apresenta os pesos moleculares e os fatores de conversão para os compostos do licor de cozimento².

O óxido de sódio é um padrão puramente arbitrário, consagrado pelo uso. A conversão para o sistema padrão com o hidróxido de sódio é feita pela simples multiplicação por 1,290. Para converter o padrão NaOH para o padrão Na₂O basta multiplicar por 0,775.

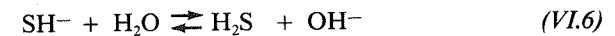
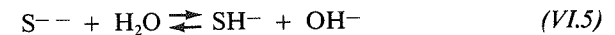
O licor branco, usado no processo de polpação kraft, contém hidróxido de sódio e sulfeto de sódio na proporção molar de 5 NaOH para 2 Na₂S e apresenta um pH de 13,5 a 14,0. Em cozimentos experimentais, o licor é obtido pela dissolução das quantidades necessárias de soda cáustica e sulfeto de sódio em água. Sob as condições de operação das fábricas, outros íons estão presentes, sendo o mais importante o carbonato proveniente, principalmente, de caustificação incompleta e da absorção de dióxido de carbono. Íons de sulfato, sulfito e tiosulfato estão presentes em pequenas quantidades, pelo fato de não haver uma redução completa para o sulfeto na caldeira de recuperação² e de reações laterais.

O sulfeto de sódio hidrolisa em solução aquosa segundo:



Esta reação é reversível, existindo um equilíbrio entre os quatro constituintes. Pode-se observar que o sulfeto de sódio adicionado ao licor aumenta a quantidade de hidróxido de sódio disponível, ou seja, a concentração total de hidróxido de sódio em solução será maior que a calculada a partir da massa real de hidróxido de sódio dissolvido no licor. Por isto, sendo impossível especificar as concentrações dos reagentes no licor em termos de massa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio dissolvidos, exprime-se a concentração dos reagentes em termos das quantidades equivalentes de algum material de referência.

A Equação VI.4, desde que os sais estejam dissociados, deveria ser corretamente escrita na forma:



Como íons hidroxila entram neste equilíbrio, o grau de dissociação depende do pH. O pK_a para a dissociação do primeiro hidrogênio do sulfeto de hidrogênio, isto é, o pH no qual metade das moléculas estão dissociadas, é

de cerca de 7; portanto, na faixa de pH de polpação kraft de 11 a 14, a formação de H_2S é desprezível. O forte cheiro de H_2S do licor é devido à alta sensibilidade do olfato humano a pequenas concentrações do H_2S . O pK_a para a dissociação do segundo hidrogênio do sulfeto de hidrogênio não foi precisamente determinado, sendo considerado aproximadamente 13,5. Como o pH do licor branco está em torno de 14,0, menos da metade do íon sulfeto S^{2-} está hidrolisado a SH^- no começo do cozimento. A alcalinidade cai rapidamente no estágio inicial do cozimento kraft, devido à dissolução dos polissacarídeos e à degradação destas substâncias ácidas. Portanto, como os íons hidroxila estão sendo continuamente neutralizados, o equilíbrio (Equação VI.5) se move para a direita pela lei de ação das massas e a hidrólise do sulfeto a hidrossulfeto aumenta². Devido à incerteza em relação ao pK_a de dissociação do segundo hidrogênio do sulfeto de hidrogênio e aos coeficientes de atividade dos íons do licor kraft, não é possível calcular o grau de hidrólise do íon sulfeto a hidrossulfeto nas diversas etapas do cozimento kraft⁴.

Como o hidrossulfeto de sódio parece ser o reagente ativo relacionado às reações da lignina, a questão da determinação do grau de hidrólise é de grande interesse e, portanto, tentou-se obtê-lo experimentalmente. Experimentos mostraram que na faixa de concentração de 0,15 a 0,30 molar o grau de hidrólise varia muito pouco com a temperatura e com a concentração do sulfeto de sódio, porém diminui consideravelmente com a adição de hidróxido de sódio⁴. Dois cozimentos kraft com sulfidez de 23 e 36% foram estudados e, no começo de ambos, o grau de hidrólise era de cerca de 40%; porém, no fim do cozimento de menor sulfidez, o grau subia a 76% e no fim do cozimento de sulfidez mais alta, para aproximadamente 90%².

O conceito de álcali ativo correspondente a $NaOH + Na_2S$ supõe que a hidrólise do sulfeto procede completamente a sulfeto de hidrogênio e deixa dois moles de hidróxido por mol de sulfeto disponível para a polpação. Normalmente, o pH dos cozimentos kraft cai o suficiente (fica entre 10 e 12), de modo a permitir apenas uma hidrólise moderadamente completa do sulfeto a hidrossulfeto, liberando apenas um mol de hidrossulfeto. A quantidade real de álcali disponível para as reações de polpação kraft situa-se, por isto, mais próxima do conceito de álcali efetivo, ou seja, $NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$, também calculado em equivalentes de sódio expressos em Na_2O ou $NaOH$.

Os licores são também denominados lixívia. Na Tabela VI.5 tem-se um exemplo da composição de licores alcalinos⁹.

IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

A finalidade da polpação é separar da sua organização compacta as fibras ou os traqueídeos. Esta separação é conseguida pela dissolução da lamela média, composta de lignina, em sua maior parte, e de material péctico². A lamela média une as fibras entre si.

Para a produção de pastas uniformes, deve-se dar um tratamento químico e térmico idêntico a todas as fibras. Isto só é possível se os reagentes químicos houverem sido transportados para o interior dos cavacos até o local de reação, ou seja, até a lamela média onde a lignina está altamente concentrada. O transporte para o interior dos cavacos procede segundo dois mecanismos:

- penetração do licor na madeira devido a um gradiente de pressão hidrostática;

TABELA VI.5 - Composição dos licores alcalinos (Resultados expressos como $NaOH$)⁹

| AMOSTRA | LICOR BRANCO | LICOR NEGRO | LICOR VERDE |
|--|--------------|-------------|-------------|
| NaOH (g/L) | 112,8 | 6,6 | 30,0 |
| Na ₂ S (g/L) | 20,8 | 7,2 | 30,4 |
| Na ₂ CO ₃ (g/L) | 15,6 | 27,5 | 113,6 |
| NaOH + Na ₂ S + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₃ (g/L) | 149,2 | 41,3 | 174,0 |
| Na ₂ S + NaOH (g/L) | 133,6 | 13,8 | 60,4 |
| Sulfidez (%) | 15,6 | 52,2 | 17,5 |
| Eficiência de caustificação (%) | 87,6 | 19,4 | 20,9 |

(*) Método ABC⁹, análises referentes a licores específicos.

- difusão de íons ou outros solutos através da água sob a influência de um gradiente de concentração¹⁰.

A estrutura da madeira apresenta variações entre as espécies, dentro da mesma espécie e até na própria árvore. Em geral, a madeira apresenta de 50 a 75% de espaços vazios, preenchidos com ar ou água. Normalmente, calculando-se com base no peso úmido, os cavacos contêm cerca de 25% de umidade no ponto de saturação da fibra e cerca de 67% quando completamente cheios de licor⁴. Um teor de umidade de 50% indica que os lúmens de fibra estão cheios até a metade aproximadamente, sendo o restante do espaço ocupado por ar ou outro gás¹¹.

Como a lignina situada em torno da fibra é rígida e impermeável à água, as árvores possuem uma estrutura dotada de meios para transportar os líquidos de cima para baixo, formando um sistema de comunicação entre as folhas e as raízes. Nas coníferas, o fluxo vertical ocorre quase inteiramente através de lúmens de fibras e traqueídeos. Como os lúmens são fechados em suas extremidades, a comunicação entre as fibras vizinhas é feita pelas pontuações. O fluxo transversal de líquidos na estrutura da madeira é promovido pelas células radiais estendidas em grupos do centro da árvore até o câmbio. Estas células são largas no diâmetro e apresentam parede fina. A disposição dos grupos de células radiais, nas coníferas, é descontínua e, quando comparados aos das fibras longitudinais ou traqueídeos, são relativamente poucos em número. Nas folhosas, a estrutura de células radiais é bastante extensa e os grupos são mais contínuos na direção radial. As células radiais têm pequeno valor na produção de pasta, pelo fato de aparecerem como fragmentos de parede fina e muito curtos¹¹.

Wardrop e colaboradores, citados por Procter et alii¹², estudando o caminho de penetração do licor na madeira, descobriram que as células radiais e os vasos governam o fluxo inicial, sendo pontuações as promotoras do caminho de penetração intercelular¹². A penetração do licor na parede é promovida por difusão a partir do lúmen, sendo a seqüência de contato do licor: parede secundária, lamela média e, finalmente, as áreas nos cantos das células^{12, 13}.

A impregnação nas coníferas ocorre pelos lúmens dos traqueídeos, pelas pontuações e pelos sistemas capilares da madeira. As aberturas no cerne das

coníferas encontram-se resinificadas ou obstruídas, dificultando, portanto, a penetração¹⁴.

Nas folhosas, a penetração ocorre, na sua maior parte, através dos vasos conectados verticalmente em longas fileiras com poucas ou nenhuma interrupção⁴. Os vasos, ao contrário das fibras e traqueídeos, não apresentam extremidades fechadas e são pequenos tubos de parede fina. A penetração também ocorre através dos lúmens das fibras das folhosas, que só podem ser alcançadas por difusão, pois suas pontuações não são porosas^{2, 4}. A penetração nas células parênquimas é fácil, pois estas se conectam aos vasos tanto nos casos de parênquimas longitudinais como no de células radiais. A existência de extrativos e tiloses no cerne das folhosas dificulta a penetração¹⁴.

Embora o processo kraft possa ser empregado para todas as espécies e tipos de madeira, existem diferenças nas velocidades com que as diversas madeiras são transformadas em pasta. As folhosas são mais fáceis de cozinhar que as coníferas, não apenas devido ao seu menor teor de lignina, mas também pelo fato de que seus vasos permitem a penetração de líquido e do fluxo para o interior do cavaco¹⁴.

O lenho de primavera, com seu lúmen mais amplo, parede mais fina e com mais pontuações, é mais facilmente penetrado que o lenho de verão⁴. A madeira de reação e os nós são mais densos e mais difíceis de penetrar que a madeira normal; geralmente, no fim do cozimento aparecem como rejeito e estilhas de fibras¹⁴.

A penetrabilidade de madeira é grandemente influenciada pelo seu teor de umidade. Em madeira seca, o fluxo é 100 a 200 vezes mais rápido na direção das fibras que quando perpendicular a elas. Na madeira úmida a relação entre as velocidades pode ser menor; dependendo do teor de umidade, porém, o fluxo será sempre maior na direção das fibras. Em madeira saturada não há penetração, pois os lúmens das fibras já estão cheios de água e a entrada dos reagentes se dá por difusão². A penetração das soluções de cozimento é acelerada pelo aumento de temperatura¹⁴.

A Tabela VI.6 apresenta, resumidamente, as informações sobre penetração e difusão^{2, 14}.

Segundo Britt, pequenas variações de umidade causam pequenos efeitos no rendimento e na qualidade dos cozimentos sulfato. No caso de grandes variações, em um estudo comparativo entre cavacos com 8 e 40% de umidade, não se observou diferença na velocidade de polpação. Os cozimentos com cavacos com 8% de umidade apresentaram, porém, uma redução de 2,5 a 3,0% no rendimento e de 100 unidades no grau de polimerização da pasta. Estes efeitos negativos podem ser interpretados como sendo devido à concentração de álcali mais elevada em contato com a holocelulose¹¹. Hatton não constatou diferenças nos cozimentos de cavacos verdes e secos ao ar (8% de umidade), mas constatou que os cavacos secos em estufa apresentam resultados piores¹⁵.

A madeira seca ao ar contém cerca de 10% de umidade. Geralmente, a madeira estocada para a produção de celulose e papel apresenta um teor de umidade de 20 a 45%¹⁴. Nesta situação intermediária entre madeira seca em estufa e madeira saturada de água, há uma combinação da penetração e difusão no cozimento, ou seja:

- nos cozimentos descontínuos tradicionais, o licor penetra nos cavacos à medida que a temperatura aumenta e o ar é expulso;
- nos sistemas contínuos, os cavacos são pré-vaporizados para remover o ar

e promover a elevação do teor de umidade para cerca de 60%, o que corresponde a cavidades cheias de água;

- conseqüentemente, nos sistemas contínuos, a difusão é o principal meio pelo qual os íons alcançam o centro dos cavacos².

Busnardo e Foelkel citam os seguintes modos de se conseguir a completa impregnação e retirada do ar dos cavacos¹⁴:

- mergulhar os cavacos em água durante um longo tempo;
- mergulhar os cavacos em água ou licor de cozimento e aplicar vácuo sobre o conjunto;
- substituição do ar por outro gás, como o SO₂, no processo sulfito;
- pré-vaporização dos cavacos;
- ciclos de aplicação e de alívio de pressão de vapor nos cavacos (Processo Va-purge);
- aplicação seguida de alívio de pressão hidráulica nos cavacos e licor, logo após o carregamento do digestor (Processo Vilamo);
- aplicação de um campo elétrico no sistema cavaco/licor;
- aplicação de um tratamento de vibrações de baixa frequência ao sistema licor/cavaco.

O processo mais freqüentemente adotado é o de pré-vaporização dos cavacos. Normalmente, esta operação é conduzida entre 100 a 105°C, evitando-se a utilização de vapor superaquecido. Pré-vaporizações em temperaturas mais elevadas são benéficas à penetração; porém, temperaturas acima de 120°C promovem a pré-hidrólise de carboidratos e as reações de condensação da lignina¹⁴.

TABELA VI.6 - Penetração e difusão do licor na madeira^{2, 14}

| PENETRAÇÃO | DIFUSÃO |
|--|---|
| Ocorre através dos vasos e lúmens de fibras, traqueídeos e parênquimas, e via pontuações | Ocorre em presença de água |
| Ótima em madeira seca | Ótima em madeira saturada de água |
| Eficiente em longas distâncias na direção longitudinal | Eficiente apenas em curtas distâncias |
| Não é efetiva perpendicularmente à direção das fibras | Efetiva perpendicularmente à direção das fibras |
| Grandes diferenças entre: o cerne e o alburno; as espécies de folhosas; as folhosas e coníferas; e o lenho de primavera e de verão | Pequenas diferenças entre as diversas madeiras |
| Pouco sensível à composição do licor | Muito sensível à composição do licor |

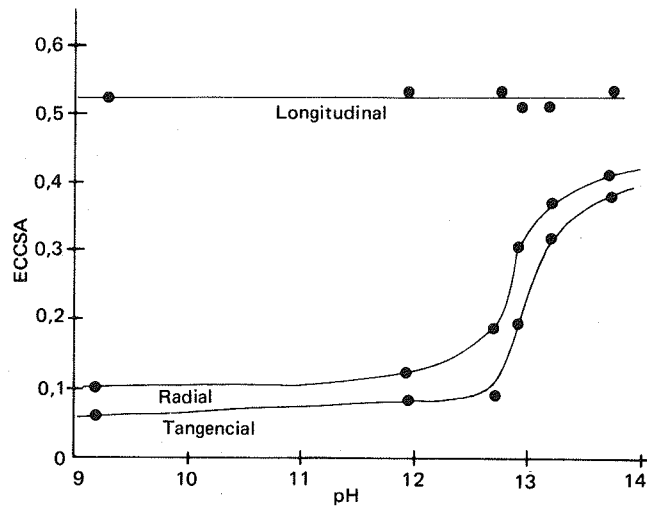


FIGURA VI.4 - Área capilar efetiva da seção transversal (ECCSA) do álamo em função do pH¹⁰

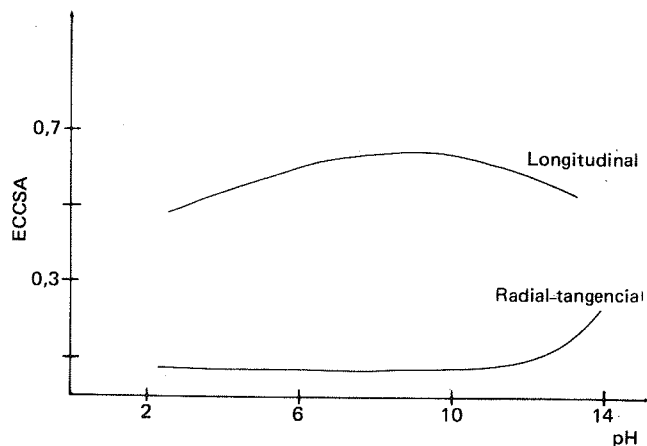


FIGURA VI.5 - Área capilar efetiva da seção transversal (ECCSA) do abeto em função do pH (Hagglund, E., *apud* Rydholm, S.A.)

Estudos sobre a difusão de solutos em madeira saturada mostram que a difusão é controlada pela área total da seção transversal de todos os capilares, ou seja, a área dos caminhos disponíveis para a difusão, denominada área capilar efetiva da seção transversal (ECCSA — “Effective Capillary Cross-Section Area”)⁴. Considerando uma folhosa de densidade média, 40% da área da seção transversal interna total está disponível para um íon difundir na direção longitudinal, enquanto para as direções radiais e tangenciais a área efetiva se reduz a 8 e 6%, respectivamente¹⁶. Estudos com coníferas chegam à mesma conclusão, isto é, que a razão entre a área disponível para difusão e a área total é diferente para as três direções estruturais da madeira¹⁷. Os valores de ECCSA acima mencionados são válidos para a difusão de um soluto através de madeira saturada imersa em soluções neutras ou aquosas. No caso de soluções alcalinas, as paredes celulares incham consideravelmente mais que na água, tornando mais numerosos os caminhos transversais à direção das fibras¹⁷, permitindo, assim, a difusão em velocidades aproximadamente iguais nas três direções^{16, 17, 18}. A difusão de licores de cozimento fortemente alcalinos (kraft e soda) é muito mais rápida que a de licores ácidos ou fracamente alcalinos dos diversos tipos de licores sulfito⁴.

A velocidade de difusão na direção longitudinal conserva-se constante com o pH, enquanto há um considerável aumento na velocidade de difusão nas direções transversais na faixa de pH de 12,8 a 13,5, embora sem alcançar o nível da difusão longitudinal⁴. A razão entre velocidades da difusão nas direções longitudinal e transversais do cavaco é menor que a correspondente às dimensões nas respectivas direções (normalmente o comprimento e a largura são de 4 a 15 vezes maiores que a espessura)^{4, 19}; conseqüentemente, a difusão durante o cozimento alcalino é, em grande parte, transversal, pois os caminhos de difusão nesta direção são mais curtos. A espessura é a dimensão crítica dos cavacos em processos alcalinos^{2, 4, 17, 18, 20}, enquanto nos processos neutros e ácidos é o comprimento^{2, 4}.

Para promover o inchamento alcalino é necessário um pH acima de 12,5, o que explica porque o carbonato de sódio não promove inchamento suficiente de modo a aproximar a velocidade nas direções transversais e longitudinal^{16, 18}.

A variação da área capilar efetiva da seção transversal com o pH, para madeira de folhosas e coníferas, está ilustrada nas Figuras VI.4 e VI.5 respectivamente.

REAÇÕES DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA

As fibras da madeira na árvore estão cimentadas entre si pela lignina. As paredes das células nos diferentes elementos da madeira também contêm lignina em diferentes proporções. As fibras e traqueídeos, principais elementos estruturais da madeira, apresentam quatro camadas concêntricas envolvendo a cavidade central, denominada lúmen. A camada mais externa é a parede primária (Pr), enquanto as outras três formam a parede secundária dividida em camada externa (S1), média (S2) e interna (S3). A camada S2 é a mais importante do ponto de vista da produção de celulose por ser, geralmente, dez vezes mais espessa que Pr, S1 ou S3, e nela encontrar-se a maior quantidade de celulose da fibra. A região entre as fibras é denominada lamela média, rica em lignina.

Um dos objetivos dos processos químicos de polpação é o de remover a lignina da lamela média, visando a separação das fibras. Porém, a ação do

licor de cozimento não se limita à lamela média, pois atinge os carboidratos e a parede da fibra²¹. A retirada de parte dos polissacarídeos e sua alteração determinam a qualidade da pasta tanto para papel como para dissolução. Da mesma maneira, a solubilização de componentes não pertencentes à parede celular é importante para a qualidade da pasta². Na polpação química, os componentes da madeira podem ser classificados em dois grupos:

- os que formam parte da parede celular e da estrutura intercelular;
- os componentes não pertencentes à parede celular que não possuem característica de estrutura essencial da madeira².

Os componentes não pertencentes à parede celular consistem em materiais solúveis em água, tais como compostos inorgânicos e açúcares simples (inferiores a 5% na maioria das madeiras) e em extrativos, que são materiais solúveis em solventes orgânicos, tais como acetona ou misturas de álcool e benzeno. A porcentagem comum de extrativos é de 2 a 3% nas folhosas e até 10% em certas coníferas. Apesar de sua quantidade pequena, os extrativos podem influir sobre a conveniência da utilização de um determinado processo como, por exemplo, a pinosilvina e seu éter monometílico, compreendendo apenas 1% do cerne, que restringem o emprego de pinho na polpação sulfito normal à base de cálcio. Este é um dos motivos de se aplicar ao pinho o processo kraft

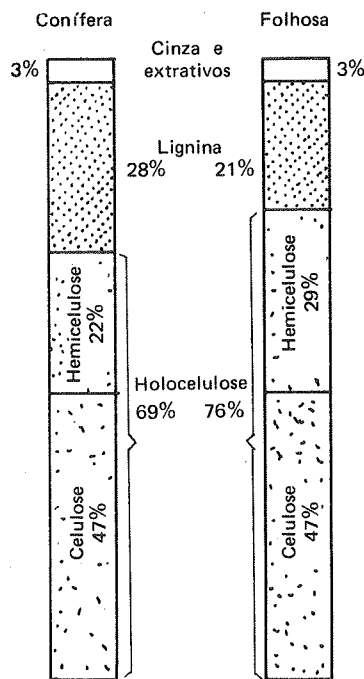


FIGURA VI.6 - Esquema da composição química das madeiras empregadas na indústria de celulose²³

e não o processo sulfito. A terebintina e o "tall-oil", subprodutos da polpação de pinho, são exemplos de extrativos úteis².

Os componentes da parede celular de maior interesse para a polpação classificam-se em:

- polissacarídeos, formados por açúcares simples e ácidos sacarínicos, sendo as ligações entre os monômeros mais resistentes ao álcali, porém passíveis de hidrólise por ácidos;
- lignina, um polímero complexo formado por unidades hidroxifenilpropano, possuindo, por isso, caráter fenólico².

O polissacarídeo predominante nas folhosas e coníferas é a celulose, polímero da anidro β -D-glucose, representando 35 a 45% da madeira. Os demais carboidratos são denominados hemiceluloses e se encontram na parede da fibra, embora pequena parte apareça na lamela média. As folhosas apresentam um teor médio de hemiceluloses de 20 a 30%, sendo o principal constituinte a D-xilose. Nas coníferas, o teor é de 15 a 20%, constituído, principalmente, por D-manose ao lado de pequenas quantidades da D-xilose²².

A lignina aparece em menor quantidade nas folhosas (20 a 25%) do que nas coníferas (27 a 31%)²².

A composição química de madeiras de coníferas e folhosas está representada na Figura VI.6.

Reações dos carboidratos

Embora a lignina seja o componente da madeira mais afetado pela polpação alcalina, todos os carboidratos, incluindo a celulose, são atacados pelo licor de cozimento. As pectinas e o amido dissolvem-se completamente, não se encontrando nem traços destas substâncias nas pastas. Também são dissolvidas consideráveis quantidades de hemiceluloses contendo manoses e xiloses².

Nos cozimentos alcalinos, os carboidratos sofrem várias reações complexas, independentemente da presença de compostos de enxofre e, portanto, do mesmo tipo das que ocorrem para os processos kraft e soda. Uma possível exceção é a ação dos íons polissulfeto e de outros aditivos, tratados em seguida, na parte referente às modificações do processo kraft. As reações dos carboidratos nos processos alcalinos podem ser divididas em oito tipos diferentes:

- inchamento alcalino;
- solubilização alcalina;
- hidrólise alcalina dos grupos acetila;
- despolimerização terminal, ou reação de desfolhamento, ou reação de descascamento;
- reação de bloqueio;
- hidrólise alcalina de ligações β -glucosídicas;
- reação de fragmentação alcalina;
- reprecipitação e adsorção²⁴.

O *inchamento alcalino* causa alterações físicas na parede da fibra, facilitando a penetração do licor de cozimento e a difusão dos reagentes sendo, por isto, muito importante para a uniformidade do cozimento. Os níveis de pH próximos de 13 promovem um inchamento suficiente para a boa penetração e difusão nas três direções da estrutura da madeira^{4, 24}.

A *solubilização alcalina* sem degradação química dos carboidratos de baixa massa molecular e de maior acessibilidade não é um fenômeno restrito ao início do cozimento, ocorrendo sempre que alguma nova região de madeira se tornar acessível ou, então, quando uma cadeia molecular houver sido reduzida a um tamanho suficientemente pequeno, de modo a permitir sua solubilização. O material dissolvido pode ser, a seguir, degradado pela solução alcalina ou reprecipitado sobre as fibras^{4, 24}.

A *hidrólise alcalina de grupos acetila* de hemiceluloses, resultando na formação de íons acetato, ocorre no início do cozimento, provavelmente quando o licor entra em contato com a madeira. A desacetilação propriamente dita não consome álcali; entretanto, a neutralização do ácido acético formado o consome^{4, 24}.

Da *despolimerização terminal*, ou *reação de desfolhamento*, resulta o consumo da maior parte do álcali do licor de cozimento e o baixo rendimento dos processos alcalinos (45 a 50% de pasta seca em relação à massa de madeira seca), devido à dissolução de aproximadamente 35% dos carboidratos de madeira². As hemiceluloses são mais sensíveis a esta reação do que a celulose. A despolimerização terminal ocorre em ciclos, onde a unidade terminal redutora é atacada e removida do polissacarídeo, aparecendo um novo grupo terminal semelhante ao original no seu lugar, iniciando outro ciclo. Cerca de 60 a 65% do álcali efetivo utilizado nos cozimentos alcalinos é consumido pelos ácidos orgânicos formados nesta reação de desfolhamento²⁴.

A reação de desfolhamento prossegue até ocorrer a *reação de bloqueio*. Esta reação proporciona aos polissacarídeos uma nova unidade terminal estável em meio alcalino, impedindo, assim, o prosseguimento da despolimerização terminal, responsável pela retirada de 50 a 65 monômeros a partir de cada terminal⁴.

A *hidrólise alcalina das ligações β-glucosídicas* promove o fracionamento dos polissacarídeos, expondo uma nova unidade terminal redutora, sensível às reações de desfolhamento²⁴. Em temperaturas inferiores a 150°C, a reação de desfolhamento é o motivo principal da perda de massa pela celulose em solução alcalina, porém, na temperatura máxima de cozimento, cerca de 170°C, também acontece a hidrólise alcalina das ligações β-glucosídicas, favorecendo uma nova reação de desfolhamento², denominada *reação de despolimerização terminal secundária*²⁴.

Os polissacarídeos retirados da madeira pelo processo kraft não continuam no licor na sua forma original, sendo transformados em componentes ácidos. Somente cerca de 2% dos polissacarídeos dissolvidos podem ser recuperados do licor negro, pois o restante se apresenta na forma de ácidos orgânicos, tais como ácidos sacarínicos, ácido láctico e lactonas⁴. Estes compostos de baixa massa molecular são formados através das *reações de fragmentação alcalina* dos produtos das reações de carboidratos, durante o cozimento.

As moléculas de carboidratos em solução podem se reprecipitar sobre as fibras, sendo, a seguir, *adsorvidas* nas regiões cristalinas das microfibrilas de celulose, quando a alcalinidade do licor cair muito ao final do cozimento. A faixa crítica de pH para a reprecipitação é de 13 a 14, diminuindo-se a solubilidade com a sua redução⁴.

No cozimento kraft cerca de 20% da celulose é perdida². As hemiceluloses contendo manoses são facilmente degradadas, enquanto as compostas por xiloses são mais resistentes, embora passem por modificações². Em cozimentos com coníferas, mais de 70% dos polímeros contendo manoses são re-

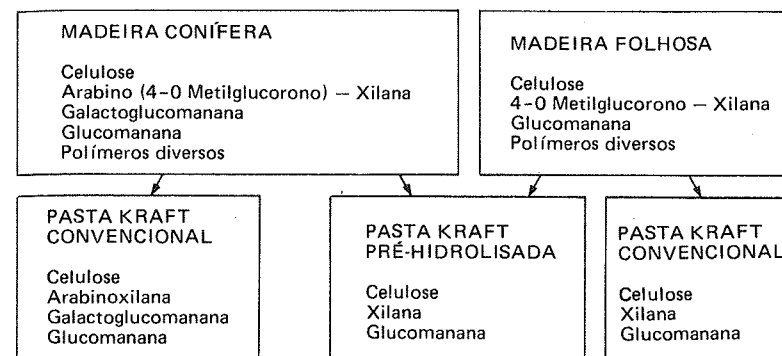


FIGURA VI.7 - Esquema simplificado do comportamento de polissacarídeos da madeira durante o processo kraft de polpação²⁵

movidos, enquanto nas pastas de folhosas apenas traços de manoses são encontrados².

A retenção de grandes quantidades de xilanas em pasta kraft convencional é atribuída a dois motivos:

- à sua estabilidade, relativamente maior em álcali;
- ao fato de sua solubilidade no licor de cozimento tornar-se menor pela queda da alcalinidade durante o cozimento e pela remoção de parte dos ácidos urônicos².

As coníferas contêm menos xilanas que as folhosas, possuindo, em seu lugar, polímeros de manose, a maioria dos quais são polímeros mistos com glucose ou com glucose e galactoses. As glucomananas são relativamente estáveis à hidrólise ácida e continuam presentes nas pastas kraft pré-hidrolisadas e nas sulfito. As galactoglucomananas são menos estáveis e acabam sendo destruídas⁴.

Estudos feitos sobre a composição dos polissacarídeos da pasta de abeto obtida por cozimento químico em um único estágio mostram que:

- as pastas produzidas em pH ácido apresentam as glucomananas como componente preponderante das hemiceluloses presentes, enquanto as xilanas predominam em pH acima de 7;
- o teor total de hemiceluloses residual é virtualmente constante em todos os níveis de pH, embora o teor de *glucanos* diminua à medida que o valor do pH² se aproxima de 7.

A Figura VI.7 mostra um esquema simplificado do comportamento dos polissacarídeos da madeira durante o processo kraft.

Reações da lignina

Até ser atingido um grau maior de certeza nos conhecimentos relativos à estrutura da lignina, o mecanismo da deslignificação no cozimento alcalino não poderá ser completamente esclarecido.

A deslignificação nos processos soda e kraft envolve a fragmentação degradativa da lignina pelos reagentes e a dissolução ou dispersão dos fragmentos resultantes no licor. A *lignina alcalina* ou a *lignina kraft* dissolvidas podem ser precipitadas pela acidificação da solução e o material assim obtido pode ser objeto de estudo.

A facilidade da retirada da lignina no cozimento alcalino parece estar relacionada com sua localização na parede da fibra, sendo a maior resistência oferecida pelas coníferas, seguida pelas folhosas e, por último, pelas palhas⁴.

No processo kraft, a presença de sulfetos no álcali acelera a deslignificação e melhora, portanto, a qualidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para um determinado rendimento ou um rendimento mais alto para um determinado teor de lignina.

Em meio alcalino e temperaturas altas, as ligações carbono-oxigênio na lignina podem ser rompidas, formando fragmentos menores e mais solúveis²².

Já ficou provada a combinação do enxofre com a lignina⁴, porém, a exata natureza desta reação e a causa do aumento de velocidade de deslignificação ainda não foram completamente esclarecidas. Enkvist atribui aos íons HS^- (formados pela reação: $Na_2S + H_2O \rightarrow NaOH + NaHS$) no licor kraft uma espécie de ação catalisadora, em uma seqüência cíclica que envolve sua adição à molécula de lignina, seguida pelo rompimento destas ligações pelo álcali, regenerando os íons HS^- disponíveis para novas reações, e produzindo lignina kraft contendo pequenas quantidades de enxofre (de 2 a 4%)².

No processo kraft, os íons HS^- tornam mais estáveis os produtos da reação de degradação da lignina, com fragmentos menores e mais solúveis que os produzidos em cozimentos soda, e menor a possibilidade de condensação. A desvantagem do uso do sulfeto no licor kraft consiste na formação de mercaptanas e H_2S responsáveis pelo odor característico deste processo.

Como pode-se observar na Figura VI.8, no processo de polpação kraft a deslignificação procede em três estágios: inicial, principal e residual^{27, 28, 29}.

No estágio inicial da deslignificação, a solubilização da lignina é pequena, da ordem de 15 a 25% do total, dependendo do valor da espécie e das condições de cozimento. Nesta etapa, os carboidratos são dissolvidos e cerca da metade da carga de álcali efetivo é consumida, neutralizando os ácidos formados na dissolução de extrativos e na degradação de carboidratos^{27, 28, 30}. Este primeiro estágio depende muito da madeira usada (espécie, natureza e estado) e até o teor de umidade afeta as reações iniciais, influenciando na diminuição da concentração de reagentes²⁷. No segundo estágio, conhecido como estágio principal, ocorre a remoção da maior parte da lignina, havendo uma ligeira diminuição da quantidade de carboidratos e da concentração do licor^{27, 28, 30}. Esta fase começa à temperatura de 140 a 150°C²⁷.

No estágio de deslignificação residual, a quantidade de carboidratos decresce significativamente, acompanhada por um aumento do consumo do álcali, enquanto a velocidade da deslignificação diminui²⁸. Portanto, um cozimento alcalino não deve atingir o estágio de deslignificação residual. Com as coníferas, esta etapa inicia-se com teores de lignina da ordem de 2,5 a 3,0%. Na prática industrial para produção de pastas branqueáveis de coníferas evita-se atingir teores de lignina inferiores a 4 ou 5% (45 a 50% de rendimento), correspondentes a números Kappa entre 26 e 33 ou número Roe em torno de 5. São obtidas pastas não-branqueáveis com níveis similares de lignina, visando a produção de uma pasta com pequeno teor de rejeito e estilhas. A deslignificação de folhosas é mais rápida que a de coníferas, e a etapa de deslignifica-

ção residual é atingida em níveis mais baixos, permitindo, na maioria dos casos, cozimentos até teores de lignina de 2% sem efeitos danosos à fração de carboidratos.

Procter, Yean e Goring¹², aplicando técnicas quantitativas com microscópio no ultravioleta (UV), estudaram a velocidade de remoção de lignina de várias partes da madeira de abeto no cozimento kraft e descobriram que a lignina é removida da camada secundária, preferencialmente no início do cozimento; quando cerca de 50% de deslignificação é atingida, a lignina da lame-

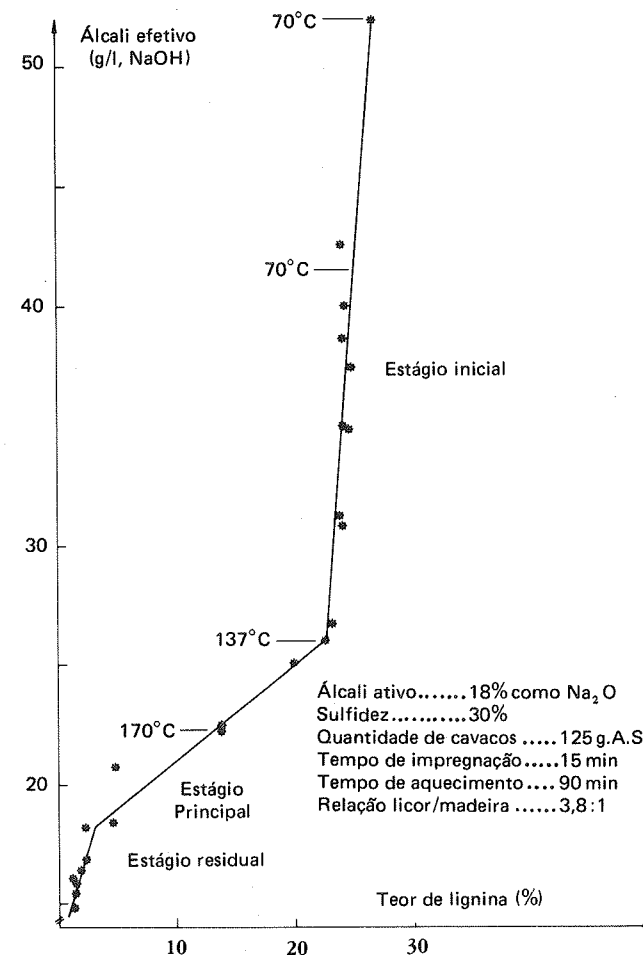


FIGURA VI.8 - Concentração de álcali efetivo no licor em função do teor de lignina em cozimento kraft de pinho²⁷

la média e dos cantos da célula solubiliza-se rapidamente, deixando a lignina residual na camada secundária. Segundo Wood e Goring, o método UV fornece a concentração de lignina da região de lamela média composta, constituída, principalmente, pela parede primária da fibra³⁰.

Empregando uma técnica mais apropriada, usando madeira de abeto, esses autores concluíram que:

- há a permanência de nódos de lignina nos cantos das células até quase o final do processo de deslignificação;
- no fim de um cozimento kraft para pastas branqueáveis (número Kappa em torno de 25), a concentração de lignina na parede primária se aproxima da existente na parede secundária, ou seja, a lignina está distribuída uniformemente através da parede da fibra, havendo, porém, uma pequena fração de lignina concentrada na parede primária, principalmente nos cantos de células;
- existe uma concentração significativamente maior de lignina nas camadas externas da fibra, em rendimentos maiores (número Kappa em torno de 40)³⁰.

VARIÁVEIS DO PROCESSO DE COZIMENTO

As variáveis que controlam o rendimento, a composição química e as propriedades físicas de pastas produzidas pelos processos alcalinos podem ser divididas em dois grupos², descritos a seguir.

- Variáveis associadas com a madeira: espécie, densidade básica, fatores de crescimento, estocagem e dimensões do cavaco.
- Variáveis associadas com a operação de cozimento: relação entre a massa dos reagentes e a massa de madeira seca, concentração dos reagentes no licor de cozimento, sulfidez do licor, temperatura e tempo de cozimento.

Além das variáveis citadas e suas interdependências, outros fatores como: fração de licor negro reciclado no licor de cozimento, circulação do licor no digestor e degasagem também podem afetar os resultados. Se todo o ar for removido dos cavacos e do digestor pela vaporização, a pressão exercida durante todo o cozimento é quase unicamente devida à pressão de vapor saturado, ou seja, do vapor produzido durante a elevação de temperatura. É baixa a pressão parcial devida ao desprendimento de gás sulfídrico e mercaptanas, na faixa de pH do processo kraft, embora a liberação de terpenos e outros extrativos voláteis possa apresentar uma pressão parcial significativa.

Mesmo na hipótese do ar não ter sido completamente removido e ocorrendo a sua expansão pelo aquecimento até temperaturas de 170 a 180°C, a elevação de pressão é pequena. Portanto, a pressão no digestor pode ser considerada como a de vapor saturado à temperatura de operação². A relação entre massa de madeira e volume de licor é uma variável dependente, pois, se a quantidade de álcali ativo baseada na massa de madeira seca for de 14%, então 14 g de álcali ativo serão usados para cada 100 g de madeira seca e, se a concentração do licor é 40 g/L, então os 14 g requeridos para cada 100 g de madeira seca estão contidos em 350 mL de licor. Assim, para 100 g de madeira seca, são usados 350 mL de licor. Neste caso, a relação entre o volume de licor e o de massa seca da madeira é de 3,5:1.

Variáveis associadas com a madeira

As variáveis mais importantes, em qualquer processo químico, são a espécie e a qualidade da madeira usada.

A polpação alcalina, particularmente o processo kraft, é, em princípio, aplicável a todas as espécies de madeira e mesmo a madeiras com casca, deterioradas ou na forma de serragem. Entretanto, os melhores resultados são obtidos com material de primeira classe, ou seja, madeira bem descascada, de boa qualidade e não deteriorada durante a estocagem.

No Brasil, informações referentes à produção de pastas sulfato e soda, para 1978, em função do tipo da matéria-prima fibrosa empregado, encontram-se nas Tabelas VI.7 e VI.8, respectivamente. Nestas tabelas, salienta-se o eucalipto como a matéria-prima mais usada na produção de pastas celulósicas nos processos soda e sulfato, seguido pela madeira de pinheiro no processo kraft e pelo sisal no processo soda. Contudo, em termos quantitativos e considerando ambos os processos, a madeira de pinheiro é a segunda matéria-prima mais utilizada na produção de celulose, fornecendo uma quantidade cerca de 16 vezes maior que o sisal, que fica em terceiro lugar. A predominância do eucalipto quanto aos índices de produção de pasta celulósica de eucalipto está ligada:

- à participação mais elevada dessa espécie vegetal em relação à área total reflorestada³;
- ao fato da região sul do Brasil, com especial destaque para São Paulo, apresentar a mais elevada taxa de crescimento de eucalipto do mundo³¹;
- à procura e ao desenvolvimento no País da tecnologia própria para a fabricação de papel feito com 100% de pasta de eucalipto³.

Espécie de madeira

A espécie de madeira empregada no cozimento, mais do que qualquer outra variável do processo, é responsável por grandes diferenças na qualidade e nas propriedades da pasta.

O comprimento de fibras diferencia as folhosas e as coníferas, pois as primeiras apresentam fibras curtas medindo entre 1 e 1,5 mm, enquanto as últimas medem entre 3 e 5 mm. O comprimento de fibras é um fator importante para as propriedades físicas do papel². As propriedades físicas de pasta kraft de folhosas são, geralmente, inferiores às de coníferas⁴.

Do ponto de vista da operação do cozimento kraft, as diferenças químicas são mais importantes; as folhosas geralmente possuem menor teor de lignina e maior teor de xilanas do que as coníferas². As folhosas deslignificam mais rapidamente que as coníferas, não apenas por apresentarem um menor teor de lignina, mas também pelo fato da maior porcentagem de lignina nas folhosas se encontrar na lamela média². Britt cita também a presença de vasos nas folhosas, permitindo a penetração e fluxo de líquidos para o interior dos cavacos¹¹. Como outra razão para maior velocidade de deslignificação das folhosas, Rydholm considera a menor tendência da lignina das folhosas de sofrer condensação, reação essa que retarda a deslignificação⁴. No caso de cozimento soda, a pasta de folhosas é obtida após cerca de 3 h a 170°C; porém, a pasta de coníferas, com teores de lignina normais, só é obtida mediante forte degradação e em níveis de rendimento muito baixos. No processo kraft, a

TABELA VI.7 - Produção de pasta sulfato por matérias-primas fibrosas^a

| MATÉRIA-PRIMA FIBROSA | PASTA SULFATO BRANQUEADA | | | PASTA SULFATO NÃO-BRANQUEADA | | | PASTA SULFATO | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------|------------------|-------------------------------|
| | % em relação à produção | | | % em relação à produção | | | % em relação à produção | | |
| | Produção (t) | de pasta sulfato branqueada | de pasta química branqueada ^b | Produção (t) | de pasta sulfato não-branqueada | de pasta química não-branqueada ^b | Produção (t) | de pasta sulfato | de pasta química ^c |
| Eucalipto | 791 600 | 96,62 | 79,21 | 182 478 | 33,51 | 26,65 | 974 078 | 71,43 | 57,84 |
| Pinheiro | 22 010 | 2,69 | 2,20 | 362 059 | 66,49 | 52,88 | 384 069 | 28,16 | 22,81 |
| Palha de linhaça, crota-lária e estopa de linho | 3 926 | 0,48 | 0,39 | — | — | — | 3 926 | 0,29 | 0,23 |
| Sisal | 1 662 | 0,20 | 0,17 | — | — | — | 1 662 | 0,12 | 0,10 |
| Lintier | 66 | 0,01 | 0,01 | — | — | — | 66 | insignificante | insignificante |
| Total | 819 264 | 100,00 | 81,98 | 544 537 | 100,00 | 79,53 | 1 363 801 | 100,00 | 80,98 |

^a) Produção de pasta química branqueada = 999 329 t.

^b) Produção de pasta química não-branqueada = 684 742 t.

^c) Produção de pasta química = 1 684 071 t.

TABELA VI.8 - Produção de pasta soda por matérias-primas fibrosas^a

| MATÉRIA-PRIMA FIBROSA | PASTA SODA BRANQUEADA | | | PASTA SODA NÃO-BRANQUEADA | | | PASTA SODA | | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--|---------------------------|------------------------------|--|-------------------------|---------------|-------------------------------|
| | % em relação à produção | | | % em relação à produção | | | % em relação à produção | | |
| | Produção (t) | de pasta soda branqueada | de pasta química branqueada ^b | Produção (t) | de pasta soda não-branqueada | de pasta química não-branqueada ^b | Produção (t) | de pasta soda | de pasta química ^c |
| Eucalipto | 119 027 | 99,63 | 11,91 | 21 790 | 24,65 | 3,18 | 140 817 | 67,74 | 8,36 |
| Sisal | — | — | — | 28 972 | 32,78 | 4,23 | 28 972 | 13,94 | 1,72 |
| Bambu | — | — | — | 15 387 | 17,41 | 2,25 | 15 387 | 7,40 | 0,91 |
| Pinheiro | — | — | — | 14 056 | 15,90 | 2,05 | 14 056 | 6,76 | 0,83 |
| Bagaco de cana | — | — | — | 8 183 | 9,26 | 1,20 | 8 183 | 3,94 | 0,49 |
| Lintier | 445 | 0,37 | 0,04 | 7 | 0,01 | insignificante | 452 | 0,22 | 0,03 |
| Total | 119 472 | 100,00 | 11,95 | 88 395 | 100,00 | 12,91 | 207 867 | 100,00 | 12,34 |

^a) Produção de pasta química branqueada = 999 329 t.

^b) Produção de pasta química não-branqueada = 648 742 t.

^c) Produção de pasta química = 1 684 071 t.

pasta de folhosas é obtida em tempo mais curto, ou temperatura mais baixa, a menor carga de reagentes químicos e com menor teor de lignina residual que a pasta de coníferas⁴.

A celulose de conífera geralmente confere ao papel excelentes propriedades de resistências mecânicas, enquanto a celulose de folhosa apresenta propriedades mais baixas, que impedem o seu emprego em papéis de resistência muito elevada (por exemplo: saco de cimento), mas permitem a sua utilização em outros tipos de papéis não menos úteis, feitos com 100% de fibras curtas (por exemplo: papéis de impressão e de escrever), onde as suas características e propriedades podem ser aproveitadas com vantagem³¹.

A crescente escassez de madeira de coníferas, bem como a evolução conseguida na produção de pasta de folhosas permitiram a substituição, em proporção variável, da matéria-prima tradicional de fibra longa por fibra curta^{32, 35}. Os resultados de pesquisas mostraram a viabilidade de cozimento misto de folhosas e coníferas^{32, 33}, permitindo a produção de pastas com qualidades variadas³³. A proporção ideal das espécies na mistura depende das características desejadas no produto³³. Oliveira e colaboradores chegaram à conclusão de que a mistura de *Pinus strobus* e *Eucalyptus urophylla*, na proporção de 1:2 em cozimento kraft, é suficiente para incorporar à celulose boa parte das características desejáveis das fibras longas³². Ao estudar a adição de folhosas a coníferas, Chen et alii³ observaram:

- aumento do rendimento em pasta de 2 a 4%;
- menor teor de rejeitos;
- pequeno efeito do consumo de álcali frente ao observado para a conífera isolada;
- melhor deslignificação;
- alteração desprezível na resistência a úmido da celulose, a porcentagens baixas de folhosas*.

Para misturas de folhosas provenientes de florestas tropicais, recomenda-se o emprego das condições correspondentes às espécies mais fáceis de cozinhar, a fim de se conseguir um maior rendimento com um menor ataque à celulose². O processo soda dá melhores resultados quando o cozimento é realizado em separado por espécie, sendo que o processo kraft é o mais indicado para misturas².

Nas páginas 197 e 198 estão relacionadas as referências bibliográficas de matérias-primas estudadas em cozimentos alcalinos.

Densidade básica

A densidade básica da madeira, expressa em gramas ou quilogramas de madeira seca por centímetro cúbico ou por decímetro cúbico de madeira verde, respectivamente, é um fator econômico muito importante para o cozimento².

(*) A adição de 20% em peso de álamo na mistura resultou em uma redução de apenas 8% na resistência a úmido, comparada a resistência do abeto sozinho, enquanto um aumento na participação de álamo na mistura, da ordem de 50%, causou uma redução não superior a 20%³³.

CONÍFERAS

| | |
|--|-----------------------------------|
| <i>Araucaria augustifolia</i> | 55, 142 e 182 |
| <i>Cunninghamia lanceolata</i> | 149 e 165 |
| <i>Cupressus lusitanica</i> | 157 |
| <i>Pinus caribaea</i> | 151 |
| <i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i> | 149 |
| <i>Pinus caribaea</i> var <i>hondurensis</i> | 133 e 150 |
| <i>Pinus elliottii</i> | 44, 55, 139, 140, 151, 152, e 178 |
| <i>Pinus oocarpa</i> | 141 |
| <i>Pinus strobus</i> var <i>chiapenses</i> | 32 |
| <i>Pinus taeda</i> | 151 e 178 |
| <i>Podocarpus lambertii</i> | 147 |

FOLHOSAS

| | |
|--|--|
| <i>Acacia mollissima</i> (acácia negra) | 173 |
| <i>Annona sericea</i> (araticum) | 154 |
| <i>Cecropia</i> sp. (imbaúba) | 166 |
| <i>Eucalyptus</i> sp. | 19, 167, 170, 177, 179 e 180 |
| <i>Eucalyptus alba</i> * | 55, 138 e 153 |
| <i>Eucalyptus camaldulensis</i> | 55, 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus citriodora</i> | 55, 134, 138 e 172 |
| <i>Eucalyptus cloeziana</i> | 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus deanei</i> | 138 |
| <i>Eucalyptus decaisneana</i> ** | 138 |
| <i>Eucalyptus deglupta</i> | 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus dunnii</i> | 134, 138 e 172 |
| <i>Eucalyptus globulos</i> | 55 e 138 |
| <i>Eucalyptus grandis</i> | 55, 128, 129, 132, 134, 135 138, 150, 159, 172, 174, 175 e 176 |
| <i>Eucalyptus maculata</i> | 143 |
| <i>Eucalyptus paniculata</i> | 134, 138, 143 e 172 |
| <i>Eucalyptus phaeotricha</i> | 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus pilulares</i> | 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus robusta</i> | 134, 138 e 172 |
| <i>Eucalyptus saligna</i> | 55, 56, 60, 87, 131, 138, 142 143, 144, 145, 146, 153, 154, 155 e 159 |
| <i>Eucalyptus tereticornis</i> | 55, 134, 143 e 172 |
| <i>Eucalyptus torelliana</i> | 134 e 172 |
| <i>Eucalyptus urophylla</i> | 14, 134, 137, 164 e 172 |
| <i>Eucalyptus urophylla</i> , origem híbrida | 32, 45, 57, 136, 160, 161, 162, 163, 169 e 171 |
| <i>Eucalyptus viminalis</i> | 55 |
| <i>Gmelina arborea</i> | 148 e 180 |
| <i>Luhea divaricata</i> (açoita cavalo) | 154 |

(*) *Eucalyptus alba* = *Eucalyptus urophylla*.

(**) *Eucalyptus decaisneana* = *Eucalyptus urophylla* Timor Português.

FOLHOSAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Joannesia princeps</i> (boleira) | 175 |
| <i>Paulownia</i> sp. (kiri) | 158 |
| <i>Schizolobium parahyba</i> (guarupuru) | 175 e 181 |
| <i>Piptadenia rigida</i> (angico vermelho) | 154 |
| <i>Piptadenia communis</i> (jacaré) | 154 |
| <i>Simaruba amara</i> (caixeta) | 175 |
| <i>Spondias</i> sp. (cajá da mata) | 175 |

OUTRAS MATÉRIAS-PRIMAS

| | |
|--|----------------|
| <i>Agave sisalana</i> (sisal) | 168 |
| Bambu | 182 |
| <i>Bambusa oldhami</i> * | 186 |
| <i>Bambusa vulgaris</i> * | 186 |
| <i>Bambusa vulgaris</i> var <i>vitatta</i> * | 145, 183 e 186 |
| <i>Bambusa vulgaris</i> típica* | 183 |
| <i>Bambusa tuldooides</i> * | 183 |
| <i>Corchorius linn</i> (junta) | 168 |
| <i>Crotalaria juncea</i> | 184 |
| <i>Dendrocalamus strictus</i> * | 155 |
| <i>Euterpe oleracea</i> (açazeiro) | 188 |
| <i>Gigantochloa apus</i> * | 185 |
| <i>Gigantochloa verticillata</i> * | 185 |
| <i>Hibiscus cannabinus</i> (kenaf) | 168 |
| <i>Hibiscus sabdariffa</i> (rosela) | 187 |
| <i>Linum usitatissimum</i> (linho) | 168 |
| <i>Ochlandra travacorica</i> * | 185 |
| <i>Phormium tenax</i> (fórmio) | 168 |
| <i>Phyllostachys edulis</i> * | 185 |
| <i>Phyllostachys heterocycla</i> * | 185 |
| <i>Phyllostachys nigra</i> * | 185 |
| <i>Thyrsostachys siamensis</i> * | 185 |

(*) Vulgarmente conhecido como bambu.

A indústria de celulose deve considerar que a densidade:

- constitui um fator de conversão, pois a compra da madeira geralmente é feita por volume e, como no processamento, é desejável o conhecimento da sua massa seca para o controle adequado das operações (a densidade básica é utilizada na conversão);
- é um importante fator a ser considerado na produção de celulose obtida de uma determinada madeira, em termos de rendimento por digestor individual ou por unidade de volume;

- a sua uniformidade é desejável dentro de uma dada madeira para a obtenção de um produto final padronizado;
- a velocidade de impregnação da madeira pelo licor de cozimento e, portanto, a velocidade de deslignificação são influenciadas pela massa específica e espera-se uma deslignificação mais rápida das madeiras menos densas³⁴.

As madeiras mais densas são preferidas para polpação pelo fato de proporcionarem maior carga por um determinado volume de digestor. Neste caso, uma maior quantidade de álcali por carga de digestor deverá ser usada para compensar o aumento da massa de madeira empregada. O cozimento da maior quantidade possível em massa da madeira por ciclo do digestor é economicamente vantajoso².

Pastas de folhosas de densidades muito altas apresentam baixas propriedades de ligações e prestam-se apenas como material de enchimento⁴.

Fatores de crescimento

As propriedades apresentadas pela pasta representam, na realidade, valores médios das propriedades dos diferentes tipos de fibras que a compõe.

A relação entre a madeira do lenho de primavera e a do lenho de verão parece ser importante para as coníferas^{2,35}. Para o *Pinus taeda*, o lenho de verão apresenta teores maiores de holocelulose, α -celulose e gluconas do que o lenho de primavera, pois este apresenta um teor maior de lignina e extrativos³⁶. Isto está de acordo com o maior rendimento em pasta a um determinado teor de lignina produzido pela madeira do lenho de verão, quando comparado com a do lenho de primavera³⁶. Rendimentos maiores de 2 a 8% foram obtidos com o lenho de verão³⁵, havendo decréscimo na diferença de rendimento à medida que a deslignificação progride³⁶. Como as fibras do lenho de verão possuem paredes mais espessas que as do lenho de primavera, apresentam uma maior densidade que estas⁴. As fibras do lenho de primavera, de paredes finas, são facilmente rompidas, formando tiras com superfícies planas e, conseqüentemente, amplas áreas para ligações entre fibras. As fibras do lenho de verão, de paredes espessas, tendem a conservar sua forma tubular, especialmente na faixa de rendimentos maiores, não se caracterizando, assim, por boas ligações. Com o aumento da razão entre o lenho de verão e o de primavera, as ligações entre as fibras pioram, o que resulta em uma diminuição das resistências à tração e ao estouro, e em aumentos do rasgo e da opacidade. Para as madeiras provenientes de altitudes elevadas e de latitudes onde as épocas de crescimento são mais curtas, a relação entre o lenho de verão e o de primavera é baixa².

As madeiras de reações são formadas em partes dos galhos ou em troncos inclinados, sendo mais densas que a madeira normal. Nas coníferas, este tipo de madeira tende a se desenvolver na parte inferior dos galhos e troncos inclinados, sendo conhecida por madeira de compressão. Nas folhosas, o desenvolvimento ocorre no lado superior dos galhos, sendo chamada madeira de tensão².

A madeira de compressão, com maior razão entre lignina e celulose, apresenta rendimentos, propriedades físicas e pureza química menores; suas pastas são mais escuras e difíceis de branquear que a pasta de madeira normal².

A madeira de tensão, com uma relação mais baixa entre a lignina e os carboidratos, apresenta rendimentos mais altos e propriedades físicas mais baixas que as pastas de madeira normal².

A madeira do cerne fornece rendimentos cerca de 2 a 3% mais baixos que a do albúrnio, por apresentar um teor maior de extrativos⁴, além de uma permeabilidade e teor de umidade menores³⁷.

A madeira do topo da árvore e a madeira juvenil (madeira formada nas proximidades da medula com propriedades diferentes do resto da madeira, para a maioria da espécie), compostas de fibras mais curtas e de paredes finas, apresentam rendimentos menores, maior consumo de reagentes e valores para rasgo e opacidade menores que pastas de madeira madura, porém com resistências à tração e ao estouro mais altas³⁸. A madeira juvenil, comparada com a madeira madura, apresenta menor densidade básica; no caso de coníferas, o teor de lignina é maior e o de celulose menor, enquanto nas folhosas acontece o contrário³⁷.

Nas partes inferiores do tronco forma-se madeira de compressão, como resultado do aumento de peso com o crescimento. Por estes motivos, as pastas produzidas com tais madeiras apresentam propriedades de resistência inferiores às das pastas produzidas com madeira da parte média do tronco. Para o *Pinus banksiana*, porém, o rendimento de pasta é maior em cozimentos com madeira da parte inferior do tronco⁴.

Estocagem

O intervalo de tempo entre o corte na floresta e o cozimento é considerado um fator importante para a qualidade do produto e, também, para o custo do processamento².

A partir de 1950, com o desenvolvimento de equipamento pneumático para transporte de cavacos, a estocagem de madeira na forma de cavacos, ao invés de toras, tem sido adotada na maioria dos países produtores de celulose³⁹.

Muitos estudos mostraram que as perdas em substâncias da madeira e redução da qualidade da pasta são equivalentes nas estocagens em cavacos e toras^{2, 40}, embora alguns autores discordem disto⁴¹.

Embora a madeira seca seja razoavelmente estável, a madeira verde e úmida é suscetível à deterioração, principalmente em climas quentes². Além da temperatura ambiente, a espécie de madeira é um fator importante na deterioração de cavacos estocados⁴⁰.

As perdas de substâncias da madeira, devido à ação de microrganismos na pilha de cavacos ao ar livre, estão em torno de 1% ao mês, embora variações de 2,5 a 3,0% tenham sido encontradas em pilhas de *Nyssa silvatica*⁴². Para o pinho e o abeto, as perdas de extrativos e voláteis podem chegar a 76 e 40%, respectivamente, após 5 meses de estocagem⁴³, e a perda global de substâncias, para o mesmo período, pode alcançar de 8,1 a 9,7%; as perdas de celulose e lignina são de 2,7 e 2,3% para o abeto e de 2,1 e 1,9% para o pinho⁴³. Lima e colaboradores, estudando o efeito da estocagem de cavacos de *Pinus elliotii* sobre a polpação kraft e o aproveitamento de subprodutos, concluíram que, havendo interesse da indústria em aproveitar os subprodutos, a madeira picada deve ser processada com menos de uma semana de estocagem para a recuperação da terebintina e menos de duas semanas para a do "tall-oil"; estes períodos de estocagem correspondem às perdas de aproxima-

damente 20% das referidas substâncias⁴⁴. Os autores observaram haver uma redução de aproximadamente 6% no rendimento de cozimento kraft para o período de 16 semanas, tendo as propriedades físicas, índices de rasgo e de estouro começado a diminuir após 8 semanas⁴⁴. Estudando a influência da deterioração de cavacos de *Eucalyptus urophylla* híbrido de uma pilha de um ano de idade, nas propriedades da celulose kraft, Foelkel e Zvinakevicius notaram que:

- os rendimentos em celulose para os cavacos apodrecidos são 1,5% inferiores, com base na madeira seca, aos de cavacos de madeira sadia;
- as propriedades mecânicas das celulosas a partir de cavacos deteriorados apresentam resistências à tração e ao dobramento superiores às das celulosas produzidas de cavacos normais, embora a resistência ao rasgo fosse inferior, o que pode limitar o uso desta madeira deteriorada⁴⁵.

Para o processo kraft, os autores concordam que há perda de "tall-oil" e terebintina na estocagem de cavacos, resultando em rendimentos inferiores na recuperação desses subprodutos^{5, 39, 40, 44} e na redução da alvura das pastas produzidas^{5, 39, 40}. Um maior consumo de álcali e uma redução de rendimento em pasta devido à estocagem é discutido, havendo opiniões a favor^{2, 5, 40, 44, 45} e opiniões contrárias, alegando necessidade de períodos de estocagem longos e madeira já apodrecida para a ocorrência de tais fatos³⁹.

A estocagem de toras de madeiras descascadas em clima quente e úmido, no sul dos Estados Unidos, é acompanhada por degradação inicial intensa que diminui com a queda do teor da umidade da madeira. A madeira não descascada apresenta, no decorrer do armazenamento, um progressivo aumento de deterioração, chegando a perder cerca de 14% da sua massa total².

Dimensões dos cavacos

As principais desvantagens de dimensões menos apropriadas dos cavacos são:

- polpação não-uniforme;
- aumento do teor de rejeitos;
- diminuição do rendimento depurado;
- pasta de baixa qualidade;
- aumento do custo de produção;
- problemas de manuseio; cavacos e lascas de madeiras fora da especificação podem causar entupimentos no sistema de transporte pneumático, alimentadores, silos etc.; os finos trazem, como consequência, menores rendimentos em pasta e uma piora nas propriedades físicas do papel¹⁷.

Como já mencionado (p.180), os reagentes do licor de cozimento penetram nos cavacos através de dois mecanismos, ou seja, pela penetração da solução nos espaços vazios e pela difusão dos íons na água já presente nas fibras. As dimensões de cavaco, portanto, afetam o tempo necessário para a chegada dos reagentes ao seu centro.

A penetração é importante no estágio inicial do cozimento para a retirada do ar oculto dos cavacos. Com o emprego de processos de vaporização e de aquecimento lento, normalmente a penetração se restringe ao período de aquecimento, estando completa ao se atingir a faixa de temperaturas de 130

a 145°C. Em seguida, como pode-se observar na Figura VI.9, a difusão predomina^{2, 17}.

Como o álcali é consumido rapidamente nas reações com carboidratos no estágio inicial do período de aquecimento, o álcali introduzido pela penetração é rapidamente gasto, havendo necessidade de se introduzir quantidades adicionais de reagente para promover a deslignificação no cavaco já impreg-

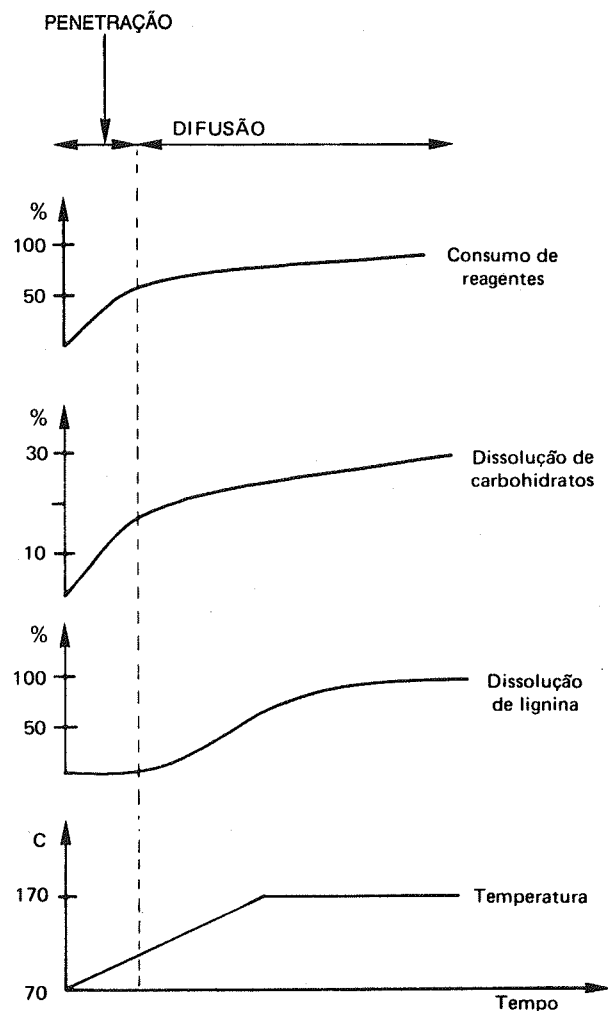


FIGURA VI.9 - Consumo de reagentes, dissolução de carboidratos, dissolução de lignina e temperatura em função do tempo, durante o cozimento kraft de pinho. Os gráficos indicam os períodos aproximados nos quais acontecem penetração e difusão, e apenas difusão (Hartler, N., citado por Akhtaruzzaman & Virkola¹⁷)

nado pelo licor. Deste modo, os reagentes a serem utilizados nas reações de deslignificação são transportados por difusão^{2, 17}. Os produtos resultantes destas reações deixam os cavacos, por difusão, no sentido oposto ao de entrada do reagente².

As zonas do cavaco não atingidas pela lixívia sofrem decomposição hidrolítica com ruptura estrutural das pentosanas e hexosanas, seguida da sua dissolução. A pasta produzida com esse cavaco, caso seja cozido novamente, apresentará baixa resistência²⁰.

A concentração dos íons hidroxila diminui no sentido de seu movimento para o interior dos cavacos, por serem neutralizados na reação com os componentes da madeira. Caso o pH no interior do cavaco seja inferior a 12,5, a velocidade de difusão perpendicular à direção das fibras será bastante reduzida, retardando a retirada da lignina². Quando a deslignificação não for suficiente para atingir o ponto de desfibramento, haverá aumento da quantidade de rejeitos e fragmentos de cavacos removidos da pasta durante a depuração¹⁷.

A formação de rejeitos deve ser evitada, pois:

- caso os rejeitos sejam reciclados, a capacidade do digester é reduzida e a produção de pasta diminui;
- caso os rejeitos sejam queimados, há perda de reagentes e fibras, ambos com valor econômico⁴⁶.

Como já mencionado (p.180), a razão entre as velocidades de difusão nas direções longitudinal e transversais do cavaco é menor que a razão correspondente às dimensões nas respectivas direções⁴. Como a maioria dos reagentes é transportada na direção da menor distância, a menor dimensão do cavaco (a espessura) controla a uniformidade da reação⁴⁷. No cozimento, a superfície do cavaco fica supercozida, enquanto a parte interna é cozida deficientemente, sendo esta diferença entre o cozimento superficial e o interno mais pronunciada com espessuras maiores²⁰. A velocidade de difusão é mais baixa que a da deslignificação, o que ocasiona uma falta de uniformidade de reação dentro do cavaco¹⁷. Aumentos de 10°C multiplicam a velocidade de deslignificação por fatores superiores a 2, enquanto a de difusão aumenta na proporção da temperatura absoluta². Considerando, por exemplo, a elevação de 170°C (443 K) para 180°C (453 K), a velocidade de deslignificação aumenta em aproximadamente 123% (conforme o fator H, p.213), mostrando a necessidade de consumo de uma quantidade maior de reagentes, para um aumento de apenas 2% na velocidade de difusão. Assim, o teor de rejeitos irá aumentar com o aumento da espessura do cavaco e da temperatura². Visando a produção de pasta homogênea sem rejeitos, a espessura do cavaco deve ser escolhida de modo a garantir em todo o cavaco a quantidade necessária de reagentes e uma velocidade de reação constante.

Um estudo feito por Andrade et alii sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto na qualidade da pasta produzida em cozimentos kraft convencionais, chegou aos resultados mostrados nas Figuras VI.10 e VI.11¹⁹. A Figura VI.10 refere-se aos resultados de cozimentos fornecendo pasta com número Kappa $23,5 \pm 2,5$; variando o tempo e a temperatura máxima de cozimento conforme a espessura do cavaco, mantidas as demais condições constantes, conseguiu-se o número Kappa na faixa estipulada. De ambas as figuras, observa-se que¹⁹:

- a espessura mostrou-se linearmente proporcional à densidade — isto se deve ao fato das partes mais densas e duras da madeira serem mais resistentes

à picagem, produzindo cavacos mais espessos e, no caso da densidade aparente, o aumento da espessura favoreceu o ajustamento entre os cavacos grandes, deixando menos espaços vazios no caso de cavacos pequenos;

- o valor mínimo de teor de rejeitos ocorreu no cozimento de cavacos, cuja espessura tinha valores na faixa de 4 a 6 mm, aumentando, consideravelmente, para espessuras maiores que 6 mm;
- o rendimento depurado aumentou, ligeiramente, para os cavacos com espessura entre 2 e 4 mm, estabilizando-se, a seguir, até espessura de 6 a 8 mm, para cair, no caso de espessuras maiores de 8 mm, devido ao teor de rejeitos contidos na massa;

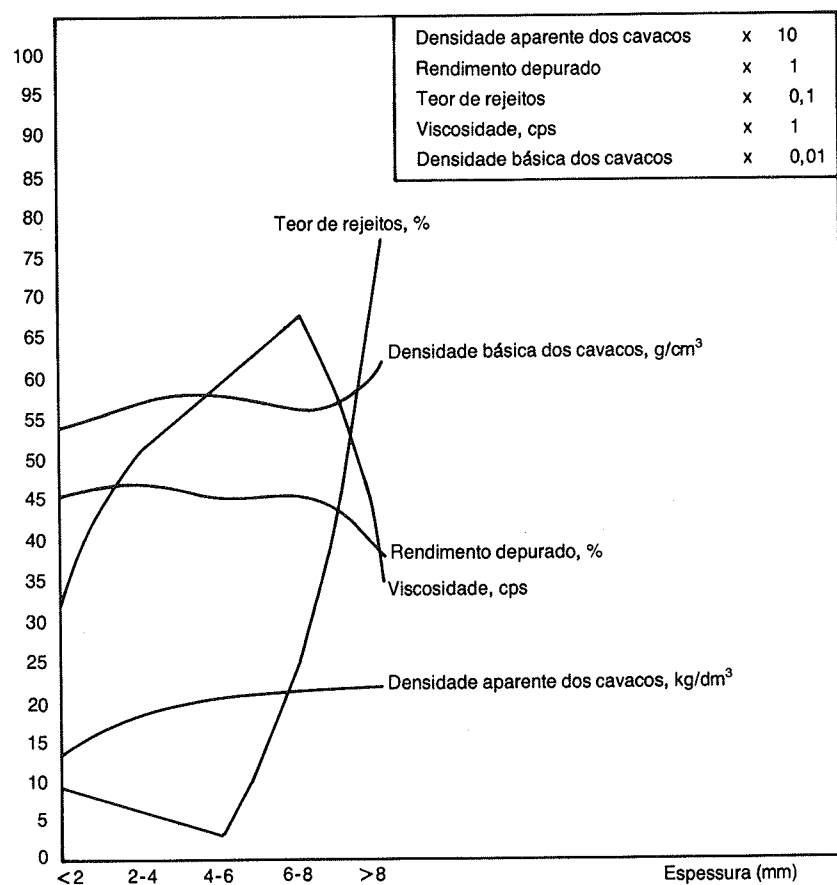


FIGURA VI.10 - Rendimento depurado, teor de rejeitos, densidade básica, densidade aparente e viscosidade em função da espessura de cavacos de eucalipto utilizados em cozimentos kraft¹⁹

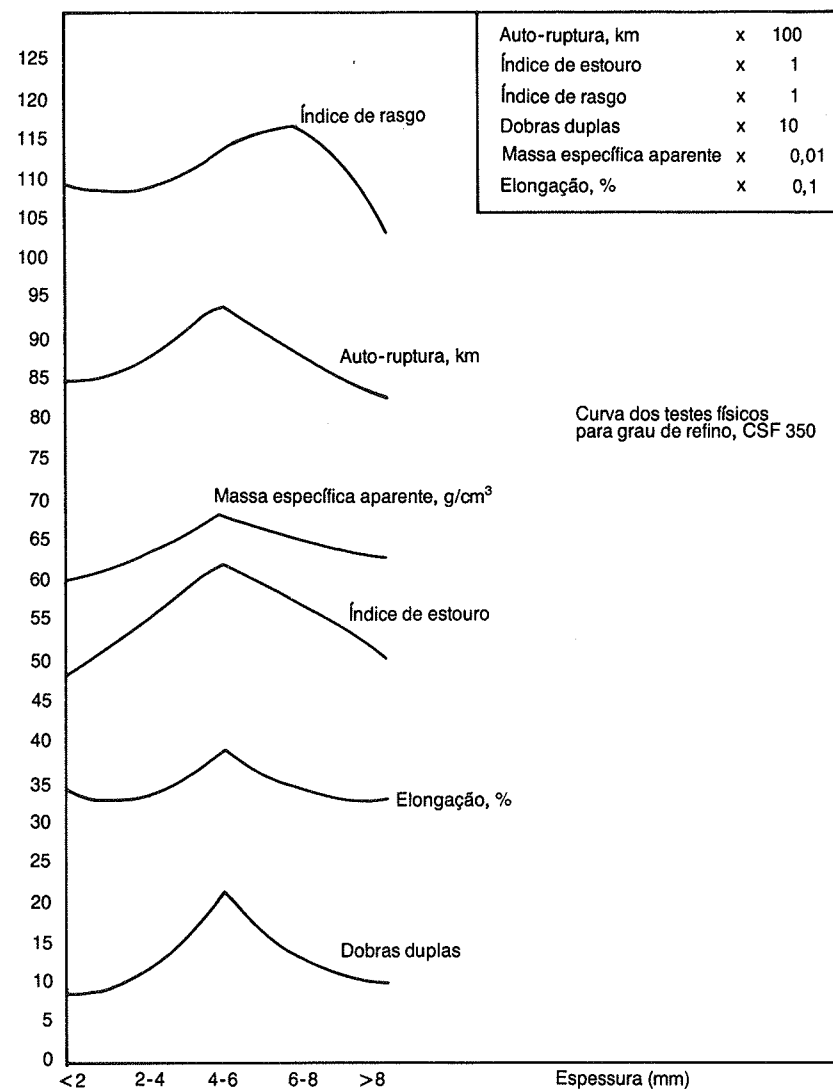


FIGURA VI.11 - Propriedades físicas de pasta kraft em função da espessura do cavaco de eucalipto utilizado em cozimento¹⁹

- a viscosidade da pasta aumentou com a espessura, mostrando uma queda abrupta para cavacos com espessura maior que 8 mm; isto levou os autores a concluir a existência de supercozimento dos cavacos muito finos, devido à exposição das paredes da fibra ao álcali mais concentrado, enquanto para os cavacos mais espessos, são necessários tempos de cozimentos muito longos, o que ocasiona maior degradação das cadeias celulósicas da fibra;
- a celulose proveniente dos cavacos com espessura de 4 a 6 mm apresenta valores máximos para todas as resistências mecânicas, com exceção do valor para resistência ao rasgo obtida na pasta de cavacos com 6 a 8 mm, possivelmente, segundo os autores, devido a maior sensibilidade do teste à viscosidade que, nesta faixa, apresentou-se mais elevada.

Os pesquisadores julgam ser o intervalo de espessura de cavacos entre 4 e 6 mm o mais indicado para a obtenção da celulose kraft de eucalipto. No entanto, em virtude de ser praticamente inviáveis o projeto e a construção de um picador, na concepção atual, para tão estreita faixa de espessura, e de serem satisfatório os resultados obtidos para cavacos de espessura de 2 a 4 mm e de 6 a 8 mm, os autores admitem ser mais recomendável trabalhar com cavacos de 2 a 8 mm de espessura, com uma maior frequência de espessuras de 4 a 6 mm e com a proporção menor possível dos cavacos com espessuras próximas ao limite da faixa recomendada¹⁹. Espessuras de cavacos menores de 2 mm são contra-indicadas por conduzirem a celulose à viscosidade e propriedades físicas inferiores¹⁹. Pesquisas feitas no exterior concordam em ser esta a melhor faixa de espessuras, porém apontam como ótimo o valor de 3 mm de espessura^{14, 18, 47}.

Segundo Stonis²⁰, a espessura máxima de cavacos de eucalipto para não haver formação de rejeitos é de 4 mm para o cozimento kraft descontínuo e de 2 mm para o processo contínuo.

Para Akhtaruzzaman & Virkola⁴⁷, a temperatura, o tempo ou a carga de álcali do cozimento devem ser aumentados ao se aumentar a espessura do cavaco para chegar ao mesmo grau de deslignificação; um aumento da espessura diminui a velocidade de retirada de lignina, eleva o rendimento total de pasta e o teor de rejeitos, ocasionando a diminuição do rendimento depurado.

A importância do comprimento é motivo de controvérsia, pois alguns autores admitem e outros negam pequenos efeitos nos resultados do cozimento e na qualidade da pasta^{18, 20, 47}; todavia, constatou-se que ocorrem perdas nas propriedades de resistência em cavacos de comprimentos inferiores a 12 mm^{4, 18, 47}.

Considera-se insignificante a influência da variação da largura do cavaco na polpação kraft^{18, 20, 47}. O termo *tamanho de cavaco* refere-se ao comprimento e não à espessura. Apesar de cavacos maiores fornecerem pastas com menor proporção de fibras cortadas, a tendência atual consiste na utilização de cavacos menores, pois favorecem a penetração do licor; os ajustes do picador para produzir tais cavacos também reduzem a espessura, o que é benéfico para o cozimento².

Na picagem, as fibras das extremidades dos cavacos, além de cortadas, são danificadas pelo esmagamento devido à ação da faca que entra na madeira. Nesta região do cavaco, os polissacarídeos são mais suscetíveis à hidrólise ácida e a pasta produzida apresenta propriedades de resistência menores. Quanto menos ácido for o licor de cozimento, menor será a queda relativa das propriedades de resistência. Assim, no cozimento sulfato, esse efeito de danificação dos cavacos é bastante reduzido². Segundo experimentos de Busnardo &

Foelkel¹⁴, a penetração longitudinal é maior do lado da contraface que do lado de corte da faca.

Variáveis associadas com a operação de cozimento

As pastas produzidas na indústria, para um determinado rendimento, ou número Kappa, ou teor de lignina, são obtidas com controle de variáveis de cozimento (tempo, temperatura, carga e concentração dos reagentes e sulfidez). Aumentos em uma ou mais variáveis, dentro de certos limites, reduzem o rendimento. Aumentos de sulfidez até cerca de 30% aceleram a retirada de lignina em relação aos carboidratos, havendo produção de pasta com um menor teor de lignina para um determinado rendimento. Antes de se fazer considerações sobre a influência destas variáveis, é interessante frisar a existência de duas formas aceitas de se expressar a concentração dos reagentes no licor kraft: álcali ativo e álcali efetivo. Na literatura não existe consenso sobre qual das duas formas seria preferível^{29, 48, 49, 50}. Convém lembrar que, mantendo-se o álcali ativo constante, um aumento da sulfidez acarreta uma redução no álcali efetivo⁴⁸.

Os resultados da operação de cozimento acusam diferentes níveis de sensibilidade para cada uma das variáveis associadas ao processo. Pequenas variações no álcali ativo e na temperatura de cozimento afetam, profundamente, os resultados do cozimento e as propriedades físicas da pasta^{48, 51}, de modo que diferenças de 0,5% na carga de álcali e de 1°C na temperatura são consideradas significativas⁴⁸.

Um aumento de sulfidez dentro da faixa de 20 a 40% causa efeitos muito pequenos^{48, 51, 52, 53}. A quantidade de licor negro adicionado também é considerada de menor importância⁴⁸.

Carga de álcali ativo

O ponto de desfibramento ou liberação de fibras é atingido quando a dissolução de substâncias de madeira for suficiente para permitir a separação das fibras sem tratamento mecânico. A quantidade de álcali ativo necessário para atingir esse ponto de desfibramento depende da espécie de madeira usada, e de outros fatores, tais como dimensões dos cavacos, tempo e temperatura de cozimento e sulfidez. Para madeiras comerciais é da ordem de 13,5% para folhosas (como Na₂O em relação à massa de madeira seca em estufa) e de 18% para coníferas. Os cavacos cozidos tornam-se totalmente desfibrados em rendimentos próximos de 50%².

Em níveis de rendimentos maiores (62 a 64%), os cavacos parcialmente deslignificados devem passar por um refinador apropriado para se obter a pasta. Tais pastas não-branqueadas servem para base de cartão revestido e papéis destinados à fabricação de embalagem. Pastas para serem branqueadas são cozidas em rendimentos de 44 a 48%, abaixo do ponto de desfibramento, apenas por motivos de ordem econômica, dentro de nossa realidade atual, ou seja, é mais barato deslignificar através da polpação alcalina do que mediante os reagentes do branqueamento².

Na polpação alcalina, o consumo de reagente, rápido no início do processo devido às reações dos carboidratos, se reduz a seguir, como pode-se

ver na Figura VI.12, onde cerca de 60 a 70% da carga inicial é consumida antes do início do estágio principal de deslignificação⁵⁴.

Cozinhando abeto com licor soda, Brauns & Grimes² usaram 18,9% de Na_2O em relação à massa de madeira seca e notaram que, para rendimentos de 44%, cerca de 12,5% em relação à massa de madeira seca foi consumida. Do total de 12,5%, segundo os autores, foram consumidos de 2,3 a 3,0% na deslignificação e 1,3% na hidrólise dos grupos formila e acetila presentes na madeira. Dos restantes 8,2 a 8,9%, uma pequena parte ficou retida na pasta por adsorção, enquanto a maior parte foi neutralizada pelos produtos ácidos da degradação dos carboidratos. Para rendimentos maiores, 70,8%, o consumo de álcali foi menor, entre 9,5 e 9,8% do Na_2O , baseado na massa de madeira seca.

A relação álcali/madeira pode ser alterada de duas maneiras: na primeira conserva-se a concentração do licor constante e altera-se a relação licor/madeira; na segunda conserva-se a relação licor/madeira e altera-se a concentração do licor. Na prática industrial, a relação licor/madeira empregada normalmente é de 3:1 a 4:1, por ser esta a quantidade necessária para assegurar a completa impregnação dos cavacos e a disponibilidade de parte do licor para circulação². Para o eucalipto, segundo Pacini⁵⁵, a proporção é acertada, comumente, entre 3,2 e 4,0 L por kg de madeira seca. O uso de uma menor relação licor/madeira é vantajoso para:

- reduzir a quantidade de vapor necessário para aquecer o digestor até a temperatura desejada;
- manter uma alta concentração de sólidos dissolvidos no licor negro, reduzindo a carga nos evaporadores do sistema de recuperação².

Estudando a influência do álcali ativo e da sulfidez na polpação de cavacos de *Eucalyptus saligna* em cozimentos sulfato, variando-se o álcali ativo

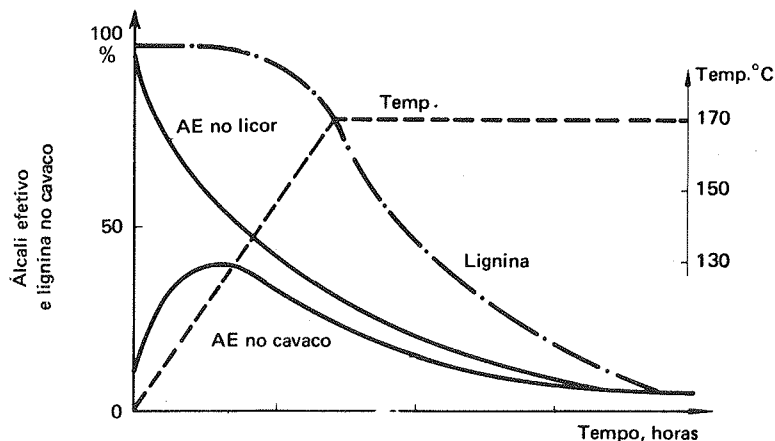


FIGURA VI.12 - Consumo de álcali e remoção da lignina durante cozimento kraft descontinuo⁵⁴

(11,0, 13,5 e 16,0% em Na_2O em relação ao peso de madeira seca) e a sulfidez (5,5, 20,5 e 35,5% em Na_2O), e mantendo-se as demais condições constantes, Bugajer e colaboradores chegaram aos resultados expostos na Figura VI.13. Estes resultados mostraram que:

- aumentos da carga de álcali ativo acima de 13,5% não melhoram, significativamente, nem o rendimento depurado, nem o número Kappa;
- redução da carga de álcali abaixo de 13,5% apresenta teor de rejeitos (diferença entre rendimento total e depurado) e número Kappa tão elevados que levam a considerar incompleto o cozimento⁵⁶.

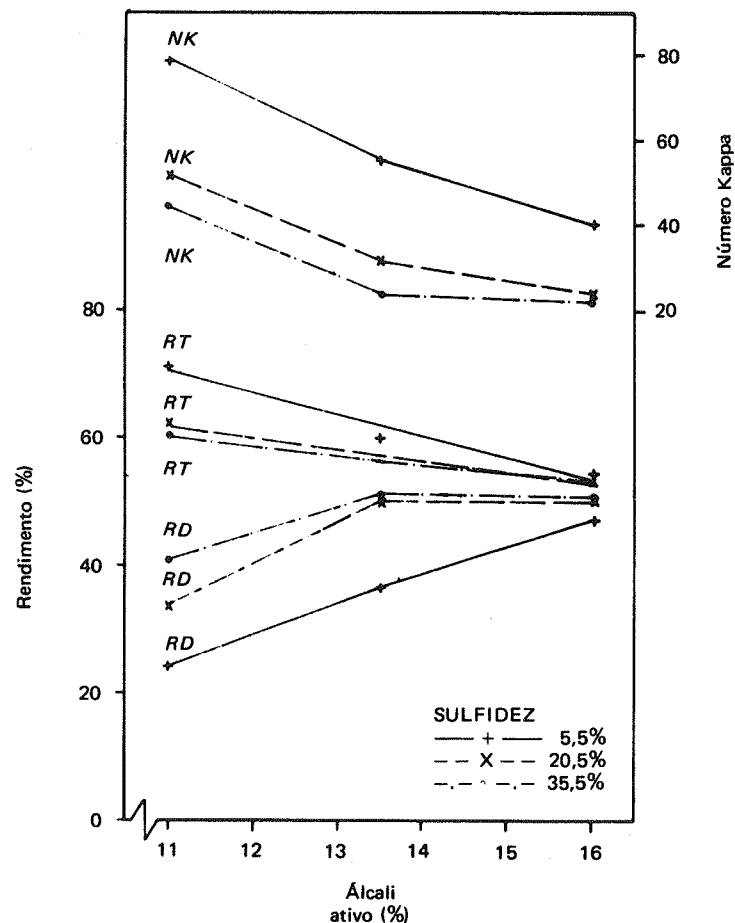


FIGURA VI.13 - Variação das características de cozimento kraft de *Eucalyptus saligna* em função do álcali ativo e sulfidez⁵⁶. NK - número Kappa; RD - rendimento depurado; RT - rendimento total

Em relação às propriedades físicas da pasta, os aumentos da carga álcali efetivo causam maior resistência ao rasgo, enquanto as resistências à tração e ao estouro ficam diminuídas. Estas pastas, ainda, demandam mais energia na refinação³⁵.

A relação reagentes/madeira está intimamente associada com a concentração do licor de cozimento e, portanto, devem ser vistas em conjunto. Uma fábrica é capaz de diminuir, dentro de certos limites, o seu ciclo de cozimento, elevando a relação reagente/madeira, embora, provavelmente, com perda no rendimento. Cargas de álcali abaixo de um mínimo, mesmo com aumento do tempo de digestão, são insuficientes para produzir uma pasta satisfatória². Bugajer et alii⁵⁶ obtiveram os resultados mostrados na Figura VI.14, em cozimentos kraft de *Eucalyptus saligna*, variando o tempo de cozimento e a carga de álcali ativo empregado (11,0, 13,5 e 16,0% em Na₂O em relação à massa de madeira seca), e mantendo-se as demais condições constantes (relação

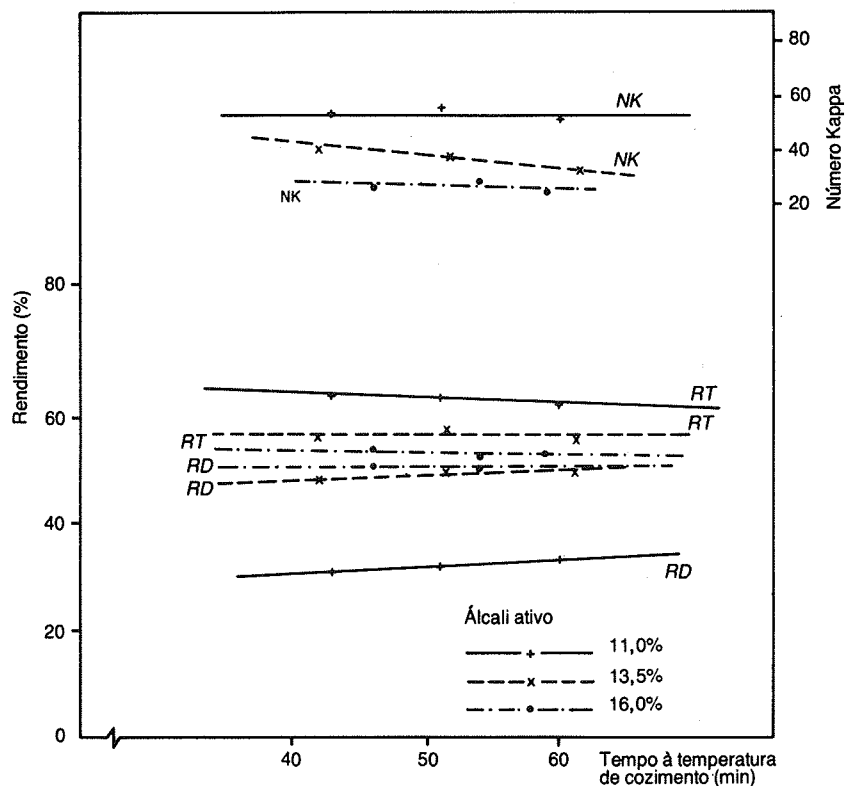


FIGURA VI.14 - Variação das características de cozimento kraft de *Eucalyptus saligna* em função do tempo à temperatura de cozimento e álcali ativo. NK - número Kappa; RD - rendimento total

licor/madeira 4:1, sulfidez 20,5% em Na₂O, temperatura de cozimento de 165°C e tempo de 60 min até a temperatura de 165°C). Nessa figura observa-se, ainda, que cargas de álcali ativo de 11,0% não atingem os resultados de cargas 13,5%, mesmo com tempos mais longos.

Concentração do álcali ativo no licor

Concentrações muito baixas devem ser evitadas porque prolongam o tempo de cozimento sem melhorar a pasta e pelo fato de ser necessária uma concentração mínima para manter em solução os compostos dissolvidos da madeira. Havendo queda de pH, fragmentos de lignina poderão ser precipitados sobre as fibras, promovendo uma elevação do número Kappa, ao invés de seu decréscimo. A redeposição de hemiceluloses também é favorecida pela queda do pH durante o cozimento². A injeção de álcali para manter a concentração acima do valor crítico evita a redeposição de lignina e as pastas terão uma alvura maior com teores de lignina e pentosanas menores que as produzidas sob condições convencionais.

Alterando-se a concentração dos reagentes, reduzindo-se a relação licor/madeira e mantendo-se a carga de álcali constante, pode-se aumentar a velocidade do cozimento, desde que a carga de reagentes esteja acima do mínimo necessário. Na prática industrial, a escolha da concentração do licor decorre de razões econômicas e do desempenho do sistema de recuperação. O uso de alta concentração, isto é, a baixa relação licor/madeira, resulta em uma menor necessidade de evaporação do licor negro, com economia de vapor, e em uma redução da eficiência da caustificação devido ao aumento da concentração do licor branco².

Sulfidez

Bugajer et alii⁵⁴ obtiveram os resultados mostrados na Figura VI.15, em cozimentos kraft de *Eucalyptus saligna*, variando o álcali (11,0, 13,5 e 16,0% em relação à massa de madeira seca em estufa) e a sulfidez (5,5, 20,5, 35,5% em Na₂O), e mantendo-se as demais condições constantes (temperatura de cozimento de 165°C, tempo de aquecimento de 60 min, fator H de 750 e relação licor/madeira de 4:1)⁵⁶. Nessa figura observa-se, também, que em uma sulfidez de 5,5% ocorre a deslignificação do material a nível tão baixo que só pode ser melhorado com uma adição elevada de álcali; já em uma sulfidez de 20,5% e de 35,5% a deslignificação procede normalmente, exceto quando a carga de álcali ativo aplicada (11,0%) é insuficiente⁵⁷. Desta experiência conclui-se que:

- uma alta sulfidez por si só não garante bons resultados se a carga de álcali for insuficiente;
- um aumento de sulfidez de 20,5% para 35,5% não apresenta benefícios quanto aos rendimentos, total e depurado, ou quanto ao número Kappa.

Enquanto para as folhosas admite-se serem marginais as vantagens do emprego de sulfidez superior a 20%, para as coníferas recomenda-se o uso de 25 a 30%, especialmente no caso de produção de pastas branqueáveis. Uma sulfidez acima de 25% traz o inconveniente do aumento no nível de odor nos efluentes da fábrica. Níveis de 40% constituem o máximo normalmente conseguido, normalmente, por sistemas de recuperação convencionais².

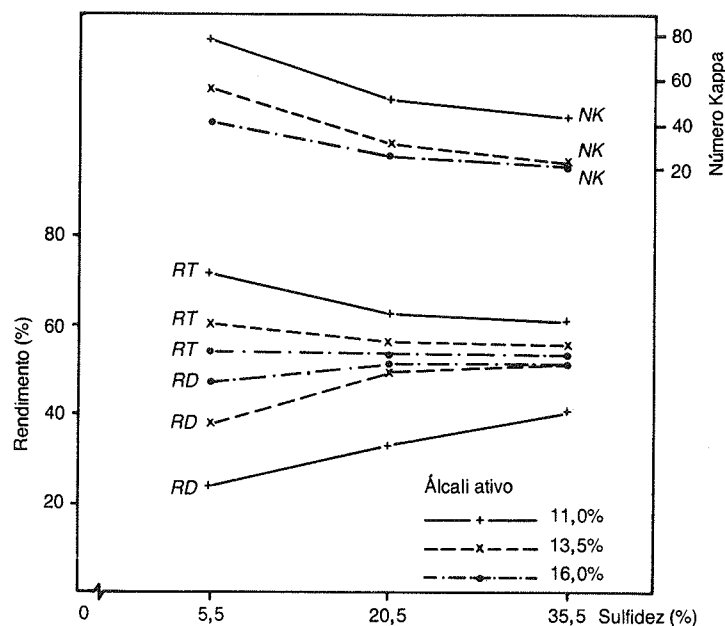


FIGURA VI.15 - Variação das características de cozimento kraft de *Eucalyptus saligna* em função do álcali ativo e sulfidez%. NK - número Kappa; RD - rendimento depurado; RT - rendimento total

A composição das pastas para um determinado teor de lignina não é afetada, sensivelmente, pela variação de sulfidez. Como o sulfeto acelera a deslignificação para um determinado teor de lignina, nas pastas soda os carboidratos sofrem um ataque maior por terem sido submetidos a uma carga maior de álcali por tempos mais longos e a temperaturas mais altas. Assim, as pastas soda são, invariavelmente, mais fracas que as pastas kraft de igual teor de lignina. Rydholm⁴, comparando pastas kraft com rendimentos e teores de lignina semelhantes, aponta uma melhoria notável nas propriedades de resistência como resultante de aumento de sulfidez na faixa de 0 a 20%, quando ocorre um forte aumento na velocidade de polpação, sendo pequenos, mas ainda perceptíveis, os benefícios auferidos por uma sulfidez maior que 20%.

Tempo e temperatura

O tempo e a temperatura são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento.

Na faixa de temperatura entre 150 e 170°C, o rendimento para um determinado teor de lignina não varia significativamente em cozimentos uniformes⁴. Acima de 180°C, a celulose torna-se cada vez mais suscetível à degradação². Em temperaturas acima de 190°C, a perda de rendimento é grande³⁵ e a temperatura máxima de cozimento normalmente empregada situa-se entre 170 e 175°C³⁵. Temperaturas mais altas (acima de 180°C) exigem uma boa impregnação e cavacos finos³⁵.

Em cozimentos descontínuos, o licor é introduzido no digestor em temperatura inferior ao ponto de ebulição da água (70 a 80°C) e o conteúdo do digestor é aquecido a uma temperatura pré-determinada, a qual deve ser mantida. A elevação da temperatura é feita o mais rápido possível, em função das limitações do equipamento e do vapor disponível; normalmente esta operação² leva de 1 a 2 h.

O ciclo do cozimento consiste em um período de elevação até a temperatura pré-determinada e outro período a esta temperatura. A escolha do tempo de cozimento depende da qualidade e da concentração do álcali ativo da sulfidez e da temperatura. Incrementos em qualquer uma dessas variáveis, dentro de certos limites, reduzem o tempo necessário para se atingir um determinado rendimento ou teor de lignina².

Marques et alii³⁷ testaram os efeitos de diferentes tempos à temperatura máxima (18, 29 e 67 min) e de várias temperaturas máximas (160, 167 e 174°C), e mantendo-se em 2 h o tempo até a temperatura máxima e fixando-se as demais variáveis do cozimento kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. Os resultados obtidos permitem afirmar que podem ser obtidas pastas com maiores rendimentos depurados e maiores resistências à tração e ao estouro, quando a deslignificação for conduzida a temperaturas baixas (no trabalho, 160°C) e por tempo mais longo, à temperatura máxima (no trabalho, 67 min)³⁷.

Ao lado dos aspectos tecnológicos, considerações econômicas de operação da fábrica determinam o tempo de cozimento. Com base em investigações próprias, opta-se por uma combinação de variáveis que indica o tempo ótimo em função da produção desejada, custos de capital e de produção².

Fator H

Vroom³⁸ desenvolveu um método de se expressar o tempo e a temperatura de cozimento com uma única variável, de modo que o tempo e a temperatura de qualquer cozimento pudessem ser representados por único valor numérico, o fator H.

O fator H é calculado com base na área sob a curva da velocidade relativa em função do tempo. Cozimentos com diferentes combinações de tempos e temperaturas (representados por um mesmo fator H), mas tendo constantes as demais condições, devem produzir pastas com teor de lignina e rendimento semelhantes³⁸.

No desenvolvimento do fator H³⁸ assumiu-se, de acordo com a equação de Arrhenius, que a velocidade de reação (K) é função da temperatura absoluta (T). (escala Kelvin: 0°C + 273):

$$\ln K = B - \frac{A}{T} \quad (VI.7)$$

onde:

A e B são constantes para uma determinada reação.

Segundo Maass, citado por Vroom⁵⁸, A tem um valor de 16 113. Fixando arbitrariamente a velocidade de reação a 100°C (373 K) como unidade, a equação torna-se:

$$O = B - \frac{16\ 113}{313} \quad (VI.8)$$

Desta equação resulta 43,2, que é o valor da constante B. A velocidade relativa a qualquer outra temperatura T é dada por:

$$K = \exp \cdot \left(43,2 - \frac{16\ 113}{T} \right) \quad (VI.9)$$

A Tabela VI.9 fornece os valores das velocidades relativas para temperaturas entre 100 e 199°C⁵⁸.

Conhecendo-se a curva da temperatura em função de um cozimento, mostrada na parte superior da Figura VI.16, e empregando-se os valores de velocidade relativas da Tabela VI.9, pode-se traçar a curva da velocidade em função do tempo, em horas, para este cozimento (parte inferior da Figura VI.16). A área sob tal curva determina o fator H.

O cálculo do fator H, para qualquer cozimento, consiste na determinação da área sob a curva de velocidade relativa em função do tempo. Os valores das velocidades relativas de reação são extraídas da Tabela VI.10.

Como exemplo de cálculo do fator H, considera-se o cozimento da Figura VI.16, no qual a elevação da temperatura de 80 a 170°C foi realizada em 1,5 h e o tempo, mantido à temperatura de 170°C, foi de 1,0 h. A Tabela VI.10 apresenta um cálculo aproximado da área, útil na maioria dos casos. Melhor aproximação pode ser conseguida com intervalos de tempos menores ou pela aplicação de outros métodos (Regra de Simpson ou trapezoidal)⁵⁸. O fator H desse cozimento, calculado como mostra a Tabela VI.9, foi 1 123. Para se obter o mesmo grau de deslignificação do cozimento anterior em outro realizado com a combinação de temperatura de cozimento (175°C) e tempo de elevação desta (85 a 175°C em 1,5 h), pergunta-se por quanto tempo deve-se manter a temperatura de cozimento (175°C). Para ser atingido o mesmo grau de deslignificação, os dois cozimentos devem apresentar o fator H de 1 123. Para o segundo cozimento, como mostra a Tabela VI.10, a contribuição até ser atingida a temperatura de 175°C foi de 307, portanto, subtraindo-se 307 de 1 123, restam 816. Em uma velocidade relativa de 1 383 para 175°C, será necessário manter a temperatura de 175°C durante um intervalo de tempo de 816/1 383 igual 0,59 h, para ser atingido o mesmo fator H e, portanto, o mesmo grau de deslignificação.

Vroom⁵⁸, em seu trabalho, ressalta que pequenas variações na temperatura máxima produzem mudanças significativas nos valores das velocidades relativas de reação e, havendo flutuações na temperatura durante o período à temperatura, estas devem ser levadas em conta no fator H⁵⁸.

As aplicações do fator H não se limitam a servir de guia de comparação entre resultados de pesquisas, mas são bastante úteis, também, na prática industrial. O fator H permite:

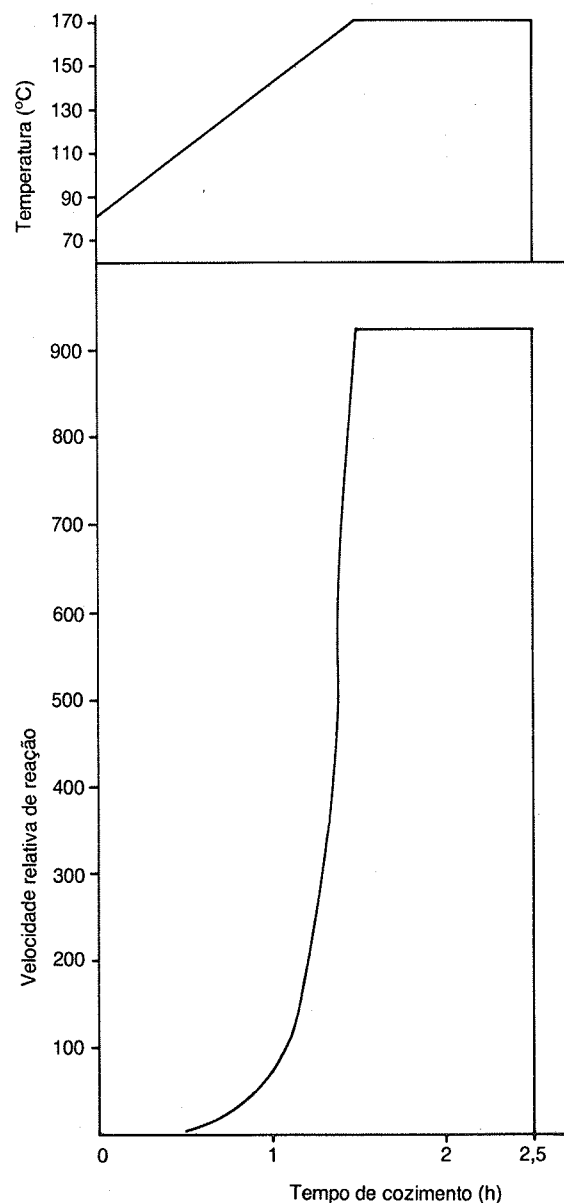


FIGURA VI.16 - Temperatura e velocidade relativa de reação em função do tempo de cozimento (adaptado de Vroom⁵⁸)

TABELA VI.9 - Velocidade relativa para cálculo do fator H (temperaturas de 100 a 199°C)

| TEMPERATURA (°C) | VELOCIDADE RELATIVA | TEMPERATURA (°C) | VELOCIDADE RELATIVA |
|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| 100 | 1,0 | 150 | 165,0 |
| 101 | 1,1 | 151 | 180,6 |
| 102 | 1,3 | 152 | 197,4 |
| 103 | 1,4 | 153 | 215,8 |
| 104 | 1,6 | 154 | 235,8 |
| 105 | 1,8 | 155 | 257,5 |
| 106 | 2,0 | 156 | 281,2 |
| 107 | 2,2 | 157 | 306,8 |
| 108 | 2,5 | 158 | 334,7 |
| 109 | 2,8 | 159 | 365,0 |
| 110 | 3,1 | 160 | 397,8 |
| 111 | 3,5 | 161 | 433,4 |
| 112 | 3,8 | 162 | 472,0 |
| 113 | 4,3 | 163 | 513,9 |
| 114 | 4,8 | 164 | 559,2 |
| 115 | 5,3 | 165 | 608,3 |
| 116 | 5,9 | 166 | 661,5 |
| 117 | 6,6 | 167 | 719,1 |
| 118 | 7,3 | 168 | 781,3 |
| 119 | 8,1 | 169 | 848,7 |
| 120 | 9,0 | 170 | 921,4 |
| 121 | 10,0 | 171 | 1 000,1 |
| 122 | 11,1 | 172 | 1 085,1 |
| 123 | 12,3 | 173 | 1 176,9 |
| 124 | 13,6 | 174 | 1 275,9 |
| 125 | 15,1 | 175 | 1 382,8 |
| 126 | 16,7 | 176 | 1 498,1 |
| 127 | 18,5 | 177 | 1 622,5 |
| 128 | 20,4 | 178 | 1 756,6 |
| 129 | 22,6 | 179 | 1 901,1 |
| 130 | 24,9 | 180 | 2 056,7 |
| 131 | 27,5 | 181 | 2 224,3 |
| 132 | 30,4 | 182 | 2 404,8 |
| 133 | 33,5 | 183 | 2 599,0 |
| 134 | 36,9 | 184 | 2 807,9 |
| 135 | 40,7 | 185 | 3 032,6 |
| 136 | 44,8 | 186 | 3 274,2 |
| 137 | 49,3 | 187 | 3 533,8 |
| 138 | 54,3 | 188 | 3 812,8 |
| 139 | 59,7 | 189 | 4 112,5 |
| 140 | 65,6 | 190 | 4 434,2 |
| 141 | 72,1 | 191 | 4 779,6 |
| 142 | 79,2 | 192 | 5 150,2 |
| 143 | 86,9 | 193 | 5 547,7 |
| 144 | 95,4 | 194 | 5 974,1 |
| 145 | 104,6 | 195 | 6 431,2 |
| 146 | 114,7 | 196 | 6 921,1 |
| 147 | 125,7 | 197 | 7 445,9 |
| 148 | 137,7 | 198 | 8 008,1 |
| 149 | 150,8 | 199 | 8 610,1 |

TABELA VI.10 - Cálculo do fator H e cálculo do tempo total necessário para atingir o mesmo fator H, quando a temperatura de cozimento é elevada para 175°C^{a, b}

| TEMPO DO INÍCIO (h) | TEMPERATURA (°C) | VELOCIDADE RELATIVA DA REAÇÃO (K) | VELOCIDADE MÉDIA (K̄) | VELOCIDADE DE INTERVALO DE TEMPO (Δt) | H ^c (K̄ × Δt) |
|----------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 0,00 | 80 | 0 | 0 | 0,25 | 0 |
| 0,25 | 95 | 0 | 2 | 0,25 | 1 |
| 0,50 | 110 | 3 | 9 | 0,25 | 2 |
| 0,75 | 125 | 15 | 41 | 0,25 | 10 |
| 1,00 | 140 | 66 | 162 | 0,25 | 41 |
| 1,25 | 155 | 258 | 590 | 0,25 | 148 |
| 1,50 | 170 | 921 | | | |
| Total no ciclo | | 170 | 921 | | |
| ou: | | 85 | 0 | 0,25 | 0 |
| 0,25 | 100 | 1 | 3 | 0,25 | 1 |
| 0,50 | 115 | 5 | 15 | 0,25 | 4 |
| 0,75 | 130 | 25 | 65 | 0,25 | 16 |
| 1,00 | 145 | 105 | 252 | 0,25 | 63 |
| 1,25 | 160 | 398 | 891 | 0,25 | 223 |
| 1,50 | 175 | 1383 | | | |
| Total no aquecimento | | 170 | 921 | 1 | 202 |
| Total no ciclo | | | | | 921 |
| Total no aquecimento | | | | | 1 123 |
| Total no aquecimento | | | | | 307 |
| Total no ciclo | | | | | 816 |
| Total no ciclo | | | | | 1 123 |

(Δt 0,59 = 2,09 - 1,50)
 (a) Calculado para o número inteiro mais próximo, velocidades relativas tomadas da Tabela VI.10.
 (b) Calculado dividindo-se 816 por 1 383.

- mudanças de tempo e temperatura de cozimento, enquanto o grau de deslignificação é mantido constante;
- ajustar o tempo da descarga do digestor; em casos onde o controle não for possível, calcula-se o fator H à medida que o cozimento prossegue, efetuando-se a descarga quando for atingido o valor de fator H desejado.

Estudando a deslignificação do eucalipto em função do fator H, Pacini et alii⁵⁵ mostraram que, nas condições experimentais adotadas, a reação de deslignificação atinge o seu limite a um fator H por volta de 700, quando para coníferas, normalmente, seria de 1 500 a 2 000, conforme ilustra a Figura VI.17⁵⁵. Como consequência direta, para uma determinada produção diária, o eucalipto necessita de um menor volume de digestores⁵⁵. As variações do rendimento de cozimento de *Eucalyptus saligna*, consumo de álcali e deslignificação de madeira e número de permanganato em relação ao fator H podem ser observadas nas Figuras VI.18, VI.19 e VI.20, respectivamente⁵⁵.

MODIFICAÇÕES DO PROCESSO KRAFT

Enquanto a base química da polpação alcalina e do sistema de recuperação dos compostos químicos é, praticamente, a mesma desde a sua descoberta, houve uma grande evolução em matéria de equipamentos e diversificação de matérias-primas incluindo a maioria das espécies hoje em uso industrial, uma ampla variedade de plantas anuais e o processamento de sobras de madeira, como, por exemplo, serragem. Conseqüentemente, a atual indústria kraft possui uma capacidade muito maior que a do início do século: opera continuamente, gera produto de qualidade superior à dos outros processos de polpação, produz uma boa parte de sua própria energia, recupera os reagentes químicos com alta eficiência, além de gerar, com madeiras de fibras longas resinosas, subprodutos de valor, como a terebintina e o "tall-oil". Assim, embora a polpação kraft seja o processo de produção de pasta química mais empregado atualmente, apresenta várias deficiências, tais como:

- uma maior quantidade de matéria-prima necessária por tonelada de produto em comparação com o processo sulfito;
- poluição da atmosfera com os compostos voláteis de enxofre;
- necessidade de processar seus efluentes aquosos altamente poluidores, exigindo um investimento extremamente alto por tonelada do produto;
- para atingirem altas alvuras, as pastas kraft exigem vários estágios de branqueamento e a adição de diversos produtos químicos;
- grande parte da carga de álcali, como já mencionado, é consumida na neutralização de compostos ácidos resultantes da degradação dos carboidratos.

Apesar de todas estas desvantagens, o processo kraft apresenta importantes vantagens já citadas sobre os demais processos de produção de pasta celulósica. Visando superar suas desvantagens, diversas modificações no processo kraft têm sido estudadas, apesar da resistência da indústria a inovações, principalmente pelas seguintes causas:

- investimento de capital de uma fábrica kraft, comparado ao valor de seu produto, é extremamente alto, impedindo uma rápida amortização;

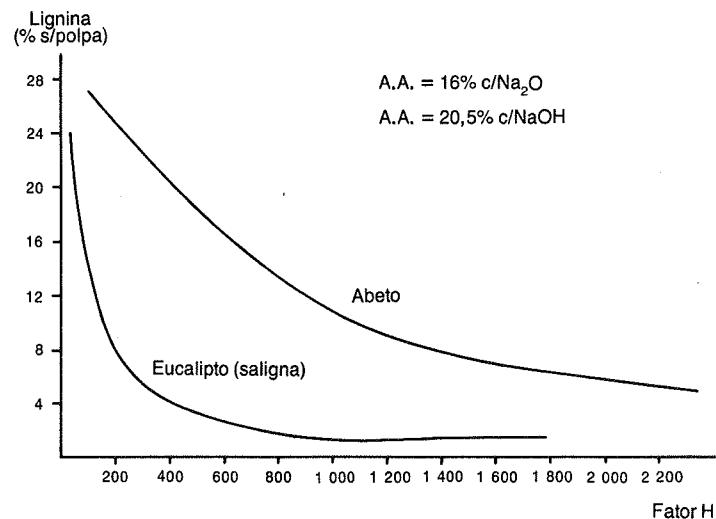


FIGURA VI.17 - Porcentagem de lignina na pasta em relação ao fator H para cozimentos kraft de *Eucalyptus saligna* e abeto⁵⁵

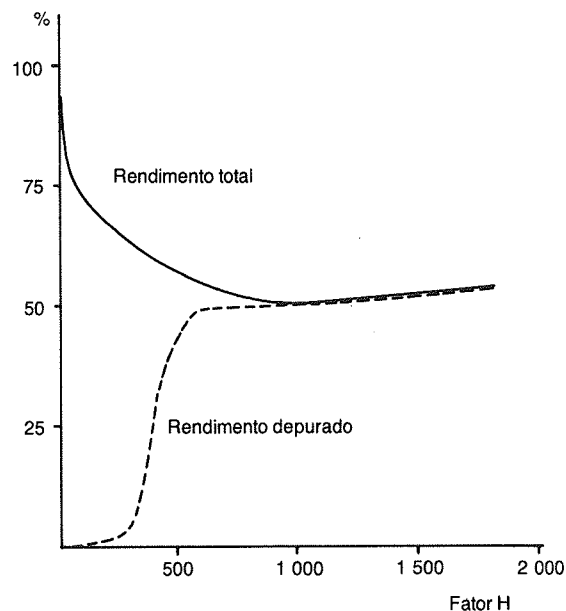


FIGURA VI.18 - Rendimento total e depurado de cozimento kraft de *Eucalyptus saligna* em relação ao fator H⁵⁵

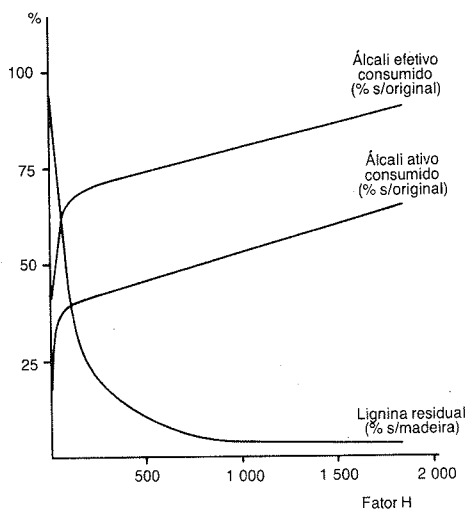


FIGURA VI.19 - Consumo de álcali e deslignificação da madeira em relação ao fator H em cozimento kraft de *Eucalyptus saligna*⁵⁵

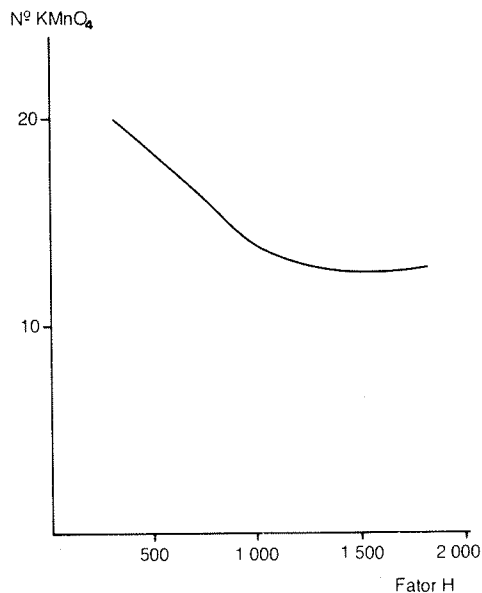


FIGURA VI.20 - Número de permanganato em relação ao fator H para cozimento kraft de *Eucalyptus saligna*⁵⁵

- mudança de escala de laboratório ou planta-piloto para escala industrial envolve fatores de ampliação próximos a 1 000, trazendo uma série de dificuldades, pois fábricas novas podem enfrentar períodos de meses ou anos com problemas de operação sem serem resolvidos, antes que se produza a pasta com a qualidade desejada².

Segundo Worster⁶, um novo processo para substituir o processo kraft deve apresentar as seguintes características:

- ser livre de sulfetos inorgânicos capazes de formar compostos malcheirosos de enxofre;
- não utilizar reagentes que degradem os carboidratos e, conseqüentemente, diminuam o rendimento;
- ser capaz de solubilizar grande parte de lignina ou modificá-la quimicamente, de modo que a lignina transformada possa contribuir para as características desejáveis da pasta;
- não utilizar cozimento em vários estágios e nem condições de pressão, tempo e temperatura superiores aos empregados nos processos atuais;
- utilizar um sistema de recuperação mais simples que o usado no processo kraft, sem, entretanto, criar condições perigosas para a segurança;
- não causar poluição do meio ambiente.

Para Gomide⁵⁹, o processo soda teria potencial para substituir o kraft se, por meio do uso de aditivos, sua taxa de deslignificação, seu rendimento e qualidade de sua polpa pudessem ser melhoradas até o nível do processo kraft.

O processo kraft é, essencialmente, o processo soda com o Na₂S, como aditivo. O ideal seria substituir o Na₂S por outro aditivo que não causasse a poluição atmosférica do processo kraft e fosse capaz de manter os resultados quanto à deslignificação e às propriedades da pasta.

Dos processos sugeridos para modificar o processo kraft, os mais importantes são o cozimento rápido em fase vapor e o cozimento com aditivos visando proteger os carboidratos de degradação alcalina. O processo álcali-O₂, fora o âmbito deste capítulo, é considerado promissor para competir com o kraft, embora a pasta por ele produzida apresente uma resistência inferior à pasta kraft⁵⁹.

Cozimento rápido em fase vapor

No cozimento em fase vapor, os cavacos são impregnados com a quantidade de licor necessária para a digestão. Após a remoção do excesso não absorvido, o cozimento prossegue apenas com o licor introduzido no cavaco².

Neste processo kraft modificado distinguem-se os seguintes estágios:

- pré-vaporização dos cavacos;
- penetração forçada do licor nos cavacos, com subsequente remoção do excesso;
- rápido aquecimento dos cavacos impregnados até a temperatura de cozimento;
- manutenção desta temperatura por um período de tempo no qual se procede o cozimento em fase vapor^{2, 60}; no cozimento rápido em fase vapor, os

reagentes devem estar na madeira antes do aquecimento, sendo este efetuado de maneira rápida.

Kleinert, citado por Foelkel & Barrichelo⁶⁰, ao propor este método acreditava ser possível a remoção de grande parte da lignina em 10 a 20 min à temperatura em torno de 185°C, sem apreciável degradação ou solubilização de celulose e sem prejuízo às propriedades físicas das fibras. As vantagens que este processo apresenta são:

- redução do consumo de reagentes;
- redução do consumo de energia, pois é menor o volume de líquido que deve ser aquecido à temperatura máxima;
- aumento do teor de sólidos no licor utilizado;
- redução do tempo por ciclo de cozimento^{2, 4, 60}.

Foelkel & Barrichelo⁶⁰, através de experimentos com o *Eucalyptus saligna*, chegaram a obter um rendimento depurado em pasta superior ao conseguido pelo processo kraft convencional e com resistência muito boa, embora ligeiramente inferior à celulose obtida pelo processo convencional; concluíram ser viável a produção de celulose de boa resistência e rendimento pela deslignificação rápida proposta por Kleinert.

Entretanto, segundo Shelfer & Hartley, o processo de cozimento em fase vapor não apresenta razões suficientes para ser considerado uma alternativa viável para o processo kraft convencional⁶¹.

Maiores informações sobre o cozimento em fase vapor podem ser encontradas na literatura^{2, 4, 8, 60, 62, 69}.

Uso de aditivos

A razão do baixo rendimento da polpação alcalina é conseqüência da degradação dos polissacarídeos da madeira. Como já foi visto (p.185), as reações de despolimerização dos carboidratos da madeira até a temperatura de 150°C constituem a principal causa de degradação alcalina dos carboidratos. Na temperatura de cozimento (160 e 180°C) ocorre a hidrólise alcalina das ligações β -glucosídicas, fracionando polissacarídeos e expondo uma nova unidade terminal redutora, sensível a novas reações de despolimerização^{2, 6, 59, 70}.

A degradação dos polissacarídeos da madeira durante o cozimento alcalino pelas reações de despolimerização terminal, degradando cerca de 35% dos carboidratos da madeira², pode ser minimizada por⁷¹:

- uma redução do grupo terminal aldeído a grupo álcool (por exemplo, com borohidretos e hidrazina);
- uma oxidação dos grupos aldeídos a grupos carboxílicos (por exemplo, com polissulfetos e quinonas);
- um bloqueio dos grupos terminais (por exemplo, com um tratamento com sulfeto de hidrogênio gasoso em meio alcalino).

O emprego em escala industrial destas modificações aplicadas ao processo de polpação alcalina tem encontrado obstáculos devido a diversos problemas como poluição, recuperação, custo e dificuldades tecnológicas^{2, 4, 6, 8, 59, 72}.

O processo polissulfeto já foi adotado por algumas fábricas⁷³, desde o início, em 1973, da produção de celulose pela fábrica M. Peterson & Son, em Mors, Noruega⁷⁴.

Usando uma proporção de licor (madeira de 3,5 L/kg e elevando-se a temperatura de 80°C até a máxima, em intervalo de 2 h, procurou-se comparar essas alternativas de modificação do processo kraft. As condições usadas nessa experiência foram as seguintes:

| | Com polissulfeto | Com antraquinona |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Temperatura máxima | 170°C | 164 a 176°C |
| Sulfidez | 30% | 50% |
| Carga de álcali efetivo | 3,5 a 6,3 kmol/t de madeira | 3,5 a 6,3 kmol/t de madeira |

O polissulfeto foi produzido pelo método Moxy, pela oxidação de licor com sulfidez original de 30 ou 50%, e a carga de antraquinona, aplicada na forma de pó sobre os cavacos de cozimento, foi de 1 a 8 kg/t de madeira. A composição dos licores brancos antes e após a oxidação apresentou os dados mostrados na Tabela VI.11.

TABELA VI.11 - Composição dos licores brancos

| COMPONENTE | LICOR BRANCO | | | |
|---|--------------|--------|---------------|--------|
| | NORMAL | | ALTA SULFIDEZ | |
| | antes | depois | antes | depois |
| NaOH (g/L) | 84,0 | 108,0 | 54,4 | 86,0 |
| Na ₂ S (g/L) | 39,0 | 9,2 | 58,5 | 15,4 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ (g/L) | — | 13,8 | — | 20,9 |
| S de polissulfeto (g/L) | — | 6,8 | — | 10,1 |

O processo soda com adição de quinonas, especificamente a antraquinona (AQ), apresenta resultados comparáveis ao kraft e pode usar os equipamentos convencionais desse processo sem acarretar problemas de poluição⁵⁹. O processo soda-AQ está atingindo uma posição de destaque entre aqueles que têm potencialidade de superar o kraft⁵⁹. A adição de aditivos de compostos de quinona em cozimentos kraft permite reduzir, consideravelmente, a sulfidez⁶³.

A empresa japonesa Honshu Paper Co. já utiliza essa tecnologia em sua fábrica de Kushiro para fazer papelão kraft (1 700 t/dia) e celulose branqueada (200 t/dia). A adição de 0,02% sobre a madeira seca de 1,4 dihidro, 9,10 dihidroxi-antraceno (DDA) aumenta o rendimento do cozimento de 1,5%⁷³.

Maiores informações sobre os processos modificativos de polpação alcalina podem ser encontrados nas referências citadas, conforme relação a seguir.

| | |
|-----------------------------|---|
| Borohidreto de sódio | 2, 4, 8, 59, 61, 71, 98-103 |
| Quinonas | 59, 63, 73, 122-132 |
| Ditionito de sódio | 4, 98 |
| Hidrazina | 59, 97, 98 |
| Polissulfetos | 2, 4, 8, 35, 59-63, 70-73, 80, 111, 114-121, 128 |
| Sulfeto de hidrogênio | 35, 59, 61, 63, 71, 104-114 |

Deslignificação modificada em cozimento kraft

Na manufatura de pasta kraft, o licor negro passa por um processo de recuperação, enquanto (exceto no estágio de oxigênio) os licores provenientes do processo subsequente de branqueamento são descarregados nos efluentes, resultando em uma considerável poluição das hidrovias. Uma deslignificação prolongada ou estendida é considerada de valor. Este sistema, por um lado, rende maiores quantidades de matéria orgânica para recuperação, eleva a taxa de recuperação energética na fornalha, diminuindo, concomitantemente, a carga poluente na operação de branqueamento. Por outro lado, o cozimento prolongado afeta desfavoravelmente a viscosidade da pasta, o que se revela como proibitivo do ponto de vista da qualidade da pasta. Por isso, a prática, na maioria dos casos, estabelece como limite inferior de deslignificação um número Kappa entre 30 e 35.

Aproveitando conhecimentos isolados, colhidos em épocas anteriores, chegou-se a desenvolver, em 1978, uma nova concepção, a da deslignificação modificada. Com as alterações possíveis e sugeridas, a deslignificação pode ser levada a níveis de número Kappa consideravelmente inferiores do que era comum naquela época, sem que a pasta mostrasse uma queda proibitiva da viscosidade e sem que as suas características mecânicas fossem seriamente comprometidas.

Convém lembrar que, em um cozimento convencional, toda carga de álcali efetivo é introduzida, desde o início, pelo licor branco no reator. Deste nível máximo de concentração de álcali, a massa lignocelulósica a consome gradualmente nas diversas reações que se seguem, havendo necessidade, desde o início, de um excesso suficiente de álcali, garantindo uma concentração apreciável no fim do cozimento, e evitando, assim, reações secundárias indesejáveis como, por exemplo, reprecipitação da lignina sobre as fibras de celulose.

Devido à incerteza deste mecanismo na prática, recomenda-se uma aplicação nivelada do álcali durante todo o período de deslignificação, iniciando-se com a introdução de 30 a 50% do álcali teoricamente necessário. Nas experiências, a pasta assim tratada foi lavada e levada em contato com outra quantidade de licor branco. Este tipo de procedimento é mais adequado quando se usa um digestor contínuo, se bem que as primeiras experiências foram realizadas em digestor de batelada, em laboratório.

Em 1960, Sloman já havia notado que a capacidade de dissolução da lignina era seriamente comprometida quando o licor continha certa quantidade desta dissolvida. Experiências sistemáticas com licores que continham teores crescentes de lignina dissolvida, corroboraram este fato. A seletividade do processo é influenciada, ainda, por outros fatores. Assim, um aumento da sulfidez do licor beneficia a seletividade. Entre os outros fatores de importância,

citam-se a diminuição da sulfidez e da concentração de hidróxido durante o tempo de cozimento. Do ponto de vista da seletividade, uma concentração mais elevada dos sulfetos, no início do cozimento, é mais apropriada, principalmente se for seguida de uma fase posterior ao cozimento a uma concentração mais baixa. Quanto mais baixa a concentração do hidróxido, no início do cozimento, tanto melhor é a seletividade. Este fato é contrário àquilo que, como foi mencionado, constitui a característica do cozimento convencional.

Embora sejam mais difíceis de se executar quando se opera um digestor descontínuo, essas modificações não oferecem problema em um digestor contínuo, mesmo que este tenha que ser adaptado a essas tarefas. Para tal fim, subdivide-se a altura do recipiente em compartimentos, aplicando-se, a meia altura, dutos pelos quais circula o licor conforme a necessidade, concorrente ou contracorrente ao fluxo de material que está sendo cozido. Este princípio tem sido aplicado em digestores contínuos de dois vasos, tanto na fase inicial quanto na final.

Embora no cozimento kraft três fases possam ser diferenciadas (inicial, principal e final), estas, no processo convencional, perdem em significado em consequência das condições operacionais; contrastam, porém, mais claramente no cozimento modificado. Assim, a seletividade da fase final de deslignificação pode ser melhorada quando se reduz a concentração de hidróxido, principalmente na fase inicial, em comparação a usual no cozimento convencional, sem incorrer, aliás, em uma escassez de concentração de álcali. Uma concentração mais alta quanto possível de sulfetos, desde o início, mas principalmente na transição para a fase principal, e uma concentração muito baixa no fim do cozimento são responsáveis por uma boa deslignificação final. A adição de sulfeto de sódio antes da fase final aumenta a seletividade do processo. A concentração de lignina dissolvida e de íons de sódio, principalmente na fase final, devem ser mantidas a um nível baixo. Empregando um fluxo contínuo de licor branco, asseguram-se baixos teores de lignina e obtém-se pastas de elevada alvura. A desvantagem deste tipo de modificação reside em perdas consideráveis de carboidratos.

Efeito da composição do licor branco

A fim de reduzir eficientemente a carga poluente do setor de branqueamento e transferi-la à operação de recuperação, é necessário conhecer melhor os detalhes da deslignificação, em particular de que maneira pode-se tornar seletiva. Para identificar os mais importantes fatores que afetam a seletividade expressa como viscosidade e rendimento em relação ao número Kappa, realizaram-se cozimentos em um digestor de fluxo de licor contínuo. Durante o cozimento, alterando-se a composição do licor que passa por este, encontrou-se uma técnica adequada para estudar, no tempo, os efeitos de diferentes perfis de concentração de reagentes ativos.

Desses experimentos resultou que uma baixa e uniforme concentração de álcali efetivo favorece o rendimento e a viscosidade. Se isso ocorre pela subdivisão da carga de álcali, torna-se evidente que seja melhor, no início, uma concentração mais elevada de álcali, do que na fase final do cozimento. Nestas circunstâncias, a perda de rendimento será minimizada. Os experimentos confirmaram, também, que a sulfidez na concentração dos sulfetos deve ser conservada o mais elevado possível, particularmente no início da deslignifica-

ção principal. Isto otimiza a viscosidade e o rendimento. Após o início das reações próprias de deslignificação, quedas drásticas de concentração de reagentes de polpação devem ser evitadas. Estes "mergulhos" de concentração de álcali e de sulfetos produzem queda de viscosidade, em virtude do aumento de tempo de cozimento necessário para atingir certos níveis de número Kappa. Estas quedas repentinas de concentração, quando ocorrem em outros pontos do processo, afetam pouco a seletividade.

A velocidade de deslignificação e, assim, a seletividade são favorecidas por uma baixa concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento. Se a concentração da lignina dissolvida é baixa, o tempo de cozimento à temperatura estabelecida necessita um acréscimo de 30 a 50%; ocorre o que é denominado *deslignificação estendida*, onde o número Kappa, passa de 30 para 20.

Cinética do processo de deslignificação

Na produção de pasta kraft branqueada, a deslignificação deve ser estendida tão longe quanto possível em relação ao branqueamento por duas razões: a primeira, o alto custo dos reagentes de branqueamento e, portanto, do próprio processo; a segunda, uma possível redução da carga dos efluentes de branqueamento sobre o ambiente. É essencial minimizar um ataque de álcali aos carboidratos, o que pode afetar desfavoravelmente as propriedades mecânicas da pasta, além de causar um decréscimo do rendimento em pasta branqueada. Se a sulfidez é mantida elevada e em um estágio de deslignificação o oxigênio é introduzido, é possível se chegar a um nível de número Kappa igual a 15, sem perda apreciável da resistência mecânica da fibra. Entretanto, em escala industrial, certas mudanças inevitáveis devem ser feitas, de modo que as outras variáveis do processo também sejam absorvidas para que se possa produzir uma pasta com um número Kappa entre 17 e 20.

Usando os conhecimentos da cinética da polpação e do branqueamento com oxigênio, é possível programar o processo de polpação modificada, de modo a se conseguir, no laboratório, um nível de número Kappa igual a 10, o que corresponde a um nível, em escala industrial, de número Kappa entre 12 e 15.

A cinética de deslignificação tem sido estudada sob condições bem controladas de temperatura constante e composição constante do licor. Menos extenso foi o estudo da degradação dos carboidratos. Sabe-se, porém, que esta taxa é quase completamente determinada pela concentração do íon de OH⁻ e da temperatura, enquanto outras variáveis, embora importantes para a deslignificação, como a concentração de HS⁻ e a força iônica, carecem de influência sobre a degradação dos carboidratos.

O cozimento kraft, como já citado, é subdividido em três fases: inicial, principal e final. Com relação ao teor residual de lignina na madeira, a deslignificação é aparentemente de primeira ordem. Isto significa que, em experimentos à composição constante do licor, obtêm-se retas ao plotar o logaritmo do teor residual da lignina na madeira com relação ao tempo de reação. Os ângulos das retas são, porém, diferentes nas três fases (Figura VI.21).

A influência que tanto as concentrações de OH⁻ e de HS⁻, como a temperatura exercem sobre a velocidade de deslignificação em um cozimento kraft pode ser expressa por uma equação diferencial do tipo:

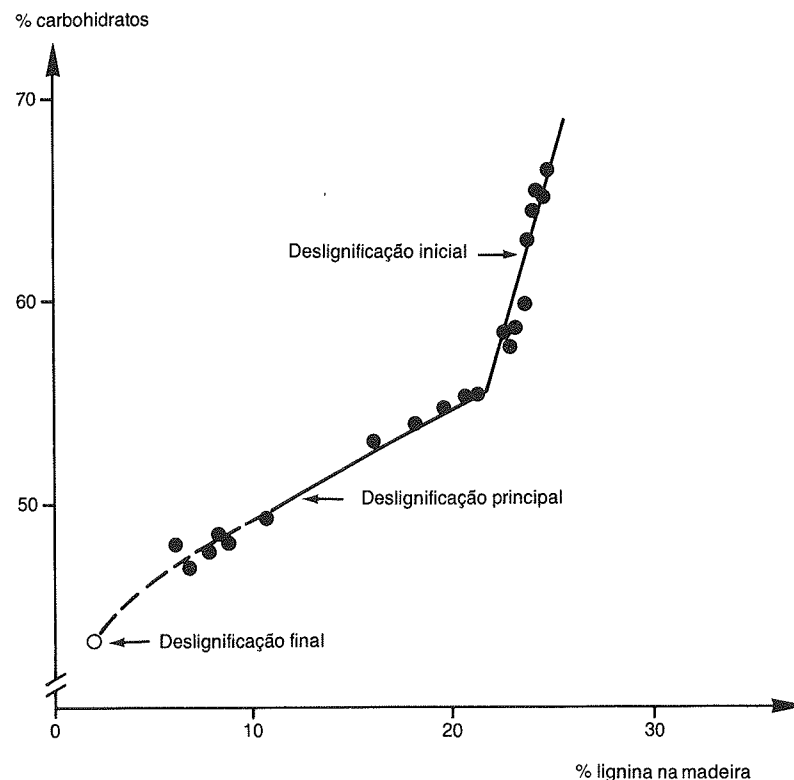


FIGURA VI.21 - Carboidratos contra lignina residual em cozimento kraft

$$-\frac{dL}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot [\text{OH}^-]^a \cdot [\text{HS}^-]^b \cdot L \quad (\text{VI.10})$$

onde:

- I = teor de lignina residual na madeira, com base na quantidade original de madeira;
- t = tempo;
- A = fator de frequência;
- T = temperatura absoluta em K;
- E_a = energia de ativação;
- R = constante universal de gás;
- a, b = constantes a serem determinadas experimentalmente.

Nota: Os expoentes a e b, bem como a energia de ativação E_a diferem nas três fases (Tabela VI.12).

TABELA VI.12 - Expoentes e energias de ativação da reação de deslignificação nas três fases

| FASE | EXPOENTE | | E _a (kJ/mol) |
|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| | a | b | |
| Inicial | 0 | 0 | 60 |
| Principal | 0,7 — 0,8 | 0,1 — 0,4 | 150 |
| Final | 0,7 | 0 | 120 |

O conhecimento de todos os valores das constantes na equação diferencial não é suficiente para descrever os efeitos de OH⁻ e HS⁻ sobre a velocidade de deslignificação. As condições em fases anteriores afetam a velocidade em fases posteriores, como também a quantidade da lignina residual a ser removida na fase final.

Um aumento da concentração de HS⁻, na fase inicial, revela-se como favorável do ponto de vista da seletividade. Um aumento de HO⁻, na fase inicial, faz diminuir a quantidade de lignina residual L_{Ro} a ser removida na fase final lenta de deslignificação. Este aumento não afeta a velocidade na fase inicial e nem tampouco na fase final, causando um pequeno aumento na velocidade somente na fase principal.

Uma lavagem completa ou acidulação da madeira residual, entre as fases inicial e principal, seguida por um retorno à composição original do licor, retarda a deslignificação principal e aumenta a lignina residual. O efeito do perfil da concentração de álcali, expresso pela variação da concentração do íon OH⁻ durante o cozimento, apresenta-se de forma complexa. A fim de se atingir uma deslignificação seletiva, parece essencial evitar uma concentração demasiadamente alta no início, pois a perda por degradação dos carboidratos seria maior do que o ganho com a diminuição da lignina residual; é prejudicial, também, uma deficiência de álcali após a deslignificação ter-se iniciado, porque este fenômeno causará um aumento substancial da lignina residual.

A diminuição da concentração de Na⁺, da força iônica, aumenta a velocidade da deslignificação, tanto na fase principal, quanto na fase final. A degradação dos carboidratos é pouco afetada pela força iônica. Esta, sendo na fase inicial, não afeta a velocidade de deslignificação nas fases principal e final, nem a quantidade de lignina residual L_{Ro}. Para assegurar-se boa seletividade, é essencial conseguir uma baixa concentração de Na⁺ na fase final do cozimento.

Quando se usa alta sulfidez para se obter concentração alta de HS⁻, quantidades apreciáveis de SO₂ são emitidas pela chaminé do forno de recuperação. A fim de proteger o ambiente, o SO₂ deve ser extraído dos gases por lavagem; desta maneira, o sulfito aparece no licor branco. Concentrações moderadas aceleram ligeiramente o cozimento kraft. Adicionar sulfitos no início da fase final diminui a quantidade de lignina residual formada. À baixa alcalinidade, a velocidade de deslignificação na fase final é significativamente acelerada por sulfitos. Embora sulfitos favoreçam a degradação de carboidratos em cozimento kraft, no modificado, quando inseridos no lugar apropriado, exercem efeito benéfico.

Para a obtenção de um procedimento de polpação kraft bem seletiva, é essencial que:

- a concentração OH⁻, na fase inicial, seja mais baixa do que em um cozimento "normal" e, ainda, varie relativamente pouco durante o cozimento; concentrações muito baixas em álcali, localmente, devem ser evitadas;
- a concentração HS⁻ seja possivelmente alta, antes de tudo na fase inicial e na primeira parte da fase principal;
- os teores de lignina dissolvida e de íons de Na⁺ no licor de cozimento sejam baixos, especialmente na fase final.

Estes princípios podem ser aplicados à polpação contínua kraft, pelo uso de cargas múltiplas de álcali, impregnação em regime de contracorrente e polpação neste regime. Um nível de sulfidez elevada é ainda mais importante do que em polpação kraft convencional, a fim de se conseguir boa seletividade.

Existem várias alternativas para se efetuar essas modificações, principalmente quando se quer manter o efeito positivo na seletividade. Neste caso, é particularmente importante conhecer como ocorrem as mudanças na concentração de OH⁻ durante o processo.

Um modelo desenvolvido para um digestor contínuo, levando em consideração as equações cinéticas antes citadas, bem como outras que descrevem a difusão dos reagentes para dentro dos cavacos, mais o balanço de massa aplicado a diferentes espécies, estima-se, grosseiramente, no tempo, as concentrações de licor de cozimento, tanto livre como no interior dos cavacos. Com auxílio deste modelo, cozimentos tanto pelo processo kraft convencional, como pelo modificado podem ser simulados e computados.

O perfil de álcali pode ser seguido ao longo do cozimento por níveis de concentração. Este perfil durante o cozimento contínuo pode, pela introdução de reagentes na forma concorrente ou em contracorrente, ou, ainda, com retiradas múltiplas, seguidas de substituição de álcali, ser basicamente alterado. Estas variações e modificações foram estudadas com base em simulação por computador. Finalmente, "o experimento" resulta em um diagrama operacional que reflete as operações em forma de degraus que acompanham a curva contínua. Na fase final, a concentração de íons Na⁺ e a de lignina dissolvida podem ser mantidas dentro de limites baixos, conseguindo-se, assim, uma boa seletividade.

Cinética da deslignificação com oxigênio.

Os experimentos de branqueamento foram conduzidos em um modelo, sob condições constantes e bem definidas. Forneceram, como resultado, que a velocidade de deslignificação durante o branqueamento com oxigênio pode ser dissolvida por duas reações de pseudoprimeira ordem com relação à lignina remanescente nas fibras — uma deslignificação inicial rápida seguida por outra lenta:

$$-\frac{dK}{dt} = k_1 e^{-10/RT} \cdot [\text{OH}^-]^{0,1} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,1} \cdot K_1 + k_2 e^{-45/RT} \cdot [\text{OH}^-]^{0,1} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,2} \cdot K_2 \quad (\text{VI.11})$$

onde:

K₁ = lignina facilmente removida;

$K_1 + K_2$ = lignina dificilmente removida;
 lignina total estimada com número Kappa $K = K_1 + K_2$;
 valores iniciais extrapolados de K_1 e K_2 designados com K_{01} e K_{02} ;
 R = constante universal de gás, kj mole⁻¹. K^{-1} ;
 T = temperatura absoluta, K;
 P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio.

Inicialmente, a lignina (K_{02}) é lentamente dissolvida, sendo essencialmente influenciada pelas condições do processo, como, por exemplo: concentração dos íons (OH^-), pressão P_{O_2} e temperatura; na polpação kraft estendida, diminui, pois K_0 é decrescente.

A fase inicial rápida, descrita na Equação de velocidade VI.11, conta com poucos pontos experimentais caindo dentro da região, o que a torna pouco definida. A faixa de deslignificação de interesse técnico pode ser melhor descrita tendo por base o efeito das condições do processo sobre o valor inicial da lignina, eliminando-se lentamente K_{02} . Assim, a velocidade de deslignificação fica influenciada somente pela segunda parte da Equação VI.11.

Um aumento da força iônica provoca um acréscimo na velocidade de remoção da lignina. Uma boa descrição desta velocidade é dada pela seguinte equação:

$$-\frac{dK}{dt} = k_1 e^{-70/RT} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot [OH^-]^{0,6} \cdot K^{3,2} \quad (VI.12)$$

A ordem superior desta equação com relação ao teor de lignina remanescente torna-a menos aceitável, embora sua forma possa parecer mais simples.

O modelo de branqueamento indica que a degradação dos carboidratos pode ser representada por duas reações de ordem zero:

$$\frac{dm_\eta}{dt} = k_4 e^{-40/RT} \cdot [OH^-] P_{O_2}^{0,08} + k_5 e^{-53/RT} \cdot [OH^-]^{0,6} \cdot P_{O_2}^{0,1} \quad (VI.13)$$

onde:

m_η = número de cadeias (separadas) de celulose, estimado a partir da viscosidade; um aumento de um m_η equivale à quebra de ligação polímera.

Para os carboidratos, também, as condições do processo afetam a extensão de reação na fase inicial rápida, antes do início da fase mais lenta. Tanto a pressão parcial de oxigênio aumentada, quanto o aumento de temperatura e de concentração de íons de Na^+ incrementam a degradação dos carboidratos na fase inicial rápida. A mudança das fases, rápida para lenta, parece ocorrer simultaneamente para lignina e carboidratos.

O uso do conhecimento da cinética dos processos para otimizar o branqueamento ao oxigênio é ainda incipiente. Os efeitos das variáveis sobre as velocidades de reação nas duas fases e a importância relativa da fase inicial, opõem-se uma a outra do ponto de vista de seletividade. Um modelo matemá-

TABELA VI.13 - Comparação entre o processo kraft convencional e o modificado

| CONDIÇÕES DE PROCESSO | COZIMENTO | |
|--|--------------|------------|
| | Convencional | Modificado |
| Polpação | | |
| Número Kappa após cozimento | 33 | 26 |
| Viscosidade intrínseca (L/kg) | 1 203 | 1 207 |
| Deslignificação ao O_2 | | |
| Número Kappa após deslignificação | 19 | 11 |
| Viscosidade intrínseca (L/kg) | 1 030 | 990 |
| Branqueamento | | |
| Consumo Cl (%) | 4,9 | 2,7 |
| Viscosidade da pasta completamente branqueada (L/kg) | 945 | 920 |
| Rendimento (%) | 44,9 | 43,9 |
| Índice de rasgo (mNm ² /g) | | |
| a índice de tração de 110 Nm ² /g | 11,9 | 12,9 |

tico das equações cinéticas que simula a seletividade dos processos de branqueamento está, ainda, longe da perfeição. É óbvio que a temperatura deve ser a mais baixa possível, para se conseguir boa seletividade, e a concentração de álcali deve ser constante e em um nível razoavelmente baixo. No início do processo, torna-se mais vantajoso usar uma concentração elevada de álcali combinada com temperatura baixa.

Atualmente estão em uso comercial um grande número de branqueamentos, à consistência média e baixa. Faltam, porém, resultados de otimização com relação a uma melhor seletividade.

Foram produzidas amostras de pasta, combinando-se os procedimentos mais promissores de polpação kraft e de branqueamento ao oxigênio, e usando-se operação em batelada, na escala de laboratório. Trabalhando com uma sulfidez de 40%, no licor branco, conseguiu-se chegar a um número Kappa de 10 - 12 e produzir uma pasta de "mercado" completamente branqueada e de boa resistência. Um aumento da sulfidez para 45-50% melhorava a seletividade. Lignina e consumo de cloro foram baixos, quase não onerando os efluentes. Na Tabela VI.13, tem-se a comparação entre os procedimentos citados.

Recentemente apresentou-se uma Equação VI.14 que descreve a perda de viscosidade da pasta durante cozimento kraft e soda:

$$\frac{1}{\eta_t} - \frac{1}{\eta_o} = k \cdot e^{-E_a/RT} \cdot [OH^-] \cdot t \quad (VI.14)$$

onde:

η_t = viscosidade intrínseca no momento "t";
 η_o = viscosidade intrínseca no momento "o";

k = constante;

E_a = energia de ativação da degradação de carboidratos,
180 kJ mol⁻¹.

Esta equação apresenta o decréscimo da viscosidade como sendo um processo de primeira ordem com relação à concentração do íon OH⁻, nas três fases de deslignificação, sendo independente da concentração dos íons HS⁻. O decréscimo da concentração da lignina dissolvida e dos íons de sódio aumenta com a velocidade de deslignificação, sem afetar a degradação dos carboidratos.

Além das recomendações citadas anteriormente que governam o processo, e em particular a seletividade, recomenda-se, ainda, que a temperatura seja mantida baixa, particularmente no início e no fim do cozimento.

Em escala de laboratório, desenvolveram-se modelos de processos modificados de polpação, os quais consideram as recomendações citadas acima.

Verificou-se, deste modo, que a seletividade melhora, ocorrendo também um aumento na viscosidade da pasta, isto para um determinado número Kappa.

A pasta resultante branqueia mais facilmente, consumindo 10% menos cloro ativo, quando comparado com o cozimento convencional usado para produzir pastas com número Kappa 25 e mesmo nível de alvura.

Medido como índice de rasgo, a um determinado índice de tração, e a mesma viscosidade, a resistência aumenta 10%.

O acréscimo de viscosidade observada na pasta, estando esta em um determinado número Kappa, pode ser utilizada de duas maneiras. Por exemplo, é possível estender a polpação kraft de número Kappa 32 para um número 25, isto sem que ocorra diminuição da viscosidade final da pasta branqueada. Outra alternativa é obter uma seletividade mais alta de deslignificação durante o cozimento kraft, utilizando-se uma deslignificação em um estágio subsequente de branqueamento com oxigênio, levando o número Kappa presente para o número 12. Tais diminuições no teor de lignina da pasta conferem a esta, ao entrar no setor de branqueamento, benefícios substanciais com relação à economia de aplicação de reagentes em carga ambiental dos efluentes do setor.

Os resultados positivos trazidos dos experimentos em escala de laboratório motivaram o seu emprego em escala industrial. Formou-se o grupo da Kamyr, Ablström e do STFI (Instituto de Pesquisas Florestais da Suécia), que decidiu experimentar a idéia no digestor da Kamyr na usina Varkaus da Cia. Ablström (Finlândia). Os testes foram conduzidos em março e outubro de 1983, usando madeira de coníferas.

O digestor da usina de Varkaus provou ser especialmente adequado para conduzir os experimentos com o fluxo modificado de licor (Figura VI.22).

Os desvios principais de um cozimento kraft convencional foram os seguintes:

- o licor branco foi adicionado em três diferentes pontos do sistema de digestão;
- uma linha de recirculação para licor foi instalada em volta do recipiente de impregnação (linha pontilhada);
- a fase final do cozimento foi executada em contracorrente, com decréscimo gradual da temperatura.

A Figura VI.23 apresenta a concentração do álcali, obtida pelo modelo

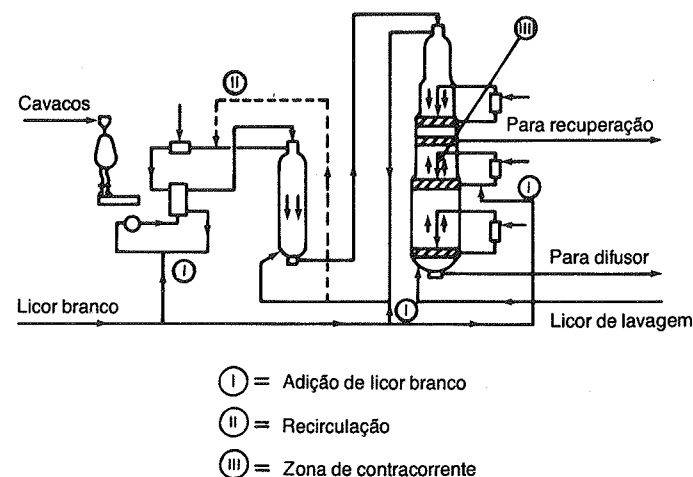


FIGURA VI.22 - Exemplo de esquema de deslignificação estendida, apresentando dois vasos para o cozimento em fase vapor/líquido

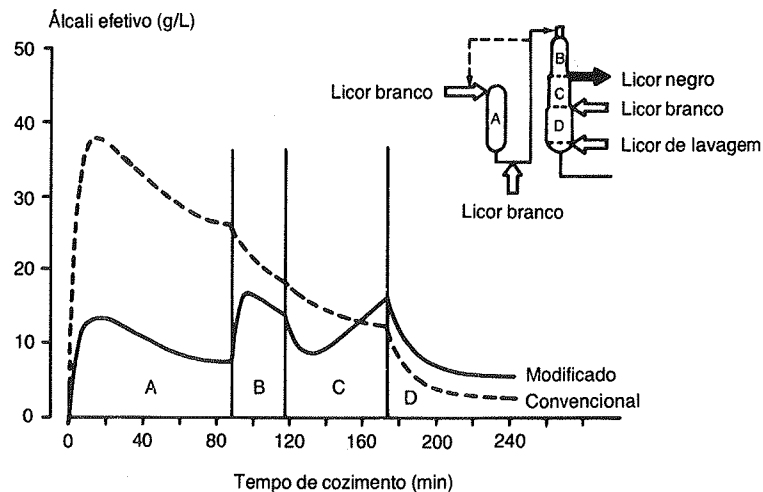


FIGURA VI.23 - Perfil de concentração de álcali efetivo dentro dos cavacos, obtido por modelagem matemática, verificado no processo esquematizado na Figura VI.22

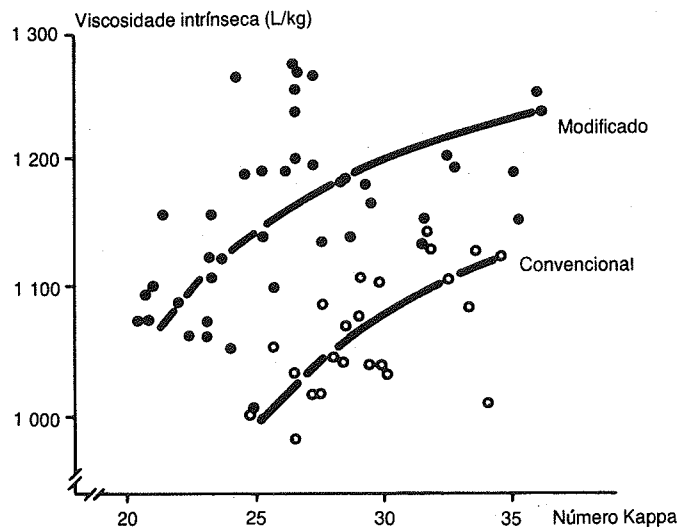


FIGURA VI.24 - Viscosidade de pasta versus número Kappa de pastas produzidas em Varkaus

para o sistema de Varkaus. Mostram-se os níveis de álcali dentro dos cavacos, obtidos tanto pela modificação como pelo cozimento kraft convencional. As concentrações de lignina dissolvida e de íons de sódio diminuem consideravelmente ao fim do cozimento, como resultado das condições de contracorrente. A temperatura e a concentração de álcali aumentaram no início da zona de lavagem "hi-heat", o que permitiu seu uso parcial para polpação. Com uma capacidade nominal de 450 t/dia, as corridas foram realizadas a níveis de produção entre 447 e 503 t/dia.

O digestor comportou-se bem e, apesar da pouca experiência anterior, o nível de número Kappa preestabelecido podia ser conseguido com um valor médio de 23,6 e um desvio padrão de 1,2.

A qualidade da pasta obtida nestes experimentos corresponde às expectativas. A seletividade do processo modificado comparado à polpação convencional é ilustrada na Figura VI.24.

Para um mesmo número Kappa, a viscosidade da pasta resultante do processo modificado foi mais de 100 unidades mais alta do que da pasta obtida em cozimento convencional, salientando-se que foram produzidos a partir da mesma madeira, usando o mesmo digestor. Assim, apesar dos resultados experimentais se apresentarem dispersos, há a indicação de que é possível fazer o número Kappa decrescer dez unidades, sem sacrificar a viscosidade da pasta, ao se passar do cozimento convencional para o modificado.

A branqueabilidade (conforme definido na Figura VI.27, p.236) das pastas foi testada em laboratório. Para atingir um nível de 90% de alvura ISO, a demanda de reagentes decresceu drasticamente, como ilustra a Figura VI.25.

Pastas provenientes de kraft convencional, quando cozidas até baixos números Kappa são dificilmente branqueadas, o que não acontece com as pastas

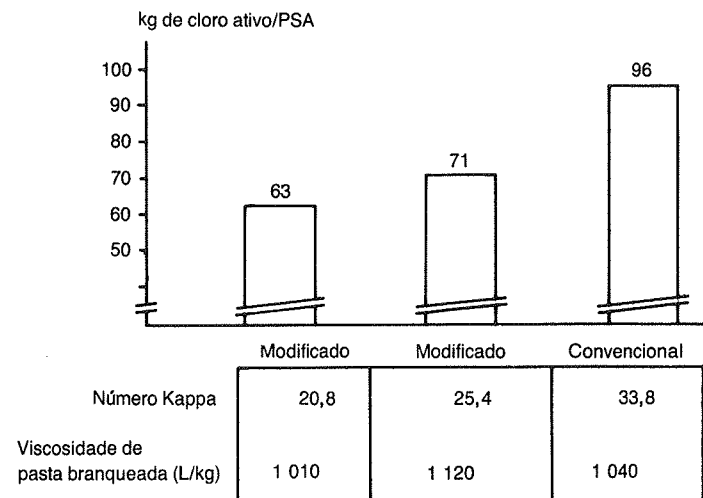


FIGURA VI.25 - Demanda de reagentes químicos de branqueamento na seqüência (DC) EDED usada para se obter pasta com alvura de 90% ISO (PSA = tonelada de pasta seca ao ar, com 10% de umidade)

produzidas pelo cozimento modificado. Este fato é ilustrado na Figura VI.25, onde aparece a carga de cloro ativo contra o número Kappa para pastas resultantes tanto do cozimento normal como do modificado.

A melhor branqueabilidade das pastas modificadas, a um determinado número Kappa, podem ser extraídas da Figura VI.26.

A Figura VI.27 ilustra o comportamento das pastas, introduzindo-se um estágio de branqueamento ao oxigênio, como segunda opção. O número Kappa diminui bastante, sem afetar a viscosidade da pasta completamente branqueada. Esta queda do número Kappa resultou em uma demanda menor de cloro ativo.

A viscosidade da pasta, quando completamente branqueada, é de nível aceitável, mesmo se o estágio com oxigênio for estendido até o número Kappa 12.

Como é difícil computar o rendimento em operações contínuas, é mais prático comparar os valores da celulose resistente à solução aquosa com 18% de NaOH, os valores R_{18} na terminologia convencional.

Mediante esses índices, verificou-se que pastas provenientes de cozimento modificado mostraram um R_{18} comparado ao de pastas convencionais com um ganho de 0,5% para um determinado número Kappa.

4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA POLPAÇÃO ALCALINA

DIGESTORES

Os digestores ou cozinhadores são vasos de pressão onde os cavacos de madeira são tratados com licor de cozimento de composição determinada, à pressão e temperatura estabelecidas, visando a produção de pasta.

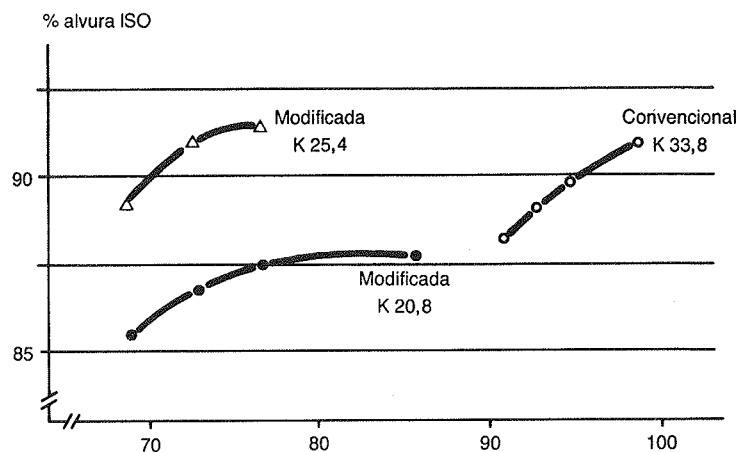


FIGURA VI.26 - Alvura versus consumo de cloro ativo (kg/t PSA). Dados obtidos segundo a seqüência (DC) EDED

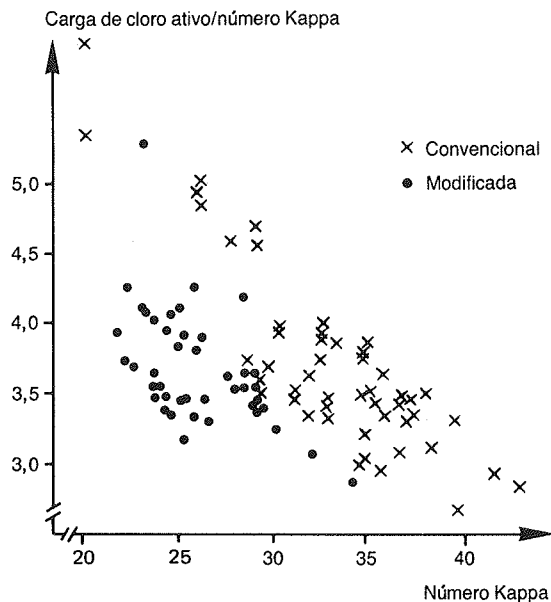


FIGURA VI.27 - Análise de dados coletados em fábricas, mostrando a branqueabilidade da pasta, definida como a carga de álcali ativo dividida pelo número Kappa da pasta não-branqueada versus o número Kappa da pasta branqueada

O ciclo de operação do cozimento é iniciado com a introdução dos cavacos e do licor no digestor, seguida pelo aquecimento do conjunto até a temperatura estabelecida, comumente em torno de 170°C. Esta é conservada durante o tempo necessário para promover a solubilização da lignina e permitir a separação das fibras.

Todavia, como o licor de cozimento é uma solução aquosa, com ponto de ebulição próximo de 100°C, à pressão atmosférica, é necessário elevar a pressão para atingir temperaturas próximas de 170°C.

Fenômenos de corrosão do digestor aparecem em todas as fábricas, porém ainda não foi encontrada uma explicação satisfatória para o seu mecanismo. Entende-se por corrosão primária aquela que ocorre de forma generalizada sobre toda a superfície exposta do digestor, resultando da interação entre parede do equipamento, madeira e licor durante a operação². A corrosividade do licor aumenta com a concentração do sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e tiossulfato de sódio, e, em alguns casos, cloreto de sódio, sulfato de sódio, carbonato de sódio e sulfato de sódio podem afetá-la. A corrosividade do licor em relação à parede do digestor aumenta com o teor de polissulfeto e tiossulfato de sódio, porém acima de certos níveis ocorre passivação. Para promover esta, recomenda-se o uso de proteção anódica ou enxofre elementar². A corrosão secundária pode ser definida como a resultante de efeitos mecânicos, sendo influenciada por incrustações, métodos de fabricação, projeto do digestor e práticas operacionais². Intensa corrosão ocorre quando:

- paredes do digestor são lavadas intermitentemente por licor e expostas ao contato com o ar;
- licor escorre pelas paredes sob as entradas de licor;
- licor circulado choca-se com as paredes;
- licor é dirigido contra as paredes por distribuição não uniforme dos cavacos².

Por motivos econômicos, a maioria dos digestores usa o aço carbono como material de construção, sendo empregado, também, o aço inoxidável na forma de revestimento⁷. As seções superiores e médias do digestor são as mais sujeitas à corrosão².

Digestores grandes são mais econômicos que os pequenos por necessitarem de quantidades específicas menores de vapor e mão-de-obra, porém não convém ter mais de um terço de produção da fábrica dependente de uma unidade, pois a parada de um digestor pode comprometer boa parte da produção, além de digestores muito grandes exigirem uma estocagem de grandes volumes de cavacos e reagentes, bem como um alto fluxo de vapor das caldeiras. Como os fluxos de vapor uniformes devem estar disponíveis em outras unidades de processo (por exemplo, secagem de papel e branqueamento), a carga do digestor deve ser cuidadosamente controlada⁴.

Os tipos de digestores empregados na polpação alcalina são os descontínuos com aquecimento direto ou indireto, os contínuos e os rotativos (quase obsoletos para a polpação kraft), que são destacados a seguir².

Digestor estacionário descontínuo com aquecimento direto

O cozimento direto em digestores estacionários pode ser realizado de duas formas principais:

- cozimento em que se alimenta o vapor pelo fundo do digestor;
- cozimento com circulação forçada exterior do licor e injeção de vapor pelo tubo de recirculação⁷⁵.

A Figura VI.28 mostra um digestor estacionário com aquecimento direto convencional, sem circulação de licor. Os cavacos e o licor são introduzidos pela parte superior, por onde também saem o ar, os gases e o vapor de alívio. O vapor é introduzido pelo fundo do digestor. Este arranjo assegura o cozimento dos cavacos na parte cônica e ajuda a estabelecer a circulação por convecção, uma vez que o calor é aplicado pela parte inferior do digestor⁷⁶. Algumas vezes, o vapor e/ou o licor são introduzidos pelas laterais.

O material na base do digestor, ou seja, na parte por onde se alimenta o vapor, é aquecido primeiro, ficando, assim, sujeito a aquecimento excessivo; como conseqüência, a pasta desta parte do digestor é mais degradada⁷⁵. Além disso, o vapor pode formar canais no digestor, tornando difícil o controle, aumentando o seu consumo e diminuindo o rendimento, a uniformidade e a qualidade da pasta⁷⁵.

Contitui uma evolução tecnológica a instalação de circulação forçada do licor em digestores com cozimento direto⁷⁵. Os acessórios necessários para circulação consistem em:

- uma placa anular de sucção, montada no interior do digestor, na sua parte inferior, tendo a forma de um cilindro reto com área adequada para desempenhar sua função (por exemplo, para um digestor de 170 m³ a placa deve ter uma área de 17 m²) e perfurações com diâmetro de 8 mm, distantes 3 mm uma da outra;
- tubulação auxiliar para promover a circulação;
- bomba de circulação⁷⁵.

Neste equipamento, o licor é retirado das saídas de sucção pela bomba de circulação, que distribui o licor através do injetor de vapor para as partes superior e inferior do cozinhador. Na saída do tubo de circulação superior e dentro do digestor, está montado um distribuidor de licor para espalhá-lo sobre toda a superfície da massa⁷⁵. O vapor direto, misturado com o licor em circulação no injetor de vapor, produz aquecimento do conteúdo do cozinhador⁷⁵.

A circulação do licor confere à pasta, obtida em digestor descontínuo estacionário com aquecimento direto, uniformidade e qualidade melhores⁷⁵. A desvantagem observada em todos os cozimentos com aquecimento direto é a diluição do licor de cozimento⁷⁵.

Digestor estacionário descontínuo com aquecimento indireto

O princípio deste modo de cozimento consiste em retirar o licor do digestor, por meio de uma bomba de circulação, aquecê-lo em um trocador de calor e devolver o licor ao digestor. A Figura VI.29 apresenta um digestor estacionário descontínuo com aquecimento indireto, onde as peneiras estão colocadas nos dois bocais, indicados por *A* e *A'*. O licor retirado pela tubulação central por meio da bomba de circulação é aquecido no trocador de calor, retornando ao digestor pelo topo através de dois bocais (*B* e *B'*) e pelo fundo do cone (*C*). Este procedimento assegura uma melhor circulação e uma pasta de qualidade mais uniforme, porém exige uma relação adequada entre as vazões de entrada de licor pelo topo e pelo fundo.

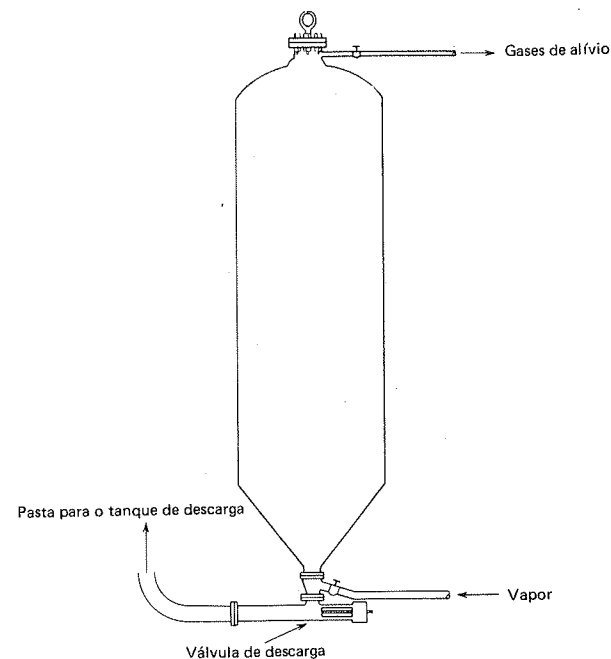


FIGURA VI.28 - Digestor estacionário descontínuo com aquecimento direto⁷

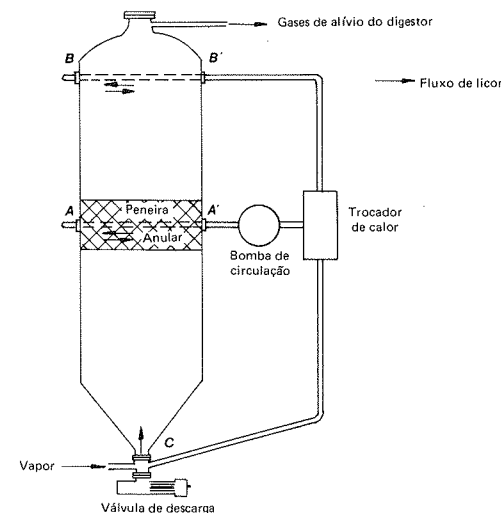


FIGURA VI.29 - Digestor estacionário descontínuo com aquecimento indireto

As peneiras são placas perfuradas com furos de 6 a 8 mm e a uma distância triangular de 11 a 13 mm, respectivamente. As peneiras estão fixadas na parede interna do digestor, onde formam um espaço anular em volta de sua circunferência externa. Na maioria dos sistemas, esta placa anular apresenta as seguintes características:

- tem duas saídas de 180° em disposição diametral, ligadas a uma tubagem de sucção, antes da bomba de circulação;
- é construída em segmentos, permitindo trocas rápidas dos segmentos obstruídos ou corroídos;
- apresenta uma superfície lisa para reduzir a possibilidade de formarem-se incrustações;
- na maioria das vezes é feita de aço inoxidável⁷⁵; para cozimento sulfato, a placa é colocada na parte inferior do digestor, de maneira que o espaço superior consista em 65 a 70% do volume total; não se aconselha colocá-la em nível mais baixo, pois a descarga (“blow”) pode causar obstrução da placa⁷⁵; a localização das peneiras deve atender a um compromisso entre o aquecimento uniforme, nas regiões de topo e de fundo, e a quantidade de licor a ser introduzida pelo fundo².

Em uma operação industrial, o digestor é, geralmente, carregado de forma simultânea com licor e cavacos, para de conseguir a quantidade máxima de cavacos. Após receber a carga, o digestor é fechado e a bomba de circulação é ligada para fazer passar vapor pelo trocador de calor, que funciona como aquecedor de licor. A pressão do vapor no aquecedor deve ser, pelo menos, 2 atm mais alta que a pressão máxima do digestor, quando o aquecimento indireto for usado para elevar a temperatura do cozinhador até a temperatura máxima, caso contrário será necessário vapor direto para alcançar tal temperatura². Quando o digestor alcançar a temperatura máxima, fecha-se a entrada de vapor no aquecedor e permite-se o funcionamento da bomba de circulação até instantes antes da descarga. Qualquer pequena quantidade de vapor para manter a temperatura máxima do digestor pode ser introduzida diretamente no digestor ou aquecedor. Geralmente é necessário introduzir algum vapor direto pelo fundo, antes da descarga, para assegurar uma descarga limpa². As entradas de vapor no fundo asseguram a possibilidade de se aplicar um aquecimento direto no caso de parada da circulação.

As vantagens de cozimento com aquecimento indireto em comparação ao aquecimento direto são^{2 e 75}:

- qualidade uniforme da pasta tanto num determinado cozimento, como entre cozimentos individuais;
- rendimento maior de madeira e uma produção maior por digestor em consequência de um menor teor de rejeitos;
- menor quantidade necessária de reagentes no branqueamento;
- resistência mecânica maior da pasta produzida;
- controle mais fácil do cozimento;
- economia de vapor na evaporação do licor negro, pois não há diluição do licor;
- economia de vapor e de produtos químicos no tratamento de água, pois o condensado dos aquecedores pode regressar à água de alimentação das caldeiras;
- fluxo de vapor mais uniforme e menor quantidade por tonelada de pasta.

As desvantagens do aquecimento indireto em relação ao direto^{2, 75} são o maior custo de manutenção dos equipamentos e o maior consumo de energia para operar as bombas. Como as vantagens superam, amplamente, as desvantagens, recomenda-se o emprego de cozimento com aquecimento indireto, com circulação forçada de licor.

Antes de se passar ao item seguinte, é necessário descrever algumas características dos equipamentos complementares, ou seja, da bomba de circulação e do trocador de calor ou aquecedor.

A bomba de circulação de licor de cozimento deve ser sempre instalada no piso inferior do prédio, pois, deste modo, obtém-se a máxima coluna hidrostática de licor na sucção da bomba, evitando a ebulição do mesmo⁷⁶. O rotor deverá ter diâmetro de sucção grande para garantir condições operacionais ótimas⁷⁶. As bombas devem ser dimensionadas para promover a circulação do líquido total no digestor: de 12 a 15 vezes antes de se atingir a temperatura máxima².

O aquecedor é um trocador de calor do tipo feixe tubular e deve ser instalado verticalmente, em geral dividido em dois compartimentos⁷⁵. O licor escoia pelo interior dos tubos, enquanto o vapor de aquecimento passa por fora^{75, 76}. A troca de calor é efetuada através das paredes dos tubos, não havendo contato direto entre o condensado e o licor de cozimento. O condensado obtido do aquecedor é enviado por meio de um conduto de condensado ao tanque de água de alimentação das caldeiras⁷⁵. Caso ocorra a contaminação do condensado, este deve ser enviado para o esgoto ou para o tanque de água quente⁷⁶.

Digestor rotativo

O cozimento sulfato de madeira em digestores rotativos está quase obsoleto, sendo praticado apenas em algumas fábricas que ainda não iniciaram seu programa de modernização⁷⁵.

O digestor rotativo pode apresentar forma cilíndrica com extremidades cônicas ou corpo esférico⁷⁶. Este último é próprio para processar *linter* (resíduo de algodão), bagaço de cana, palha de cereais, sisal e outros materiais fibrosos anuais⁷⁶. Enquanto no corpo esférico a carga e a descarga são feitas pelo mesmo bocal, o tipo cilíndrico possui a boca de alimentação em uma extremidade e a válvula de descarga na outra.

O digestor rotativo gira sobre seu próprio eixo com uma média de 15 rotações por hora, sendo acionado por coroa e pinhão⁷⁵. Para melhorar a mistura e o cozimento do material, costuma-se instalar uma cruz no interior do digestor. A alimentação de licor de cozimento e vapor é feita por um furo central localizado no eixo. O alívio é feito pelo próprio tubo de alimentação de vapor, através de uma válvula especialmente construída para essa finalidade. Embora o digestor rotativo produza uma pasta bastante uniforme, sua capacidade é limitada, além de haver um grande período morto para cada tonelada de pasta produzida⁷⁵.

Degasagem

A degasagem é uma parte essencial da operação de cozimento, podendo ser realizada para circulação, controle de cozimento, redução de pressão antes

da descarga ou remoção de ar e outros gases². Em um sistema onde há circulação de licor, só se aplica pelos dois últimos motivos. O alívio não é necessário nos digestores rotativos e estacionários com bombas ou injetores de circulação².

Quando o digestor é fechado, após a introdução de cavacos e licor, encontra-se ar acima do nível de licor, junto de cavacos submersos e nos poros de madeira. Logo no início do aquecimento, gases são liberados. O alívio destes gases é feito fazendo-os passar por uma peneira de construção reforçada, localizada na parte superior do digestor, a qual impede o arraste de cavacos de madeira e fibras de pasta. O ar e os gases devem ser removidos, também, para se obter a relação correta entre pressão e temperatura².

Digestores contínuos

Desde 1960, observa-se unidades contínuas sempre maior em uso. O sucesso da polpação contínua pode ser constatado na expansão da capacidade de produção no sul dos Estados Unidos, onde, de 1962 a 1968, 87% do aumento deve-se aos digestores contínuos³⁵.

Nos digestores contínuos, a matéria-prima e os cavacos são introduzidos ininterruptamente através de válvulas especiais, sendo os produtos descarregados simultaneamente e na mesma proporção.

Digestores de forma cilíndrica, funcionando em posição horizontal ou inclinada, tipo Black Clawson, Bauer M&D, Chemipulper ou Pandia, são usados, principalmente, para tratamento de plantas anuais^{77, 78}, serragem de madeira² ou para processos de alto rendimento a partir de cavacos de madeira. Neste último caso, o digestor é seguido por refinadores de disco⁷⁷. O material nestes digestores move-se por meio de roscas transportadoras.

Digestores contínuos, cilíndricos e verticais, destinados à produção de pastas celulósicas convencionais a partir de madeira, podem ser alimentados pelo topo, tipo Kamyr e Esco, ou pelo fundo, tipo Impco^{2, 77}. O sistema Kamyr é o mais usado atualmente⁸ o que justifica sua escolha para uma descrição detalhada.

O processo contínuo de cozimento com lavagem "hi-heat" (lavagem com muito calor ou à temperatura elevada) compreende a pré-vaporização dos cavacos, impregnação sob pressão, aquecimento até a temperatura de cozimento, cozimento propriamente dito, lavagem em contracorrente à temperatura elevada no digestor e descarga à baixa temperatura. A Figura VI.30 mostra um fluxograma de um digestor contínuo original da Kamyr tipo hidráulico, assim denominado pelo fato de operar completamente cheio de licor, sem presença de gases.

A descrição do processo contínuo de cozimento inicia-se com o sistema de alimentação do digestor, ilustrado pela Figura VI.31. Os cavacos do silo (A) são descarregados no medidor de cavacos (B) que, em princípio, é um rotor com bolsas medidoras acionado por um sistema de velocidade variável para poder controlar a produção. Do medidor, os cavacos passam através do alimentador de baixa pressão (C) para o vaso de pré-vaporização ("pre-steaming vessel" — D), onde são desaerados e preaquecidos. A pressão do vaso é mantida entre 1,0 e 1,5 atm e o vapor requerido para a pré-vaporização é obtido, principalmente, do ciclone ou tanque de expansão ("flash tank") da Figura VI.30 (Q), onde se recupera o vapor do licor extraído do digestor para ser en-

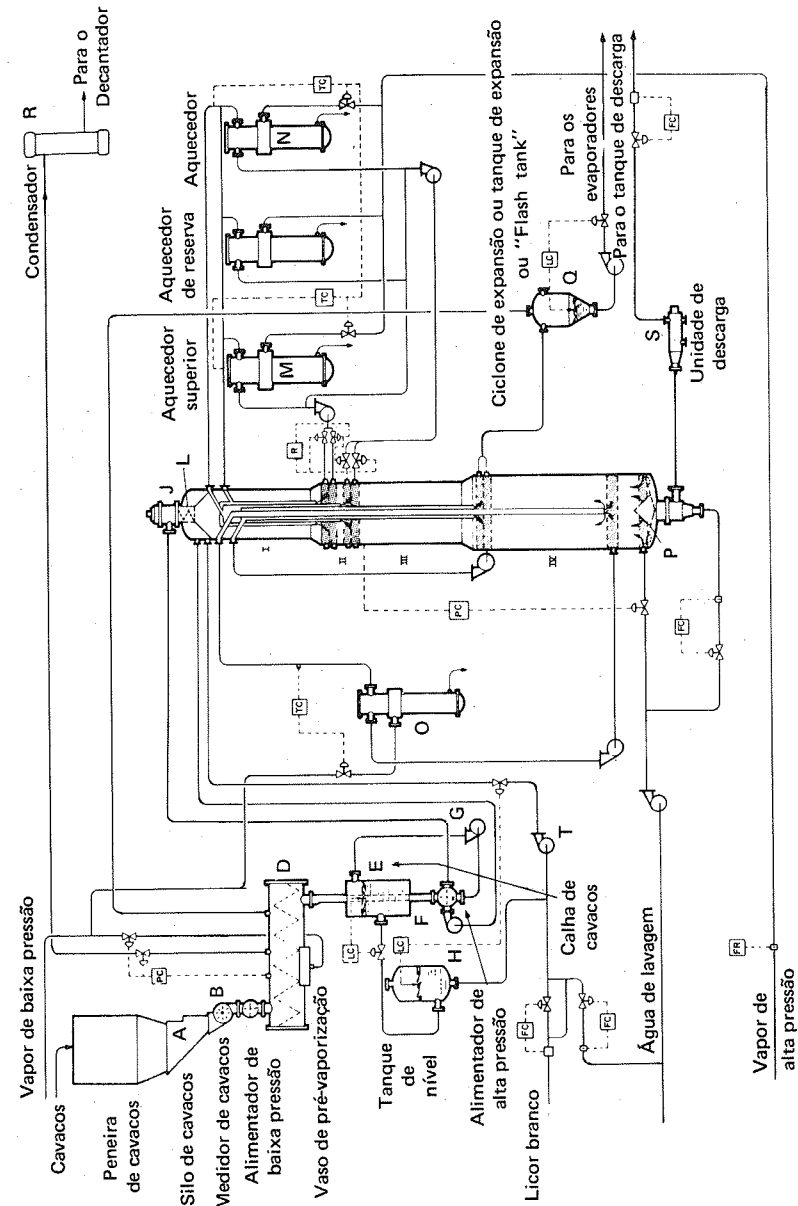


FIGURA VI.30 - Fluxograma do digestor contínuo Kamyr²

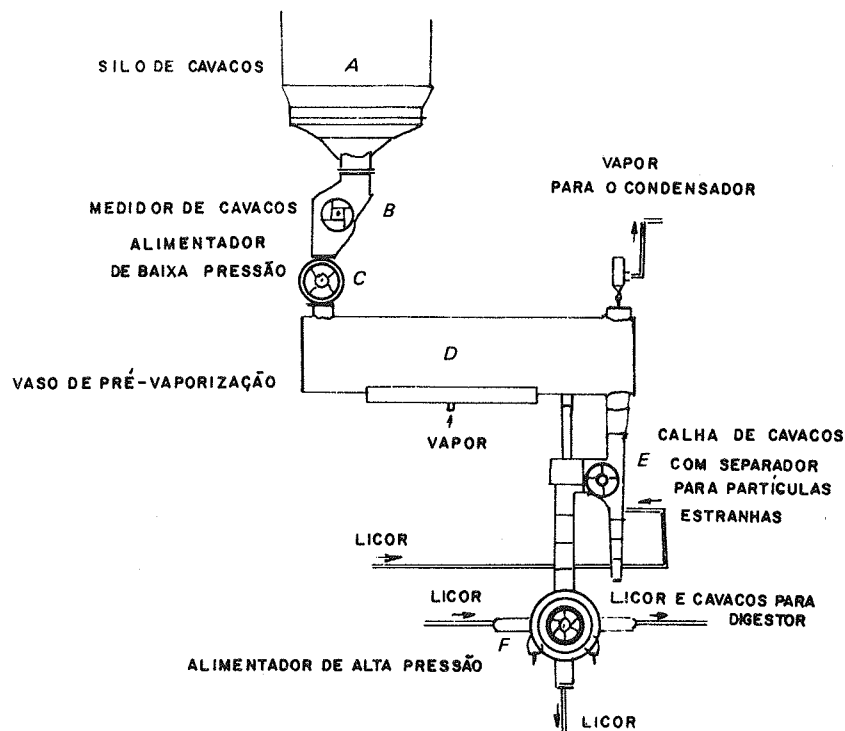


FIGURA VI.31 - Sistema de alimentação contínua no digestor Kamyr⁷⁷

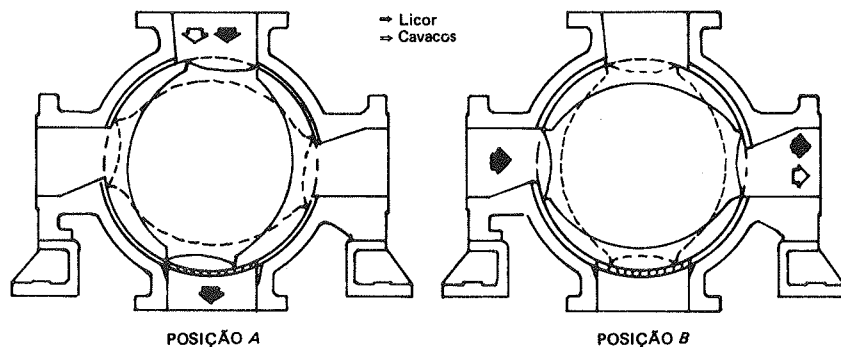


FIGURA VI.32 - Alimentador de alta pressão no digestor Kamyr⁷⁷. Posição A - entrada dos cavacos no alimentador de alta pressão; posição B - fluxo à alta pressão dos cavacos para o topo do digestor

viado aos evaporadores. O ar, os terpenos e algum vapor, aliviados do vaso de pré-vaporização, são enviados ao condensador da Figura VI.30 (R) junto com parte do vapor descarregado do ciclone de expansão (Q).

As principais funções do vaso de pré-vaporização são¹¹:

- remoção dos gases não-condensáveis e dos terpenos dos cavacos, de modo a evitar que eles interfiram na transferência de calor e na difusão química posterior.
- preparo dos cavacos para imergir rapidamente no licor branco, nos estágios seguintes, através da sua impregnação com vapor condensado, o que aumenta sua densidade e desloca pelo molhamento o ar da sua superfície;
- garantia de um cozimento mais uniforme, através da elevação e nivelamento da temperatura e da umidade dos cavacos;
- inchamento dos cavacos devido ao aquecimento e à umidade, facilitando a sua impregnação com álcali ativo.

O tempo de retenção e a temperatura no vaso de pré-vaporização são limitados para se evitar a pré-hidrólise, que causaria perdas em hemiceluloses e rendimento, além de alterações nas propriedades físicas¹¹. Após a descarga do vaso, os cavacos caem na calha vertical (Figura VI.31 — E), parcialmente cheia com licor branco; neste instante, inicia-se a impregnação dos cavacos em álcali ativo. Abaixo da calha vertical está o alimentador de alta pressão (Figura VI.31 — F).

Como mostra a Figura VI.32, o rotor do alimentador de alta pressão tem quatro bolsas de passagem direta. Os cavacos e o licor oriundos da calha de cavacos entram em qualquer dos orifícios abertos completa ou parcialmente no momento. Os cavacos são retidos nas bolsas por peneiras curvas situadas imediatamente abaixo do rotor, conforme a Figura VI.32 (posição A). O licor de circulação da calha de cavacos é drenado pela peneira, seguindo para novo ciclo na calha através da bomba (G), vista na Figura VI.30. Quando a bolsa assume a posição horizontal, os cavacos entram no sistema de alta pressão do digestor e são levados pelo licor descarregado pela bomba de circulação para o topo (H), situada imediatamente à esquerda do alimentador de alta pressão, na Figura VI.32 (posição B). Nenhuma ação mecânica é exercida sobre os cavacos, ao levá-los da zona de pressão de cerca de 1,5 atm, na calha de cavacos, para a zona de 11,0 atm, no topo do digestor (Figura VI.30 — J), o que é essencial para a produção de pasta de papel de boa qualidade. O emprego dessa pressão hidráulica evita qualquer ebulição, mesmo na temperatura máxima usada no cozimento. A ebulição deve ser evitada, de modo a ser possível manter zonas de temperatura bem definidas para um controle preciso do processo¹¹.

No topo do digestor hidráulico, para onde os cavacos são levados, está o separador de topo normal, conforme mostra a Figura VI.33. Este separador consiste em uma placa cilíndrica ranhurada com um transportador helicoidal, girando no centro. O licor sai pelas aberturas da placa, entra no anel coletor e retorna à bomba de circulação no topo (H). Como mostra a Figura VI.30, uma bomba de alta pressão (T) introduz o licor de cozimento no digestor. Devido ao condicionamento recebido no vaso de pré-vaporização, os cavacos absorvem rapidamente o licor branco, a partir do instante em que penetram na calha de cavacos¹¹. Portanto, quando saem do separador, apresentam densidade suficiente para imergir no licor branco da zona de impregnação do digestor e descer por gravidade no digestor, o qual, trabalhando sob pressão hidráulica, está completamente cheio de licor. Os cavacos permanecem de 45 a 60 min na zona de impregnação do digestor^{11, 77, 80} indicada por I na Figura

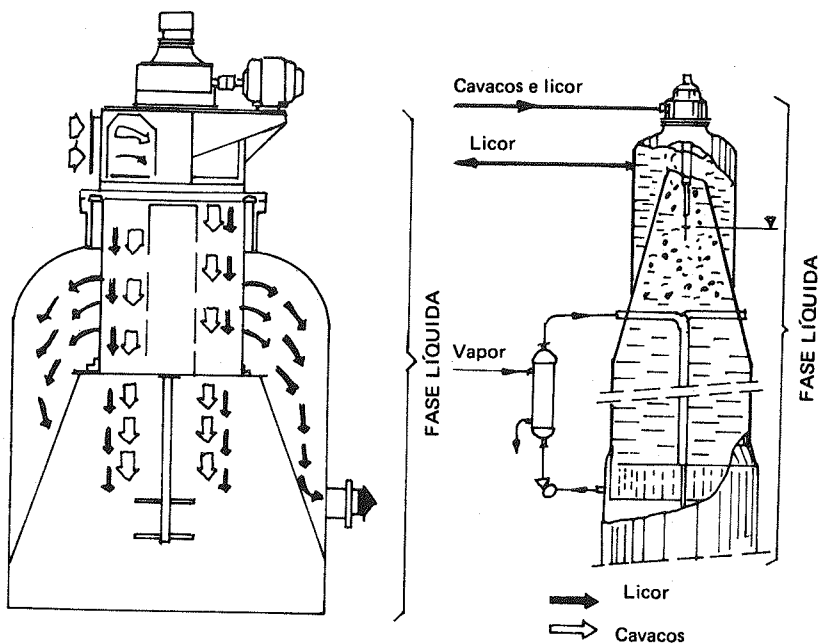


FIGURA VI.33 - Separador de topo do digestor Kamyrr^{77, 79}

VI.30, em temperatura entre 100 e 125°C^{11, 77, 80}. Pelo fato da velocidade de reação de cozimento ser praticamente desprezível nesta condição, o período de impregnação é reservado quase que, exclusivamente, à difusão de álcali ativo nos cavacos. O período relativamente longo de impregnação (de 45 a 60 min) antes do início da etapa de cozimento visa assegurar a uniformidade da digestão. A extensão do período de impregnação em um sistema depende do valor econômico representado pelo aumento de resistência-rendimento em relação ao aumento de investimento para o volume extra e equipamento¹¹. Quanto mais escassa a matéria-prima, mais importante torna-se a impregnação^{77, 80}.

Os cavacos e o licor descem da zona de impregnação para a zona de aquecimento, indicada por *II* na Figura VI.30, onde a temperatura é elevada em duas etapas, mediante dois sistemas de circulação, compreendendo: peneiras extratoras, bombas, tubulação auxiliar e aquecedores². Na parte superior da zona de aquecimento, a temperatura dos cavacos é elevada até 150°C. O aquecimento é feito pelo licor que entra na coluna de cavacos através do tubo mais externo do feixe de tubos concêntricos agrupados em torno do eixo longitudinal do digestor. O licor sai do tubo mais externo, pelas aberturas nas paredes e pelo espaço anular entre a extremidade do tubo mais externo e a parede do tubo subsequente. Após entrar na coluna de cavacos, o licor flui radialmente em direção à carcaça do digestor, onde se encontram as peneiras de extração. O licor é extraído por estas peneiras, passa através de um sistema de circula-

ção aquecedor, onde sua temperatura é novamente elevada pela sua passagem pelo aquecedor superior (*M*), antes de ser reproduzido na coluna de cavacos através do tubo central¹¹.

As peneiras são divididas em duas seções, funcionando uma por vez. O motivo é para permitir o contato da coluna descendente de cavacos com a seção que não se encontra em operação, removendo qualquer partícula porventura aderida no período de operação anterior. A mudança é feita por válvulas situadas nas linhas de sucção¹¹.

Abaixo da zona de aquecimento superior existe uma outra seção no vaso do digestor, na qual a temperatura dentro de cada cavaco tem tempo de se tornar uniforme¹¹. Na parte inferior da zona de aquecimento, a temperatura dos cavacos passa de 145 para 165°C. Esta zona tem um sistema de circulação e aquecimento de licor similar, porém diferente do da zona superior, incluindo peneiras de extração que operam alternadamente¹¹. A Figura VI.30 ilustra tal sistema que inclui o aquecedor inferior (*N*). O licor de cozimento é introduzido pelo segundo tubo central, inserido no tubo que alimenta a zona superior. Normalmente, o licor entra pelas aberturas na parede lateral e da abertura anular no fundo do tubo.

Após deixarem a zona inferior de aquecimento, os cavacos atravessam a zona de cozimento, indicada por *III* na Figura VI.30. Devido ao calor liberado pela reação do cozimento e a perda por radiação desprezível, a temperatura eleva-se um pouco no percurso desta zona¹¹. O tempo na temperatura de cozimento varia de acordo com o rendimento, qualidade da pasta e produção desejados, sendo 90 min um valor típico.

Com a finalidade de parar a reação, os cavacos, após deixarem a zona de cozimento, entram na zona de lavagem, indicada por *IV* na Figura VI.30. Esta etapa inicia-se com a circulação do licor extraído da peneira inferior do conjunto de peneiras, situado entre as zonas de lavagem e cozimento (Figura VI.34).

O licor de lavagem injetado desloca o licor de cozimento da coluna de cavacos, resfriando-os até um ponto onde a reação química cessa¹¹.

A Figura VI.34 ilustra a transição entre as zonas de cozimento e lavagem. As lúvias negras extraídas pelas duas peneiras superiores são misturadas e enviadas para o ciclone de expansão (*Q*). A peneira inferior extrai lúvia negra diluída, como mostra a Figura VI.34, para depois retornar através do tubo inserido nos outros dois, anteriormente mencionados (Figura VI.30).

Os cavacos resfriados continuam em movimento descendente pela zona de lavagem. Nesta região do digestor, as substâncias solúveis das reações de cozimento são removidas dos cavacos pelo licor de lavagem, licor diluído ou pela água quente, através de um processo de lavagem por difusão, em contracorrente com um licor vindo das peneiras situadas no limite entre as zonas de lavagem e resfriamento indicadas por *IV* e *V* da Figura VI.30, respectivamente. O licor, extraído do digestor, é conduzido ao aquecedor onde é aquecido até aproximadamente 135°C, por vapor a baixa pressão no aquecedor. O licor de lavagem aquecido retorna ao digestor pelo quarto tubo central na parte inferior da zona de lavagem. Neste ponto, o licor penetra na coluna de cavacos fluindo, radialmente, para cima em baixa velocidade (em contracorrente em relação aos cavacos). O licor de lavagem deixa o digestor pela peneira inferior das peneiras situadas entre zonas de cozimento e lavagem, conforme mostra a Figura VI.34.

Essa lavagem é denominada "hi-heat" (muito calor) pelo fato das temperaturas empregadas serem mais elevadas que as usadas em lavadores de tam-

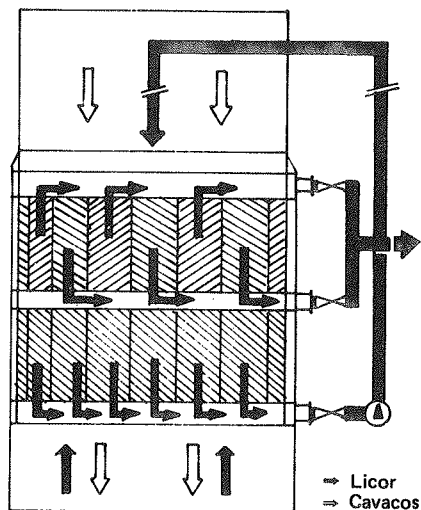


FIGURA VI.34 - Sistema de extração de licor do digestor Kamyr²⁹

bor. As temperaturas nas partes superior e inferior da zona de lavagem são aproximadamente 150 e 85°C, respectivamente. A lavagem em tambores rotativos é feita, comumente, entre 60 e 85°C, pois temperaturas mais altas causam a vaporização da água de lavagem e diminuem o vácuo efetivo dentro do tambor¹¹. O uso de temperaturas elevadas aumenta a eficiência da lavagem dentro do digestor, uma vez que a velocidade de difusão aumenta com a temperatura¹¹. A zona de lavagem é percorrida pelos cavacos, geralmente, entre 1 e 4 h^{2, 11}.

O licor de cozimento de alta temperatura extraído pelas duas peneiras superiores é enviado para o ciclone de expansão (Q), de onde, após recuperar o calor, segue para os evaporadores. O calor é recuperado de três formas:

- o ciclone de expansão (Q) gera vapor para a pré-vaporização dos cavacos à temperatura em torno de 120°C;
- o vapor liberado alimenta o condensador (R) para preparação de água quente;
- os ciclones dos evaporadores geram vapores para alimentar um condensador empregado para preaquecer a água².

O volume de licor extraído e enviado ao ciclone de expansão (Q) representa a soma do licor negro não-diluído e do licor de lavagem em contracorrente responsável pelo deslocamento². Deste modo, o fluxo em contracorrente na zona de lavagem conserva a diluição do sistema².

Da zona de lavagem, os cavacos passam pela zona de resfriamento, indicada por V na Figura VI.30. No fundo do digestor, os cavacos cozidos são resfriados a uma temperatura entre 75 e 95°C, diluídos e submetidos à lavagem final pela injeção de água quente filtrada à temperatura entre 60 e 85°C¹¹. Esta é introduzida no digestor pelas aberturas na carcaça e no equipamento de saída que existem no centro do fundo do cozinhador. Como já

foi mencionado, o licor de resfriamento é extraído na parte superior desta zona e torna-se o licor de lavagem, como pode ser visto na Figura VI.30. Os cavacos amolecidos e resfriados são separados no fundo da coluna pelo movimento lento de lâminas raspadoras montadas em braços radiais fixados no cubo (P) do equipamento de saída. A forma cônica do cubo desvia o centro do fluxo dos cavacos em direção ao lado de fora. Todos os cavacos passam sob o cone em torno das bordas do fundo e deixam o digestor através de um par de aberturas de descarga. Este esquema de fluxo proporciona, aos cavacos, movimentos em volumes de ordem igual tanto para os do centro, quanto para os laterais, evitando a parada dos últimos.

Os cavacos devem sair pelo fundo do digestor, a uma pressão de 13,5 atm, onde, dependendo de sua altura, seguem para um tanque de descarga ("blow tank") ou vaso de estocagem ("storage vessel"), normalmente mantido à pressão atmosférica. A diferença de pressão é reduzida em etapas, através de perdas de carga individualmente menores¹¹. O esquema destas perdas de carga (Figura VI.30) é formado por uma unidade de descarga ("blow unit" — S) e por válvulas de controle ("rotatory plug valve"), na linha entre o digestor e o tanque de descarga¹¹. A unidade de descarga consiste em um pequeno vaso de pressão com válvula de orifício variável, mantido desimpedido por limpadores rotativos.

A polpação contínua com lavagem à alta temperatura dentro do digestor e descarga à baixa temperatura ("cold blow", ou seja, cavacos esfriados antes da descarga) apresenta muitas vantagens sobre a polpação descontínua convencional^{2, 35}, tais como:

- unidades de produção contínua de capacidade moderada a alta exigem menores custos de instalação e de operação;
- economia de vapor de pelo menos um terço;
- melhor qualidade da pasta, sendo 10 a 20% mais resistente;
- maiores números Kappa e, portanto, rendimentos mais altos;
- menor corrosão do digestor;
- pasta com alvura mais alta, em condições de cozimento comparáveis;
- fluxos de madeira, vapor e reagentes químicos menores, comparados com as grandes necessidades cíclicas dos processos descontínuos;
- com a necessidade de produtos químicos menor, há redução da capacidade dos equipamentos do sistema de recuperação;
- equipamento mais facilmente adaptável ao controle por computador;
- poluição atmosférica é mais facilmente controlada que as descargas súbitas de digestores descontínuos.

Por outro lado, as desvantagens do processo contínuo são^{2, 8, 38}:

- custo de manutenção maior;
- possibilidade de um crescente aumento de problemas com incrustações;
- menores rendimentos de terebintina (no caso de coníferas);
- menor variação na qualidade das pastas produzidas;
- produção dependente de uma única unidade;
- desperdício de muita matéria-prima na partida, pelo fato de que o digestor deve ser enchido diversas vezes até atingir o regime permanente e começar a produzir uma pasta uniforme.

No processo contínuo de pré-hidrólise/cozimento kraft, o digestor kraft foi modificado de modo a permitir que o estágio de pré-hidrólise fosse conduzido em fase vapor. Para a pré-hidrólise em fase de vapor, o licor é, na maioria

das vezes, água (ácidos minerais são muito pouco usados), e a hidrólise procede quando os cavacos saturados com água são mantidos por 0,5 a 2,5 h em temperaturas entre 150 e 170°C⁸¹. Este tratamento provoca a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais de hemiceluloses, produzindo ácidos orgânicos e, conseqüentemente, reduzindo o pH para valores entre 3 e 4, suficiente para que ocorra a hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e mesmo da celulose⁸¹. Quanto mais alta a temperatura, menor é o pH resultante, sendo a hidrólise mais eficiente e o tratamento mais rápido. A temperatura, entretanto, não pode ser aumentada indefinidamente devido a problemas simultâneos com a degradação da celulose e a condensação da lignina, o que torna mais difícil a remoção desta⁸¹. No cozimento kraft subsequente, as condições devem ser mais severas que as usadas para cavacos normais, pois a lignina está mais difícil de ser solubilizada⁸¹ e muito álcali é consumido na neutralização dos ácidos formados na pré-hidrólise².

O digestor empregado na produção de celulose kraft pré-hidrolisada, também empregado para pasta kraft de madeiras duras de fácil impregnação, NSSC e sulfito, é semelhante ao descrito anteriormente até o separador de topo. O digestor da Kamyrr em fase vapor/líquido difere do digestor hidráulico no seguinte⁷⁹:

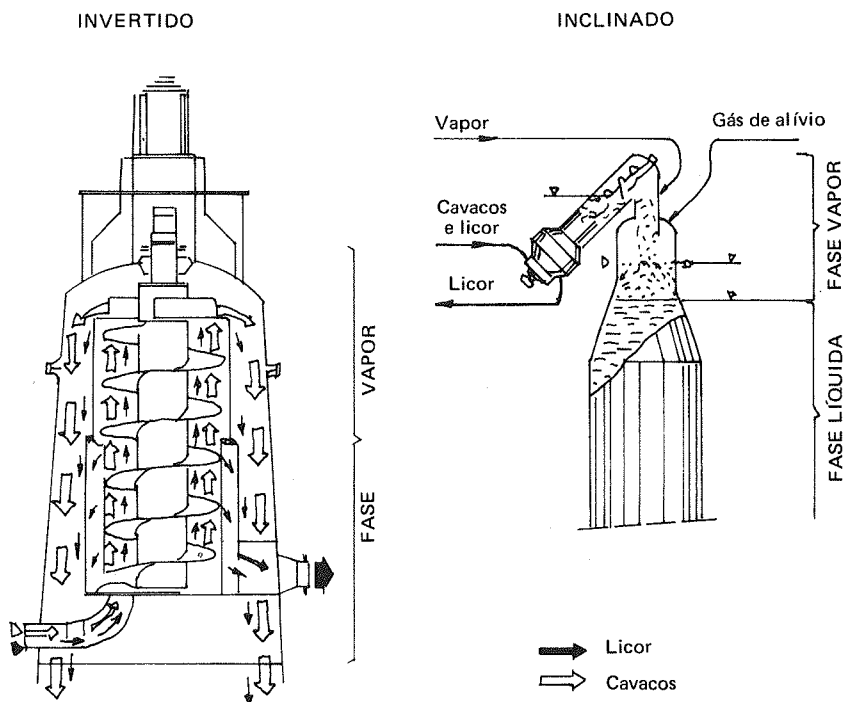


FIGURA VI.35 - Separador de topo invertido e inclinado^{77, 79}

- o separador de topo é invertido ou inclinado;
- há impregnação durante o período de tempo em que os cavacos e o licor passam na linha de alimentação e no separador de topo;
- o vapor para cozimento é adicionado diretamente no topo do digestor.

Assim, os cavacos são alimentados no topo do digestor através de um separador de topo invertido ou inclinado, como mostra a Figura VI.35. Nestes separadores, o licor transportador é extraído e os cavacos são aquecidos até a temperatura de pré-hidrólise por vapor direto. A parte do topo do digestor não contém licor de cozimento, e a pré-hidrólise é promovida pela adição de vapor e pelos ácidos formados dos constituintes da madeira. Depois de passarem pela zona de pré-hidrólise, é adicionado licor kraft. Após curta impregnação, os cavacos entram na zona de cozimento sulfato, seguindo-se a lavagem à alta temperatura e a descarga à baixa, como já descrito.

Atribui-se à fase vapor a eliminação de sérios problemas causados no processo contínuo de pré-hidrólise/cozimento kraft, por incrustações de resinas depositadas nas paredes do digestor em sistemas de polpação contínuos em fase líquida, incluindo eventual entupimento das peneiras^{2, 82}. A fase vapor resolveu, também, os problemas associados à formação de dióxido de carbono, causador de perturbações nos fluxos em sistema de fase líquida⁸². O emprego de sistema contínuo permite um melhor controle das variáveis do processo pré-hidrólise/kraft⁸³.

Uma modificação da polpação contínua é o processo em contracorrente, onde o licor branco aquecido é introduzido diretamente acima da zona de lavagem de digestor e flui em contracorrente ao fluxo descendente dos cavacos, saindo o licor gasto pelo topo do digestor^{2, 35}. As vantagens deste procedimento são o alto pH obtido no fim do cozimento, que garante uma alta alvura da pasta produzida, e o menor consumo de reagentes^{2, 35}. O aspecto negativo é o menor rendimento em pasta devido a menor retenção de xilanas, principalmente no caso de folhosas³⁵.

Outras modificações do processo contínuo de cozimento são encontradas na literatura, no que se refere a sistemas de dois vasos^{11, 77, 79, 80}, e sistemas para plantas anuais ou serragem^{11, 79, 80, 82}.

TANQUE DE DESCARGA E RECUPERAÇÃO DE CALOR

Tanques de descarga ("blow tank") são tanques destinados a receber, no final do cozimento, todo o conteúdo dos digestores. Uma descarga leva, geralmente, de 10 a 15 min⁸⁴.

O tanque de descarga nos processos alcalinos (Figuras VI.36 e VI.37) apresenta forma cilíndrica com fundo cônico ou, mais recentemente, com fundo chato, sendo construído de chapa de aço carbono soldada⁸⁴. A capacidade deste vaso deve ser suficiente para, pelo menos, três descargas. No caso de processos com digestores descontínuos, o tanque de descarga atua como ponto de mudança de operação descontínua a contínua.

A parte superior do tanque tem as características de um ciclone, onde a massa vinda do digestor é separada do vapor liberado, que segue para a recuperação do licor. O fluxo de massa que entra pelo topo do tanque de descarga é estrangulado, de modo a minimizar o arraste de pasta e licor pelo vapor para o sistema de recuperação de calor. No fundo do tanque estão o agitador para promover uma diluição uniforme do material e as tubulações do li-

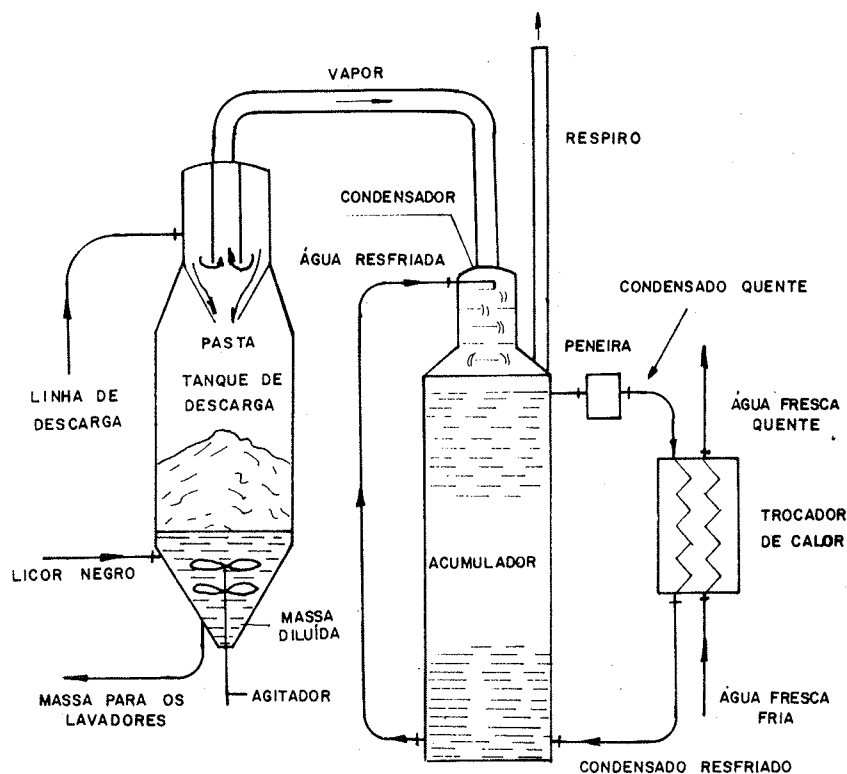


FIGURA VI.36 - Tanque de descarga com fundo cônico e condensador de contato direto para recuperação de calor

cor negro, vindo do primeiro lavador de pasta, usado para, nesta seção do tanque, diluir a massa a uma consistência de 3,5 a 4,5%.

O material diluído é bombeado do tanque de descarga para os lavadores. A mesma seqüência é obedecida tanto nos processos descontínuos, como contínuos, embora nestes o tanque de descarga seja menor.

O tanque de descarga é um vaso de baixa pressão. Durante a descarga do cozimento há um aumento de pressão no interior do tanque, podendo chegar a $0,7 \text{ kg/cm}^2$. Nos sistemas onde há recuperação de calor ao final de descarga, a pressão interna do vaso pode cair, ocorrendo, então, a formação de vácuo, com possibilidade de causar deformações no tanque de descarga⁷⁶. Por este motivo, tais vasos são equipados com válvulas de alívio de pressão e vácuo, além de um disco de ruptura de segurança.

Geralmente, a pasta é diluída durante seu transporte do tanque de descarga até o sistema de lavagem. A consistência de 3,5 a 4,5% prevalecente no fundo do tanque de descarga para bombeamento, refinação e depuração da massa é reduzida para 1% na caixa de entrada do lavador.

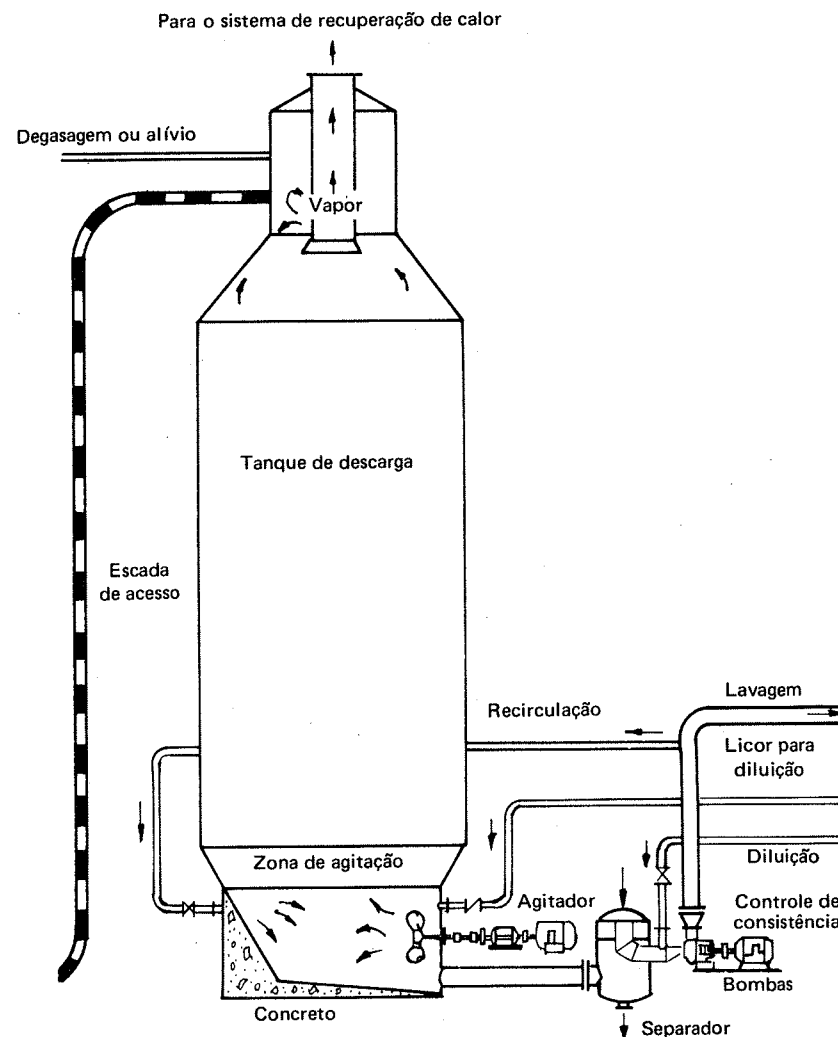


FIGURA VI.37 - Tanque de descarga de fundo chato⁸⁴

A descarga do digestor encerra o processo de cozimento. Todas as etapas subsequentes já fazem parte do sistema de recuperação⁸.

Caso não fossem instalados os sistemas de recuperação de calor para os digestores descontínuos, a quantidade de calor correspondente ao calor liberado como vapor no resfriamento da massa quente do cozinhador, à temperatura próxima de 170°C , para 105°C no tanque de descarga⁷⁶, corresponderia a uma perda de 500 000 kcal por tonelada de celulose produzida, em um cozi-

mento alcalino típico. A liberação repentina de grande quantidade de vapor da mistura de pasta e de licor negro normalmente provoca arraste de pasta pelo vapor. O projeto do tanque de descarga é feito de maneira a reduzir tal perda, tanto quanto possível, mediante:

- colocação de chicanas e da reserva de um amplo espaço para o vapor no topo do tanque, visando diminuir a sua velocidade; ou,
- instalação de um ciclone na saída do tanque de descarga.

O aproveitamento do vapor do tanque de descarga depende de cada fábrica, sendo mais freqüente o emprego no aquecimento da água de lavagem e na operação de branqueamento.

Existem dois sistemas de recuperação de calor dos vapores da chaminé do tanque de descarga: por meio de um condensador de contato ou direto ("jet condenser") e por meio de um condensador de superfície ou indireto^{2, 76}. A instalação deste último sistema é mais dispendiosa, porém fornece água quente pura e apresenta desvantagens, algumas delas já superadas devido ao uso de novas técnicas e equipamentos complementares, tais como:

- o calor é recuperado só em parte, pois o condensado não é resfriado abaixo da temperatura de ebulição;
- há necessidade de variar o fluxo de água de resfriamento para condensar o vapor do tanque de descarga;
- nos tubos do trocador de calor formam-se depósitos de pasta por fora e de incrustações por dentro.

O sistema de condensadores de contato é mais fácil de se instalar, operar e manter. Neste sistema, os gases malcheirosos, que em outras circunstâncias escapariam para a atmosfera, são mantidos dissolvidos; a sua principal desvantagem é a contaminação da água usada para condensar o vapor do tanque de descarga.

O esquema da Figura VI.36 do sistema de condensador de contato ou direto mostra a obtenção de água fresca a partir do condensado quente (água quente suja) do topo do acumulador por meio da instalação de um trocador de calor. O vapor do tanque de descarga é condensado no condensador de contato ou direto. O condensado flui para o topo do acumulador a uma temperatura de aproximadamente 90°C. O acumulador é provido de um arranjo de chicanas para evitar a mistura de água quente e fria. A água quente suja é continuamente retirada do topo do tanque por uma bomba e passa por uma peneira, sendo bombeada, a seguir, para o trocador de calor. A água limpa é aquecida e a água suja resfriada retorna pelo fundo do acumulador. A água quente suja acumulada durante a descarga é, paulatinamente, esfriada entre duas descargas consecutivas pela passagem em água limpa no trocador de calor. A água suja resfriada do fundo do acumulador é usada para condensar o vapor de descarga seguinte, reaquecendo a água suja do acumulador mais uma vez. A peneira localizada antes da entrada de água suja nos trocadores evita o depósito de pasta arrastada durante a descarga sobre as superfícies dos aquecedores. Algumas fábricas não empregam trocadores de calor, sendo a água suja quente usada para lavar a pasta nos lavadores de pasta marrom. A água fria de reposição no acumulador, freqüentemente, consiste em água branca da depuração, minimizando, assim, o uso de água nova⁷⁶. No acumulador existe um ladrão para eliminar o excesso do líquido². A contaminação da água com licor negro e compostos malcheirosos de enxofre têm limitado o uso desse sistema sem o trocador de calor por algumas fábricas².

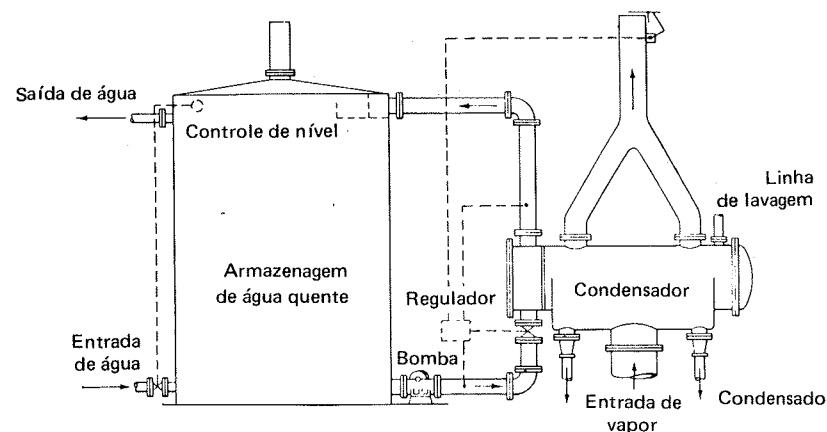


FIGURA VI.38 - Condensador de superfície para recuperação de calor²

O sistema por condensadores de superfície ou indireto, ilustrado na Figura VI.38, consiste em:

- um trocador de calor de feixes tubulares, com superfície suficientemente grande para condensar os vapores do tanque de descarga;
- um tanque de armazenagem de água;
- uma bomba de circulação de água para o trocador de calor;
- uma válvula para regulagem do fluxo de água para controle de temperatura^{2, 76}.

A água quente obtida por esse sistema é limpa, pois a troca térmica se processa através da superfície dos tubos, ou seja, a água flui por dentro dos tubos, enquanto o vapor flui por fora. O acúmulo de fibras, porventura arrastadas pelo vapor no feixe de tubos do trocador de calor, reduz a eficiência da transferência de calor, o que pode ser evitado insuflando-se o vapor pela parte inferior do trocador^{2, 76}. A expansão do vapor ao entrar no trocador diminui a sua velocidade². A circulação do vapor à baixa velocidade e a chuva de condensado, que lava as partículas, dificultam a aderência das partículas nos tubos². O material arrastado pelo vapor é eliminado a seguir, através do dreno do condensado. A água de alimentação do acumulador não deve conter sólidos, para se evitarem incrustações nas paredes internas do tubo, que podem reduzir a eficiência da troca térmica até o ponto do vapor passar pelo condensador e seguir para a atmosfera sem ser condensado². A água, após ser bombeada, com vazão controlada pela válvula e aquecida no trocador de calor, retorna pelo topo do tanque de armazenagem através de um sistema distribuidor que reduz ao mínimo a turbulência⁷⁶. Por ter menor densidade, a água quente permanece na parte superior do tanque⁷⁶, sendo daí retirada para consumo.

Nesse sistema, o condensado é retirado a uma temperatura em torno de 95°C. Para haver aproveitamento do calor ainda presente nesta corrente de condensado, basta instalar mais um trocador de calor para aquecer a água de alimentação do tanque.

5 SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DOS PROCESSOS ALCALINOS

A recuperação dos reagentes e da energia nos processos alcalinos visa reduzir as perdas de produtos químicos ao mínimo e diminuir o consumo de energia, tornando menores os custos de produção. A falta de um sistema de recuperação e a conseqüente descarga do licor negro em rios significa desperdiçar combustível e reagentes, além de provocar poluição do meio ambiente. As principais etapas do processo de recuperação são:

- lavagem conduzida para obter a separação mais completa de massa e lixívia com a menor diluição possível da última;
- evaporação da água da lixívia até uma concentração suficiente para permitir sua queima;
- queima de lixívia seguida da dissolução dos fundidos;
- caustificação (conversão do carbonato de sódio em hidróxido)⁸⁵; a Figura VI.39 apresenta um fluxograma do sistema de recuperação dos processos kraft*.

No processo soda, apenas o carbonato de sódio é recuperado e as perdas são cobertas pela adição de carbonato de sódio novo⁴. O hidróxido de sódio, reagente ativo de cozimento, é obtido da caustificação do carbonato de sódio⁴.

No processo kraft, os fundidos compõem-se, principalmente, de carbonato e sulfeto de sódio, sendo as perdas repostas pela adição de sulfato de sódio antes da fornalha, para ser reduzido a sulfeto, reagente ativo de cozimento. A caustificação, neste processo, é necessária para produzir o licor de cozimento, constituído, principalmente, pelo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. As perdas de reagentes no sistema tendem a diminuir a sulfidez². Segundo Libby, baseado em estudos de fábricas kraft produtoras de pasta em níveis branqueáveis, no sudoeste dos Estados Unidos, a eficiência de recuperação é melhor que 90% em relação ao sódio e da ordem de 70% para o enxofre⁷. As fábricas costumam adicionar enxofre elementar e sulfato ácido de sódio (NaHSO₄) para manter o nível de sulfidez desejado². Para evitar o aumento de sulfidez do licor branco regenerado pela adição de tais produtos químicos, geralmente o licor negro é oxidado em torres antes da evaporação e queima. Esta técnica reduz as perdas de enxofre junto com os gases e, ao mesmo tempo, diminui a poluição⁴. A cal necessária para a caustificação é obtida pela calcinação de carbonato de cálcio em fornos rotativos convencionais, formando óxido de cálcio que é a seguir hidratado. As perdas de cálcio são cobertas pela adição de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio complementares.

Nas instalações antigas, a evaporação era feita em cargas com aquecimento direto, sendo o resíduo seco queimado em forno, em separado, e a caustificação realizada descontinua⁸⁵. A instalação de evaporadores em cascata, usando para aquecimento os gases do forno e operando continuamente, foi o primeiro passo na evolução do sistema de recuperação⁸⁵. A instalação de evaporadores de múltiplo efeito, do forno rotativo e da caldeira constitui aperfeiçoamento do sistema. Neste sistema, usado pela maioria das fábricas sulfato até meados da década de 1930, a lixívia era evaporada até formar pó

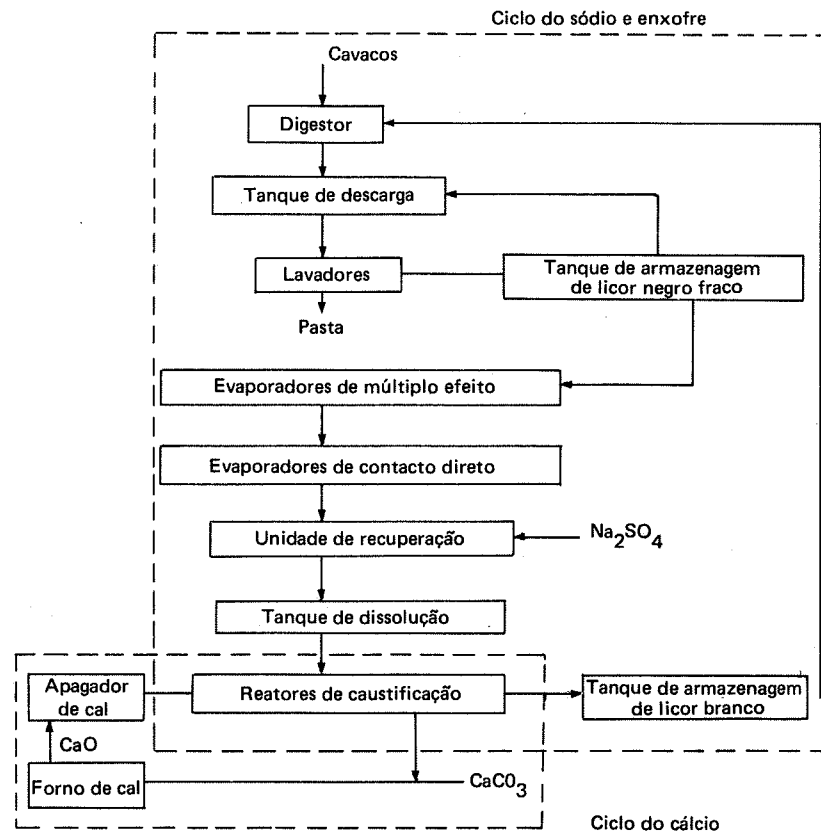


FIGURA VI.39 - Fluxograma para o sistema de recuperação dos processos kraft

quase seco. A recuperação térmica era de 4 t de vapor/t de celulose e a eficiência da recuperação era relativamente baixa, cerca de 20%⁸⁵.

A evolução posterior, o sistema Tomlinson, firmou-se na prática. Neste sistema, a lixívia é evaporada até um teor de sólidos de 60 a 65%, sendo queimada a seguir. A operação deste sistema é mais fácil que a dos anteriores e seu rendimento pode chegar a ultrapassar os 90% na recuperação química e a produzir 5,5 t de vapor/t de celulose⁸⁵. Uma instalação moderna de recuperação exige um investimento apreciável, muitas vezes superior ao da própria fábrica de celulose⁸⁵.

EVAPORAÇÃO

A função dos evaporadores é a de concentrar o licor negro obtido do sistema de lavagem de pasta a uma densidade tal que, quando injetado na for-

(*) No processo soda há, em lugar de Na₂SO₄, a reposição de carbonato de sódio antes da caustificação.

nalha de recuperação, ignifique e continui a queimar por força da matéria orgânica que contém. O licor negro dos processos soda e sulfato, normalmente, contém cerca de 98% da carga total de álcali aplicada no digestor, sendo aproximadamente 2% do álcali perdido com a pasta no sistema de lavagem². Parte deste álcali eventualmente passa para os efluentes da fábrica, sendo apenas uma pequena percentagem que permanece em combinações químicas ou físicas².

Características do licor negro

A composição do licor negro varia, consideravelmente, nas diversas fábricas, dependendo do licor branco usado e do sistema e dos equipamentos empregados no cozimento. A parte preponderante do álcali no licor negro encontra-se presente na forma de carbonato de sódio ou compostos orgânicos, estes com características químicas muito similares às do carbonato². A maior parte das substâncias orgânicas de caráter não-celulósico contidas na madeira reagem com o hidróxido de sódio formando álcali-ligninas, sabões de resina e sais de ácidos orgânicos⁸⁶. No processo sulfato estão presentes quantidades apreciáveis de compostos orgânicos contendo enxofre, afora de algumas mercaptanas responsáveis pelo odor característico do licor negro². O restante do álcali presente no licor encontra-se na forma de hidróxido de sódio livre nos licores de fábricas soda, ou na de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio nos licores de fábricas sulfato. Estão presentes, também, quantidades menores de sulfato de sódio e sílica (SiO₂), e quantidades mínimas de outras substâncias como óxido de ferro, alumina, cloreto de sódio e hidróxido de potássio.

Os sabões de resina fazem o licor espumar com facilidade⁸⁶. De uma maneira geral, o teor de resinas nos eucaliptos é menor do que o nas coníferas⁸⁶. A uma determinada temperatura e concentração, o licor negro de eucaliptos brasileiros é mais viscoso e apresenta uma menor tendência em formar espuma que o licor de coníferas⁸⁶. Eucaliptos australianos, talvez em virtude da sua maior idade, causam dificuldades maiores⁸⁶.

Cozimentos em condições normais médias, usando digestores com aquecimento direto por vapor e dependendo do número de estágios na lavagem, fornecem, aos evaporadores, um licor negro com teor de sólidos totais entre 15 e 18%. A medida que o número de estágios na lavagem da pasta aumenta, a quantidade de água de diluição diminui². No caso de cozimento usando digestores com aquecimento indireto e lavagem de pasta em 5 ou 6 estágios, a concentração do licor negro enviado aos evaporadores pode apresentar um teor de sólidos totais da ordem de 22%².

A temperatura do licor negro fica entre 70 e 95°C, dependendo do número de estágios de lavagem e da temperatura da água quente utilizada em tal operação². No caso de digestores contínuos, o licor negro mandado para os evaporadores possui uma concentração de sólidos totais em torno de 18% e uma temperatura está entre 85 e 95°C². Vivone et alii⁸⁶, estudando a recuperação de álcali em fábricas brasileiras de produção de celulose a partir do eucalipto, observaram estar entre 14 e 20% o teor de sólidos totais do filtrado obtido na lavagem e sua temperatura, entre 70 e 80°C⁸⁶. Os valores de uma fábrica não apresentam grande variação em relação aos das demais; entretanto, qualquer otimização na parte dos evaporadores necessita da análise de sua correlação com o sistema de lavagem².

TABELA VI.14 - Valores característicos do licor negro de eucalipto contendo 16% de sólidos totais⁸⁶

| CARACTERÍSTICAS | VALORES |
|---|---------|
| Temperatura (°C) | 80 |
| Massa específica (16°C) (g/cm ³) | 1,06 |
| Na ₂ CO ₃ (como NaOH) (g/L) | 37,40 |
| NaOH (como NaOH) (g/L) | 4,60 |
| Na ₂ S (como NaOH) (g/L) | 7,40 |
| Na ₂ SO ₄ (como NaOH) (g/L) | 1,60 |
| Outros compostos de Na (como NaOH) (g/L) | 12,30 |
| Na total (como NaOH) (g/L) | 63,50 |
| Análise elementar e teores de cinza e enxofre dos sólidos (%) | |
| Carbono | 34,00 |
| Hidrogênio | 3,60 |
| Nitrogênio | 0,70 |
| Enxofre | 3,40 |
| Oxigênio | 14,30 |
| Cinza | 44,00 |
| Poder calorífico inferior dos sólidos (kcal/kg) | 2 900 |

A quantidade de sólidos totais por tonelada de pasta depende da carga de álcali aplicada no digestor e do rendimento em pasta em relação à massa de madeira seca usada no processo. Quanto menor a carga de álcali aplicada e maior o rendimento em pasta, menor será a quantidade de sólidos totais por tonelada de pasta. Como o rendimento em pasta diminui com o aumento da carga de álcali, tempo ou temperatura, a quantidade de sólidos totais no licor negro por tonelada de pasta aumenta em função da elevação da quantidade de material orgânico dissolvido no licor. Os limites normais, inferior e superior observados estão em 1 000 kg e 2 100 kg de sólidos totais por tonelada de pasta, respectivamente². Para o eucalipto brasileiro, Vivone et alii⁸⁶ observaram limites de 1 200 kg e 1 400 kg por tonelada de celulose seca ao ar⁸⁶. O volume de licor enviado aos evaporadores normalmente está compreendido entre 6 000 e 11 000 L/t de pasta².

A Tabela VI.14 registra valores característicos do licor negro de eucalipto contendo 16% de sólidos totais.

Evaporação indireta

A evaporação da água contida no licor negro vindo do sistema de lavagem pode ser feita de maneira direta, injetando um fluido quente diretamente no licor, ou indireta, transferindo o calor de um fluido através de uma parede metálica para outro fluido. Como já mencionado nos sistemas de recuperação, a evaporação é, no início, por meio indireto e, na etapa final, por meio direto.

O rápido aumento da viscosidade do licor negro limita o uso de equipamento indireto para faixas de concentração superiores a 50 e 55%⁸. Devido a maior viscosidade e à tendência de incrustação nos tubos, o licor negro de eucalipto não é concentrado em níveis além de 40 a 45%⁸⁶. Os evaporadores de múltiplo efeito de tubos verticais longos têm sido o meio mais econômico de se atingir essa faixa de concentração⁷. Evaporadores de cinco a sete efeitos têm-se mostrado adequados^{7, 86}, sendo os dois primeiros efeitos contidos em um único corpo de evaporador¹¹.

A concentração de soluções por evaporação em um único efeito é um processo de rendimento extremamente baixo²³ e, para torná-lo economicamente viável, o vapor formado em um efeito deve ser usado no seguinte. Os evaporadores de múltiplo efeito realizam esta função e sua viabilidade depende de:

- haver equilíbrio entre a produção de vapor do primeiro e o consumo de calor no subsequente;
- ser a temperatura de ebulição do segundo aparelho inferior à temperatura de condensação do vapor do primeiro²³.

A evaporação de múltiplo efeito consiste em uma série de evaporadores arranjados de modo que o vapor gerado de um corpo de evaporador serve como meio de aquecimento no efeito seguinte e, assim, o calor latente da água evaporada em um efeito é aproveitado no subsequente para o aquecimento⁴. O vapor externo alimenta o primeiro efeito, sendo a pressão na câmara de vapor deste a mais elevada do sistema. A pressão no efeito que cede vapor é sempre maior que a do receptor, sendo a pressão na câmara de vapor do último efeito a menor do sistema. Um condensador e um ejetor de ar estabelecem vácuo no último efeito e retiram os gases não-condensáveis do sistema⁸⁷.

Com este sistema, cada quilograma de vapor vivo usado no aquecimento do primeiro evaporador produz, em primeira aproximação, a evaporação de 2 kg de solvente, (água), um no primeiro e um no segundo aparelho. Esta operação, repetida para n evaporadores, teoricamente permite obter a evaporação de n quilogramas de solvente (água) por quilograma de vapor vivo²³. O número de efeitos é limitado pela elevação do ponto de ebulição com a concentração e pelo efeito hidrostático²³. Na prática, para cada quilograma de vapor condensado na primeira unidade, aproximadamente 0,8 kg de água é evaporado por unidade ou efeito da série¹⁸. Deste modo, em uma estação de quádruplo efeito, mais de 3 t de água são evaporadas por tonelada de vapor; nos efeitos quádruplos quase 4 t e nos efeitos sêxtuplos pouco menos de 5 t de água⁴. O vapor usado no primeiro efeito é saturado com pressão até 4,5 kg/cm² e o vácuo obtido no último efeito está, geralmente, em torno de 600 a 650 mmHg.

O sistema de circulação de líquidos em um múltiplo efeito pode ser⁸⁷:

- de correntes no mesmo sentido (o vapor vivo e o líquido entram no mesmo efeito, o de temperatura maior);
- de correntes em sentido contrário (o vapor vivo entra no primeiro efeito e o líquido no último efeito);
- de alimentação paralela (o vapor vivo entra no primeiro efeito e o líquido em todos, simultaneamente, sem haver circulação do líquido entre eles);
- do tipo misto ou escandinavo (que consiste em uma combinação entre o primeiro e o segundo sistema, ou seja, por exemplo, em um múltiplo efeito de cinco corpos o líquido faz o caminho 3, 4, 5, 1 e 2).

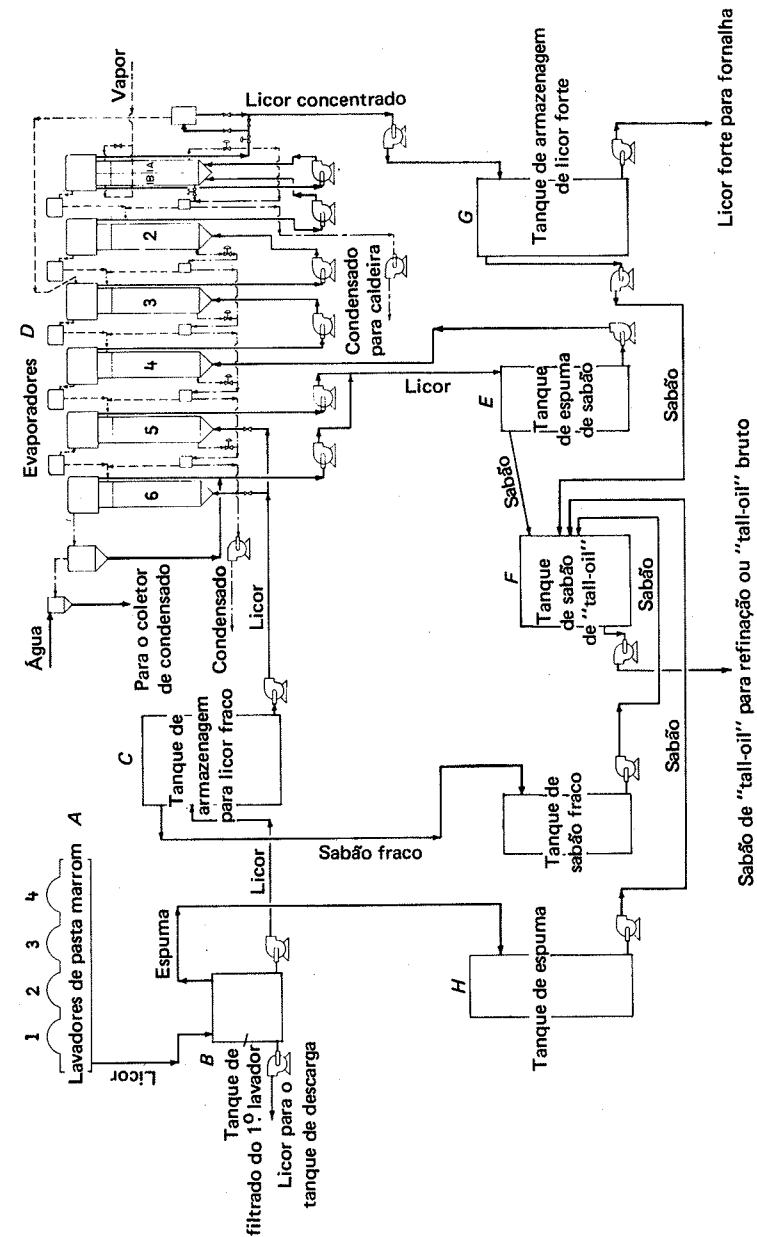


FIGURA VI.40 - Fluxograma dos processos de evaporação de múltiplo efeito e de recuperação do sabão "tall-oil" para licor de coníferas.

A Figura VI.40 (p.261) ilustra o fluxograma de sistema de efeito sêxtuplo para licor de coníferas.

Para a evaporação do licor negro de eucalipto, normalmente emprega-se o sistema misto e o de contracorrente⁸⁶.

As duas principais categorias de evaporadores são os tubos longos verticais e de circulação forçada⁴, sendo o primeiro tipo encontrado na maioria das fábricas.

O evaporador representado na Figura VI.41 é do tipo tubos longos verticais. Este tipo é o de melhor adaptação às fábricas modernas de celulose²³. Neste evaporador, a pressão do líquido está muito próxima da pressão do vapor despreendido do mesmo; portanto, a elevação do ponto de ebulição é mínima e, conseqüentemente, o aproveitamento na transmissão de calor por m^2 será máximo. A elevação da temperatura é provocada pelo efeito da coluna hidrostática²³.

Em um evaporador de tubo longo (Figura VI.41), a alimentação entra por K , sendo descarregada nas extremidades superiores dos tubos.

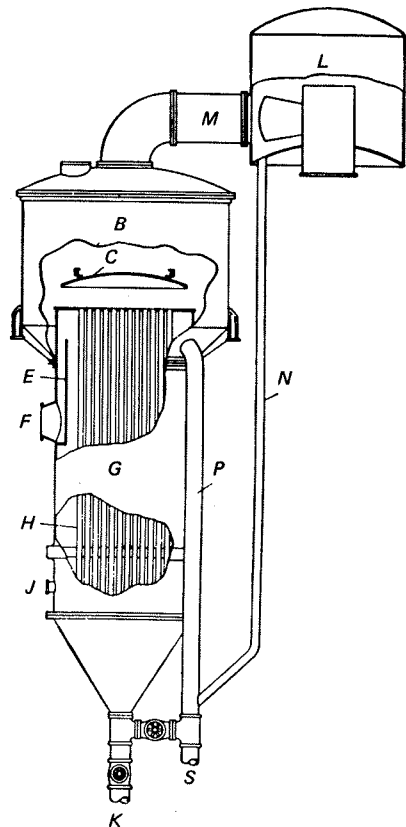


FIGURA VI.41 - Corte no corpo de um evaporador de tubo longo vertical²

O vapor de aquecimento é confirmado à carcaça G , sendo introduzido em F de encontro à chicana E e o condensado é retirado por J (Figura VI.41). A ebulição do licor nos tubos H , circulando uma mistura de líquido e vapor pelos mesmos com grande velocidade, devido à expansão sofrida²³, melhora o coeficiente de película do líquido, age contra a fixação das incrustações e reduz os efeitos de viscosidade. Na saída dos tubos do evaporador, o licor separa-se do vapor na câmara de vapor (B), provida de um defletor (C). O vapor é conduzido através da tubulação (M) para a carcaça do efeito seguinte. Qualquer licor arrastado pelo vapor é separado dele em L e flui através de N para a linha P . O licor negro concentrado, descarregado através de S , alimenta o efeito seguinte ou, no caso do último efeito, a fornalha de recuperação. O emprego de aço inoxidável só se justifica economicamente nos efeitos mostrados na Figura VI.40 (IA e IB), onde o efeito combinado de concentração do licor e da alta temperatura possibilita uma alta velocidade de corrosão acelerada. Atualmente já se substitui o material e emprega-se em todas as unidades, aço inoxidável⁷.

A Figura VI.42 mostra um evaporador de tubos verticais curtos com circulação forçada. A disposição de tubos e câmara de vapor é similar à do mo-

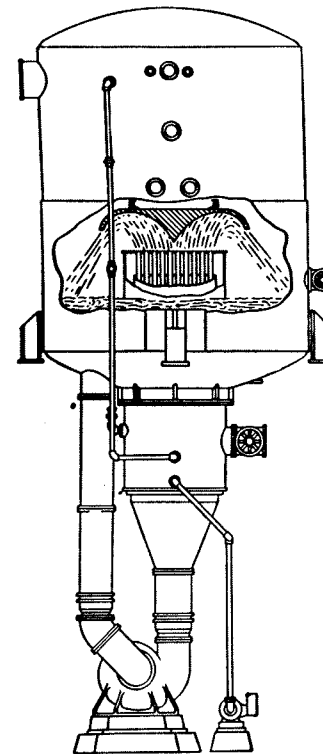


FIGURA VI.42 - Corte no corpo de um evaporador de tubo curto Swenson²

delo anterior, dispondo de uma bomba de alta vazão que mantém o líquido em circulação forçada. A maior velocidade global de transferência de calor devido à alta velocidade do licor permite reduzir a superfície de aquecimento e, portanto, uma economia na tubulação de aço inoxidável². A vantagem mais notável deste evaporador consiste na possibilidade de se obter concentrações de licor até níveis de 65 a 70% de sólidos totais²³. Suas desvantagens, em relação aos evaporadores de tubos longos, são o investimento inicial e o consumo de energia, ambos maiores, principalmente devido às bombas de circulação²³.

Evaporação direta

A evaporação do licor antes de sua entrada na fornalha é feita por contato direto com os gases de combustão da fornalha, resultando na transferência da água do licor negro para o gás e redução do resfriamento deste. Assim, se os gases saem da fornalha a 260°C, são resfriados a 150°C por contato direto com o licor do último efeito do evaporador de múltiplo efeito; a concentração de sólidos totais aumenta de 50 a 63%, nível adequado para a queima².

Com respeito à eficiência térmica, seria preferível elevar a concentração de sólidos totais a 65% no evaporador de múltiplo efeito e reduzir a temperatura dos gases na saída da fornalha a 150°C pela geração de mais vapor na caldeira de recuperação. Os custos de capital deste sistema são altos, sendo sua opção justificada apenas quando o combustível for muito caro². O número de tubos necessários para a troca de calor no evaporador e na fornalha deve ser muito grande, devido à alta viscosidade do licor no evaporador e à relativa baixa temperatura dos gases da fornalha. No contato direto, tais problemas são evitados².

Os gases de combustão normalmente arrastam sulfato e carbonato de sódio, além do dióxido e trióxido de enxofre. Os compostos de sódio são coletados e recuperados por precipitadores eletrostáticos, instalados em muitas fábricas após os evaporadores de contato direto. Uma baixa temperatura dos gases de combustão diminui o arraste do licor pelo gás e favorece a captação do sulfato de sódio, devido à redução da velocidade nos tubos coletores. A baixa temperatura, porém, favorece a corrosão promovida por compostos contendo enxofre^{2, 11}.

Os três tipos de equipamento normalmente utilizados são o evaporador em cascata, o evaporador ciclone e o evaporador Venturi-Scrubber. Estes equipamentos estão intimamente ligados ao sistema da fornalha de recuperação, junto aos que serão tratados.

CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

Embora o sistema de recuperação como um todo dependa economicamente da retirada de água do licor, o núcleo efetivo do sistema é composto da caldeira e da fornalha de recuperação⁷.

A caldeira de recuperação tem três funções básicas:

- recuperar os reagentes inorgânicos, em forma apropriada para reutilização;
- recuperar a energia, em forma de vapor;
- abater ou eliminar a poluição, tanto do ar como das águas⁷.

Embora a recuperação dos reagentes seja a função mais importante da unidade, a produção de vapor adquiriu significado comparável. As unidades de recuperação modernas consistem em uma fornalha vertical completamente resfriada à água por um arranjo de tubos (no fundo e nas paredes) ligados ao sistema de circulação de água de uma caldeira associada². O fundo da unidade, na maioria das vezes, é forrado com material refratário especial, à base de cromita, de alta resistência ao álcali fundido²³. O licor negro concentrado para ser queimado apresenta cerca de 50% de massa de madeira seca utilizada no cozimento. Deste modo, para cada 1 000 kg de celulose produzida encontram-se, no licor, 1 000 kg de material orgânico que, somados aos componentes inorgânicos, perfazem cerca de 1 300 kg de sólidos no caso das folhosas e 1 400 kg no de coníferas⁸⁶. O poder calorífico dos sólidos no licor de eucalipto gira em torno de 2 900 kcal/kg, em comparação a 3 700 kcal/kg no licor de coníferas; estes valores caracterizam o material como combustível pobre, quando comparados com o carvão ou o petróleo⁸⁶. Tais valores, porém, são suficientes para sustentar a combustão do material sob determinadas condições⁸⁶.

A Figura VI.43 mostra um diagrama de uma unidade de recuperação. O licor negro com teor de sólidos totais entre 45 e 55% é bombeado do evaporador de múltiplo efeito para um tanque de armazenamento e, daí, para o evaporador de contato direto tipo cascata. O evaporador em cascata consiste em rodas parcialmente submersas em um tanque de licor mantido a nível constante. À medida que as rodas giram, mergulham no líquido e emergem, oferecendo uma superfície molhada à corrente de gases de combustão quentes que fluem através das rodas acima do nível de líquido. As rodas são feitas de dois discos ligados entre si por tubos para aumentar a superfície de troca de calor¹¹. As rodas podem ser arrançadas em série ou em paralelo, dependendo, em cada instalação, da característica dos gases de combustão e da quantidade de água a ser evaporada do licor negro¹¹. O licor é movimentado pela ação dos bancos de tubos das rodas, indicados por *H* na Figura VI.43. O licor está concentrado a cerca de 65% de sólidos ao deixar o equipamento.

Outro tipo de evaporador de contato direto é o chamado Venturi-Scrubber, visto no lado inferior direito da Figura VI.43. Atualmente, este equipamento está sendo o mais adotado pelas fábricas de celulose do processo sulfato, pois apresenta como vantagens a simplicidade, o rendimento térmico superior ao evaporador em cascata e a eficiência de captação de cinza, dispensando, em muitos casos, instalações complementares²³. O consumo de energia mais elevado em comparação ao tipo cascata limita seu uso mais difundido²³. O seu funcionamento baseia-se no princípio de usar a energia dos gases de combustão acelerados na garganta do venturi para atomizar a corrente de líquido injetada em ângulo reto no gás à alta velocidade, resultando no aderimento de partículas suspensas no gás às gotas de licor e na evaporação da água do licor pelo calor dos gases de combustão². A velocidade dos gases provenientes da caldeira aumenta devido à redução progressiva da seção do duto dos gases até o ponto de velocidade máxima, onde o licor proveniente do evaporador de múltiplo efeito é injetado por um conjunto de chuveiros. Um segundo grupo de chuveiros, colocado em seguida ao primeiro, injeta licor misturado com vapor para recircular o licor final⁷. A partir do ponto de injeção, a seção do duto aumenta e, conseqüentemente, a velocidade dos gases diminui. A mistura de gases e licor entra tangencialmente no ciclone, onde os gases e o líquido são separados por efeito centrífugo. No topo do ciclone estão o duto de saída dos

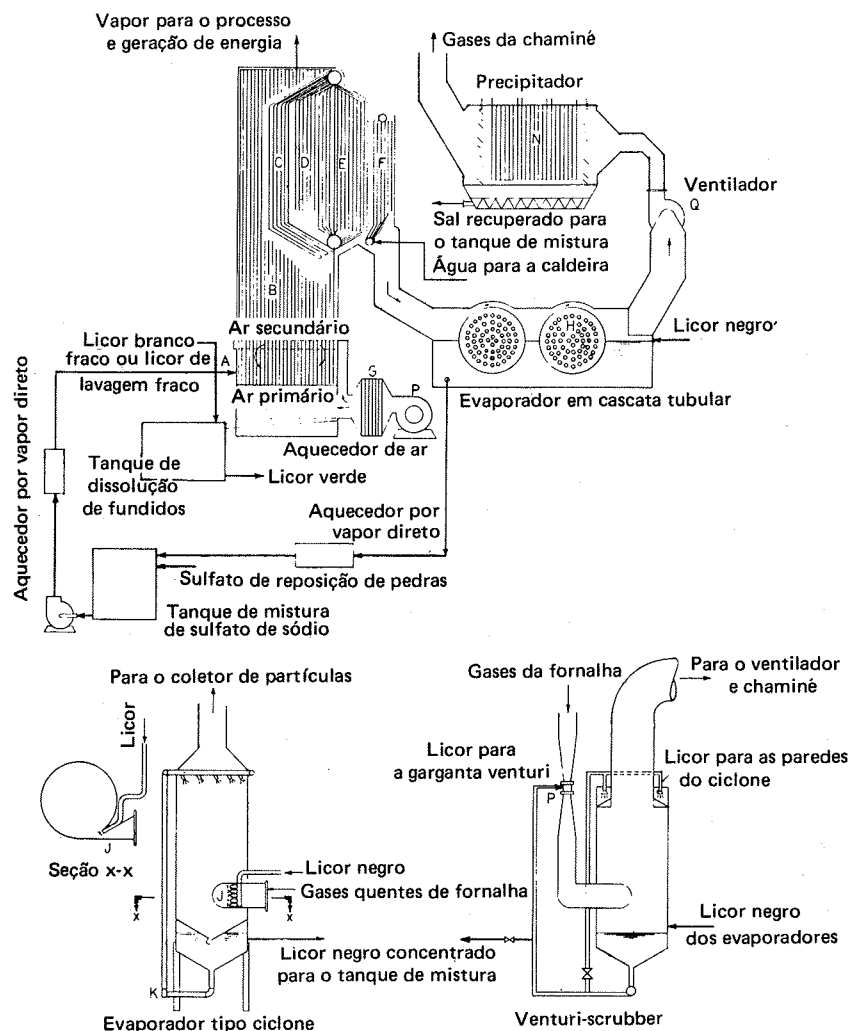


FIGURA VI.43 - Fôrnilha de recuperação, evaporadores de contato direto e coletores de part culas⁷

gases e um grupo de chuveiros para lavagem dos gases com licor de circulação do ciclone. O licor concentrado escorre para o fundo c nico de onde é enviado parte para queima, parte para os chuveiros superiores do ciclone e para os do venturi. A temperatura dos gases de combustão na saída do Venturi-Scrubber   de aproximadamente 80 C, ao contrário dos usuais 150 C para os demais evaporadores de contato direto. Desse modo, mais calor está dispo-

nível para a evaporação, permitindo reduzir a concentração do licor que alimenta o scrubber, enquanto se mant m a concentração para queima².

Outro evaporador de contato direto é o tipo ciclone, visto no lado inferior da Figura VI.43. Este tipo, mais simples que o anterior, apresenta menor rendimento térmico e menor eficiência na captação de cinza²³. Neste equipamento, o licor é pulverizado em alta velocidade sobre os gases quentes de combustão, que entram tangencialmente através do bocal (J). A evaporação se processa e o líquido escorre para o fundo do ciclone, de onde é bombeado da bomba (K) para os bocais pulverizadores situados no topo do ciclone. Os gases em seu movimento espiralado para cima promovem nova evaporaç o⁷. O licor concentrado é enviado, a seguir, para a fôrnilha de recuperaç o⁷.

O licor negro concentrado a um nível de 60 a 70% de sólidos flui por gravidade do evaporador de contato direto, através de um aquecedor primário por vapor direto (80 a 100 C) para um tanque de mistura, onde se adiciona e se mistura o sulfato de sódio de reposição com o licor negro^{2, 8}. O sulfato de sódio é adicionado através de uma rosca transportadora.

A quantidade de sulfato de sódio varia entre 20 e 150 kg/t de celulose produzida, conforme as perdas no processo da f brica^{23, 86}. Do tanque de mistura, o licor segue para um aquecedor secundário a vapor direto (105 a 115 C) e, daí, para a tubulação que o conduz para o pulverizador (Figura VI.43 — A) da fôrnilha⁸. Devido à diluição promovida pelo vapor direto de aquecimento nos aquecedores primários e secundários, o licor é queimado em concentrações de 1,5 a 2,0% menores que as atingidas nos evaporadores de contato direto¹¹.

O bocal pulverizador ("spray nozzle", Figura VI.43 — A) pode se localizar em⁷:

- um lado da fôrnilha e oscilar mecanicamente para lançar o licor contra as paredes internas da mesma, onde ocorre a retirada de água e a queda do material desidratado no leito de fundidos;
- ambas as extremidades da fôrnilha (as pequenas com dois bocais em cada extremidade e as grandes com até doze bocais) e oscilar verticalmente², de modo que o licor projetado na corrente ascendente de gás quente tem sua água removida, na descida, para o centro da caldeira; uma pulverização em gotículas grandes impede uma boa evaporação, enquanto uma com gotículas muito pequenas, embora acelere a evaporação e a combustão, causa uma perda excessiva devido ao arraste de partículas finas pela corrente de g s⁷.

O ar de combustão (Figura VI.43)   fornecido por P, sendo preaquecido no aquecedor de ar G até 150 a 180 C². O preaquecimento pode ser feito em uma serpentina por vapor indireto ou em um aquecedor de ar com os gases de combustão. O ar de combustão pode ser admitido em duas ou três elevações, denominadas primárias, secundárias e terciárias. Os orifícios para o ar primário situam-se nas paredes da fôrnilha, próximos ao fundo do leito de cinza e da zona de queima do material orgânico contido no licor negro. A quantidade de ar admitido é controlada para manter uma atmosfera redutora. O restante do ar de combustão é admitido através das paredes da fôrnilha acima do leito de cinza, de modo a promover turbulência e completar a combustão dos gases voláteis antes de deixarem a fôrnilha².

Os gases de combustão do licor negro deixam o topo de fôrnilha a aproximadamente 980 C, passando, sucessivamente, pelos tubos da caldeira B e

C, superaquecedor *D*, caldeira *E* e tubos economizadores da caldeira *F* (Figura VI.37)⁷. Os gases podem ser aproveitados:

- no evaporador de contato direto à temperatura de 310 a 350°C, evaporando o licor negro e deixando o evaporador com temperatura entre 135 e 150°C, passando a seguir através de precipitadores eletrostáticos conduzidos por ventilador, sendo os gases limpos descartados por uma chaminé;
- no aquecedor de ar, sendo resfriados nesta operação para temperaturas de 230 a 245°C e usados, em seguida, nos evaporadores de contato direto seguindo o caminho descrito anteriormente;
- em unidades equipadas com evaporador Venturi-Scrubber, que age como evaporador e coletor de partículas; os gases do economizador seguem diretamente para a garganta do venturi^{2, 7}.

Os fundidos derretidos fluem através de uma bica resfriada com água, sendo seu fluxo contínuo quebrado com jatos de vapor em pedaços menores que são, a seguir, dissolvidos em um tanque de dissolução munido de agitador, parcialmente cheio com licor fraco de lavagem da área de caustificação^{2, 7}. O líquido resultante, licor verde, tem coloração esverdeada devido à presença de pequenas quantidades de sais ferrosos²³. A falta de agitação ou fragmentação da corrente de fundidos pode resultar em violentas explosões². O calor é transferido para o licor verde formado; vapor e gases são expelidos para a atmosfera carregando apreciáveis quantidades de reagentes; é uma prática comum instalar-se algum tipo de coletor nesta tubulação², pelo menos para diminuir a poluição⁷.

As reações que ocorrem na fornalha, sendo as duas primeiras as principais, são:

- conversão dos compostos orgânicos de sódio em carbonato de sódio;
- redução do sulfato de sódio a sulfeto de sódio;
- formação de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (parte desta reação ocorre nos evaporadores de contato direto);
- queima de sulfeto de hidrogênio para formar dióxido de enxofre;
- reação do dióxido de enxofre com carbonato de sódio para formar sulfito de sódio;
- redução de sulfato de sódio a sulfeto de sódio;
- reação do dióxido de carbono com o hidróxido de sódio para formar carbonato de sódio⁷.

Essas reações levam à formação de cinza fundida, composta, principalmente, por carbonato de sódio e sulfeto de sódio, além de impurezas em quantidades menores, tais como sulfato de sódio, sulfeto de sódio e tiosulfato de sódio⁷. Esses compostos são inertes quanto ao cozimento; o tiosulfato, em especial, é um fator da aceleração da velocidade de corrosão nos equipamentos⁷.

O aquecimento na caldeira de recuperação inicia-se, na maioria das vezes, com lenha ou óleo combustível, e somente após atingida uma temperatura elevada começa a queima do licor negro²³.

As caldeiras de recuperação podem ser construídas para produzir vapor saturado e superaquecido, com uma pressão e temperaturas desejadas, dentro da faixa normal de operação das caldeiras industriais.

Em algumas fábricas é vantajoso converter-se parte do calor do sistema de recuperação em energia elétrica. Para isso, gera-se vapor a alta pressão, por

exemplo a 30 atm, superaquecendo-o a uma temperatura de 100 a 150°C mais alta que a do vapor saturado nessa pressão. A pressão é reduzida ao nível do necessário para propósitos de aquecimento, fazendo o vapor passar através de uma turbina geradora de energia elétrica².

Nas caldeiras equipadas com evaporadores de contato direto, observa-se, na saída dos gases, quantidades de sais de sódio arrastadas da ordem de 20 a 100 kg, expressos em Na₂SO₄ por tonelada de celulose produzida²³. Por motivos econômicos e para o fim de abatimento da poluição, deve-se instalar um equipamento para coleta e retorno desse material ao sistema.

As partículas dispersas nos gases de combustão podem ser classificadas em três classes^{2, 23}:

- *partículas pesadas*, geralmente contendo carbono e cinza (parte recolhida em funis de cinza existentes em algumas passagens de gases através da caldeira);
- *partículas fundidas* formadas na zona de combustão a partir de gotas de licor arrastadas mecanicamente (recolhidas nos funis de caldeira e nos evaporadores de contato direto);
- *partículas muito pequenas* da ordem de 0,2 a 0,3 μ e em número de milhões por centímetro cúbico (captadas quando aglomeradas nos funis de cinzas e evaporadores de contato direto; porém, normalmente, sua captação exige equipamento mais sofisticado).

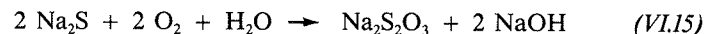
O precipitador eletrostático *N*, mostrado na Figura VI.43, é a unidade mais adotada para a finalidade de captação das partículas arrastadas. A precipitação eletrostática ocorre através de um eletrodo de descarga carregado negativamente, de diâmetro pequeno (1,5 a 6,5 mm), situado perto de outro positivo, ligado à terra, chamado eletrodo coletor na forma esférica (diâmetro de 152,5 a 305,0 mm) ou de placa plana²³. Entre os dois eletrodos, por onde passam aspirados pelo ventilador *Q* os gases arrastando partículas, está aplicada uma diferença de potencial de 50 000 a 100 000 volts^{2, 23}. A precipitação eletrostática é feita em quatro etapas^{2, 7, 23}:

- fornecimento de carga negativa às partículas arrastadas pelo gás por meio de íons gasosos ou elétrons;
- transporte das partículas carregadas através do gás para o eletrodo coletor;
- descarga das partículas;
- remoção do material precipitado nos eletrodos.

Outro equipamento também usado para remover partículas dos gases de combustão é o Venturi-Scrubber, descrito junto com os evaporadores de contato direto.

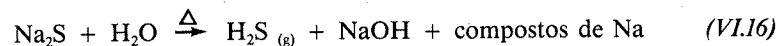
OXIDAÇÃO DO LICOR NEGRO

O valor econômico das perdas de enxofre durante a evaporação de múltiplo efeito e a queima do licor negro levaram ao desenvolvimento do processo de oxidação do licor negro^{2, 4}. A minimização das perdas de enxofre é interessante, também, pelo abatimento da poluição do ar. A oxidação do licor negro consiste em transformar o sulfeto de sódio presente em tiosulfato de sódio, como mostra a seguinte equação^{2, 23}:



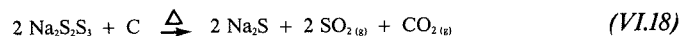
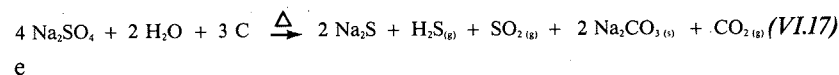
Os reatores projetados convenientemente permitem conversões superiores a 99%²³.

As perdas de enxofre no evaporador de múltiplo efeito, para o não-oxidado, ocorrem de acordo com a seguinte equação geral:



Esta equação mostra que, para o licor não-oxidado, existem perdas com o H₂S e, também, compostos na forma de metil-mercaptanas e outros compostos orgânicos no evaporador de múltiplo efeito². Quando o licor negro é oxidado antes do evaporador de múltiplo efeito, as perdas se reduzem aos compostos orgânicos de enxofre, com perdas menores com o H₂S.

Na queima, as reações gerais de licor negro não-oxidado e oxidado são, respectivamente:



Dessas duas últimas equações, pode-se perceber que as perdas de compostos de enxofre com licor negro oxidado durante a queima se reduzem a compostos na forma de SO₂, sendo eliminadas as perdas com o H₂S.

Em uma fábrica no sudoeste dos Estados Unidos, em consequência da oxidação do licor negro com 44% de sólidos, observou-se uma redução de 90% na perda do enxofre na forma de H₂S, mas um aumento de 15% da perda na forma de SO₂.

Na polpação de madeiras resinosas, a oxidação do licor é dificultada pela formação de espuma. Esta é combatida por quebradores de espuma mecânicos e anti-espumantes, sendo que a oxidação do licor negro é efetuada após o evaporador de múltiplo efeito².

A principal vantagem da oxidação consiste na economia do enxofre devido à sua recuperação; além desta, pode-se citar outras vantagens, tais como:

- a sulfidez do licor de cozimento é mantida em níveis mais altos que a obtida apenas com adição de sulfato de sódio de reposição;
- a quantidade de cal necessária para a caustificação é menor;
- o odor emanado da fábrica kraft é eliminado parcialmente;
- a corrosão é diminuída e, consequentemente, a eficiência da troca térmica nos evaporadores é melhorada.

A oxidação do licor negro antes da evaporação de múltiplo efeito, ao invés de após, apresenta as seguintes vantagens²:

- menor corrosão dos evaporadores e transferência de calor mais eficiente;
- redução do volume dos gases não-condensáveis, malcheirosos, que são liberados com os condensados dos evaporadores;
- recuperação do enxofre perdido com os gases não-condensáveis².

Da grande variedade de projetos básicos para oxidação do licor negro, cada fábrica adota o tipo mais conveniente, dentro dos seguintes três tipos básicos²:

- torre cheia de folhas de amianto, com fluxos descendentes e concorrentes de licor e ar;
- unidade Bergstroem-Trobeck, na qual, propositalmente, o ar e o licor formam uma espuma em uma torre com pratos perfurados;
- insuflação de ar no licor dentro de um tanque.

PREPARAÇÃO DO LICOR BRANCO

A operação econômica de um processo de polpação alcalina exige a recuperação e a reutilização dos compostos de sódio e enxofre, empregados no cozimento. Como foi apresentado antes, o sistema de recuperação regenera tais compostos na forma de licor verde (solução de carbonato de sódio no processo soda) e de carbonato de sódio mais sulfeto de sódio no processo kraft. O licor verde típico para o processo kraft contém 20% de carbonato de sódio e 5% de sulfeto de sódio, em massa, ambos expressos em Na₂O, e apresenta densidade de 1,12 a 1,16¹¹.

A preparação do licor branco envolve as seguintes etapas:

- clarificação do licor verde;
- caustificação;
- clarificação do licor branco;
- recuperação do carbonato de cálcio.

Um fluxograma de um sistema típico de preparação de licor branco encontra-se na Figura VI.44. Outros sistemas e equipamentos, por transcendem a finalidade deste capítulo, não serão descritos. Informações complementares podem ser encontradas na literatura ^{2, 7, 8, 88, 89}.

Durante a preparação, há uma perda de cálcio nos gases que saem do forno com os refugos no apagador de cal e na forma de carbonato de cálcio no licor branco clarificado². A reposição é feita pela adição de óxido de cálcio novo no apagador de cal ou de carbonato de cálcio novo na alimentação do forno de cal.

Clarificação do licor verde

O licor verde vindo do tanque de dissolução de fundido é conservado em um tanque de armazenagem de entrada, até ser bombeado ao clarificador de licor verde, indicado por A na Figura VI.44. O licor verde é clarificado para remover substâncias em suspensão, conhecidas por borra. A concentração de borra no licor verde² está na faixa de 800 a 1 200 ppm. A borra é constituída em 50% de material com carbono vindo da caldeira de recuperação e acompanhado por sílica, sulfetos metálicos e outros compostos². A remoção da borra melhora a eficiência da caustificação e da lavagem nos estágios seguintes.

A Figura VI.45 ilustra o equipamento mais usado nesta operação. É uma unidade de decantação com várias bandejas operando em paralelo. Os sólidos sedimentados no fundo são retirados por bombeamento para posterior lavagem. A unidade é operada em temperatura na faixa de 80 a 95°C, pois temperatura alta acelera a decantação⁷. A unidade é altamente eficiente, fornecendo um licor verde praticamente livre de sólidos em suspensão. O licor limpo

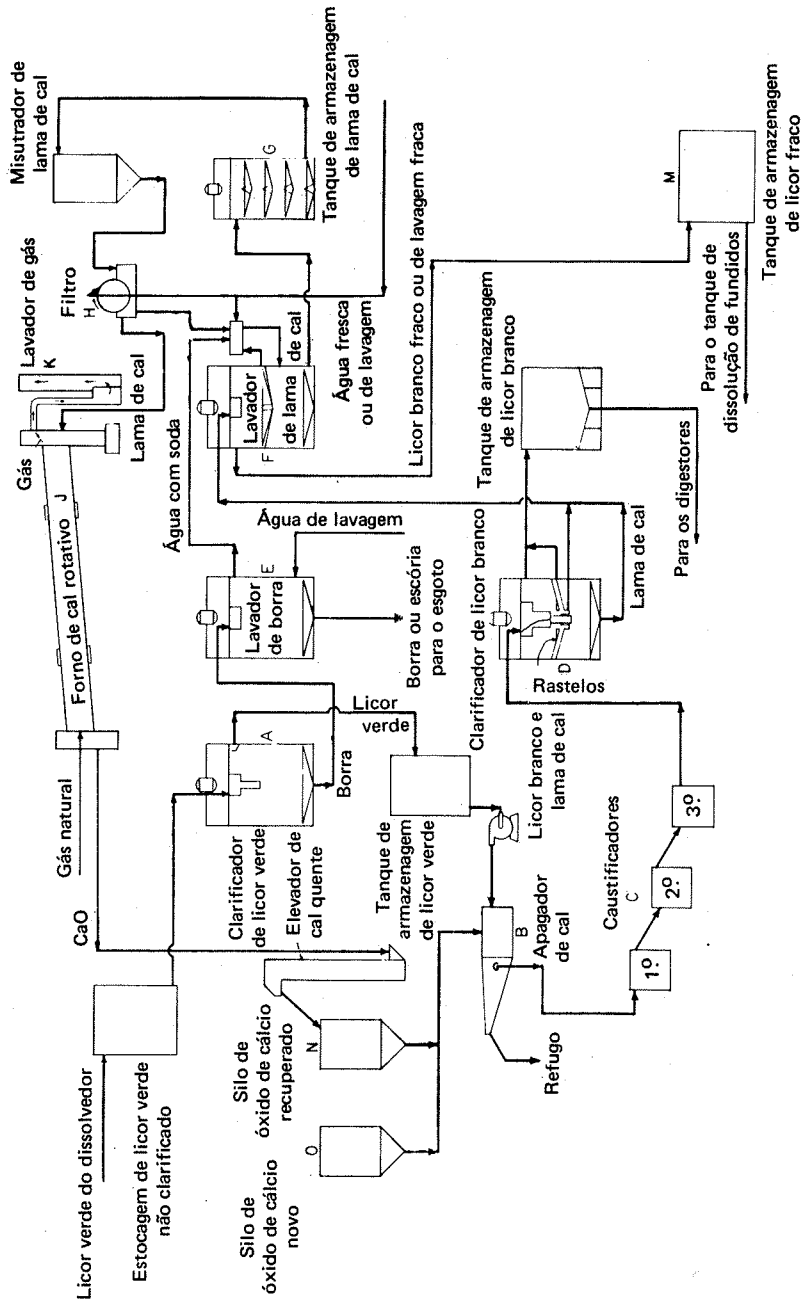
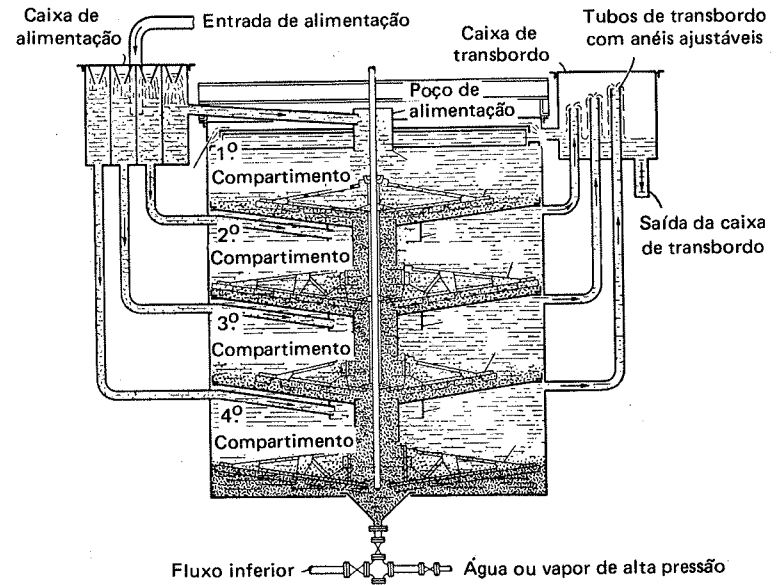


FIGURA VI.44 - Fluxograma da caustificação.

FIGURA VI.45 - Clarificador de licor branco de quatro compartimentos²

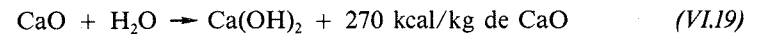
deixa o equipamento pelo topo de cada compartimento, sendo bombeado para o tanque de armazenagem, e, em seguida, para o apagador ou extintor de cal ("slaker").

Caustificação

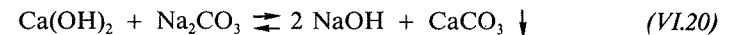
Como o carbonato de sódio é um reagente inativo no cozimento, a etapa final do ciclo de recuperação, conhecida como caustificação, envolve a adição de óxido de cálcio (CaO) ao licor verde para converter o carbonato de sódio (Na₂CO₃) em hidróxido de sódio (NaOH), produzindo o licor branco.

A reação de caustificação se processa em duas etapas:

- o óxido de cálcio, inicialmente, reage com a água para formar o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ com liberação de calor, sendo essa reação denominada hidratação, apagamento, ou extinção da cal ("slaking"); corresponde a:



- o hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio para formar o hidróxido de sódio, sendo essa reação denominada caustificação ("causticizing") ou, simbolicamente:



Embora apresentada em dois estágios, as reações, na realidade, sobre-põem-se e parte da caustificação ocorre, simultaneamente, com a hidratação da cal.

Das Equações VI.14 e VI.15 conclui-se que são necessários 56 g de óxido de cálcio para produzirem 80 g de hidróxido de sódio, desde que se assuma ser completa a conversão na Equação VI.15. Sendo esta reação reversível, não é possível converter todo carbonato de sódio, qualquer que seja a quantidade de cal adicionada². Máximas conversões são desejadas, pois o hidróxido de sódio é o reagente ativo de cozimento e não o carbonato de sódio.

A eficiência da caustificação depende da concentração dos compostos de sódio no licor verde; soluções mais diluídas promovem conversões relativas maiores. O uso de licores muito diluídos para se maximizar a conversão significa, entretanto, um aumento de custo de evaporação². A menor eficiência de caustificação no caso de licores mais fortes é devida à crescente diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio, causada pelo aumento da concentração do hidróxido de sódio em solução, até o ponto onde não haja íons de cálcio suficientes para excederem o limite de solubilidade do carbonato de cálcio.

No processo sulfato, a eficiência de caustificação é ainda reduzida pela presença do sulfeto de sódio hidrolisado a hidróxido e hidrossulfeto de sódio; a diminuição da eficiência corresponde à quantidade de hidróxido de sódio formada na hidrólise². A presença de sulfeto de sódio reduz a eficiência de caustificação de tal maneira que se pode assumir uma hidrólise completa do sulfeto de sódio. Em condições normais da indústria, a eficiência é entre 80 e 90%^{7, 23, 88}.

A maioria dos processos alcalinos adota um sistema de caustificação contínuo, sendo cada operação do processo promovida continuamente, em unidade especialmente projetada para realizar sua função^{2, 7}.

Hidratação ou apagamento de cal

A mistura do licor verde com óxido de cálcio para formar um lodo é conhecida como hidratação, extinção ou apagamento da cal. A cal é adicionada a partir dos silos de cal queimada ou de cal nova para reposição de perdas, no apagador, indicado por *B* na Figura VI.44, em quantidade correspondente ao carbonato de sódio presente no licor verde (valor obtido por análise do licor). O licor verde deve chegar no apagador com temperatura entre 85 e 95°C^{7, 23}. Temperatura baixa retarda a hidratação da cal e diminui a eficiência da reação. Uma hidratação completa da cal é essencial para garantir o sucesso da caustificação, pois as condições da hidratação controlam as características de sedimentação e filtração do carbonato de cálcio precipitado²³.

O equipamento possui uma seção cilíndrica onde se dá a mistura auxiliada por agitador e um canal inclinado onde há um classificador com raspadores para retirar os sólidos não dissolvidos (como areia, pedregulho, calcário e outras impurezas que não reagiram de acordo)^{2, 7, 23}, passando-os por baixo de chuveiros de lavagem até descarga de refugos. O vapor desenvolvido na reação é liberado para a atmosfera.

No apagador de cal ocorrem as reações de hidratação da cal e cerca de 90% da caustificação². A qualidade da cal, medida pelo seu teor em óxido de cálcio ativo, influi, consideravelmente, na extinção e, portanto, no processo em geral²³. Após o apagador de cal, a suspensão passa para os caustificadores.

Embora o ciclo de caustificação comece no apagador de cal, uma máxima conversão exige um tempo de reação, com agitação moderada, de aproximadamente 90 min à temperatura de 100 a 105°C⁷. Normalmente, para melhorar a eficiência, são empregadas três unidades em série, indicadas por *C* na Figura VI.44^{2, 7, 23}.

Clarificação do licor branco

Dos caustificadores, o lodo é enviado ao clarificador do licor branco, indicado por *D* na Figura VI.44, para a separação do carbonato de cálcio precipitado (conhecido como lama ou lodo de cal — “lime mud”) do licor, agora chamado licor branco. Este licor clarificado é bombeado para o tanque de armazenagem de licor branco, de onde passa para os digestores.

O equipamento usado nesta operação é o decantador por gravidade com várias bandejas, semelhante ao clarificador do licor verde mostrado na Figura VI.45. A lama de cal é retirada do fundo por bombas de fluxo ajustável para controlar sua consistência, o que é importante para sua lavagem em seguida⁷.

As unidades do processo, de *A* a *D* da Figura VI.44, completam a recuperação dos compostos de sódio para os fins de cozimento. As demais unidades da área de caustificação são as unidades de lavagem, cujo propósito é chegar à máxima eficiência na recuperação do sódio e no sistema de regeneração da cal⁷.

As dimensões do clarificador dependem da velocidade de decantação da lama de cal. As principais variáveis que influenciam a velocidade de decantação são¹¹:

- concentração dos sais no licor verde (quanto maior, pior a decantação);
- proporção entre o carbonato de sódio e sulfeto de sódio (quantidades maiores deste demandam menos cal hidratada e, portanto, menos lama de cal para decantar);
- excesso de óxido de cálcio empregado no apagador de cal para permitir uma conversão entre 85 e 90% na caustificação; em caso de excesso muito grande, a decantação será mais lenta;
- a temperatura da hidratação da cal deve ser mantida o mais próximo possível de 100°C no apagador, para assegurar a formação de cristais do maior tamanho possível na lama de cal nos caustificadores e para uma decantação mais rápida no clarificador do licor branco;
- a cal de reposição deve ser relativamente livre de sílica e ferro, formadores potenciais de flocos gelatinosos de difícil decantação do clarificador e causadores de problemas na lavagem da lama de cal e na operação do forno de cal;
- arraste de sabão ou licor negro junto ao licor verde para o apagador, devido à operação incorreta da fornalha, retardam a decantação; em alguns casos, adiciona-se amido para ajudar a precipitação da lama de cal.

Lavagem da borra do licor verde

As substâncias insolúveis obtidas na clarificação do licor verde são denominadas borra; embora ocorram em pequena quantidade (5,5 kg/t de pasta

seca) são bombeadas do fundo do decantador com uma consistência de 10%⁷. Portanto, levam muitos sais de sódio dissolvidos em seu fluxo. Para a recuperação destes sais usa-se o lavador, indicado por *E* na Figura VI.44. Esta unidade do processo compreende sucessivos estágios de diluição e decantação, e constitui equipamento semelhante ao clarificador de licor branco de quatro compartimentos (Figura VI.45), porém operados em série.

A borra é bombeada ao primeiro compartimento superior, juntamente com o licor decantado no segundo compartimento. O licor é fortificado pela dissolução de parte dos sais de sódio dissolvidos na corrente da borra e, em seguida, é enviado ao sistema de lavagem do lodo de cal. Os sólidos decantados no primeiro compartimento fluem por gravidade para o segundo compartimento, para onde também é enviado o licor decantado do terceiro compartimento, e assim por diante. A água de diluição é admitida no compartimento do fundo ou quarto. No decantador, há um fluxo em contracorrente de sólidos e líquidos. A água introduzida pelo fundo torna-se cada vez mais carregada com os sólidos dissolvidos, até sair pelo topo. Os sólidos carregados pelo topo são lavados sucessivamente no percurso de descida, até deixarem o decantador pelo fundo. Os sólidos lavados, ou borra, são bombeados para fora do sistema.

Lavagem da lama de cal

A lama de cal que sai do clarificador de licor branco com teor de sólidos entre 35 e 40%⁷ é bombeada ao lavador de lama de cal, indicado por *F* na Figura VI.44. O objetivo desta lavagem é recuperar todo o hidróxido de sódio do lodo de cal, antes de enviá-lo ao forno de calcinação. O líquido sobrenadante, obtido neste estágio, é conhecido por licor fraco. Este licor é enviado ao tanque de armazenagem *M*, para ser usado posteriormente na dissolução de fundidos. A soda recuperada no licor fraco retorna ao processo de caustificação no licor verde. A lama de cal lavada é bombeada ao filtro para lavagem final e filtração. Em algumas instalações, a lavagem e o desaguamento são efetuados na mesma unidade². Quando a lavagem é efetuada corretamente, menos de 1% de Na₂O, referido à massa seca de lama, permanece com ela⁷.

A operação de lavagem da lama de cal, normalmente, é feita em dois estágios, de maneira similar à lavagem da borra do licor verde⁷. Em alguns casos, os dois primeiros compartimentos superiores do primeiro lavador atuam de modo semelhante ao clarificador de licor branco (Figura VI.45) e os dois inferiores ou de fundo do segundo lavador atuam em paralelo¹¹.

A água usada na lavagem da lama de cal pode vir de quatro pontos diferentes:

- água fresca do condensado dos evaporadores;
- efluente do lavador da borra;
- água de lavagem de pó do forno de cal;
- efluente do filtro da lama de cal^{7, 23}.

Filtração da lama de cal

A lama de cal, lavada e com teor de sólidos entre 35 e 45%⁷ é concentrada em filtro a vácuo de tambor rotativo, indicado por *H* na Figura VI.44,

até atingir um teor de sólidos entre 55 e 75%^{2, 7, 11, 23}. A torta assim obtida alimenta o forno de cal, onde o carbonato de cálcio é convertido em óxido de cálcio. Um alto teor de sólidos na torta obtida é desejável, tendo em vista a economia de combustível no forno de cal.

Se a lavagem da lama de cal em dois estágios houver sido bem conduzida, haverá pouca ou nenhuma necessidade de água adicional neste estágio. Uma lavagem adicional pode ser realizada através dos chuveiros do filtro rotativo⁷. O sistema de filtração em tambor rotativo é, atualmente, o mais usado²³.

Recuperação da cal

A prática de se recuperar, por motivos econômicos, a lama de cal em uma planta caustificadora começou há cerca de 30 anos. Os primeiros fornos empregados na indústria de celulose eram menores que os atuais^{2, 23}, ou seja, tinham diâmetro entre 2 e 4 m, e comprimento entre 30 e 100 m. A tendência atual é fabricar fornos com quatro ou mais suportes e com uma proporção de 30 a 35:1, entre comprimento e diâmetro. Economicamente, um forno grande é melhor que dois menores^{2, 23}. O consumo de combustível é muito menor para um forno grande, que para dois pequenos com a mesma capacidade total^{2, 23}.

Um forno rotativo ("rotary kiln") consiste em um cilindro revestido com material refratário, aberto nas extremidades, inclinado do extremo de alimentação ao extremo da descarga, girando em torno de seu eixo longitudinal.

A lama de cal do filtro, junto com o calcário de reposição, alimenta o forno (quando a reposição de perda de cal não for feita através da adição de óxido de cálcio diretamente no apagador). A lama passa pelas zonas de eliminação da umidade, de aquecimento e de calcinação propriamente dita^{2, 23}. O óxido de cálcio, ainda quente, é transportado para o silo de armazenagem, indicado por *N* na Figura VI.44.

O tempo de retenção de um material em um forno rotativo é diretamente proporcional ao ângulo de fricção do material e do comprimento do forno, mas é inversamente proporcional ao diâmetro interno do forno, à velocidade de rotação e à inclinação. Pode ser avaliado pela fórmula²:

$$T = \frac{F.L.}{S.N.D.} \cdot K \quad (VI.21)$$

onde:

- T* = tempo de retenção, em minutos;
- F* = fator determinado pelo ângulo de fricção do material, sendo 10,5 para a lama de cal;
- L* = comprimento, em metros;
- S* = inclinação, em graus;
- N* = velocidade, em rotação por minuto;
- D* = diâmetro interno do forno, em metros;
- K* = fator determinado pelas restrições geométricas do forno (estrangulamentos, alargamentos etc.), sendo a unidade para fornos sem restrições.

Como exemplo, para um forno de comprimento de 90 m, diâmetro de 3 m, operando a 0,9 rpm e inclinação de 4 cm/m (2,29°), o tempo de retenção seria 153 min, pois:

$$T = \frac{10,5 \cdot 90}{2,29 \cdot 0,9 \cdot 3} \cdot 1 = 153 \text{ min} \quad (\text{VI.22})$$

Com a lama de cal convenientemente lavada, as dificuldades mais comuns de operação são:

- controle de alimentação do forno;
- controle da velocidade de revolução do forno;
- controle da chama e zona de calcinação;
- controle da ventilação e temperatura^{7, 23}.

O fator mais importante para uma operação satisfatória é a regularidade da alimentação. Muitos fornos são equipados com motor de velocidade variável para facilidade de controle²³.

A temperatura na entrada da zona de calcinação deve ser mantida em torno de 816°C^{7, 23}.

6 RECUPERAÇÃO DA TERE Bintina E DO "TALL-OIL"

A terebintina e o "tall-oil" são os dois principais subprodutos da polpação kraft de coníferas.

RECUPERAÇÃO DA TERE Bintina

Os gases de alívio dos digestores sulfato compõem-se de vapor, terebintina e gases não-condensáveis. A recuperação da terebintina é industrialmente possível quando são usados pinhos com alto teor de resina.

A madeira de pinho fornece quantidades de terebintina da ordem de 7 a 20 L de substância crua por tonelada de pasta. O rendimento depende da espécie de madeira, das condições de crescimento, do tempo de estocagem e do sistema de recuperação empregado⁵.

A terebintina é usada como "thinner" em pintura, como intermediário na manufatura de inseticidas, de plásticos, de cânfora e na fabricação de uma série de outros produtos químicos^{5, 7}.

O processo de recuperação da terebintina crua consiste simplesmente na condensação dos gases de cozimento e na decantação para separar a fração de terebintina crua⁷. O esquema do sistema de recuperação de terebintina encontra-se na Figura VI.46. Os gases de alívio saem do digestor, passam através de um ciclone separador A, onde o licor negro e a pasta arrastada são separadas dos gases. Os vapores, livres das substâncias arrastadas, são resfriados a temperaturas de 30 a 40°C em um condensador feixe tubular B, que consome entre 300 e 700 L de água de resfriamento por litro de terebintina⁷ (Figura VI.46).

As frações de água-terebintina são separadas no decantador cilíndrico C. Normalmente, três fases estão presentes no decantador:

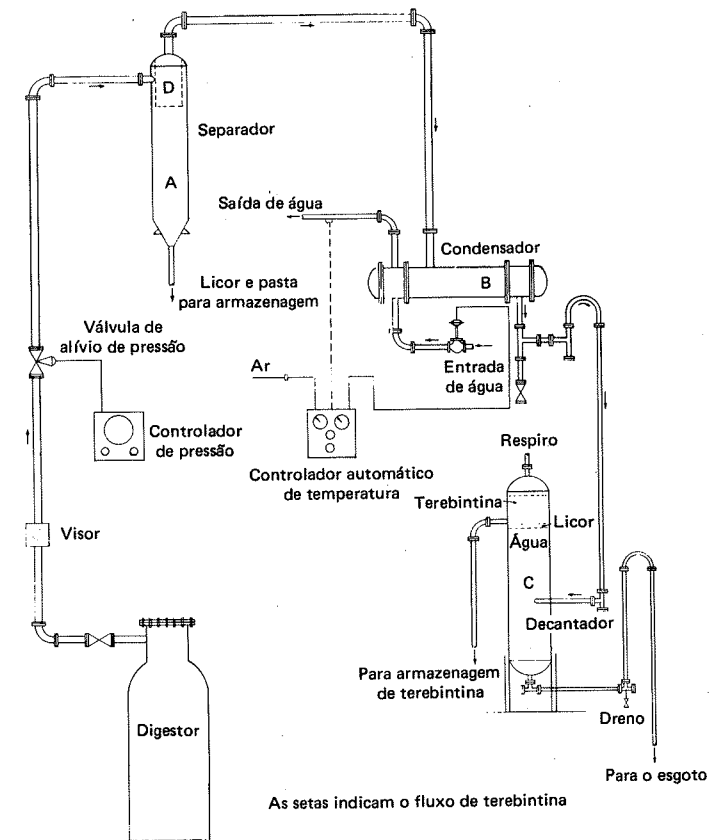


FIGURA VI.46 - Unidade de recuperação de terebintina⁷

- água na parte inferior;
- uma faixa estreita com licor arrastado no centro;
- terebintina no topo da coluna⁷.

A terebintina geralmente é estocada em tanque fechado parcialmente cheio de água, sendo a entrada de terebintina feita pelo fundo. O tanque atua como um segundo decantador, além de diminuir o risco de explosão devido à eliminação da fase vapor no tanque de estocagem. Frequentemente, a terebintina crua é vendida a fábricas que se dedicam à comercialização de produtos purificados.

RECUPERAÇÃO DO "TALL-OIL"

No cozimento de madeira de pinho, porcentagens apreciáveis de ácidos graxos e resinosos são liberadas e dissolvidas no licor de cozimento como sa-

bões de sódio. A estes ácidos, juntamente com as impurezas do licor negro e material neutro, dá-se a denominação *espuma de sabão* ou *sabão de "tall-oil"*. "Tall", palavra de origem escandinava, tem significado de pinho e é um nome genérico para diversos produtos derivados de resíduos do licor negro⁷. O "tall-oil" e seus derivados podem ser empregados em: emulsões, sabões, desinfetantes, lubrificantes, tintas e vernizes.

Denomina-se "*tall-oil*" cru o produto obtido da acidulação da espuma de sabão do licor negro. A recuperação do sabão de "tall-oil" começa no primeiro estágio do lavador de massa marrom A (Figura VI.40, p. 261). O licor segue para o tanque de filtrado do primeiro estágio do lavador de massa marrom B. A espuma sobe ao topo do tanque, sendo removida para o tanque de espuma H. Após a decantação, o sabão de "tall-oil" é transferido para o tanque de sabão F⁷. A remoção de sabão pode ser feita em todos os tanques em que o licor estiver estocado. Este sabão, depois de recolhido, deve ser enviado ao tanque de sabão⁷.

A separação do sabão de "tall-oil" cru é facilitada quando a quantidade de sólidos totais do licor negro está entre 20 e 30%⁷. Na maioria das fábricas, esta concentração é atingida após os primeiros efeitos do sistema de evaporação. Na Figura VI.40 pode-se ver que os licores do quinto e sexto efeitos são dirigidos ao tanque de espuma E. Após um tempo de retenção de 60 a 90 min, o sabão de sódio do "tall-oil" cru sobe ao topo do tanque de espuma, sendo removido por transbordamento ou por uma escumadeira para o tanque de sabão F. O sabão está pronto para ser convertido por acidulação no "tall-oil"⁷.

7 POLPAÇÃO QUÍMICA COM SULFITOS

A primeira versão comercial do processo sulfito foi apresentada em 1867 pelo químico americano Benjamin Chew Tilghman; recebeu a patente número 70 845, nos Estados Unidos; que se refere a: "Tratamento de substâncias vegetais para a fabricação de papel". A solução ácida usada no cozimento continha sulfito de cálcio (CaSO₃) e SO₂. O processo sulfito a base cálcio foi o método dominante na produção de pastas químicas até o princípio da década de 1960. Devido aos preços extremamente baixos da pedra calcária e do enxofre, não havia motivo para a recuperação destes reagentes químicos do licor residual de cozimento.

A partir de 1940, iniciaram-se vários estudos visando utilizar os compostos orgânicos dissolvidos no licor residual do cozimento sulfito para a obtenção de produtos químicos, tais como a levedura de torula, vanilina e álcool. Na Escandinávia, onde os produtos de petróleo sempre custaram caro, a queima do licor residual para recuperação de energia começou a ficar econômica já por volta de 1950. Infelizmente, o principal produto da incineração do licor residual com base cálcio é o CaSO₄, que é impróprio para a preparação do ácido de cozimento do processo sulfito.

Por volta de 1955, começaram a emergir dos laboratórios de pesquisas para a prática comercial outras bases para polpação, como Na⁺, NH₄⁺ e Mg⁺⁺. Os processos referentes a estas bases foram desenvolvidos, principalmente, com a intenção de proporcionar uma recuperação simultânea de energia e dos reagentes do licor residual de cozimento. Algumas indústrias canadenses têm instalado sistemas de recuperação de reagentes durante os últimos

25 anos, notando-se uma tendência de usar, preferencialmente, Na⁺ como base na polpação sulfito. A Tabela VI.15 (p.282) mostra a situação com relação às bases da polpação sulfito no Canadá, em 1968 e 1978.

Por volta de 1960, foi reconhecida a necessidade de proteção ao meio ambiente, forçando que várias fábricas sulfito implementassem um meio efetivo de eliminar o licor residual de cozimento, queimando ou tratando o efluente, ou fechassem. Muitas das fábricas pequenas, diante do alto custo de instalação de um sistema de recuperação química, decidiram-se pela última opção. Desde então, toda a expansão dá capacidade de produção de pastas químicas foi pelo processo kraft. Devido às grandes quantidades de reagentes químicos necessárias no processo kraft, a disponibilidade de um sistema de recuperação de reagentes químicos satisfatórios era de absoluta necessidade.

A polpação kraft tem a vantagem de poder usar uma grande variedade de madeiras como matéria-prima para produzir pastas celulósicas de excepcional qualidade. Entretanto, a pasta kraft, ao sair do cozimento, é de cor marrom e necessita de uma considerável quantidade de equipamentos e reagentes químicos para branqueá-la a uma alvura adequada. Com a crise do petróleo, houve um aumento substancial nos custos de produção de pastas kraft, o que fez aparecer novos processos de polpação, tais como o termomecânico e quimtermomecânico, que são processos de alto rendimento. Em vista dos recentes progressos, a polpação sulfito está se tornando um método versátil para vários tipos de pasta celulósica. Conforme o processo de polpação, o rendimento em pasta celulósica pode variar entre 35 e 90%. A Tabela VI.16 (p.282) ilustra a classificação dos diversos cozimentos com HSO₃⁻/SO₃⁼ e o uso típico da pasta obtida. Nos processos sulfito ácido e bissulfito, a pasta que sai do digestor tem alvura suficiente (50 a 60%) para ser usada, mesmo na forma não-branqueada, produzindo vários tipos de papéis.

TERMINOLOGIA

Dióxido de enxofre total

O SO₂ total, que representa o poder redutor total, pode ser determinado por uma titulação iodométrica ou iodatométrica (Norma TAPPI - Método T-604 p.m.-79), e é expresso em porcentagem de SO₂.

Dióxido de enxofre realmente livre

Representa o SO₂ em excesso da quantidade requerida para formar o bissulfito.

Dióxido de enxofre livre

Entende-se por SO₂ livre, analiticamente, a soma formada pelo dióxido de enxofre realmente livre e pela metade do dióxido de enxofre combinado na forma de bissulfito. É também denominado SO₂ disponível e indica o dióxido de enxofre em excesso da quantidade necessária para formar o sulfito neutro com a base. O SO₂ livre é determinado alcalimetricamente, pela titulação com hidróxido de sódio.

TABELA VI.15 - Bases de polpação sulfito usadas nas fábricas do Canadá⁹⁰

| BASE | NÚMERO DE FÁBRICAS | |
|-----------------|--------------------|------|
| | 1968 | 1978 |
| Ca | 14 | 4 |
| Na | 19 | 26 |
| Mg | 6 | 3 |
| NH ₄ | 4 | 5 |
| Total | 43 | 38 |

TABELA VI.16 - Utilização de pastas sulfito^{90,91}

| TIPO DE COZIMENTO | pH DO ÁCIDO DE COZIMENTO | USO TÍPICO |
|--|--------------------------|--|
| Sulfito ácido* (H ₂ SO ₃ + XHSO ₃) | <2,0 | Pasta para dissolução Papel para escrever, papel-jornal Papel para cópia xerográfica Papel absorvente |
| Bissulfito (XH ₂ SO ₃) | 2,0 — 6,0 | Papel-jornal, papel para escrever Papel para cópia xerográfica Papel absorvente |
| Sulfito neutro I XSO ₃ + XCO ₃ (XOH, ou nenhum) | 6,0 — 8,0 | Papel para escrever Cartão duplex Papel-jornal |
| Sulfito neutro II XSO ₃ + XCO ₃ (XOH, ou nenhum) | 8,0 — 10,0 | Miolo de corrugado |
| Alcalino XSO ₃ + XOH (ou Na ₂ S) | >10,0 | Pasta tipo kraft |

(*) X pode significar um dos seguintes cátions: Ca⁺⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺

TABELA VI.17 - Solubilidade de alguns sais sulfito em água⁹²

| COMPOSTO | SOLUBILIDADE (g/100 mL de água) | |
|--|------------------------------------|----------------|
| | ÁGUA FRIA | ÁGUA QUENTE |
| Ca SO ₃ • 2H ₂ O | 0,00483 (18°C) | 0,0011 (100°C) |
| Mg SO ₃ • 6H ₂ O | 1,25 | Solúvel |
| Na ₂ SO ₃ | 12,54 (0°C) | 28,3 (80°C) |
| (NH ₄) ₂ SO ₃ • H ₂ O | 32,4 (0°C) | 60,4 (100°C) |
| NH ₄ H SO ₃ | 71,8 (0°C) | 84,7 (60°C) |
| Na H SO ₃ | Muito solúvel | Muito solúvel |

Dióxido de enxofre combinado

Seu teor é calculado pela diferença entre o SO₂ total e o SO₂ livre. O dióxido de enxofre combinado, calculado desta forma, representa o SO₂ combinado como sulfito neutro com a base. É também denominado dióxido de enxofre não-disponível.

Processo sulfito ácido

O ácido de cozimento contém alta porcentagem de SO₂ livre, conferindo ao licor de cozimento um pH entre 1 e 2. A base usada pode ser uma das seguintes: cálcio, sódio, magnésio ou amônio.

Processo bissulfito

O licor de cozimento contém, predominantemente, íon bissulfito em um pH entre 2 e 6 com pouco ou sem SO₂ realmente livre (excesso). A base deve ser mais solúvel que o cálcio, assim como sódio, magnésio e amônio.

Processo sulfito neutro

O licor de cozimento usado contém, predominantemente, íon sulfito; seu pH é entre 6 e 9. O processo neutro não é muito comum para a produção de pastas inteiramente químicas, pois exigiria tempo ou temperaturas muito elevadas. Entretanto, o licor é usado no pré-tratamento em sistemas de multietágios e em alguns processos mecanoquímicos.

Os íons de sódio ou de amônio podem ser utilizados em qualquer pH, mas o de magnésio deve ser utilizado somente em pH mais baixo, devido às limitações de solubilidade (Tabela VI.17).

Processo sulfito alcalino

O licor de cozimento contém sulfito mais um reagente alcalino a um pH acima de 10. A base pode ser o sódio.

FATORES QUE INFLUEM NOS PROCESSOS SULFITO

Penetração do licor de cozimento

O objetivo da polpação é a separação das fibras de celulose da madeira em condições tais, que resultem fibras com propriedades desejáveis. Isto é possível solubilizando a camada de lignina que envolve a fibra. Procura-se obter fibras que, apesar de uma eliminação quase total da lignina, apresentem uma mínima degradação química da celulose.

Para uma eliminação eficiente da lignina, é necessário que seu contato com os reagentes seja íntimo. O dióxido de enxofre livre no licor sulfito ácido

penetra na madeira mais rapidamente que o dióxido de enxofre combinado. Assim, em dado momento, o interior de um cavaco pode conter SO_2 dissolvido sem ter o eletrólito contendo a base. A baixas temperaturas isto não terá importância, mas a temperaturas acima de 110°C o cavaco torna-se marrom no seu interior, tornando-se difícil ou até impossível cozinhá-lo, o que é chamado queima do cavaco.

Para se obter penetração adequada, grande parte do volume dos poros deve ser preenchida pelo licor; se a madeira for muito úmida, o tempo de penetração deve ser estendido para que o bissulfito se difunda na água presente nos poros e nas paredes inchadas das células.

Os mecanismos de penetração foram amplamente estudados e podem ocorrer sob duas modalidades:

- *penetração natural*: também chamada difusão, é a penetração dos produtos químicos através da água contida nos cavacos;
- *penetração forçada*: o licor pode ser forçado a penetrar nos cavacos secos pela aplicação de pressão hidrostática; o ar (ou outro gás) contido nos cavacos é deslocado dando lugar ao licor.

Frequente objeto de estudo foi a difusão de solutos em blocos de madeira saturados com solventes. Esses estudos visavam avaliar o componente de difusão nas três direções estruturais, com o intuito de encontrar melhor forma e dimensões dos cavacos. As experiências ensinam que a difusão na direção axial é mais rápida que na radial e tangencial, com um valor na direção axial de 10 a 40 vezes dos valores nas direções transversais. A dispersão dos valores em uma ampla faixa é devida às diferenças entre as espécies e aos detalhes da anatomia dos espécimens examinados. Diversas fontes mostram, por exemplo, que a difusão de um sal através de abeto americano (“spruce”) na direção do veio, à temperatura ambiente, é cerca de 30 vezes mais rápida que nas direções perpendiculares ao veio. Estes dados sugerem que o bissulfito penetra no cavaco úmido, quase que exclusivamente pelas extremidades. Se assim for, o tamanho dos cavacos deve ser o menor possível, mas ainda compatível com a qualidade da pasta, pois quanto menor o cavaco, maior será o dano causado nas fibras. Entretanto, sob o efeito de um licor quente, a estrutura da madeira torna-se mais aberta, o que facilita a difusão através do veio. Uma vaporização prévia à pressão atmosférica é capaz de dobrar o valor da permeabilidade nas direções tangencial e radial. Ao aumentar lentamente a temperatura até 110°C , seguido por um cozimento brando, verifica-se que o grau de difusão através do veio aumenta 5 vezes. Como a área dos lados exposta é maior do que a correspondente às extremidades, uma quantidade considerável do bissulfito penetra nos cavacos úmidos por difusão, através dos lados. Portanto, a espessura do cavaco é tão importante quanto o seu comprimento.

A difusão de um soluto em solução aquosa aumenta mais lentamente com o aumento de temperatura, do que acontece com a maioria das reações químicas; dobra a cada aumento de 30°C . As constantes de difusão estimadas a 20°C para alguns componentes do licor sulfito estão na Tabela VI.18.

Para acelerar a velocidade de penetração e para sua maior uniformidade, pode-se fazer o seguinte:

- uniformizar o tamanho dos cavacos (entre 16,0 e 19,0 mm)
- preaquecer os cavacos antes de entrar no digestor;
- aplicar o ácido do “acumulador”, quente (80°C);

TABELA VI.18 - Constantes de difusão a 20°C

| COMPOSTO | CONSTANTE DE DIFUSÃO (cm^2/dia) |
|------------------------|--|
| Dióxido de enxofre | 2,40 |
| Bissulfito de cálcio | 0,88 |
| Bissulfito de magnésio | 0,83 |
| Bissulfito de amônio | 1,66 |

- manter alta a pressão hidrostática, após o carregamento do digestor com ácido de cozimento;
- recircular o ácido de volta ao “acumulador”, a fim de nivelar a temperatura do digestor e, assim, obter uma maior penetração do ácido nos cavacos;
- manter elevada a concentração de SO_2 , pois um aumento da sua pressão parcial efetua maior penetração do ácido nos cavacos.

Temperatura

A temperatura máxima de cozimento depende do tipo de pasta que se pretende produzir e da concentração inicial do ácido de cozimento. Níveis baixos de temperatura tendem a produzir pastas de alto rendimento, com maior teor de rejeitos e menor resistência. Quando esta é excessivamente baixa, é necessário prolongar o tempo de cozimento, o que implica em um aumento do custo de produção. Além disso, à temperatura de 150°C , tem-se produzido pastas menos uniformes, com maior degradação e menor resistência. Isto se dá porque, com tempos longos de cozimento, ocorrem reações de deslignificação e, também, reações laterais secundárias.

Para se obter alto rendimento e valores satisfatórios de resistência, a técnica mais conveniente da polpação sulfito é a que usa alta pressão, baixa temperatura e licor bastante ácido.

Pressão

A maior parte das fábricas usa uma pressão de 540 kPa ($5,5 \text{ kg/cm}^2$) no digestor, sendo a pressão controlada por uma válvula de alívio que funciona automaticamente. Algumas fábricas trabalham com pressão maior — 638 a 736 kPa ($6,5$ a $7,5 \text{ kg/cm}^2$) — o que aumenta a taxa de penetração no início do cozimento, além de manter uma alta concentração de SO_2 livre no ácido de cozimento, aumentando, assim, a velocidade de deslignificação.

Para assegurar maior uniformidade na concentração do ácido de cozimento e nas demais condições de polpação, é necessário um bom controle de temperatura e pressão. No final do cozimento, a pressão é diminuída para recuperar o SO_2 não utilizado em reações de polpação, minimizar a degradação das fibras celulósicas, depois que a maior parte da lignina já tenha sido removida e, finalmente, evitar uma descarga violenta das mesmas.

Uma descarga sob alta pressão causa a ruptura dos nós e dos cavacos não ou menos cozidos, o que compromete a depuração da pasta.

Concentração do licor de cozimento

A condensação dos ácidos lignossulfônicos, produzidos na reação entre o SO_2 livre e a lignina dos cavacos, pode ser prevenida pela ação de SO_2 combinado.

Um ácido de cozimento contém, em geral, em torno de 7,50% de SO_2 total e um pouco mais de 6,00% de SO_2 livre, dando a diferença, entre eles, de aproximadamente 1,45% de SO_2 combinado. Em uma fábrica base cálcio, o SO_2 total varia entre 6,00 e 10,0%. Valores elevados de SO_2 livre favorecem uma penetração inicial mais rápida, mas devido a contínuos alívios de pressão na primeira fase do cozimento, há uma eliminação do SO_2 livre. Assim, o fator de controle do processo volta a ser a relação pressão-temperatura.

A quantidade de SO_2 combinado, necessário em qualquer cozimento, depende da densidade e umidade da madeira, do grau de compactação e do tipo de pasta que se pretende produzir. A alta densidade e/ou alto grau de compactação dos cavacos exigem mais SO_2 combinado que cozimentos com cavacos de baixa densidade e sem compactação. É essencial que exista sempre presente um excesso de bissulfito, principalmente durante os últimos estágios do cozimento, para prevenir a condensação dos ácidos lignossulfônicos que podem reduzir a alvura final das pastas e, ainda, ocasionar a queima da pasta.

O controle do teor de SO_2 combinado pode ser feito por análise química ou pela inspeção da cor do licor. Se a cor estiver marrom-escura ou preta, e o cheiro produzido lembrar o de chocolate, deve-se descarregar o digestor imediatamente, senão é obtida uma pasta de características anômalas.

Umidade dos cavacos

A umidade dos cavacos uniforme facilita a operação do processo de cozimento e a obtenção de pastas mais homogêneas. Na maior parte das fábricas, a variação da umidade dos cavacos é pequena, mas em outras observam-se variações entre 25 e 60%. A umidade alta impede ou dificulta a penetração do ácido nos cavacos, causando um cozimento imperfeito, quando a temperatura aumenta rapidamente.

Variações de umidade afetam o grau de compactação. O aumento ou a diminuição do grau de compactação torna muito difícil o controle da qualidade da pasta. Variações da umidade em diferentes porções da carga e em um mesmo digestor ocasionam cavacos supercozidos e subcozidos, além de produzir uma pasta com teor variado em lignina, o que causa variação topológica na demanda de agentes branqueadores. Ainda, grandes variações de umidade acarretam um aumento do teor de rejeitos. Considera-se uma umidade em torno de 45% como a ideal para satisfazer a produção e penetração.

REAÇÕES DE DESLIGNIFICAÇÃO

As reações da lignina com os reagentes químicos dos processos sulfito foram intensamente estudadas durante sete décadas (1866 a 1936). Esses estudos visavam, principalmente, melhorar o processo sulfito e encontrar possibilidade para o aproveitamento do licor residual. Ao mesmo tempo, uma atenção especial dedicada às reações de sulfonação deveria contribuir para esclarecer alguns aspectos da estrutura da lignina.

Os resultados dessas pesquisas identificaram três principais reações da lignina no processo sulfito, que ocorrem simultaneamente: sulfonação, hidrólise e condensação. Outras reações que ocorrem com menor intensidade são: oxidação, redução, rearranjo e desidratação. Essas reações são discutidas no Capítulo III.

Em um cozimento sulfito normal de coníferas, com pH de 1 a 2 e a 135°C , aproximadamente a metade dos monômeros fixam um grupo SO_3H e cerca de 90% da lignina torna-se solúvel em água. A um pH entre 5 e 6, só uma pequena parte, cerca de 20%, da lignina torna-se solúvel.

Na reação de sulfonação, o ácido sulfuroso, que é fracamente ionizado, é repostado pelo ácido lignossulfônico, fortemente ionizado. Desta forma, a acidez do licor de cozimento tende a aumentar à medida que procede a sulfonação. Para acelerar a hidrólise, é desejável um certo grau de acidez, porém dentro de certos limites, a fim de restringir ao mínimo as reações de policondensação da lignina, que levariam à formação de compostos fortemente coloridos e insolúveis. Este fenômeno é denominado *queima* e ocorre quando o ácido sulfuroso é utilizado sozinho como reagente de cozimento. Para limitar a acidez dentro dos níveis desejados, utiliza-se um íon básico como tampão no licor de cozimento, que pode ser o cálcio, magnésio, amônio ou sódio. Este íon deve estar presente em uma concentração molar superior aos equivalentes dos grupos sulfonato e outros ácidos fortes que se formam. Mesmo quando o licor de cozimento contém uma quantidade adequada de base, uma elevação de temperatura muito rápida durante o período inicial do ciclo de cozimento pode resultar em um baixo rendimento, além de uma qualidade inferior da pasta.

Na Figura VI.47 (p.288) pode-se verificar o grau de deslignificação do abeto americano ("spruce") e do cicuta ("hemlock"), na polpação sulfito ácido⁷.

A um nível de 8% de SO_2 livre, cerca de 90% da lignina é dissolvida em, aproximadamente, 2 h; entretanto, 4% de SO_2 livre, o mesmo grau de deslignificação requer 6 h. Com, aproximadamente, 90% de lignina removida, a massa molecular média dos lignossulfonatos dissolvidos atinge seu valor máximo, decrescendo ao continuar a sulfonação.

PREPARAÇÃO DE LICORES DE COZIMENTO

O licor de cozimento sulfito, bombeado para dentro do digestor no início do cozimento, é uma solução aquosa contendo entre 4 e 8% de dióxido de enxofre livre entre 2 e 3% de dióxido de enxofre em forma combinada. A preparação desta solução, na quantidade e na composição desejada, requer uma planta de considerável tamanho. A qualidade e o custo da pasta celulósica obtida dependem de um controle preciso na preparação do licor. Pode-se obter diferentes licores de cozimento, dependendo da finalidade da celulose a ser obtida, da base usada, das condições exigidas no cozimento etc.

A preparação do licor consiste, principalmente, em fazer reagir SO_2 em contracorrente com suspensões de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , NH_4OH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em uma torre (torre de absorção).

A Figura VI.48 (p.289) mostra um esquema geral de preparação do licor sulfito. A primeira etapa da preparação do licor é a oxidação do enxofre elementar ou da pirita, que é realizada em condições tais que se obtém o dióxido de enxofre o mais economicamente possível. A reação básica é a combinação do enxofre (ou pirita — FeS_2) com o oxigênio, ou seja:

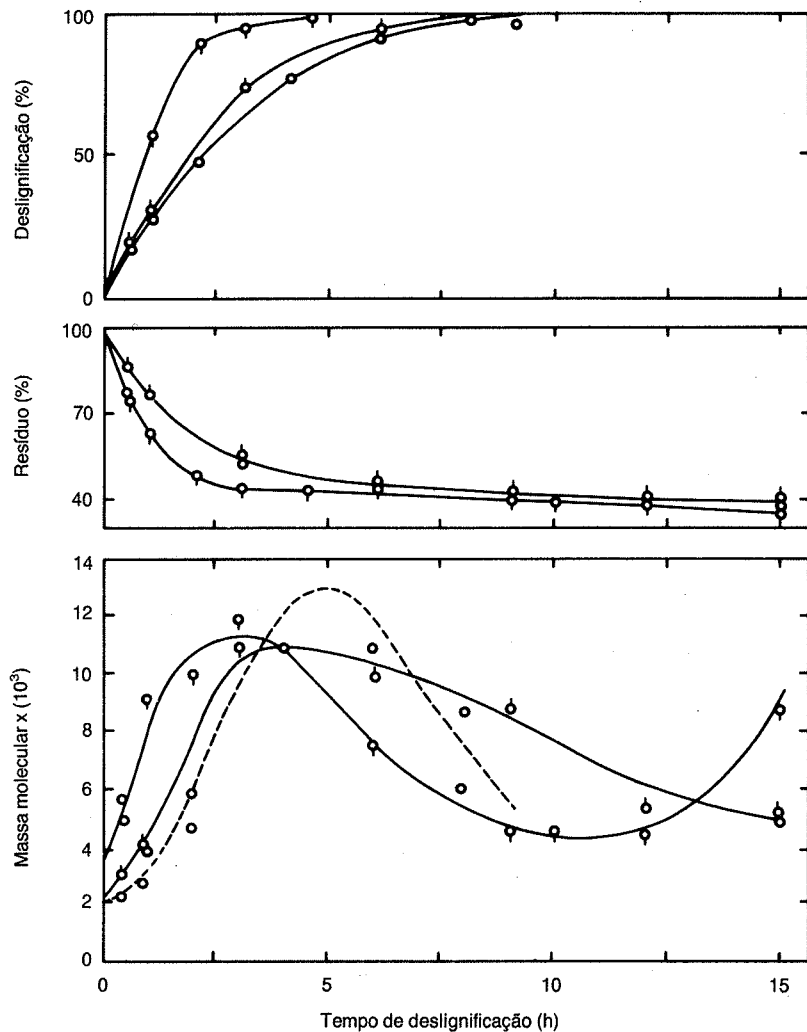


FIGURA VI.47 - Porcentagem de deslignificação, resíduo de madeira e massa molecular média dos sulfonatos de lignina dissolvidos em função do tempo de deslignificação em solução de bissulfito-ácido sulfuroso⁷

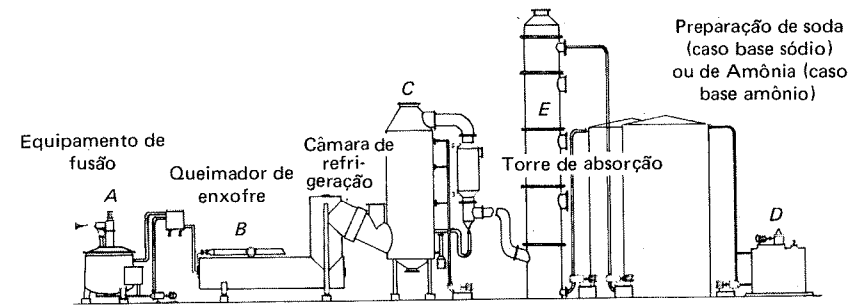
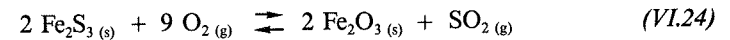
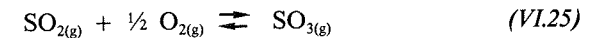


FIGURA VI.48 - Esquema geral de preparação de licor sulfito⁹²



A quantidade de ar usada na queima do enxofre deve ser controlada para evitar a formação de SO_3 , o que provocaria maior corrosão do equipamento.



Estequiometricamente, necessita-se de 4,29 g de ar para queimar 1 g de enxofre. Os equipamentos comumente utilizados para a queima de enxofre são o queimador rotativo ou queimador tipo "spray".

No rotativo, o enxofre é fundido em um tanque, no qual o calor é fornecido pela sua própria queima ou por vapor. O enxofre fundido flui até o queimador, que pode ser um cilindro de 1,2 m de diâmetro por 4,5 m de comprimento, girando sobre um eixo horizontal a uma velocidade de, aproximadamente, 1 rpm. A quantidade de ar empregada no processo deve ser controlada cuidadosamente, pois, como já foi descrito, se for introduzida em excesso, haverá a formação de trióxido de enxofre e, se a quantidade de ar for insuficiente, a queima será incompleta e o enxofre elementar tenderá a sublimar-se, sendo arrastado pelo gás do queimador. Após a mistura, deve-se deixar tempo suficiente para permitir uma combustão completa. O gás assim obtido passa para a câmara de refrigeração.

O outro tipo de queimador de enxofre é baseado no princípio de "spray" (Figura VI.49, p.290). O enxofre fundido passa, por meio de um duto, para um marcador do tipo queimador de óleo. O enxofre líquido mistura-se com ar comprimido e atomiza-se dentro de uma câmara de combustão estacionária, horizontal e cilíndrica. O gás obtido passa para a câmara de refrigeração⁹².

Na Europa utiliza-se como matéria-prima, principalmente, a pirita, para a obtenção do dióxido de enxofre. As condições para a queima da pirita são similares às da queima de enxofre, porém deixa o óxido de ferro como resíduo.

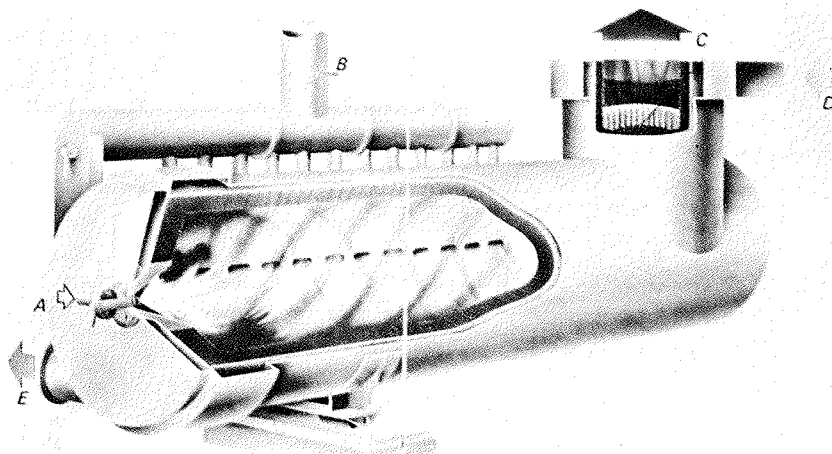


FIGURA VI.49 - Tipo de queimador de enxofre ("spray"). A - o enxofre líquido é pulverizado, ocorrendo a ignição; B - o ar é admitido através de um ejetor tangencial e cria um vórtex que produz um longo caminho de combustão; C - seção onde ocorre a combustão secundária; D, E - ar de resfriamento⁹

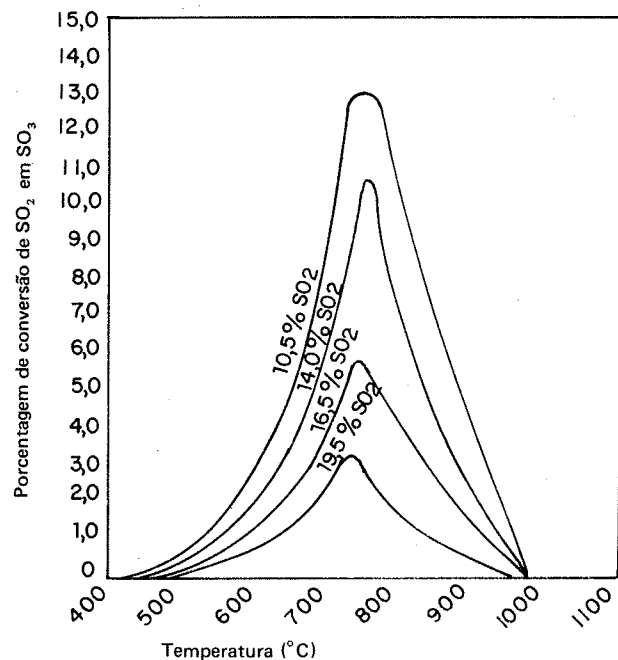


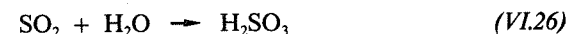
FIGURA VI.50 - Conversão do SO₂ em SO₃ durante a combustão do enxofre na presença de ferro⁴

O dióxido de enxofre contido no gás do queimador deixa a câmara de combustão a uma temperatura entre 1 200 e 1 500°C. Seu resfriamento deve ser feito rapidamente e em baixa concentração de oxigênio, para se reduzir ao mínimo a formação de trióxido de enxofre. O equilíbrio dióxido de enxofre e trióxido de enxofre (Reação VI.25) é deslocado para a direita (formação de SO₃), quando a temperatura cai muito abaixo da temperatura do queimador. A temperatura baixa, a velocidade da conversão também é baixa, de maneira que, à temperatura ambiente, o SO₃ é formado muito lentamente, ainda que haja uma tendência termodinâmica para que a reação prossiga. Em temperaturas intermediárias, não só há uma tendência termodinâmica, como também a velocidade de formação do SO₃ é grande. Esta velocidade pode aumentar ainda mais devido ao contato do gás com catalisadores, tais como metais pesados; desta maneira, as paredes metálicas dos equipamentos podem atuar como catalisadores.

O gás da câmara de combustão flui para a zona de lavagem direta com água fria (para eliminação de SO₃). Sua temperatura cai para 80°C e, depois, com resfriamento indireto através de água, a temperatura cai para 40°C. A queda rápida para 80°C é necessária para evitar a formação de SO₃, conforme a Figura VI.50, onde se vê a formação de SO₃ em diversas porcentagens de SO₂ e nas temperaturas de 400 até 1 100°C. A diminuição da temperatura até 40°C serve para reduzir as perdas de SO₂, melhorar a absorção e, assim, obter um melhor ácido de cozimento.

O SO₂ resfriado é, então, absorvido em água contendo a base escolhida (cálcio, magnésio, amônio ou sódio). A maior parte do dióxido de enxofre que reage está na forma de ácido sulfuroso. As equações químicas são as seguintes:

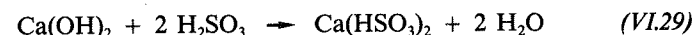
- Formação de ácido sulfuroso:



- Formação de bissulfito de cálcio a partir de calcário:

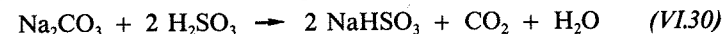


- Formação de bissulfito de cálcio a partir de leite de cal:



- As equações para a formação de bissulfito de magnésio são similares às equações de formação de bissulfito de cálcio.

- Formação de bissulfito de sódio a partir de carbonato de sódio:



- Formação de bissulfito de amônio a partir de amônia:



O fator crítico na preparação do licor sulfito é a solubilidade do SO₂ em água. A Tabela VI.19 mostra a concentração de SO₂ em soluções aquosas, saturadas de SO₂ em água, à pressão atmosférica e diversas temperaturas.

No início, o licor de cozimento era produzido pela absorção do gás à

TABELA VI.19 - Concentração de soluções saturadas de SO₂ em água, sob pressão atmosférica e a diversas temperaturas¹¹

| TEMPERATURA (°C) | SO ₂ (%) |
|---------------------|------------------------|
| 0 | 22,5 |
| 20 | 11,1 |
| 40 | 5,3 |
| 90 | 0,58 |

pressão atmosférica, o que exigia manter frio o licor, de forma a se obter uma solução suficientemente concentrada. Para resolver este problema, as fábricas sulfito preparam o ácido de cozimento em um vaso de pressão, chamado acumulador, no qual o ácido do sistema de absorção é reforçado em dióxido de enxofre e aquecido pelos gases de alívio do digestor. Se a pressão for entre 245,4 e 294,5 kPa (2,5 a 3,0 kg/cm²), o ácido de cozimento contém entre 8 e 10% de SO₂, à temperatura de 80°C.

8 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS SULFITOS

O processo de obtenção de pasta celulósica realiza-se, geralmente, em um digestor cilíndrico de fundo cônico com, aproximadamente, 5,5 m de diâmetro e 15,0 m de altura, podendo produzir entre 12 e 35 t de pasta por batelada. Antigamente, estes digestores eram construídos com aço carbono revestido com cerâmica resistente à corrosão e, em alguns casos, construídos com um revestimento em aço inoxidável apropriado (Figura VI.51). Atualmente, usa-se aço inoxidável cuja resistência à corrosão é melhorada pela incorporação de pequena quantidade de molibdênio.

Comumente, as indústrias colocam vários digestores em um prédio, de tal maneira que cada carregamento de cavacos e descarga de pasta seja efetuada o mais rapidamente possível, e que se possa trabalhar com todos os digestores, sem interromper as operações de carga e descarga.

A primeira etapa do processo de polpação é o carregamento do digestor com cavacos. Uma das mais importantes considerações na economia do processo de polpação refere-se à massa da matéria-prima e à quantidade de pasta obtida por cozimento. Desde que o digestor apresente um volume fixo, procura-se alcançar um valor máximo para a massa de madeira por metro cúbico do digestor. Este enchimento do digestor com cavacos deve ser processado com uma distribuição que permita a livre circulação do licor durante o cozimento e que mantenha uniforme tanto a temperatura por todo o digestor, como o contato do licor com toda a carga.

Essas considerações levaram ao desenvolvimento de um equipamento para que a distribuição de cavacos fosse a mais uniforme possível, no sentido transversal do interior do digestor, de modo que houvesse um bom assentamento e se conseguisse a máxima massa de madeira dentro do digestor. Este equipamento chama-se *distribuidor de cavacos* (Figura VI.52). Na etapa seguinte, fecha-se o digestor e bombeia-se, para o seu interior, o licor de cozimento.

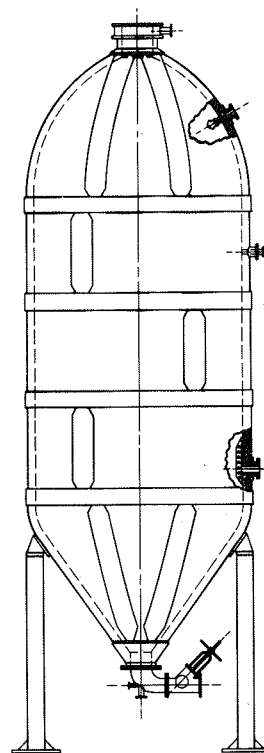


FIGURA VI.51 - Digestor sulfito²

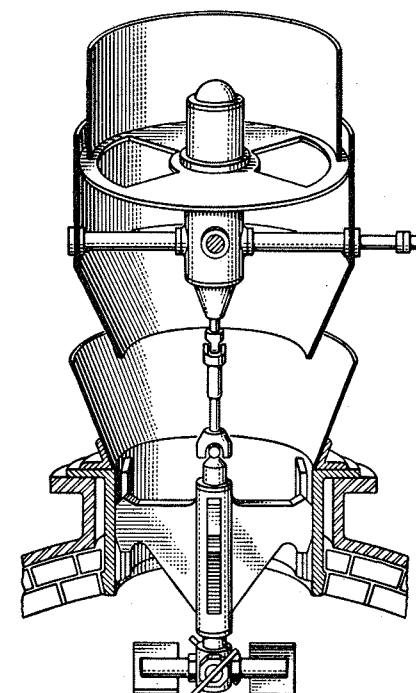


FIGURA VI.52 - Distribuidor de cavacos²

No processo ácido a quente, que se encontra em uso na maioria das fábricas sulfito, o licor é alimentado por um recipiente esférico de armazenamento, chamado *acumulador*, à temperatura de, aproximadamente, 80°C e à pressão de 392,7 kPa (4,0 kg/cm²).

Podem ser empregados dois tipos de acumuladores, sendo um de alta e outro de baixa pressão. No sistema ácido a frio, o licor é alimentado a uma temperatura de, aproximadamente, 30°C e à pressão atmosférica. O sistema ácido a quente tem a vantagem de poder diminuir, em 2 h, o tempo de cozimento e economizar 900 t de vapor/t de pasta. O sistema ácido a quente permite o uso de um ácido de cozimento com um teor de SO₂ maior que o sistema de ácido a frio. Esta maior concentração associada a uma temperatura mais alta reduz o tempo de penetração do licor nos cavacos, diminuindo, assim, o tempo de cozimento e aumentando a produtividade.

O processo normal é recircular o licor quente de volta ao acumulador em 15 a 45 min, dependendo do tempo de cozimento desejado. Isto assegura uma variação mínima na concentração do ácido no digestor, devido às diferenças de umidade dos cavacos e permite, também, obter um ácido mais forte

na degasagem final do cozimento. Comumente utiliza-se uma razão ácido/madeira entre 3:1 e 6:1, dependendo do grau de compactação e do teor de umidade da madeira.

Em instalações modernas, costuma-se usar a circulação forçada do licor, extraindo continuamente pelo fundo do digestor parte da solução e devolvendo-a à parte superior, ou vice-versa. Nestas condições, o aquecimento do ácido é feito indiretamente através de um trocador de calor. Por meio deste procedimento, consegue-se maior uniformidade nas condições de temperatura e concentração do ácido de cozimento em todo o digestor, o que garante uma pasta mais uniforme.

Outro tipo de aquecimento prevê o vapor direto introduzido no interior do digestor, que pode ser utilizado com ou sem circulação externa de licor. Se não houver circulação externa, deve-se tomar cuidado com a introdução do vapor, de modo a promover tal circulação. Deve-se usar, também, um ácido de cozimento com maior concentração de SO_2 combinado, devido à condensação do vapor injetado diretamente. É conveniente extrair um pouco de líquido como alívio lateral para baixar o nível e permitir um alívio de gás do digestor, sem obstruir os coletores da parte superior que servem para evitar o arraste de cavacos ou de pasta para fora do digestor.

Independentemente do tipo de aquecimento empregado, a temperatura média do digestor tem que ser muito bem controlada durante o aquecimento; esta operação é, geralmente, feita por meio de um equipamento de controle automático. Na Figura VI.53, pode-se ver como o tempo se relaciona com a temperatura e pressão em um cozimento com aquecimento indireto.

O ciclo de cozimento varia de fábrica para fábrica, mas, em geral, o cozimento pelo sistema ácido a quente, com aquecimento indireto requer um tempo de 5,5 a 7,0 h por batelada, em comparação ao tempo de 7 a 10 h necessário no sistema ácido frio com vapor direto.

Em geral, o ciclo começa com o aquecimento lento do licor por meio de introdução contínua e uniforme de vapor, com tal velocidade que, dentro de 2 a 4 h, se alcance uma temperatura de 110°C . Deve-se limitar a velocidade de aumento de temperatura para evitar o superaquecimento local do licor e dos cavacos e, assim, permitir que os componentes do licor de cozimento, o bissulfito de cálcio (quando a base é cálcio) e o ácido sulfuroso tenham tempo suficiente de difundirem-se no interior dos cavacos de madeira. Se o tempo não for suficiente, poderá resultar uma queima no cozimento, na qual todo o cavaco, ou pelo menos seu interior, adquire uma cor café ou preta, possivelmente como resultado de reações de condensação de lignina ou de carbonização produzida pela presença de um alto grau de acidez local.

Depois de passar o ponto crítico de temperatura (cerca de 110°C), continua-se a elevar a temperatura até alcançar o valor máximo desejado e, então, corta-se o aquecimento e deixa-se a mistura em repouso por um determinado período de tempo para que as reações de deslignificação ocorram.

Depois da segunda ou terceira hora, quando a temperatura chegar a 120°C , extrai-se um pouco de licor por uma válvula de alívio situada ao lado do digestor; este licor é conduzido a um tanque de armazenagem ou ao acumulador de alta pressão. Da parte superior do digestor, através de outra válvula de alívio, extrai-se gás que consiste em uma mistura de SO_2 , vapor e alguns gases não-condensáveis; esta mistura é conduzida ao acumulador para enriquecer o ácido da torre. Por meio desta retirada de líquido e gás, a pressão do digestor reduz bastante, e a composição da solução ajusta-se de tal manei-

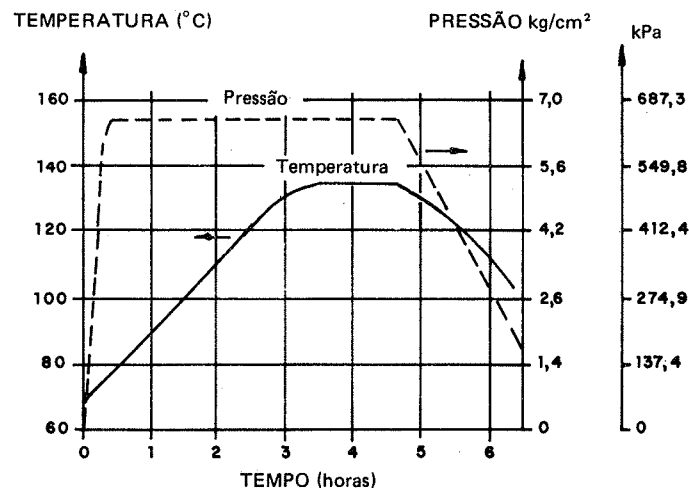


FIGURA VI.53 - Curva típica de cozimento sulfito pelo sistema ácido quente com aquecimento indireto*

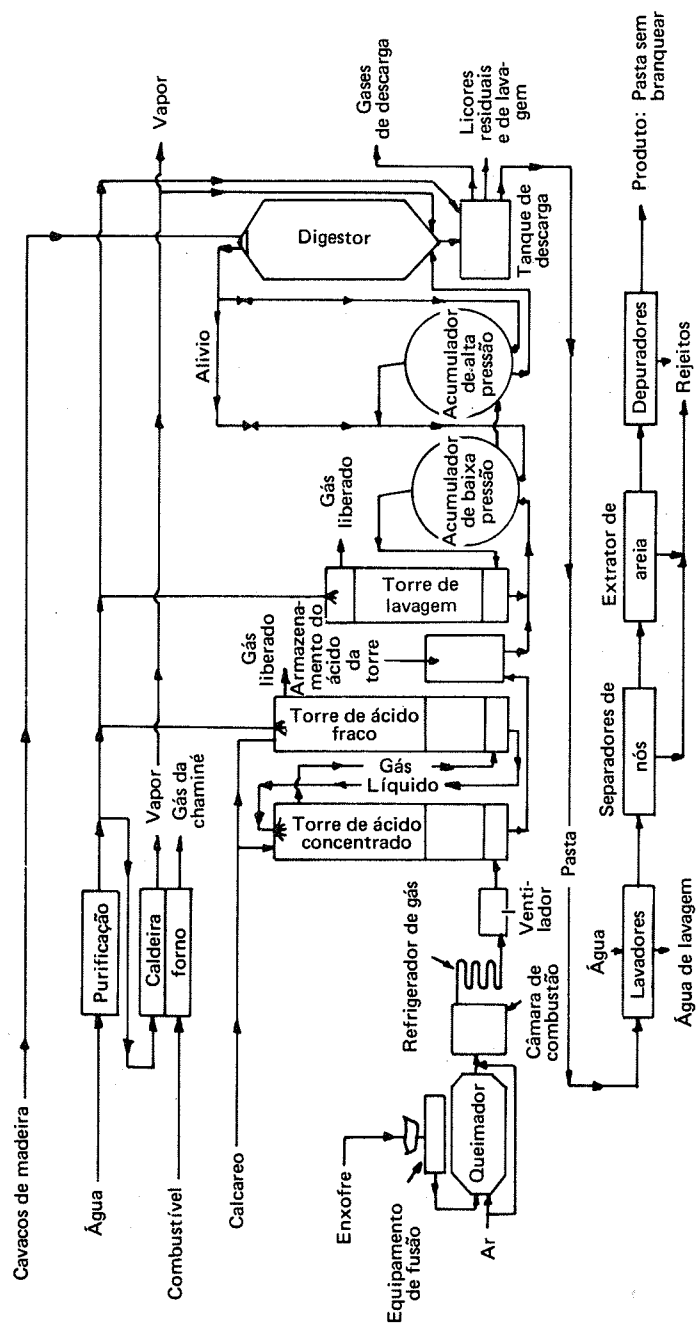
ra que, ao final da quinta hora, contenha predominantemente bissulfito e só um ligeiro excesso de ácido sulfuroso.

Na quarta hora de cozimento, quando a temperatura deve ter chegado ao nível de 140°C , eliminam-se quantidades adicionais de líquido e gás pelas válvulas de alívio até o acumulador de alta pressão a uma velocidade tal que, entre a sexta e sétima hora, a pressão manométrica tenha caído para um valor entre 68,7 e 206,2 kPa (0,7 e 2,1 kg/cm^2), o que corresponde a uma temperatura do vapor saturado entre 105 e 115°C .

A seguir, descarrega-se o digestor, abrindo a válvula situada no seu fundo, e a pressão impele o conteúdo para fora, pela tubulação de descarga. A corrente de cavacos e licor, ao sair do digestor até o tanque de descarga, bate contra um defletor, que é uma placa de aço inoxidável. Neste impacto, a estrutura do cavaco é rompida e reduzida, principalmente, a fibras individuais de pasta, que se juntam no fundo do tanque de descarga. O licor sulfito é drenado pelo fundo desse tanque, de onde pode ser enviado para a planta de recuperação. A pasta é depurada, lavada e enviada para o branqueamento ou, sem estes, para a fábrica de papel.

9 PROCESSO SULFITO COM BASE CÁLCIO

A Figura VI.54 apresenta um fluxograma simplificado do processo de obtenção de pasta celulósica sulfito com base cálcio. Nesse processo emprega-se, na preparação do ácido de cozimento, o sistema tipo Jenssen que consiste em duas torres cheias de calcário para absorção do dióxido de enxofre. Proveniente dos queimadores de enxofre, o gás entra pela base da torre, onde, com ventilação forçada, se move de baixo para cima. Pela parte supe-

FIGURA VI.54 - Fluxograma simplificado do processo sulfito base cálcio⁷

rior da torre adiciona-se água ou uma solução de licor diluída que, por gravidade, escorre pelas pedras do enchimento. As reações entre o calcário, dióxido de enxofre e água produzem, primeiro, o ácido sulfuroso que reage com o calcário formando bissulfito de cálcio (Reação VI.27).

Pode-se usar, também, uma suspensão aquosa de cal (Reação VI.28). Este sistema é similar ao anterior, com exceção de que se usa leite de cal para absorver o gás do queimador no lugar de calcário, procedimento pouco empregado.

O ácido da torre é bombeado para ser filtrado e, a seguir, estocado em um tanque. Em vista do sulfito de cálcio ser pouco solúvel em água, deve ser evitada a sua sedimentação durante o processo de cozimento sulfito base cálcio. Para isto, o licor deve acusar sempre um excesso de ácido sulfuroso, de modo que o composto predominante na solução seja o bissulfito de cálcio, satisfatoriamente solúvel. Comumente, consegue-se este propósito por fortificação ou enriquecimento do ácido da torre com dióxido de enxofre proveniente do cozimento e contido nos gases que escapam durante a fase de alívio.

No sistema ácido a quente, o gás de alívio da parte superior do digestor, que consiste principalmente em SO_2 e vapor em mistura com pequenas quantidades de CO_2 e N_2 , é conduzido por um ejetor do digestor até um acumulador. Neste, a corrente de gás de dióxido de enxofre, concentrado e quente, entra em contato com o ácido da torre previamente enriquecido. Desta maneira, obtém-se um ácido ainda mais rico em dióxido de enxofre livre. Normalmente, empregam-se dois acumuladores, sendo um de alta pressão, entre 196 e 491 kPa (2 a 5 kg/cm^2), e outro de baixa pressão, entre 29 e 137 kPa (0,3 a 1,4 kg/cm^2). O licor assim obtido está pronto para uso no cozimento.

No processo sulfito ácido base cálcio usam-se, preferencialmente, madeiras de baixo teor de resina, porque compromete a penetração do licor. Como na maioria dos processos, a madeira deve ser descascada, limpa e picada em cavacos.

Se bem que as relações licor/madeira variam bastante entre fábricas, coloca-se, em média, 5 kg de ácido para cada quilo de madeira seca. As operações do processo geral foram descritas anteriormente e o rendimento em peso de pasta sulfito não-branqueada varia entre 43 e 48%.

10 PROCESSO SULFITO COM BASE SÓDIO

A Figura VI.55 apresenta um fluxograma simplificado do processo sulfito com base sódio⁷. A preparação do licor para os diversos tipos de polpação sulfito base sódio é relativamente simples. Podem-se adaptar as torres, usadas para produção de licor sulfito base sódio. Partindo da soda cáustica como fonte de íon sódio, basta preparar uma solução de concentração conveniente, que é introduzida no topo de absorção, onde entra em contato com o gás do queimador.

Partindo de barrilha (Na_2CO_3) como fonte de íon sódio, prepara-se uma solução super-saturada de carbonato de sódio introduzindo o líquido sobrenadante pelo topo da torre de absorção. A reação com SO_2 é instantânea. Normalmente, uma torre é suficiente para assegurar uma absorção completa de SO_2 , de modo que os gases de saída contêm somente pouco SO_2 .

O armazenamento e a fortificação do ácido pela absorção dos gases de alívio do digestor são análogos ao processo base cálcio.

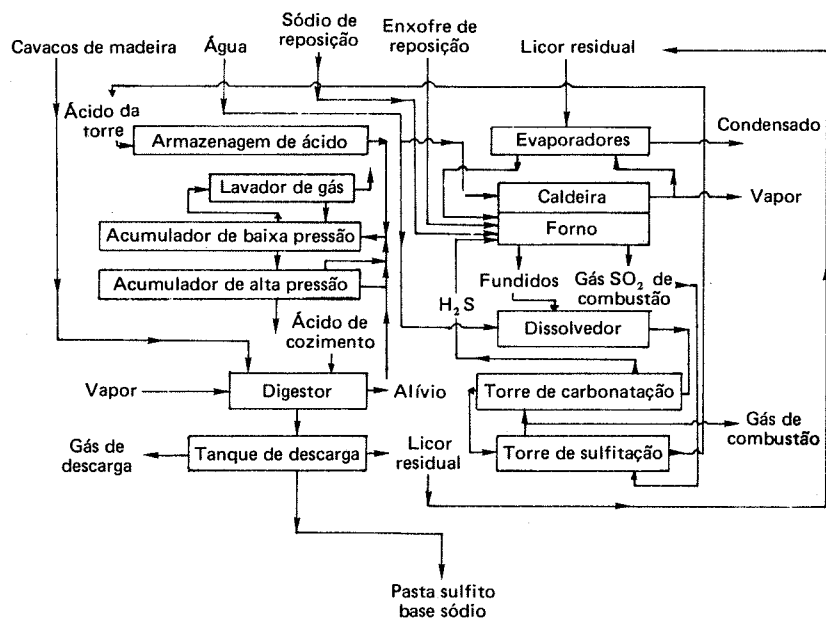


FIGURA VI.55 - Fluxograma simplificado do processo sulfito base sódio com recuperação de calor e reagentes⁷

Para preparar soluções que contenham, predominantemente, ácido sulfuroso e íons bissulfito (pH ácido), ou íons bissulfito e íons sulfito (pH neutro), ou ainda íons sulfito (pH alcalino), basta adicionar, a uma solução aquosa de dióxido de enxofre, quantidades crescentes de hidróxido de sódio. À temperatura elevada, estas soluções tendem a solubilizar a lignina sob formação de sulfonatos e fenolatos ou ambos, concomitantemente.

Nos últimos anos, o licor sulfito base sódio tem substituído o licor sulfito base cálcio. As principais matérias-primas para o processo base sódio (barrilha e soda cáustica) são relativamente baratas, porém ainda mais caras que o calcário usado no processo base cálcio.

Contra essa desvantagem econômica, o processo oferece certas vantagens:

- o rendimento, em geral, é ligeiramente mais alto devido à diminuição do teor de rejeitos; os índices de resistência são um pouco mais altos e a alvura da pasta, mesmo não-branqueada, é um pouco mais elevada;
- uma maior variedade de madeira pode ser utilizada; os problemas cuja polpação apresenta maior dificuldade são diminuídos, mas não eliminados;
- pode-se trabalhar em uma maior faixa de pH devido a maior versatilidade do sódio em comparação às demais bases;
- os licores residuais são mais facilmente eliminados por combustão, com recuperação de inorgânicos ou fabricação de subprodutos; a reatividade dos

TABELA VI.20 - Comparação das propriedades de uma pasta sulfito alcalino e uma pasta kraft de abeto americano⁹⁰

| CARACTERÍSTICAS DA | PROCESSO SULFITO ALCALINO | KRAFT |
|---|---------------------------|-------|
| Pasta não-branqueada | | |
| Rendimento total (%) | 48,0 | 47,8 |
| Número Kappa | 43,4 | 34,9 |
| Viscosidade (mPa.s) | 21,1 | 36,9 |
| Pasta branqueada (CDEHDED) | | |
| Alvura (%) | 92,0 | 91,8 |
| Viscosidade (mPa.s) | 16,7 | 16,1 |
| Drenabilidade-CSF (mL) | 300,0 | 300,0 |
| Índice de rasgo (mN • m ² /g) | 10,3 | 10,7 |
| Índice de estouro (kPa • m ² /g) | 18,0 | 17,2 |
| Comprimento de auto-ruptura (km) | 12,1 | 11,4 |

compostos de sódio cria problemas que complicam o sistema de recuperação, particularmente com respeito à queima e fusão do material; este problema pode ser superado, embora não de uma maneira simples.

As vantagens provêm do fato de que os sais de sódio são bastante solúveis em qualquer pH, enquanto os sais de cálcio são, geralmente, insolúveis ou, pelo menos, pouco solúveis.

No processo sulfito base sódio, pode-se operar em uma extensa faixa de pH. Os processos se caracterizam pelo pH em que operam, como sulfito ácido, bissulfito, sulfito neutro e sulfito alcalino.

Na polpação sódica é conveniente reduzir o tempo de cozimento. Quando comparado com o cálcio, o perigo de queima é reduzido; observa-se uma menor degradação na celulose. A facilidade da deslignificação diminui no sentido ácido alcalino. Em geral, com o uso de sódio, a pasta apresenta melhores índices de qualidade.

O processo sulfito alcalino envolve um cozimento com mistura de NaOH e Na₂SO₃ a um pH em torno de 13. De acordo com Ingruber e Allard, uma pasta sulfito com propriedades comparáveis às de uma pasta kraft convencional pode ser obtida desta forma. A Tabela VI.20 apresenta dados comparativos.

Este processo ainda se distingue pela ausência de compostos de enxofre nos gases de escape. Com o aumento constante observado no custo do controle da poluição atmosférica para manter os níveis de H₂S e CH₃SH abaixo do limite de sua perceptibilidade, o cozimento sulfito alcalino torna-se uma alternativa interessante do cozimento kraft.

11 PROCESSO SULFITO COM BASE MAGNÉSIO

A Figura VI.56 apresenta um fluxograma simplificado do processo sulfito base magnésio⁷. Para preparar o licor de cozimento para esta modalidade, adiciona-se ao óxido de magnésio a quantidade de água suficiente para

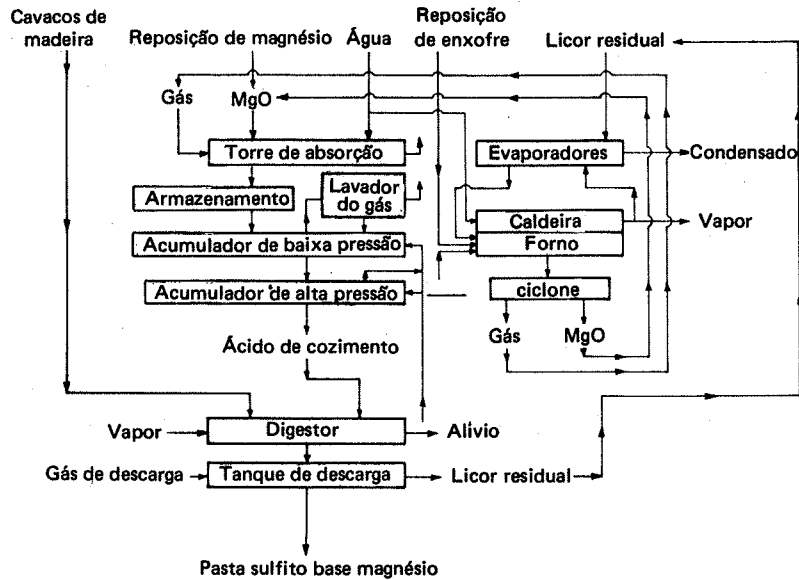


FIGURA VI.56 - Fluxograma simplificado do processo sulfito base magnésio com recuperação de calor e reagentes⁷

a formação do hidróxido que é, então, injetado em uma série de torres de absorção, em contracorrente ao fluxo de SO₂. A fim de evitar a precipitação do MgSO₃, devido a sua baixa solubilidade em água, a solução da torre deve ser mantida acidulada. Discute-se, a seguir, dois processos de polpação sulfito base magnésio.

SULFITO ÁCIDO DE MAGNÉSIO

Uma pasta de excelente qualidade é obtida em digestores estacionários com aquecimento direto ou indireto, sendo que pressão, temperatura e concentração necessárias do ácido variam de fábrica para fábrica. A composição comum do ácido de cozimento é 1% de SO₂ combinado e 4% de SO₂ livre, para o sistema ácido a frio, e 1% de SO₂ combinado e 6 a 11% de SO₂ livre, para o sistema ácido a quente. As operações de cozimento são similares às já descritas anteriormente. A curva típica de cozimento deste processo é semelhante à apresentada na Figura VI.57.

BISSULFITO OU PROCESSO MAGNEFITE

Este processo é caracterizado pelo uso de um licor de cozimento que tem, praticamente, a composição de bissulfito de magnésio, isto é, um licor sem

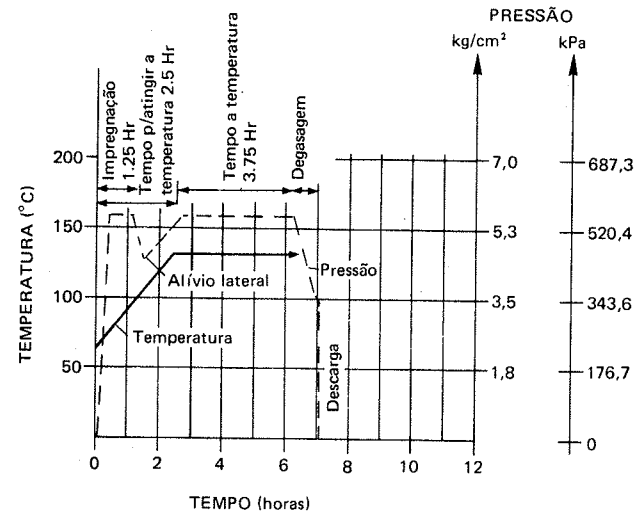


FIGURA VI.57 - Curva típica do cozimento sulfito ácido base magnésio⁶⁶

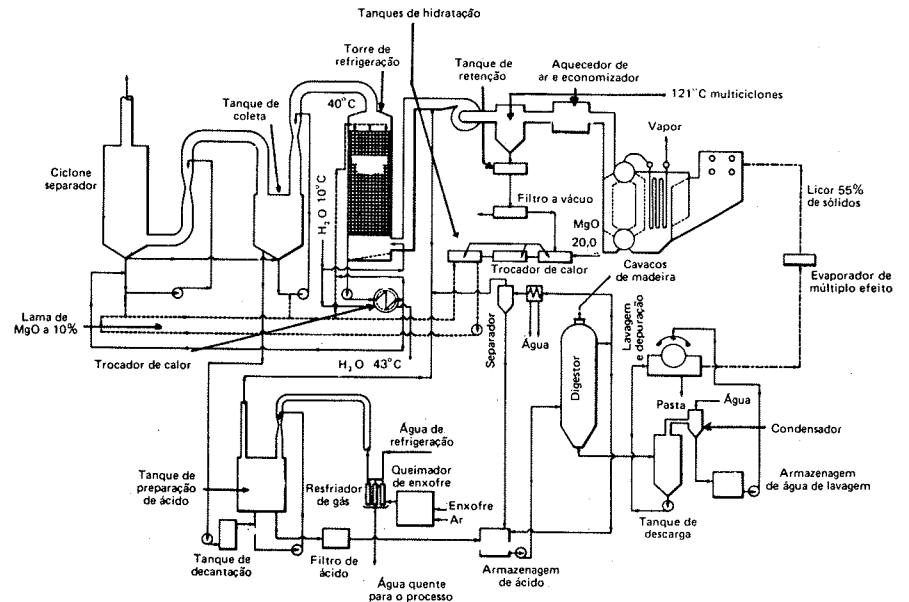


FIGURA VI.58 - Fluxograma do processo magnefite¹¹

excesso de SO_2 livre. O SO_2 total é dividido em partes iguais de SO_2 combinado e livre. O pH deste licor está entre 3 e 4.

A temperatura de cozimento pode atingir valores mais altos (160°C), sem causar degradação e abaixar o rendimento da celulose obtida. Obtêm-se pastas com alto rendimento, de excelente qualidade, além de fácil alveijamento.

Em testes realizados na Companhia Melhoramentos de São Paulo, conseguiu-se um aumento de rendimento de 8% para fibras longas e de 11% para fibras curtas⁹⁴, em comparação ao do processo base cálcio. Além disto, notaram-se uma diminuição do teor de rejeitos, um aumento de 40% na resistência, e um aumento na alvura da pasta não-branqueada (52°GE para o magnésio e 47°GE para o cálcio). Vários tipos de madeiras podem ser empregadas, tais como abeto vermelho ("spruce"), bétula, araucária, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus*. A Figura VI.58 mostra o fluxograma do processo magnésio¹¹.

12 PROCESSO SULFITO COM BASE AMÔNIO

A Figura VI.59 fornece um fluxograma simplificado do processo sulfito base amônio⁷.

O processo de obtenção de licor sulfito de cozimento base amônio é bastante similar ao de sódio, apresentando uma facilidade operacional semelhante, em decorrência da grande solubilidade em água dos sais de amônio. Seguindo o mesmo processo de se obter ácido de cozimento que o anteriormente citado, o dióxido de enxofre é injetado no fundo de uma torre de absorção em contracorrente com uma solução de hidróxido de amônio e/ou de água. Alimentando a solução de hidróxido de amônio à meia altura da torre de absorção e a água na parte superior, registra-se uma absorção quase completa do dióxido de enxofre, praticamente sem perda de amoníaco na corrente de nitrogênio e de outros gases que saem pela parte superior da torre. O ácido resultante, coletado no fundo da torre, é usado para preparar o licor de cozimento sulfito base amônio, sendo armazenado em tanques ou acumuladores.

O procedimento usado nas operações do processo é similar ao do cozimento sulfito base cálcio. Devido à maior solubilidade dos sais de amônio, a concentração de SO_2 combinado do licor pode ser mais baixa, o tempo de cozimento ser menor; o rendimento em pasta é maior. A pasta não-branqueada tem uma cor um pouco mais escura que a da base cálcio.

A concentração do ácido de cozimento no acumulador de alta pressão é entre 6 e 8% de SO_2 total e entre 0,9 e 1,3% de SO_2 combinado. A quantidade de SO_2 combinado no cozimento ácido afeta o tempo de cozimento e as propriedades da pasta. O nível baixo de SO_2 combinado reduz o tempo de cozimento, mas resulta em uma pasta com alto teor de rejeitos, baixa alvura e baixa resistência, indicando níveis elevados de SO_2 combinado aumentam o tempo de cozimento, mas exercem só pequeno efeito sobre as propriedades da pasta que atingem um valor máximo quando se usa uma quantidade de SO_2 combinado equivalente a 2,1% de sulfito de amônio sobre a madeira seca.

13 POLPAÇÃO SULFITO MULTISTÁGIO

Um dos desenvolvimentos de grande destaque na polpação sulfito é o cozimento em múltiplos estágios, no qual um estágio difere do outro pelo seu

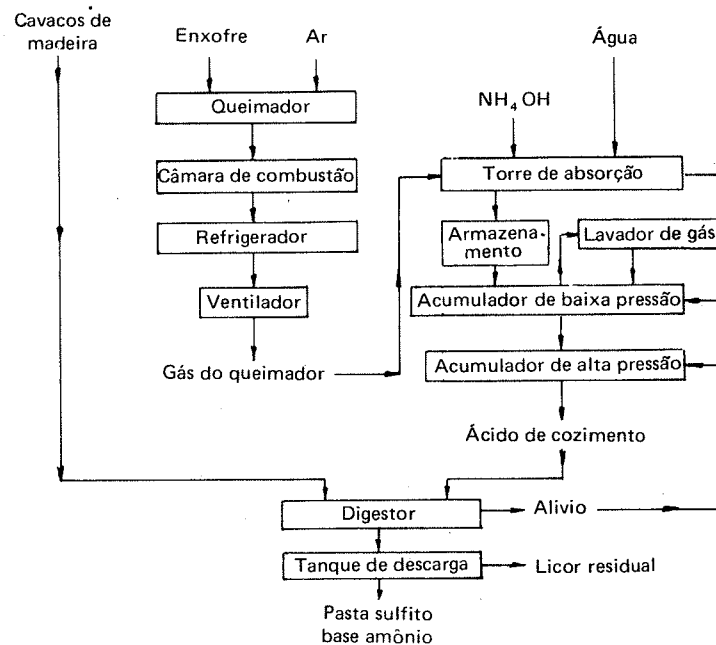


FIGURA VI.59 - Fluxograma simplificado do processo sulfito base amônio⁷

grau de acidez ou alcalinidade. Neste caso, escolhem-se, para o primeiro estágio, as condições ótimas de penetração do licor na madeira e da sulfonação inicial da lignina. Para o segundo estágio, escolhem-se as condições ótimas de solubilização e remoção da lignina sulfonada. Os processos de multiestágios usam como base o sódio e estão suplementados por sistemas de recuperação de álcali. Há, também, a possibilidade de empregar o magnésio como base.

O processo de multiestágios remove em maior grau a lignina com uma maior retenção de hemiceluloses e uma menor degradação da celulose, do que permite o processo de um só estágio.

Alguns processos foram patenteados, dos quais os mais importantes são os processos Stora, Billerud, Sivola e Rauma, destacados a seguir.

PROCESSO STORA

Este processo, em dois estágios, foi desenvolvido pela Stora Kopparberg Company, em Skutskar, Suécia. O licor de cozimento do primeiro estágio é composto de uma mistura de licor extraído de um cozimento prévio com licor forte vindo do sistema de recuperação. Este licor de cozimento é uma mistura de bissulfito de sódio e sulfito de sódio, em um pH em torno de 6. O tempo e a temperatura são escolhidos de acordo com a madeira usada e as caracteris-

ticas visadas para a pasta. A penetração do licor deve ser completa, para evitar a condensação fenólica que pode ocorrer com várias espécies de pinus.

Para terminar o primeiro estágio, a maior parte do licor é retirada e é injetado SO₂ líquido. O cozimento é completado na presença de SO₂ livre a um pH entre 1 e 3. A pasta é conduzida a um tanque de descarga, lavada e depurada pelos métodos convencionais, com exceção do licor de cozimento que é enviado para a planta de recuperação.

O rendimento deste processo é 5 a 10% mais alto que o do processo sulfito convencional. A maior parte do rendimento adicional é devido às hemice-luloses ou, em outras palavras, a um valor maior de holocelulose obtida em forma de pasta. Esta pasta apresenta uma resistência elevada, responde rapidamente ao refino e pode ser favoravelmente comparada com a pasta kraft, excetuando-se a resistência ao rasgo.

PROCESSO BILLERUD

É um processo variante do processo Stora. No primeiro estágio, utiliza-se monossulfito de sódio a um pH 8. Entre os dois estágios retira-se o licor de cozimento e adiciona-se água para manter a relação licor/madeira aproximadamente 3:1. Adiciona-se, a seguir, SO₂ até atingir um pH de 3.

PROCESSO SIVOLA

Este processo também conta com dois estágios. O primeiro estágio tem o pH entre 3 e 4. Para o segundo estágio, injeta-se carbonato de sódio até atingir um pH entre 9 e 10.

PROCESSO RAUMA

Este pode ser de dois ou três estágios de cozimento e foi desenvolvido em 1963 por Ulmanen e outros. O processo de dois estágios envolve uma impregnação com bissulfito seguida por um cozimento alcalino. No processo de três estágios, um cozimento ácido é feito entre a impregnação bissulfito e o estágio alcalino. Na fábrica da Rauma, na Finlândia, o processo de três estágios é usado, principalmente, para a produção de pasta para dissolução. A Tabela VI.21 mostra algumas propriedades típicas da pasta sulfito branqueada pelo processo Rauma.

É interessante notar que o rendimento da pasta sulfito sem branquear é maior, para igual número Kappa, que a pasta kraft não-branqueada.

14 POLPAÇÃO SULFITO EM DIGESTORES CONTÍNUOS

Após intensivos estudos em laboratório, planta piloto e escala industrial, ficou confirmada a possibilidade do uso de digestores contínuos para o cozimento de madeira pelo processo sulfito com bases solúveis. Existem várias unidades em operação. O sistema ilustrado na Figura VI.60 (p.306), é composto de um digestor, parecido ao utilizado no processo kraft, e emprega os mesmos equi-

TABELA VI.21 - Propriedades típicas de pasta sulfito branqueada produzida pelo processo Rauma⁹⁰

| PROPRIEDADES | RAUMA | | KRAFT SEMIBRANQUEADO |
|--|------------|------------|----------------------|
| | 2 estágios | 3 estágios | |
| Pasta não-branqueada | | | |
| Número Kappa | 35 | 22 | 35 |
| Rendimento em pasta (%) | 52 | 49 | 44 |
| Alvura (%) | 58 | 60 | — |
| Pasta branqueada | | | |
| Seqüência de branqueamento | CED | CED | CED |
| Cloro ativo (kg/t de pasta seca) | 75-80 | 50 | 80 |
| NaOH total (kg/t de pasta seca) | 15 | 10 | 15 |
| Alvura-ISO (%) | 82 | 70 | 70 |
| Índice de tração (N • m/g) | 76 | 60 | 75 |
| Índice de rasgo (mN • m ² /g) | 10 | 12 | 14 |

pamentos. As principais diferenças estão na parte superior do digestor e no material de construção. O sistema de alimentação convencional é mantido, incluindo o alimentador em fase líquida à alta pressão. No sistema convencional, o licor é extraído, aquecido indiretamente e recirculado, enquanto que, nesta unidade, o aquecimento é feito por vapor direto, admitido no topo. As reações do cozimento começam já no topo do digestor, não existindo uma zona definida de impregnação como no sistema convencional.

O nível de licor no digestor pode ser ajustado em qualquer altura desejada, o que permite optar por um cozimento em fase de vapor ou em fase líquida, sendo também possível combinar ambas. O principal aquecimento é efetuado por vapor direto no topo do digestor. Entretanto, para obter-se um controle satisfatório da qualidade da pasta, aplica-se um aquecimento complementar para ajustar a temperatura máxima do digestor. Assim, é possível introduzirem-se reagentes químicos adicionais para se obter um segundo estágio de cozimento em condições diferentes daquelas do topo do digestor.

Após o cozimento, a pasta é lavada, em contracorrente, no digestor, como no sistema convencional.

O cozimento contínuo tem algumas vantagens sobre o cozimento descontínuo, tais como:

- redução do consumo de vapor e supressão de picos em seu consumo;
- o sistema de alívio é mais simples;
- maior uniformidade da pasta obtida;
- versatilidade que permite uma série de cozimentos, tais como sulfito ácido dois estágios, sulfito neutro dois estágios, sulfito ácido e bissulfito.

15 RECUPERAÇÃO DE REAGENTES EM PROCESSOS SULFITOS

A recuperação da base usada no cozimento depende muito do processo individual, e os investigadores continuam a desenvolver procedimentos mais

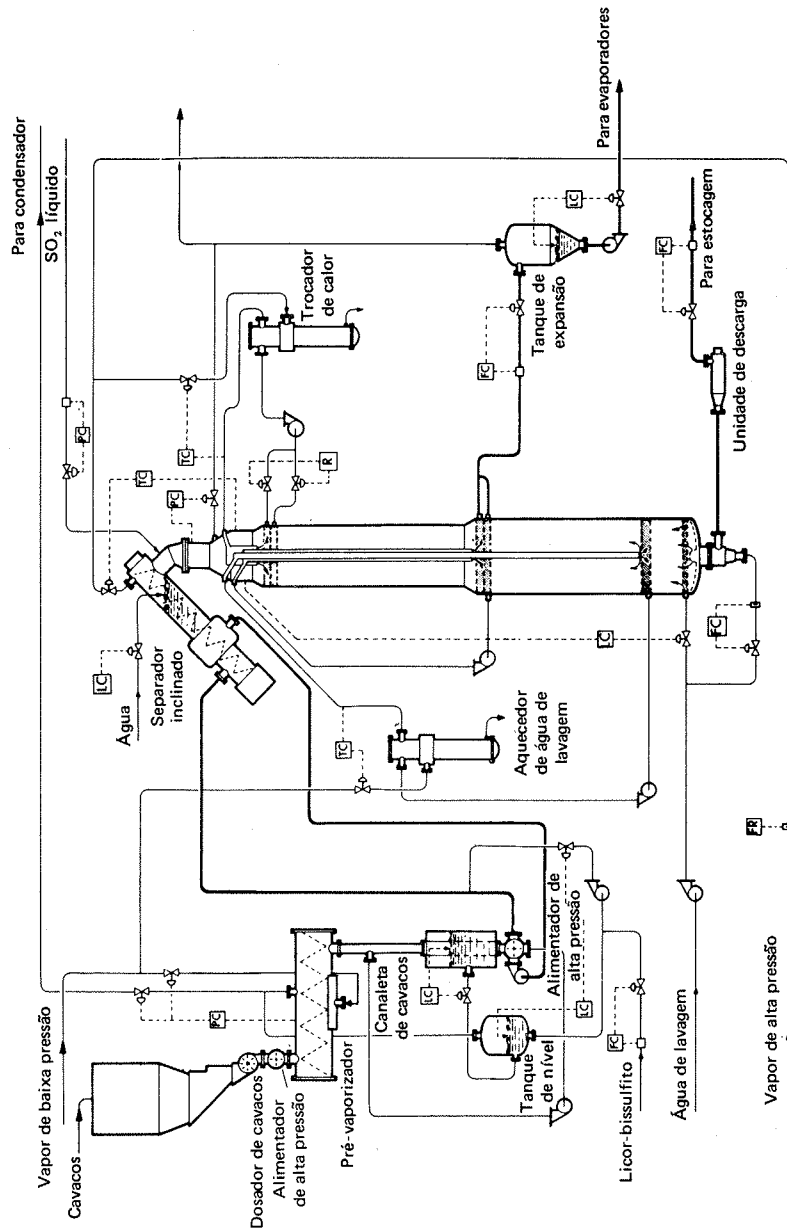


FIGURA VI.60 - Sistema de cozimento sulfito contínuo.

eficientes para a recuperação de reagentes. Os objetivos da recuperação são a redução tanto dos gastos mediante reutilização das matérias-primas, como da poluição do meio ambiente.

Quando se emprega licor residual de cozimento, o termo recuperação se refere a:

- recuperação do gás e do licor durante os vários estágios do processo, incluindo a descarga para fortificar os licores da planta de fabricação de licor;
- recuperação dos reagentes inorgânicos para serem utilizados no próprio ou em outro processo;
- recuperação dos componentes orgânicos para serem comercializados ou para servirem na obtenção de subprodutos;
- recuperação de calor.

Vê-se, a seguir, alguns tópicos de recuperação de cada uma das bases dos processos sulfito.

LICOR BASE CÁLCIO

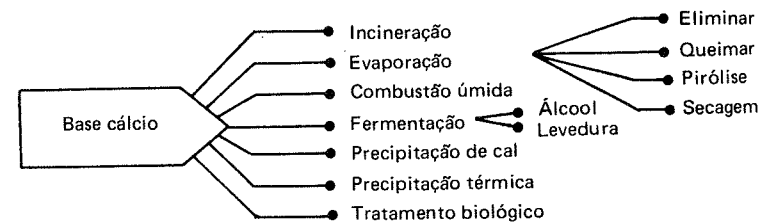
No caso de licores base cálcio, o tamanho dos evaporadores, a necessidade de todo o equipamento ser de aço inoxidável, a quantidade reduzida e a complexidade química dos fundidos resultantes da queima e a dificuldade de retenção das cinzas muito finas, levam:

- algumas indústrias aproveitarem só o calor de combustão dos sólidos para produzir vapor;
- algumas poucas indústrias usarem o licor para produzir subprodutos.

A recuperação do licor residual de cozimento sulfito base cálcio pode ser, teoricamente, efetuada pelos processos indicados na Figura VI.61².

O licor residual obtido no fim do cozimento deixa o digestor com uma concentração de sólidos entre 8 e 12%. Estes sólidos compõem-se, aproximadamente, de 60% de lignossulfonatos de cálcio e 20% de pentoses e hexoses, provenientes da hidrólise das hemiceluloses. O restante é composto de bissulfito de cálcio junto com outros sais inorgânicos, como sulfato de cálcio e de pequenas quantidades de diversas substâncias orgânicas.

Durante muitos anos foram realizados esforços visando um aproveitamento econômico das substâncias presentes neste licor residual. Uma aproximação para a solução do problema foi a evaporação da água contida no licor para se obter os sólidos em uma tal concentração, que permitisse queimá-los,

FIGURA VI.61 - Processos de recuperação do licor residual base cálcio²

de preferência com aproveitamento do calor produzido e recuperação de alguns reagentes do processo para reutilizá-los. Para eliminar ou reduzir o dispêndio de vapor na evaporação da água, desenvolveram-se processos de lavagem, os quais evitam diluição desnecessária do licor obtido.

A concentração é realizada em evaporadores de múltiplo efeito, construídos em aço inox. A evaporação do licor sulfito base cálcio apresenta grandes inconvenientes devido à sua tendência de formar incrustações sobre a superfície dos trocadores de calor, o que diminui a eficiência dos evaporadores. Um tipo de incrustação é a de sulfato de cálcio (CaSO_4), produzido durante o cozimento. Sob certas condições, a sílica e outras substâncias também se incorporam às incrustações. Métodos para eliminar as incrustações com uso do próprio condensado do licor foram desenvolvidos na Suécia.

Os sólidos do licor residual têm um poder calorífico que varia entre 16,33 e 18,4 MJ/kg (3 900 a 4 400 kcal/kg).

Depois de concentrado a um teor de sólidos apropriado, a queima em um forno permite o aproveitamento do calor produzido para gerar vapor.

A queima destes licores apresenta algumas dificuldades, não procedendo tão rapidamente como seria desejável, o que se deve aos sais inorgânicos presentes. Outro fato é que o resíduo da combustão é um pó fino, difícil de ser separado do gás — consiste em partículas de produtos inorgânicos que, quando arrastadas para a atmosfera, poluem o ar.

Como mostra a Figura VI.61, vários métodos de recuperação foram desenvolvidos, mas a maioria das fábricas preferiram mudar a base do processo.

LICOR BASE SÓDIO

A base sódio, como as demais bases, é consideravelmente mais cara que o calcário. Portanto, a recuperação dos reagentes de cozimento torna-se economicamente essencial.

Infelizmente, não se pode recuperar facilmente os reagentes químicos do processo sulfito base sódio em uma caldeira de recuperação convencional. Os produtos de combustão são usualmente uma mistura de carbonato de sódio e sulfeto de sódio. O Na_2S necessita de certos tratamentos para se converter em reagente útil no processo sulfito, como, por exemplo, carbonato de sódio, sulfito de sódio ou bissulfito de sódio.

A classificação dos processos de recuperação ou eliminação do licor residual sulfito base sódio distingue duas categorias (Figura VI.62). Na primeira, o licor residual entra no processo de recuperação na forma diluída. Os processos desta categoria podem também ser usados por outras bases. A maioria dos processos da segunda categoria, com uma ou duas exceções, é utilizada especificamente para os efluentes do cozimento sulfito base sódio e a evaporação (ou outro método de concentração) é necessária como um passo preliminar. Esta segunda categoria depende da destruição dos sólidos orgânicos, sendo a recuperação de reagentes inorgânicos e do calor o principal objetivo, além dos evidentes requisitos para o controle de poluição.

LICOR BASE AMÔNIO

A Figura VI.63 apresenta alguns processos de recuperação do licor residual base amônio. No processo de evaporação e queima do licor residual, sur-

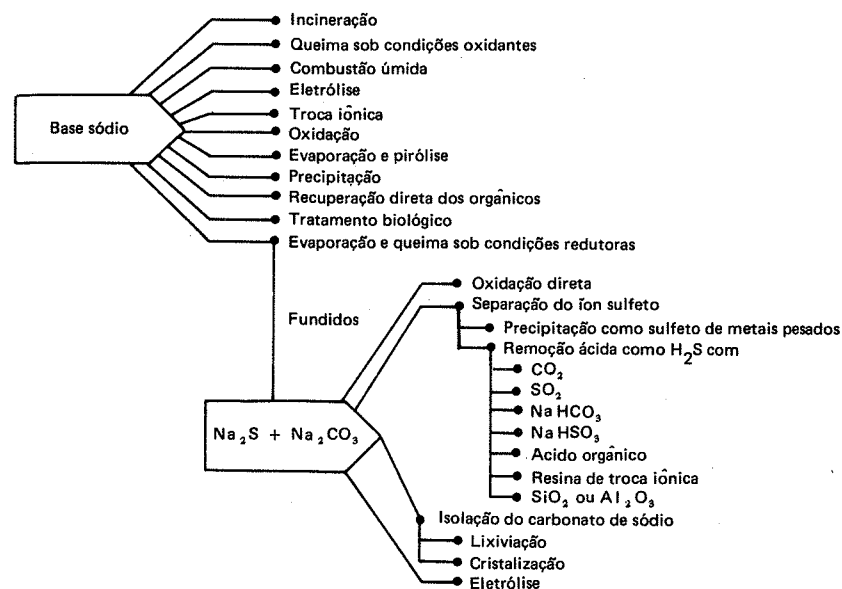


FIGURA VI.62 - Processos de recuperação do licor residual base sódio²

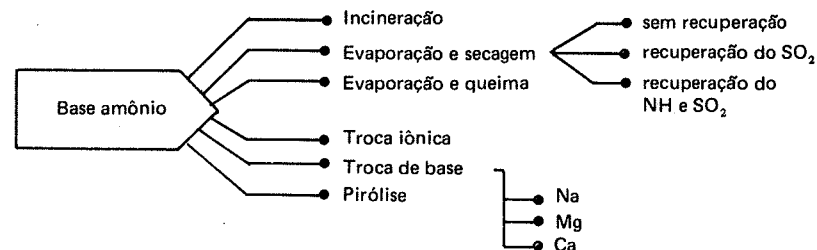


FIGURA VI.63 - Processos de recuperação do licor residual base amônio²

ge o problema de incrustações durante a evaporação, devido, em grande parte, ao cálcio proveniente das madeiras processadas. Em condições oxidantes, os sólidos do licor concentrado queimam facilmente, fornecendo calor aproveitável. Quase todo o enxofre aparece na forma de dióxido (SO_2) nos produtos gasosos de reação; esfriando esta corrente de gás e passando-a por uma torre de absorção em contracorrente com hidróxido de amônio, recupera-se a maior parte do dióxido de enxofre na forma de uma solução de bissulfito de amônio, adequada à sua utilização como ácido de torre. Não se consegue recuperar o amônio, pois este se perde no forno, na forma de nitrogênio, conforme a Reação VI.33:

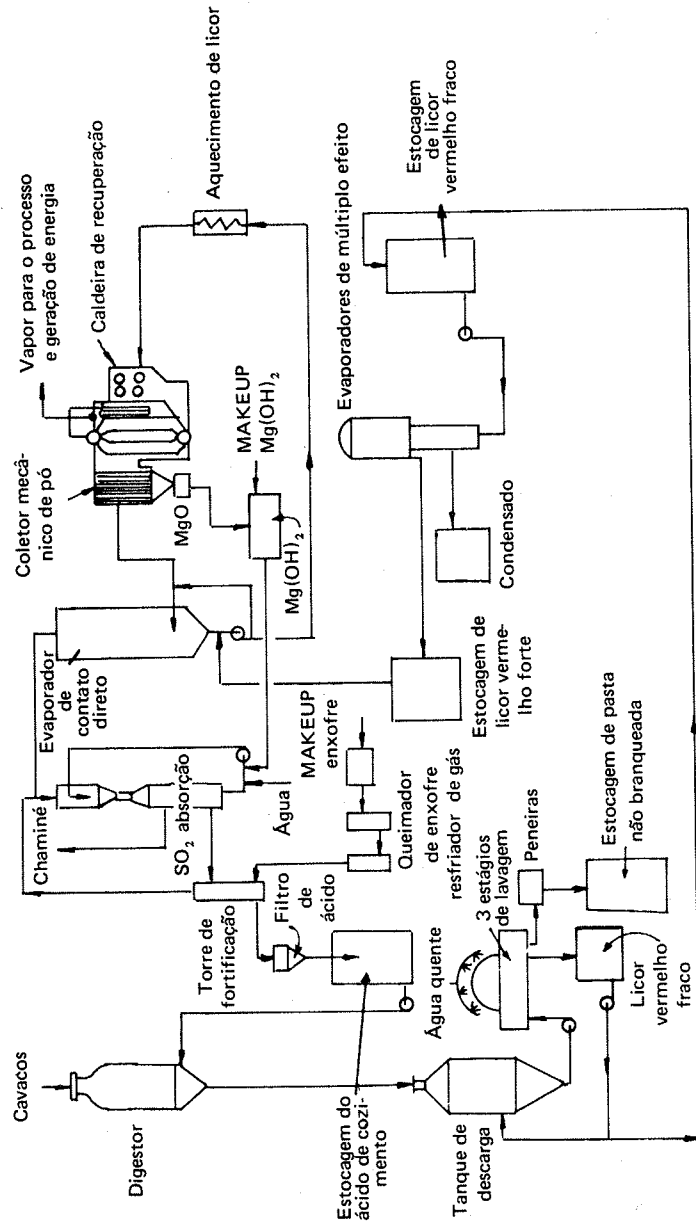
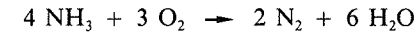


FIGURA VI.64 - Fluxograma de recuperação do licor residual sulfito base magnésio²



LICOR BASE MAGNÉSIO

Os licores residuais obtidos nos vários tipos de processos sulfito base magnésio podem ser queimados em um simples processo de recuperação do calor e por reagentes químicos, após o qual os produtos inorgânicos resultantes estão na forma de óxido de magnésio e dióxido de enxofre. Estes produtos químicos podem ser recombinados diretamente para produzir bissulfito de magnésio para cozimento. A Figura VI.64 apresenta um fluxograma de recuperação de licor residual base magnésio². Deve-se tomar cuidado com o excesso de ar na queima do licor residual para evitar a formação de sulfato de magnésio nas cinzas. Outro método de recuperação usa um leito fluidizado.

16 PROCESSOS SULFITO — COMPARAÇÃO ENTRE AS BASES

Foram feitos muitos estudos com o intuito de comparar as várias bases do processo sulfito. O rendimento, a qualidade das pastas e a eficiência do cozimento foram alguns dos pontos estudados. A penetração do licor na madeira é uma consideração muito importante. Os estudos mostraram que o sódio e o amônio foram os que apresentaram maior velocidade de penetração, ocupando o cálcio o último lugar entre eles e o magnésio um intermediário.

Um outro fator importante é a recuperação. A base cálcio apresenta uma série de dificuldades, tais como a formação de incrustações contendo sulfato de cálcio. Desta forma, o processo de recuperação fica limitado ao aproveitamento de calor através da queima dos sólidos do licor residual. Os principais produtos inorgânicos da combustão, sulfato e sulfito de cálcio, não permitem a recuperação prática tanto da base como do enxofre.

Usando o amônio como base, o licor residual pode ser queimado para recuperação da maior parte de SO_2 e de calor com perda da base na forma de nitrogênio e vapor de água. O licor residual com base sódio pode ser queimado, o calor recuperado como vapor e os reagentes químicos recuperados em forma fundida composta por sulfeto e carbonato de sódio.

Os reagentes químicos são processados em separado para o seu aproveitamento na obtenção do licor de cozimento. Com o magnésio como base, os produtos de recuperação são o óxido de magnésio e o dióxido de enxofre, cuja recombinação permite formar o licor de cozimento.

Outro fator importante para a escolha da base é o uso final da pasta celulósica. Em geral, ao se substituir o cálcio por outras bases mais solúveis, visa-se:

- utilização de espécies de madeira, cuja deslignificação seria difícil com base cálcio;
- melhoria na qualidade da pasta;
- menor teor de rejeitos e maior rendimento;
- cozimento mais rápido (metade do tempo);
- diminuição dos problemas de "pitch";
- aumento da alvura;
- redução de lançamentos de poluentes, devido à necessidade de recuperação de reagentes inorgânicos em consequência do maior custo da matéria-prima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KLING, J.C. *Pasta química*. São Paulo, ABCP, 1978. 48p.
2. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. v.1. (Pulp and Paper Manufacture).
3. ASSOCIAÇÃO NACIONAL dos FABRICANTES de PAPEL e CELULOSE. *Relatório estatístico*. São Paulo, 1979. 237p.
4. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1967. 1 269p.
5. CASEY, J.P. *Pulp and paper chemistry and chemical technology*. 2.ed. London, Interscience, 1966. v.1.
6. WORSTER, H.E. The present and future of alkaline pulping. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 75(10):45-50, 1974.
7. LIBBY, C.E., ed. *Pulp and paper science and technology*. New York, McGraw-Hill, 1962. v.1.
8. WENZEL, A.F.J. *Kraft pulping: theory and practice*. New York, Lockwood, 1967. 170p.
9. PIMENTA, D.L.; CAROLINO, J.M. & FOELKEL, C.E.B. *Composição detalhada dos licor kraft na unidade fabril da CENIBRA*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 16p. (Cenibra Pesquisa, 83).
10. STONE, J.E. & FORDERRENTHER, C. Studies of penetration and diffusion into wood. *Tappi*, 39(10):679-83, 1956.
11. BRITT, K.W. *Handbook of pulp and paper technology*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1964. 537p.
12. PROCTER, A.R. et alii. The topochemistry of delignification in kraft and sulphite pulping of spruce wood. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 68(9):T445-53, 1967.
13. HILLS, W.E. The contribution of polyphenolic wood extratives to pulp colour. *Appita*, 2(2):89-101, Sept. 1969.
14. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I Penetração. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.75-82.
15. HATTON, J.V. Kraft pulping efficiency. *Tappi*, 61(6):51-4, 1978.
16. STONE, J.E. The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH. *Tappi*, 40(7):539-41, 1957.
17. AKHTARUZZAMAN, A.F.M. & VIRKOLA, N.E. Influence of chip dimensions in kraft pulping: Part I. *Paperi ja Puu*, 61(9):578-80, 1979.
18. BORLEW, P.B. & MILLER, R.L. Chip tickness: a critical dimension in kraft pulping. *Tappi*, 53(11):2107-2111, 1970.
19. ANDRADE, J.O.M. et alii. Estudos sobre a influência da espessura dos cavacos de eucalipto sobre a qualidade de celulose kraft correspondente. *O Papel*, 39(10):55-9, 1978.
20. STONIS, A. Considerações sobre cozimento de eucalipto pelo processo sulfato em relação ao tamanho de cavacos. *O Papel*, 32(7):29-33, 1971.
21. NORBERG, H. Eletron microscope studies of the morphology of fibers subjected to different chemical pulping conditions. *Svensk Papperstidn.*, 72(18):575-80, Sept.30, 1969.
22. HAMILTON, J.K. & THOMPSON, N.S. A comparison of the carbohydrates of hard woods and soft woods. *Tappi*, 42(9):752-60, 1959.
23. VIVONE, R.R. *Sistema de recuperação de alcalis no processo sulfato*. São Paulo, ABCP, s.d. 36p.
24. GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira, durante polpação alcalina. *O Papel*, 40(11):119-128, 1979.
25. CASEBIER, R.L. & HAMILTON, J.K. Alkaline degradation of xylans. *Tappi*, 50(9): 441-49, 1967.
26. ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Química da madeira*. São Paulo, s.ed., 1977. 36p.
27. REKUNEM, S. et alii. Examination of reaction kinetics in kraft cooking. *Paperi ja Puu*, 62(2):80-90, 1980.
28. OLM, L. & TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidn.*, 82(15):458-64, Oct. 25, 1979.
29. KERR, A.J. The kinetics of kraft pulping-progress in the development of a mathematical model. *Appita*, 24(3):180-88, Nov. 1970.
30. WOOD, J.R. & GORING, D.A.I. The distribution of lignin in fibres produced by kraft and acid sulphite pulping of spruce wood. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 74(9):117-121, 1973.
31. SANCHEZ, C. Fabricação de celulose e papel: um enfoque especial na permanência. *O Papel*, 41(4):40-4, 1980.
32. OLIVEIRA, R.C. et alii. Misturas de madeiras de *Pinus strobus* var. *Chiapensis* e *Eucalyptus urophylla* na polpação kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.31-42.
33. CHEN, R. et alii. Hardwood mixed with softwood in kraft pulping: optimization of utilization. *Tappi*, 61(7):35-8, 1978.
34. FOELKEL, C.E.B. et alii. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. *IPEF*, (2/3):65-74, 1971.
35. KLEPPE, P.J. Kraft pulping. *Tappi*, 53(1):35-47, 1970.
36. GLADSTONE, W.T. & IFJU, G. Nonuniformity in kraft pulping of loblolly pine. *Tappi*, 58(4):126-29, 1975.
37. HILLS, W.E. Some basic characteristics affecting wood quality. *Appita*, 33(5):339-44, Mar. 1980.
38. ZOBEL, B. Wood properties as affected by changes in the wood supply of Southern pines. *Tappi*, 59(4):126-28, 1976.
39. ASSARSSON, A. et alii. Outside chip storage. *Svensk Papperstidn.*, 73(16):493-501, Aug. 31, 1970.
40. HANJNY, G.J. Outside storage of pulp wood chips. *Tappi*, 49(10):97A-105A, 1966.
41. INSTITUTE of PAPER CHEMISTRY. Abstr. 2676. *Abstr. Bull.*, 45(3):286, Sept. 1976.
42. FREIST, W.C. et alii. Spontaneous heating in piled wood chips - Contribution of bacteria. *Tappi*, 56(4):148-151, 1973.
43. INSTITUTE of PAPER CHEMISTRY. Abstr. 2664. *Abstr. Bull.*, 45(3):291, Sept. 1974.
44. LIMA, A.F. et alii. Efeito da estocagem de cavacos de *Pinus elliottii* sobre a polpação kraft e aproveitamento de subprodutos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.249-256.
45. FOELKEL, C.E.B. & ZVINAKEVICIUS, C. Estudo da influência da deterioração de cavacos de eucalipto nas propriedades da celulose kraft. *O Papel*, 40(7):40-48, 1979.
46. HATTON, J.V. Screening mill chips for sizeable savings. *Pulp and Paper Canada*, 78(3):38-41, 1977.
47. AKHTARUZZAMAN, A.F.M. & VIRKOLA, N.E. Influence of chip dimensions in kraft pulping. Part II. *Paperi ja Puu*, 61(10):629-34, 1979.
48. CARDWELL, R.D. & CUNDALL, S.B. The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. *Appita*, 29(5):349-55, Mar. 1976.
49. HINDRICH, D.D. The effect of kraft pulping variables on delignification. *Tappi*, 50(4): 173-75, 1967.
50. DICKERSCHIED, J.L. Varying sulphidity in Southern pine sulphate pulping. *Tappi*, 41(9): 526-29, 1958.
51. BAILEY, R.N. et alii. A statistical analysis and optimization procedure for kraft pulping process. *Tappi*, 52(7):1272-75, 1969.
52. FARRINGTON, A. Wood and digester factors affecting kraft pulp quality and uniformity. *Appita*, 34(1):40-6, July 1980.
53. INSTITUTE of PAPER CHEMISTRY. Abstr. 6563. *Abstr. Bull.*, 50(7):703, Jan. 1980.

54. OSON, T. Sistemas de controle de cozinhadores tipo "batch" e cozinhadores contínuos em fábricas de celulose sulfato. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.236-38.
55. PACINI, P. Cozimento - Processo sulfato de eucalipto no Brasil. *O Papel*, 39(7):35-40, 1978.
56. BUGAJER, S. et alii. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. *O Papel*, 41(2):41-47, 1980.
57. MARQUES, A.P. et alii. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.5-15.
58. VROOM, K.E. The "H" factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58(3):228-31, 1957.
59. GOMIDE, J.L. Antraquinona - Um eficiente aditivo para a polpação alcalina da madeira. *O Papel*, 41(10):39-48, 1980.
60. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Designificação alcalina rápida de madeira *Eucalyptus saligna* para produção de celulose. *O Papel*, 36(9):59-62, 1975.
61. SHELFER, J.W. & HARTLEY, E.M. Chemical pulping survey: 1961-1976. In: ALKALINE PULPING SECONDARY FIBERS CONFERENCE, Washington, 1977. *Papers*. Atlanta, Tappi, 1977. p.67-83.
62. MUNK, L. et alii. Pilot-plant continuous vapour-phase alkaline cooking. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 65(10):T411-T414, 1964.
63. NEVES, J.M. et alii. *Modificações do processo kraft*. São Paulo, 1978. n.p. (Datilografado).
64. KLEINERT, T.N. & MARRACCINI, L.M. Distribution of chemicals in commercial wood chips: Part I & II. *Tappi*, 48(3):165-174, 1965.
65. _____. Vapour-phase kraft cooking of black spruce-delignification and pulp strength properties: Part III & IV. *Tappi*, 48(4):214-230, 1965.
66. _____. Vapour-phase kraft cooking of various wood species: Part V. *Tappi*, 48(5):270-2, 1965.
67. OKU, K. et alii. Rapid vapour-phase alkaline cooking of hard woods: II Pilot-plant tests on continuous rapid vapour-phase alkaline cooking of hard woods. *Tappi*, 52(10):1901-1908, 1969.
68. AHLGREN, P. & OLANSSON, J. Vapour-phase kraft cooking. Part I. *Svensk Papperstidn.*, 76(15):572-75, Oct. 1976.
69. AHLGREN, P. & OLANSSON, J. Vapour-phase kraft cooking. Part II. *Svensk Papperstidn.*, 76(16):592-96, Nov. 10, 1973.
70. PINHO, M.R.R. et alii. Aspectos do cozimento polissufeto. *O Papel*, 40(2):44-50, 1979.
71. INSTITUTE of PAPER CHEMISTRY. Abstr. 8134 *Abstr. Bull.*, 46(5):847, Nov. 1975.
72. WORSTER, H.E. Desenvolvimentos recentes na fabricação alcalina de polpa. *O Papel*, 37(7):49-52, 1976.
73. COLLIN, G. & LABIGALINI, A. Os novos processos kraft modificados na produção contínua de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.197-201.
74. KLEPPE, P.J. Polysulfide pulping in a dual vessel Kamyr digester. In: ALKALINE PULPING CONFERENCE, Seattle, 1974. *Papers*. Seattle, TAPPI, 1974, p.5-12.
75. PERSON, S. Comparação do cozimento direto com o cozimento indireto com circulação forçada. *O Papel*, 25(12):72-76, 1963.
76. HORITA, K. *Cozinhadores descontínuos, recuperação de calor e bombas de alta consistência*. São Paulo, SENAI, s.d. 15p.
77. DAHL, K. Alguns aspectos da maquinaria Kamyr para o fabrico da pasta para papel. *O Papel*, 35:35-42, jan. 1974.
78. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *Control secondary fiber structural board coating*. New York, McGraw-Hill, 1969. v.2. (Pulp and Paper Manufacture).
79. KAMYR do BRASIL. Sistemas de cozimentos contínuos. 191p.

80. COLLIN, G. A flexibilidade dos sistemas de digestores Kamyr. *O Papel*, 38:44-8, jan. 1977.
81. FOELKEL, C.E.B. et alii. Processo pré-hidrólise kraft para a produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 25p. (Cenibra Pesquisa, 56).
82. RYDHOLM, S.A. The application of modern pulping chemistry to the design of processes and machinery. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 68(1):T2-T15, Jan. 1967.
83. ANNERGREN, G. et alii. Continuous prehydrolysis-kraft cooking. *Tappi*, 48(7):52A-56A, July 1965.
84. LEON, A. *Equipamentos para produção de celulose*. São Paulo, ABCP, 1978. 118p. (Apostila do Curso de Fabricação de Celulose).
85. KROGH, G. Recuperação de soda em fábricas de celulose com ênfase especial às condições brasileiras. *O Papel*, 27:23-6, jul. 1966.
86. VIVONE, R.R. et alii. Considerações sobre a recuperação de álcalis em fábricas de celulose sulfato de eucalipto. *O Papel*, 39:57-62, mar. 1978.
87. McCABE, W.L. & SMITH, J.C. *Unit operations of chemical engineering*. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1976.
88. SIDNEY, G.E. & CROLHOUN, C.C.T. Novo conceito de recaustificação. In: CONVENÇÃO ANUAL, 8, São Paulo, 1975. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1975. p.113-16.
89. SANDVOLD, B. Novos desenvolvimentos na tecnologia de recuperação de produtos químicos em fábrica de celulose. In: CONVENÇÃO ANUAL, 8, São Paulo, 1975. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1975. p.107-12.
90. WONG, A. Sulfite: an option whose time has come again. *Tappi*, 63(4):53-7, 1980.
91. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. 769p. (Pulp and Paper Manufacture).
92. ALFA-LAVAL GROUP. Catálogo da α -Celleco. s.n.i.
93. WEAST, R.C., ed. *Handbook of chemistry and physics*. Cleveland, CRC, 1976.
94. FREITAS Jr., M.B. & RACHEL, H.J. *Pasta sulfito*. São Paulo, ABCP, s.d. (Apostila do Curso de Fabricação de Celulose).
95. LIBBY, C.E. *Ciencia y tecnologia sobre pulpa y papel: pulpa*. Mexico, Continental, 1969. 534p.
96. PACINI, P.R. *Processos ácidos para obtenção de polpa*. São Paulo, SENAI, s.d. 52p.
97. NILSON, H.E.R. & OSTBERG, K. Kraft pulping with the addition of hydrazine. *Svensk Papperstidn.*, 71(3):71-76, Feb. 1968.
98. FLEMING, B.I. & BOLKER, H.I. Reducing agents as additives for soda pulping. *Svensk Papperstidn.*, 81(1):13-18, Jan. 1978.
99. MELLER, A. Retention of polysaccharides in kraft pulping: II. The effect of borohydride addition to kraft liquor on pulp yield, chemical characteristics and papermaking properties of *Pinus radiata* pulps. *Tappi*, 47(1):55-64, Jan. 1964.
100. WORSTER, H.E. Presently known methods for increasing the kraft pulp yield. *Pulp and Paper Canada*, 66(8):T436-T439, Aug. 1965.
101. MELLER, A. Retention of polysaccharides in kraft pulping: I. The effect of borohydride treatment of *Pinus radiata* wood on its alkali stability. *Tappi*, 46(5):317-19, May 1963.
102. MELLER, A. & RITMAN, E.L. Retention of polysaccharides in kraft pulping: III. Sheet and fiber strength properties and water retention capacity of kraft and borohydride kraft pulps. *Tappi*, 47(10):634-39, Oct. 1964.
103. AURELL, R. & HARTLER, N. Sulfate cooking with the addition of reducing agents: Part III. The effect of added sodium borohydride. *Tappi*, 46(4):209-21, Apr. 1963.
104. WILSON, G. & PROCTER, A.R. Reactions of wood components with hydrogen sulphide: Part IX. The effect of hydrogen sulphide pretreatment on the degradation and solution behaviour of hemicelluloses during alkaline pulping. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 73(1):93-97, Jan. 1972.
105. VINJE, M.G. & WORSTER, H.E. Hydrogen sulfide-alkaline pulping: a new method for increasing pulp yield: I. Process principles. *Tappi*, 52(7):1341-45, July 1969.

106. ———. Hydrogen sulphite- alkaline pulping : Part II. A quantitative comparison with polysulphide pulping. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 70(21):112-16, Nov. 1969.
107. ———. Hydrogen sulfide alkaline pulping: Part III. Effect of major process parameters and response of some North American softwood species. *Tappi*, 53(6):1082-86, June 1970.
108. HARTLER, N. & OLSSON, L.A. Hydrogen sulfide cooking: Part I. First stage variables. *Svensk Papperstidn.*, 75(13):559-65, July 1972.
109. ———. Hydrogen sulfide cooking: Part II. Second stage variables and pulp properties. *Svensk Papperstidn.*, 76(3):116-22, Feb. 1973.
110. HESS, H.V. et alii. Abstr. 8802. *Abstr. Bull.*, 47, 1974.
111. COX, L.A. & WORSTER, H.E. A status report on MacMillan Bloedel's hydrogen sulphite-kraft pulping process. *Pulp and Paper Canada*, 73(9):106-109, 1972.
112. PROCTER, A.R. In situ H₂S chip pretreatment increases kraft pulp yield. *Pulp and Paper Canada*, 77(12):49-55, 1976.
113. PROCTER, A.R. & MOHS, K.A. How hardwoods respond to H₂S pretreatment kraft pulping. *Pulp and Paper Canada*, 76(10):103-06, 1975.
114. AHLGREN, P. et alii. Comparison between the properties of high yield conventional kraft pulp and those of polysulfide and hydrogen sulfide high yield pulps. *Svensk Papperstidn.*, 78(3):95-102, Feb. 1975.
115. GREEN, R.P. & PRUSAS, Z.C. Polysulphide pulping of two Canadian softwood blends. *Pulp and Paper Canada*, 76(9):69-72, 1975.
116. SMITH, G.C. et alii. Polysulfide liquor generation with moxy system I. In: 1974 ALKALINE PULPING CONFERENCE, Seattle, 1974. *Proceedings*. Atlanta, Tappi, 1974. p.13-17.
117. KINZNER, K. Erfahrungen mit Polysulfidanfschlu. *Zellstoff und Papier*, (9):271-76, 1969.
118. LEONARDOS, R.B. Implantação de uma indústria de papel e celulose: aspectos atuais e aplicação da tecnologia moderna. *O Papel*, 38(11):83-100, 1976.
119. VIOLANTE, M.R. Impregnation of slash pine chips with polysulfite liquor. *Tappi*, 58(6):92-5, 1975.
120. CLAYTON, D.W. & SAKAI, A. Multi-stage polysulfide pulping processes. Part I. *Pulp and Paper Canada*, 68(12):T619-T630, 1967.
121. TEDER, A. Redox potential of polysulfide solutions and carbohydrate stabilization. *Svensk Papperstidn.*, 71(5):149-60, Mar. 1968.
122. MACLEOD, J.M. et alii. The strengths of kraft: AQ and soda - AQ pulps. *Tappi*, 63(1):57-60, 1980.
123. HOLTON, H.A. Soda additive softwood pulping a major new process. *Pulp and Paper Canada*, 78(10):19-24, 1977.
124. MCDONOUGH, T.J. & VAN DRUNEN, V.J. Pulping to low residual lignin contents in the kraft anthraquinone and kraft processes. *Tappi*, 63(11):83-7, 1980.
125. HOLTON, H.H. & CHAPMAN, F.L. Kraft pulping with anthraquinone. *Tappi*, 60(11):121-25; 1977.
126. HOLTON, A.A. Better cooking with anthraquinone. *PPI*, 20(9):49-52, Aug. 1978.
127. LOWENDAHL, L. & SAMUELSON, O. Carbohydrate stabilization during kraft cooking with addition of anthraquinone. *Svensk Papperstidn.*, 80(17):549-51, Nov. 1977.
128. DIAS, R.L.V. Antraquinona, polissulfeto, oxigênio e hipoclorito: fatores para a redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.133-40.
129. GOMIDE, J.L. et alii. Utilização de compostos quinona na produção de polpa celulósica de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.19-30.
130. ———. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina do eucalipto. *O Papel*, 41(1): 67-72, 1980.
131. PACINI, P.R. Antraquinona: uma análise de custos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.239-42.

132. DIAS, R.L.V. & CORREA, S.A.C. Contribuição para o efeito de variáveis do cozimento em propriedades da polpa do *E. grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.5-18.
133. BARRICHELO, L.E.G. et alii. A madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* como matéria-prima para produção. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 11, São Paulo, 1978. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1978. p.133-39.
134. FOELKEL, C.E.B. et alii. Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 11, São Paulo, 1978. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1978. p.5-12.
135. BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O. Aproveitamento de madeiras de florestas naturais do Estado de Santa Catarina para a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 11, São Paulo, 1978. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.17-22.
136. FOELKEL, C.E.B. et alii. Verificações acerca da influência do diâmetro das toras de eucalipto sobre alguns parâmetros de mensuração de madeira e sobre a qualidade da celulose kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 11, São Paulo, 1978. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1978. p.115-19.
137. ———. Casca desmedulada de eucalipto: uma nova opção como fonte de fibras para a indústria de celulose kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.19-33.
138. MELLO, H.A. et alii. Aspectos da cultura e melhoramento genérico do eucalipto e sua utilização como matéria-prima para celulose e papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.53-73.
139. FOELKEL, C.E.B., et alii. *Pinus elliottii*: fibra longa para produção de celulose kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.127-37.
140. CORREA, A.A. & LUZ, C.N.R.I. Essência papeleira de reflorestamento. II. *O Pinus caribaea* (variedade *hondurensis* introduzida na Amazônia). In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 8, São Paulo, 1975. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1975. p.79-92.
141. FOELKEL, C.E.B. et alii. Variações das características da madeira e propriedades da celulose sulfato de *Pinus oocarpa* em função da idade do povoamento florestal. *IPEF*, (10):81-7, 1975.
142. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Variações nas propriedades físico-mecânicas da celulose kraft de *Araucaria angustifolia* quando substituída parcialmente por celulose de *Eucalyptus saligna*. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 7, São Paulo, 1974. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1974. p.131-35.
143. FOELKEL, C.E.B. et alii. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. *IPEF*, (10):17-37, 1975.
144. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Mistura de celulose de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *caribaea*. *IPEF*, (10):63-76, 1975.
145. BARRICHELO, C.E.B. & FOELKEL, C.E.B. Produção de celulose sulfato a partir da mistura de madeira de *Eucalyptus saligna* com pequenas proporções de cavacos de *Bambusa vulgaris* var. *vitatta*. *IPEF*, (10):93-9, 1975.
146. BUGAJER, S. et alii. Fator h: parâmetro válido para polpação de eucalipto? *O Papel*, 40(3): 45-9, 1979.
147. MOREIRA, M.F. & INVITTI, J.H. Contribuição ao estudo da obtenção de celulose de *Podocarpus lambertii* Klotzsh (Gymnospermae podocarpaceae) na indústria de papel. *O Papel*, 39(2):39-42, 1978.
148. FOELKEL, C.E.B. et alii. Pequena monografia sobre produção de celulose *Gmelina arborea*. *O Papel*, 39(11):81-8, 1978.
149. ———. Coníferas exóticas aptas para a produção de celulose kraft. I. *Cunninghamia lanceolata*. *O Papel*, 39(11):111-18, 1978.
150. BRITO, J.O. et alii. Avaliação técnico-econômica da produção de celulose de madeira não descascada de *Pinus caribaea* e *Eucalyptus grandis*. *O Papel*, 39(12):132-54, 1978.
151. FOELKEL, C.E.B. Celulose kraft de *Pinus* spp. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 8, São Paulo, 1975. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1975. p.193-211.

152. FOELKEL, C.E.B. et alii. Estudo da influência da densidade da madeira nas propriedades das celuloses kraft de *Pinus elliottii* obtidas a uma mesma condição de cozimento. *O Papel*, 36(10):65-9, 1975.
153. PEREIRA, R.A.G. Celulose sulfato de madeira de espécies de eucalipto. *O Papel*, 31(1):24-6, 1970.
154. GOMIDE, J.L. et alii. Características das fibras de celuloses de madeiras da zona da mata. *O Papel*, 34(2):49-60, 1973.
155. REDKO, B.V.P. & NISHIMURA, M. Celulose de bambu. *O Papel*, 33(4):38-44, 1972.
156. OKU, K. et alii. Rapid vapour-phase alkaline cooking of hardwood. I. *Tappi*, 52(10):1888-96, 1969.
157. FOELKEL, C.E.B. & ZVINAKEVICIUS, C. *Coníferas exóticas aptas para produção de celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 18p. (Cenibra Pesquisa, 59).
158. FOELKEL, C.E.B. et alii. *Utilização da madeira proveniente da decepagem inicial de árvores de kiri para produção de celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1976. 11p. (Cenibra Pesquisa, 4).
159. ————. *O cancro de eucalipto e sua influência sobre a qualidade da celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 34p. (Cenibra Pesquisa, 58).
160. FOELKEL, C.E.B. & COUTO, L.C. *Celulose kraft de cavacos em forma de fitas para eucalipto*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 7p. (Cenibra Pesquisa, 44).
161. FOELKEL, C.E.B. & MILANEZ, A.F. *Estudo do abaixamento do pH no final do cozimento kraft de madeira de eucalipto*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 5p. (Cenibra Pesquisa, 45).
162. FOELKEL, C.E.B. & TAMEZAVA, J. *Efeito do licor preto quando usado para completar volume do cozimento kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 7p. (Cenibra Pesquisa, 50).
163. FOELKEL, C.E.B. & MILANEZ, A.F. *Processo potassa cáustica para produção de celulose de eucalipto*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 8p. (Cenibra Pesquisa, 51).
164. FOELKEL, C.E.B. et alii. *Casca desmedulada de eucalipto: uma nova opção como fonte de fibras para indústria de celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1977. 48p. (Cenibra Pesquisa, 34).
165. ————. *Variabilidade da madeira e características da celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1977. 23p. (Cenibra Pesquisa, 30).
166. ————. *A madeira de inhaíba (Cecropia sp) como fonte de fibras para celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1976. 12p. (Cenibra Pesquisa, 20).
167. ————. *Avaliação da qualidade da celulose kraft de Eucalyptus sp da região de Itabira-MG*. Belo Oriente, CENIBRA, 1976. 12p. (Cenibra Pesquisa, 1).
168. RIBEIRO, W. & GUIMARÃES, P.A.C. Comparação de fibras têxteis nacionais com fibras de madeiras. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 5, São Paulo, 1972. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1972. p.15-23.
169. FOELKEL, C.E.B. et alii. *Celulose kraft de Eucalyptus*. Belo Oriente, CENIBRA, 1977. 10p. (Cenibra Pesquisa, 22).
170. ————. *Processos soda e soda/enxofre para produção de celulose de eucalipto*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 9p. (Cenibra Pesquisa, 63).
171. ————. *Verificações acerca da influência do diâmetro das toras de eucalipto sobre alguns dos parâmetros de mensuração de madeira e sobre a qualidade da celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 21p. (Cenibra Pesquisa, 65).
172. ————. *Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 31p. (Cenibra Pesquisa, 68).
173. ZVINAKEVICIUS, C. et alii. *Características papeleiras da madeira de acácia negra de Minas Gerais*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 7p. (Cenibra Pesquisa, 71).
174. FOELKEL, C.E.B. & ZVINAKEVICIUS, C. *Variação com a idade das propriedades da madeira e da celulose kraft de Eucalyptus grandis*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 9p. (Cenibra Pesquisa, 75).
175. FOELKEL, C.E.B. et alii. *O uso de misturas de madeira de Eucalyptus grandis com peque-*

- nas proporções de madeiras de espécies nativas para produção de celulose kraft*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 15p. (Cenibra Pesquisa, 79).
176. ZVINAKEVICIUS, C. & FOELKEL, C.E.B. *Variação com idade das propriedades da madeira e da celulose kraft de Eucalyptus grandis*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 14p. (Cenibra Pesquisa, 100).
177. FOELKEL, C.E.B. & TAMEZAVA, J. *Celulose kraft de rejeitos do processo kraft para eucalipto*. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 5p. (Cenibra Pesquisa, 40).
178. BARROTTI, S.L.B. et alii. Influência da densidade básica nas características de polpação de *P. elliotti* e *P. taeda*. *O Papel*, 40(5):39-45, 1979.
179. FOELKEL, C.E.B. et alii. A utilização da serragem de madeira de eucalipto na produção de polpa celulósica. *O Papel*, 40(11):57-64, 1979.
180. FOELKEL, C.E.B. & ZVINAKEVICIUS, C. *Hardwood pulp in Brazil*. *Tappi*, 63(3):39-42, 1980.
181. SALLADA, O.V. et alii. O guapuruvu. *Boletim da ABCP*, 2(3):12-8, jul. 1968.
182. CORREA, A.A. et alii. Características papeleiras dos bambus da região do Acre da Amazônia. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.97-112.
183. REDKO, B.V.P. & MAZZEI, F.M. Celulose de bambu. *Boletim da ABCP*, 1(7):9-14, nov. 1967.
184. STRAUBE, C.D. Celulose de crotalária. *O Papel*, 34(4):50-8, 1973.
185. AZZINI, A. et alii. Celulose de bambu. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 5, São Paulo, 1972. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1972. p.195-201.
186. CIARAMELLO, D. & AZZINI, A. Bambu como matéria-prima para papel. *O Papel*, 32(2):33-40, 1971.
187. ITO, M.H. Um estudo preliminar sobre "Rosela" (*Hibiscus sabdariffa*). In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12, São Paulo, 1974. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1974. p.51-61.
188. MELO, G.M. et alii. Possibilidades papeleiras do açazeiro. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 7, São Paulo, 1974. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1974. p.105-15.
189. AZEVEDO, M.L. & PHILIPP, P. Bibliografia do eucalipto: autores e publicações nacionais. São Paulo, IPT/CTCP, 1979. 15p. (Publicação Especial, 7).
190. SARKANEN, K.V. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York, Wiley Interscience, 1971.
191. BRITT, K.N. *Handbook of paper technology*. New York, Reinhold, 1964. 723p.

Capítulo VII

POLPAÇÃO DE ALTO RENDIMENTO E SEMIQUÍMICA*

José Mangolini Neves

1 PASTAS DE ALTO RENDIMENTO

Em meados do século passado, as invenções sobre desfibramento da madeira, tanto mecânico como químico, possibilitaram sua utilização para produção de papel e cartão, a qual aumentou, vertiginosamente, com o desenvolvimento industrial. A madeira, até então considerada como uma matéria-prima inexaurível, mostra hoje uma escassez universal, fazendo renascer, rapidamente, o interesse pelos processos que apresentam rendimentos superiores aos processos químicos na transformação da matéria-prima lignocelulósica em pasta.

Há cerca de vinte anos, já se iniciava nos Estados Unidos a produção de pasta mecânica produzida em desfibradores de disco (RMP)**, visando, principalmente, o aproveitamento de resíduos de serrarias e de madeiras tradicionalmente não-processadas. O produto obtido logo se mostrou com resistência superior à da pasta mecânica de pedra. Mas foi só no início da década de setenta que os processos de alto rendimento alcançaram real aceitação, com o advento do denominado processo termomecânico (TMP). Os valores de resistência apresentados por esse tipo de pasta, mais o alto rendimento conseguido pelo novo processo, provocaram uma euforia no setor de celulose e papel, pois surgia, assim, a oportunidade de se aproveitar melhor a matéria-prima madeira, cada vez mais escassa, além da possibilidade de reduzir a pressão causada pelas preocupações em relação ao meio ambiente.

O significado do termo *pasta mecânica* foi ampliado, de modo a representar não só a pasta mecânica convencional ou de pedra (SGWP), mas também suas demais variantes. Surgiu, então, a denominação *processos de alto rendimento* para caracterizar os processos cujo rendimento na transformação

(*) Neste capítulo são utilizadas as siglas SE (seco em estufa a 105°C, até peso constante) para designar o que na língua inglesa é DB ("bound dry") e a sigla SA, para designar AD ("air dry"), ou seja, material com 10% de umidade. Assim, PSE significa pasta seca em estufa e PSA, pasta seca ao ar, portanto, com 10% de umidade.

(**) No texto, as pastas serão denominadas por suas siglas, conforme definido na Tabela VII.1.

TABELA VII.1 - Processos convencionais para produção de pastas de alto rendimento

| Tipo de pasta | Designação consagrada | Características do processo | Rendimento |
|---|--|---|--------------------|
| Pasta mecânica de pedra (SGW) | <i>(Stone) groundwood pulp (SGWP ou GW)</i> | Desfibramento de madeira roliça em mó à pressão atmosférica | 95-97% |
| Pasta mecânica de pedra pressurizada (PGW) | <i>Pressurized (stone) groundwood pulp (PGW)</i> | Desfibramento de madeira roliça em mó sob pressão | 93-95% |
| Pasta mecânica de desfibrador despressurizado (RMP) | <i>Refiner mechanical pulp (RMP)</i> | Desfibramento de madeira ou de seus resíduos sob a forma de cavacos ou serragem, em desfibrador de disco, à pressão atmosférica | 4-95% |
| — | <i>Thermorefiner mechanical pulp (TRMP)</i> | Desfibramento de madeira ou de seus resíduos sob a forma de cavacos, os quais foram aquecidos a temperaturas superiores a 100°C, em desfibrador de disco sob pressão atmosférica | < 90% |
| — | <i>Pressurized refined mechanical pulp (PRMP)</i> | Similar ao TMP ou PTMP, exceto pelo fato de que os cavacos não são aquecidos a temperaturas tão altas como nesses processos | < 90% |
| Pasta termomecânica (TMP) | <i>Thermomechanical pulp (TMP)</i> | Desfibramento em desfibrador a disco, sob pressão, de cavacos ou serragem de madeira e/ou resíduos lignocelulósicos previamente aquecidos com vapor saturado | 92-95% |
| — | <i>Tandem ou pressure/pressure thermomechanical pulp (PTMP)</i> | Similar ao TMP, exceto que tanto o primeiro como o segundo estágio de desfibramento são pressurizados | < 90% |
| Pasta quimimecânica de pedra (CMP/P) | <i>Chemimechanical pulp (CMP) BCMP = bleached</i> | Desfibramento em pedra, sob pressão atmosférica, de madeira roliça, prévia e levemente tratada com reagentes químicos a quente | 91-93% |
| Pasta quimimecânica de desfibrador despressurizado (CMP/D) | <i>Chemimechanical pulp (CMP)</i> | Desfibramento em desfibrador a disco, sob pressão atmosférica, de cavacos ou serragem de madeira e/ou resíduos lignocelulósicos, prévia e levemente tratada com reagentes químicos a quente ou a frio | até 80% |
| — | <i>Chemirefined mechanical pulp (CRMP)</i> | Idem CMP, mas com rendimento maior | < 90% |
| Pasta quimtermomecânica (CTMP) | <i>Chemithermomechanical (CTMP)</i> | Desfibramento em desfibrador a disco, sob pressão, de cavacos ou serragem de madeira e/ou resíduos lignocelulósicos, prévia e levemente tratados com reagentes químicos | 80-93% |
| Pasta mecanoquímica | — | Pastas mecânicas de mó pressurizada ou não, de desfibrador despressurizado e termomecânica, que sofrem um tratamento químico posterior ao desfibramento | < 90% |
| — | <i>Thermomechanical Chemipulp (TMCP)</i> | Pastas mecânicas de mó pressurizada ou não, de desfibrador despressurizado e termomecânica, que sofrem um tratamento químico posterior ao desfibramento | < 90% |
| Sulfito de rendimento ultra alto (Sulfito de rendimento muito alto) | <i>Ultra high yield sulphite (U) UHYS (Very ultra high yield sulphite)</i> | Cozimento de cavacos com licor de bisulfito de sódio, efetuando-se a impregnação a 100-200°C e o cozimento a 130°C, com retenção total de 70-80 min. A pasta é lavada e desfibrada à pressão atmosférica, em dois estágios | até 80% até 85% |
| Processo OPCO | <i>OPCO process</i> | Processo que envolve um tratamento (7 a 10% de Na ₂ SO ₃) à temperatura entre 130 e 180°C, por 15 a 120 min, efetuado sob pasta TMP, ou no final deste processo, ou entre os estágios de desfibramento | |
| Sulfonação de rejeitos | <i>Chemical treatment of the long fiber fraction rejeits (LF CMP)</i> | Sulfonação de rejeitos do peneiramento de pastas EW, TMP ou CTMP, seguido do desfibramento em desfibrador de disco despressurizado | |

materia-prima (madeira e outros materiais) em pasta fosse superior a 80%. Dentre esses processos, destacam-se os listados e definidos na Tabela VII.1.

2 PASTA MECÂNICA

PASTA MECÂNICA DE PEDRA

A pasta mecânica convencional tem várias denominações equivalentes, tais como pasta mecânica de mó, de rebolo ou de pedra. Na literatura internacional, sua designação consagrada é “stone groundwood pulp” (SGWP) ou simplesmente “groundwood pulp” (GWP).

Sua origem é um pouco confusa por ter sido, inicialmente, considerada um adulterante na fabricação de papéis de alta qualidade, feitos somente de trapos.

Segundo Perry (*apud*¹), durante o período de 1756 a 1772, J.C. Schaffer de Regensburg, na Bavária, publicou um tratado sobre fibras vegetais destinadas à fabricação de papel, no qual já propunha a fabricação de uma pasta feita mecanicamente de serragem e lascas de madeira.

Por volta de 1800, na Inglaterra, M. Koop revelou seus experimentos sobre fabricação de papel, nos quais havia utilizado pastas feitas de madeira, palha e outros materiais fibrosos.

Em 1843, Keller obteve, na Alemanha, uma patente de máquina para fabricação de pasta de madeira moída. A patente foi adquirida por Voeter em 1846, quando teve início a produção da máquina em escala industrial. O princípio básico, sob o qual funcionava essa máquina, é o de pressionar a madeira, em presença de água, contra a superfície de uma pedra esmerilhadora (princípio ainda hoje utilizado nos desfibradores de pedra ou mó).

Por volta de 1920, surgiram os primeiros rebolos fundidos a partir de uma mistura de concreto e material abrasivo, e, em 1930, o fornecimento de energia aos moinhos começou a ser feito por meio de motores síncronos, ao invés de rodas d'água. Só recentemente é que apareceram os rebolos feitos de cerâmica.

Desde esse último aperfeiçoamento, têm-se feito melhorias nos equipamentos, mas os princípios básicos continuam os mesmos, exceto no caso do desfibrador de pedra pressurizado que será tratado em um item à parte.

A indústria brasileira desse tipo de pasta é caracterizada por unidades localizadas no sul do País (Tabela VII.2), as quais operam com baixa capacidade (2 a 25 t/d), sendo, geralmente, agregadas a serrarias para o aproveitamento de resíduos. Paralelamente a esse conjunto de pequenas indústrias, há as Indústrias Klabin de Papel e Celulose S/A (IKPC), com uma capacidade instalada de 200 t/d para a produção de pasta mecânica de pedra, e a Papel Imprensa S.A. — PISA — com capacidade instalada de 250 t/d desse tipo de pasta.

A meta declarada dos novos esforços seria, agora, obter pasta de alto rendimento com valor superior quanto às propriedades mecânicas, permitindo, assim, reduzir a parte relativa à pasta química na confecção de papel para impressão, e que fosse produzida por um processo em que o consumo, tanto de matéria-prima como de energia, fosse sensivelmente menor com um efluente pouco poluente e de fácil tratamento.

TABELA VII.2 - Capacidade nominal instalada para produção de pastas mecânicas e quimimecânicas de pedra*

| ESTADO | PASTA MECÂNICA DE PEDRA | | PASTA QUIMIMECÂNICA DE PEDRA | |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| | nº de fábricas | t/d | nº de fábricas | t/d |
| Paraná (IKPC ^b) | 21 | 391 (200) | 2 | 285 (200) |
| Rio Grande do Sul | 1 | 3 | — | — |
| Santa Catarina | 19 | 179 | — | — |
| São Paulo | 5 | 111 | — | — |

(*) Fonte: Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (1978).

(^b) IKPC: Indústrias Klabin de Papel e Celulose S/A.

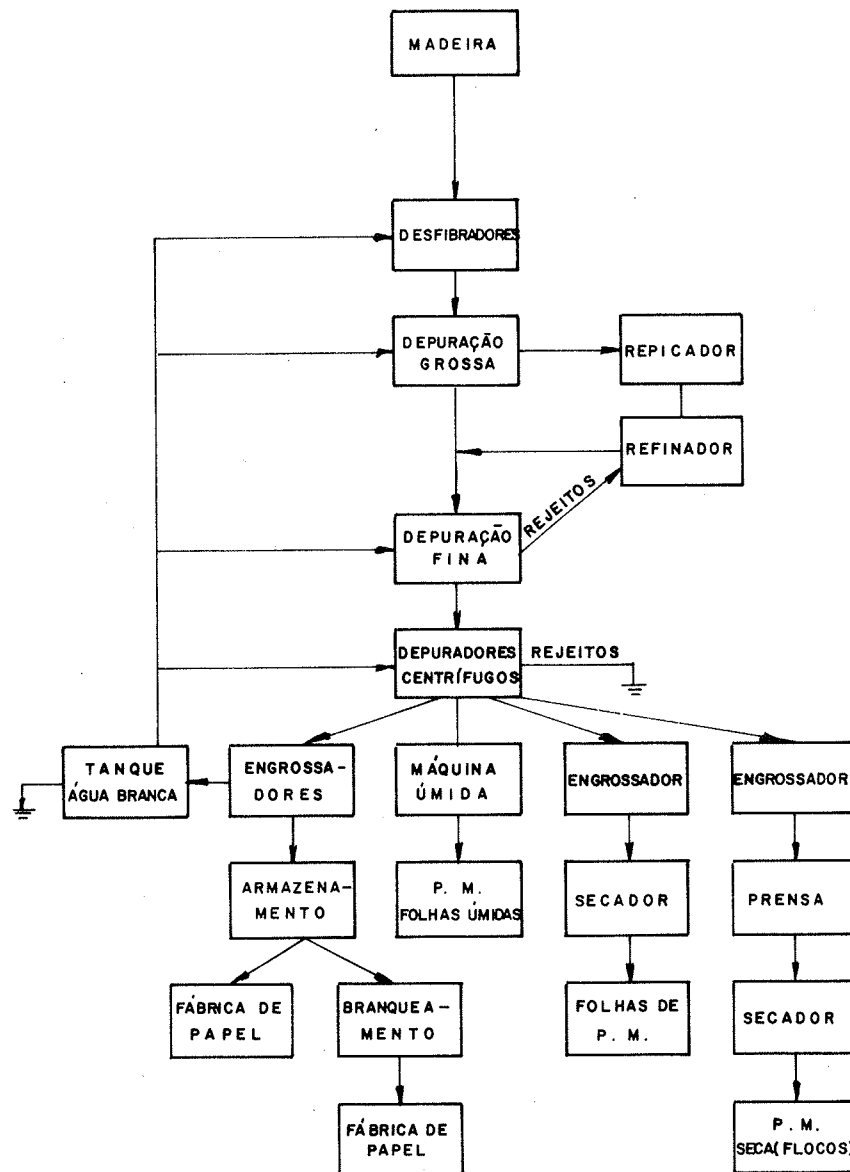
TABELA VII.3 - Evolução da produção de pastas mecânicas e quimimecânicas de pedra* (1974-1978)

| ANO | MECÂNICA DE PEDRA (10 ³ t) | QUIMIMECÂNICA DE PEDRA (10 ³ t) | TOTAL (10 ³ t) |
|------|---------------------------------------|--|---------------------------|
| 1974 | 104,8 | 60,1 | 164,9 |
| 1975 | 109,6 | 52,9 | 162,5 |
| 1976 | 120,7 | 62,3 | 182,0 |
| 1977 | 116,3 | 53,8 | 170,1 |
| 1978 | 128,5 | 61,8 | 190,3 |

(*) Fonte: Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose.

Atualmente, os esforços são direcionados no sentido de se encontrar alternativas para a redução do consumo de energia em processos já consagrados, como é o caso do termomecânico, ou em processos de data mais recente, como é o caso do quimitemomecânico.

No Brasil, até pouco tempo, os processos de alto rendimento restringiam-se ao mecânico e quimitemomecânico de pedra, cujas pastas destinam-se quase que exclusivamente à confecção de papel-imprensa. Entretanto, em 1984 começaram a operar as fábricas das firmas Papel Imprensa S.A. — PISA — e Companhia Melhoramentos de São Paulo. A primeira, operando um processo termomecânico, cuja pasta se destina a papel-imprensa e a segunda, produzindo pastas termomecânicas e quimitemomecânicas, que se destinam, principalmente, à fabricação de papéis absorventes. A evolução histórica da produção dessas pastas pode ser visualizada na Tabela VII.3.

FIGURA VII.1 - Fluxograma de uma fábrica moderna de pasta mecânica (P.M.) convencional²

Processo de fabricação

Conforme a Figura VII.1 (p. 325), o processo se inicia com o recebimento da madeira, a qual será descascada e cortada em toretes, indo, em seguida, para o desfibramento ou para a estocagem.

No desfibrador de pedra ou rebolo (“grinder”), o desfibramento da madeira é feito forçando-se a tora transversalmente sobre a superfície da pedra (ou rebolo rotativo), que é molhada com água quente por meio de chuveiros. A pasta produzida cai na cuba (fosso ou tina), onde pode ou não ficar retida.

Da cuba, após o desfibramento, a pasta é enviada primeiro a uma peneira de grossos e, em seguida, a uma peneira de finos. Os rejeitos dessas peneiras, constituídos de palitos e feixes de fibras, são tratados em desfibradores de disco e reincorporados à massa da pasta depurada. Esta pasta passa, ainda, por depuradores centrífugos (“centricleaners”), a fim de eliminarem-se sujeiras e rejeitos e, em seguida, é enviada aos diferentes pontos do processo.

O equipamento mais importante do processo é o desfibrador de pedra (Figura VII.2); sua alimentação pode ser manual ou automática. As toras são colocadas no armazém (“magazine”) do equipamento. A própria pilha formada, ou, ainda, mecanismos auxiliares ajudam a pressionar a madeira con-

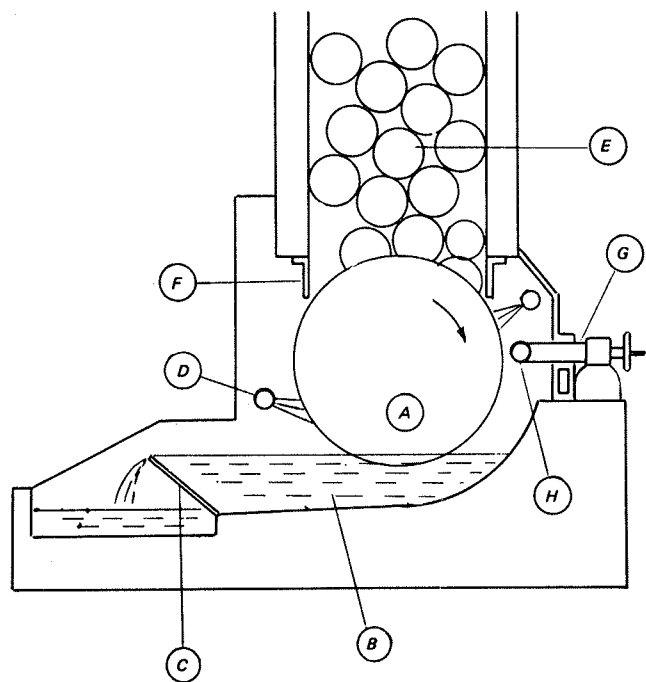


FIGURA VII.2 - Arranjo esquemático do desfibrador de pedra². A - pedra; B - cuba; C - comporta; D - chuveiros; E - armazém; F - canais; G - carretilha; H - escariador

tra a superfície da pedra. Esta é movida por motor síncrono ou por turbina hidráulica. A pressão que a madeira faz sobre a pedra é controlada automaticamente, de modo a exercer uma carga constante no motor, assegurando, assim, um aproveitamento integral da energia elétrica disponível; essa pressão depende da geometria do desfibrador e das propriedades esperadas na pasta a ser obtida. A pedra é constantemente borrifada pelos chuveiros com água branca, termo genérico que se aplica à água resultante da operação de desaguamento da máquina de papel. A Figura VII.3 ilustra o formato desses chuveiros, que têm a função de manter limpa a superfície da pedra, além de resfriá-la constantemente.

A velocidade periférica da pedra² está normalmente entre 18 e 25 m/s, mas pode chegar até 30 m/s. Na maioria dos equipamentos, a pedra fica assentada sobre uma cuba de concreto (Figura VII.2), que recebe a massa de fibras separadas da madeira junto à água dos chuveiros. Forma-se uma suspensão, que é denominada pasta de madeira. Sua consistência é de 1 a 6%, mas, dependendo da produção de fibras e da vazão de água dos chuveiros, pode chegar a 10%. Consistências mais baixas favorecem o processo de refinação da pasta.

Na cuba (Figura VII.2), a pasta é mantida a um determinado nível, de modo a submergir parcialmente a pedra. Este nível é controlado por uma comporta regulável. Sua finalidade principal é garantir o resfriamento da pedra. Atualmente, já existem desfibradores que trabalham sem cuba, sendo o resfriamento da pedra feito somente com a água fornecida pelos chuveiros. Após um certo período de trabalho, que varia de 1 a 10 dias, a pedra necessita que sua superfície seja afiada (escariada). Usa-se para este fim uma ferramenta especial denominada carretilha (“burr”).

O consumo específico de energia no processo de desfibramento apresenta valores que vão desde 4,32 a 5,40 MJ/kg SE (1 200 a 1 500 kWh/t PSE), isto dependendo do tipo de madeira e das condições de processo.

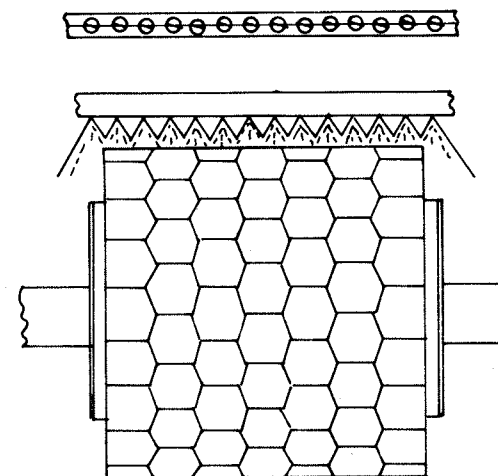


FIGURA VII.3 - Formato dos chuveiros que fazem aspersão da água branca sobre a superfície da pedra⁴.

Desfibradores

Os principais tipos de desfibradores usados para a produção de pasta mecânica de pedra são:

- desfibrador de pedra com bolsa simples;
- desfibrador de pedra com alimentador gigante;
- desfibrador de pedra com alimentação por corrente;
- desfibrador de pedra "Hydra";
- desfibrador de pedra em anel;
- desfibrador rotativo.

Desfibrador de pedra com bolsa simples ("pocket grinder")

Os desfibradores de pedra com bolsa simples representam a concepção mais antiga de engenhos para produção de pasta mecânica convencional, conhecendo-se modelos com uma a quatro bolsas, em geral alimentadas manualmente com madeira. A Figura VII.4 mostra um desfibrador com duas bolsas, que é o modelo mais utilizado na prática.

Com estes desfibradores de pedra produz-se de 6 a 20 t PSA/d. A potência instalada varia de 220 a 370 kW por rebolo, com rotação entre 200 a 250 rpm. Encontram-se rebolos com larguras de 0,61 m (24"), de 0,81 m (32") e de 1,22 m (48"), sendo mais comum o tipo com o diâmetro de 0,61 m (24")^{2, 3}.

O processo é praticamente contínuo, pois enquanto a madeira contida em duas das três bolsas está sendo desfibrada, carrega-se com madeira a terceira bolsa (Figura VII.5).

Desfibrador de pedra com alimentador gigante

O desfibrador de pedra com alimentador gigante ("magazine grinder") tem duas bolsas praticamente opostas e ligeiramente inclinadas, sendo a alimentação de madeira feita pelo armazém, cuja altura vai até o pavimento su-

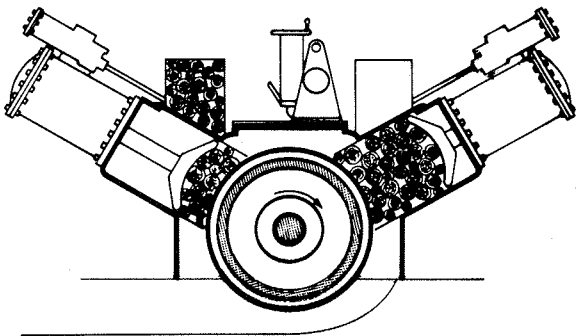


FIGURA VII.4 - Desfibrador de pedra Voith com duas bolsas²

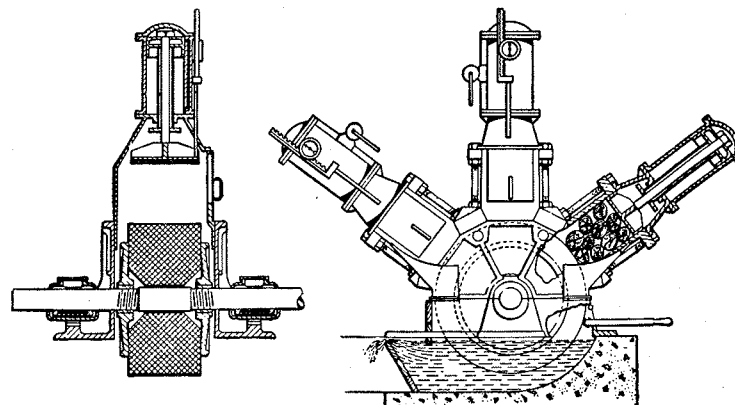


FIGURA VII.5 - Desfibrador de pedra com três bolsas³

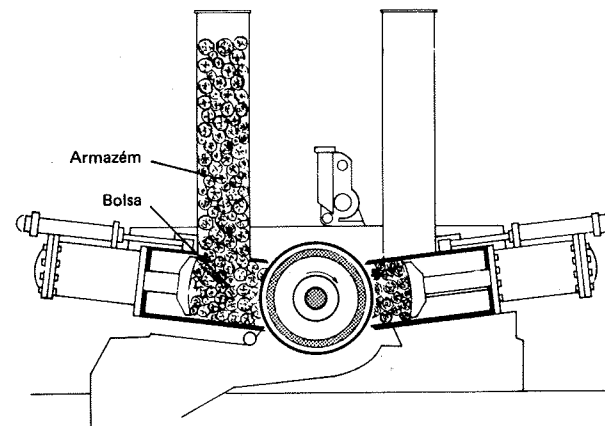


FIGURA VII.6 - Desfibrador de pedra com alimentador gigante ("magazine" ou "great Northern grinder")³

perior. O tipo mais utilizado desta categoria é o "great Northern grinder" (Figura VII.6). Com este tipo de equipamento chega-se a produzir 80 t PSA/d com uma potência instalada por pedra de até 4,5 MW. Dos dados operacionais, pode-se citar:

- desfibra toras de 1,2 a 1,65 m (48 a 65") de comprimento;
- o diâmetro da pedra varia entre 1,57 e 2,52 m (62 a 85");
- a altura do alimentador varia entre 3,3 e 6,6 m.

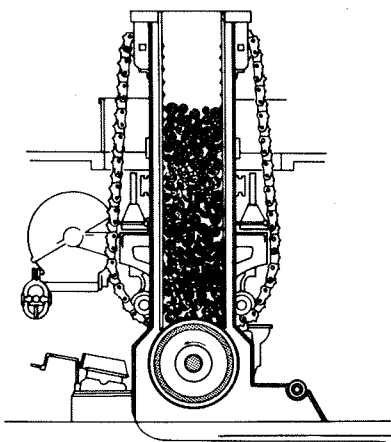


FIGURA VII.7 - Desfibrador de pedra com alimentação por correntes²

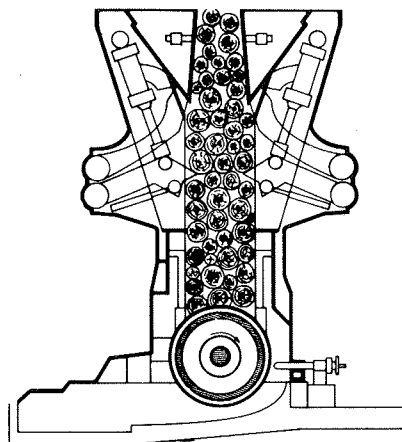


FIGURA VII.8 - Desfibrador de pedra "Hydra"²

Desfibrador de pedra com alimentação por correntes

Este desfibrador de pedra é semelhante ao desfibrador com alimentador gigante, mas trabalha de um modo mais contínuo. As toras de madeira são pressionadas contra a pedra por correntes com sapatas, que se movem lentamente ao longo das paredes do alimentador. Foi um dos primeiros desfibradores que dispensou a pressão hidráulica para forçar as toras contra a superfície da pedra. Um esquema deste engenho é ilustrado na Figura VII.7.

Este equipamento ocupa menos espaço que o desfibrador com alimentador gigante, pois não possui pistões hidráulicos. Devido a esta particularidade, é considerado um equipamento que exige pouca manutenção. Um mecanismo controla o passo da corrente, de modo a manter constante a pressão aplicada pela madeira sobre a pedra. Sua capacidade é quase igual à dos desfibradores com alimentador gigante.

Desfibrador de pedra "Hydra"

Esse equipamento é um tipo de desfibrador contínuo desenvolvido pela KMW (Karlstads Mekaniska Werkstad, Suécia). Possui um alimentador (Figura VII.8) pelo qual as toras são pressionadas contra a pedra por meio de sapatas hidráulicas situadas em suas paredes laterais. Embora julgado de grande rendimento, caracteriza-se por um consumo muito alto de energia. A potência instalada por pedra varia entre 2,25 e 6,00 MW, sem considerar a potência requerida pelos compressores que fornecem o ar para os cilindros hidráulicos das sapatas. Trabalha com toras, cujos comprimentos variam entre 1,0 e 2,5 m.

Desfibrador de pedra em anel ("Roberts")

O desfibrador de pedra em anel, também denominado "Roberts", possui uma configuração completamente diferente da dos tipos até agora citados. Não possui cuba, e a pedra gira excentricamente dentro de um anel; este, por sua vez, gira no mesmo sentido, apenas com uma velocidade bem menor.

As toras são alimentadas manualmente (Figura VII.9). Pode-se notar que:

- a superfície interna do anel é coberta de dentes que servem para forçar a madeira contra a superfície da pedra;
- a velocidade do anel é controlada de modo que a pressão exercida pelas toras sobre a pedra seja praticamente constante;
- as fibras são arrancadas da madeira, vão constituir a pasta e saem pelas fendas que existem na superfície interna do anel.

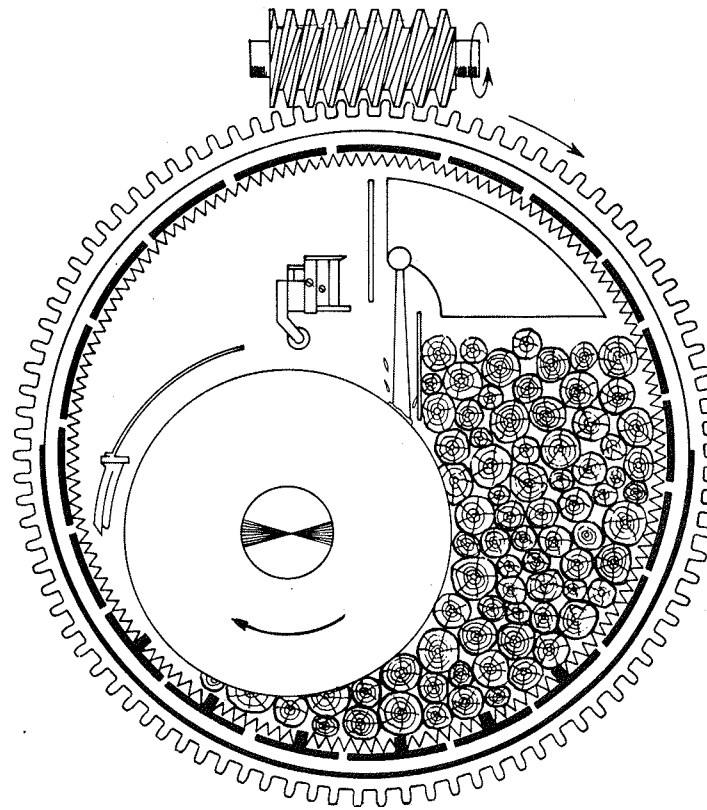


FIGURA VII.9 - Desfibrador de pedra com anel ("Roberts")³

Desfibrador rotativo ("Bersano")

Este desfibrador também difere completamente dos demais descritos anteriormente. Foi desenvolvido na Itália por Piero Bersano e usa uma série de engrenagens que produzem, na tora, um movimento simultâneo de rotação e translação, ao mesmo tempo que um disco rotativo vai desfibrando a sua parte externa (Figura VII.10).

A necessidade de se trabalhar com toras pré-torneadas constitui uma desvantagem para este tipo de equipamento.

Dados operacionais sobre desfibradores de pedra

A Tabela VII.4 reúne alguns dados sobre esses tipos de equipamentos, no que se refere ao comprimento da madeira, área disponível para desfibramento, velocidade periférica, produção e potência específica.

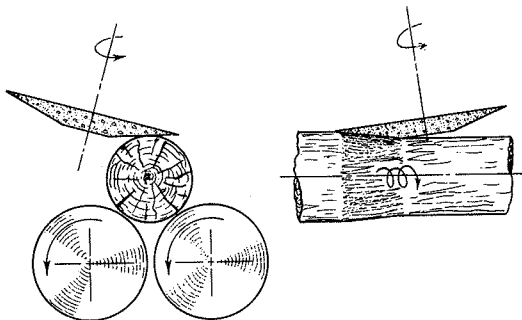


FIGURA VII.10 - Desfibrador rotativo³

TABELA VII.4 - Informações gerais sobre os diferentes tipos de desfibradores de pedra³

| Tipo | Comprimento da tora da madeira (cm) | Área total projetada para desfibramento (m ²) | Potência instalada por pedra (MW) | Velocidade periférica de uma mó nova (ciclos/s) | Produção (t/d) | Potência específica por área (kW/m ²) |
|---------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|---|----------------|---|
| Multibolsas Armazém | 61 | 0,93 | 0,46 | 63 | 27 | 500 |
| Standard | 124 | 1,64 | 1,31 | 66 | 24 | 800 |
| Super | 127 | 2,32 | 1,86 | 75 | 35 | 800 |
| Great Northern | | | | | | |
| Standard | 122 | 2,23 | 2,05 | 75 | 37 | 920 |
| Super | 163 | 3,01 | 3,70 | 80 | 60 | 1 230 |
| Correntes | | | | | | |
| North American | 122 | 0,90 | 1,34 | 63 | 24 | 1 490 |
| Voith | 99 | 1,00 | 0,75 | 63 | 25 | 750 |
| Anel | 127 | 1,76 | 2,24 | 84 | 40 | 1 270 |
| Hydra | 99 | 1,30 | 2,24 | 85 | 60 | 1 720 |

Pedra (rebolo ou mó)

Os primeiros rebolos eram de pedra natural, de uma espécie de arenito rico em quartzito. No entanto, ofereciam certas desvantagens, entre as quais podem-se citar: dimensões, qualidade pouco satisfatória da pasta produzida, eficiência de esmerilhamento limitada e, conseqüentemente, períodos curtos demais de desempenho útil.

Por volta de 1920 surgiram as primeiras pedras sintéticas fundidas em uma mistura de carbetto de silício, quartzo e bauxita (Al₂O₃). Essas pedras são ainda comercializadas sob os nomes de Hércules (Alemanha) e Norroha (Noruega)⁴.

Mais recentemente apareceram as pedras de cerâmica fabricadas pelas companhias Norton e Carborundum. Essas pedras são formadas por bloquetes assentados sobre um cilindro de concreto, o qual envolve um eixo de aço (Figura VII.11).

Os bloquetes constituídos de carbetto de silício e óxido de alumínio, mais um ligante à base de feldspato e argila, são queimados a 1 000°C. Conhecem-se diversos tipos de bloquetes que se diferenciam em tamanho e distribuição dos grânulos, ligante usado, dureza etc.

A Figura VII.12 mostra, esquematicamente, como esses bloquetes são montados sobre o cilindro de concreto para formar a pedra. A Figura VII.13 apresenta um desses bloquetes com os parafusos de fixação. A Figura VII.14 dá uma idéia de como o cilindro de concreto é fixado ao eixo de aço; observe-se, na face interna do cilindro de concreto, parafusos que servem para centrar o eixo de aço, enquanto a fixação ao cilindro é efetuada através da parte rosqueada ao eixo que aperta a flange.

As propriedades abrasivas do bloquete cerâmico são controladas pela natureza e granulometria do material usado na sua formação. Quanto à terminologia, entende-se como *bloquete de grão 20* aquele que foi fabricado com

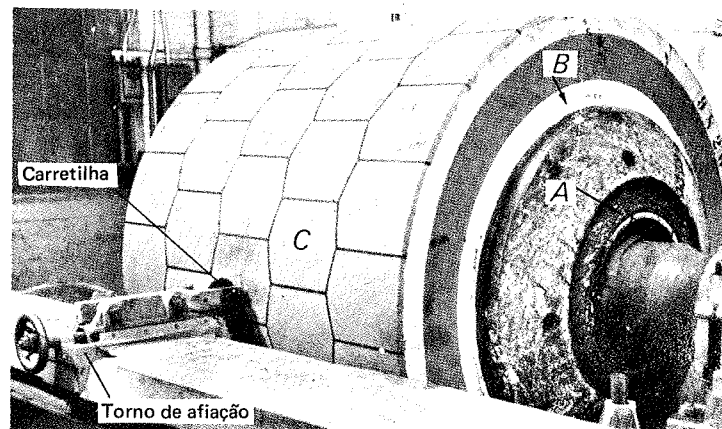
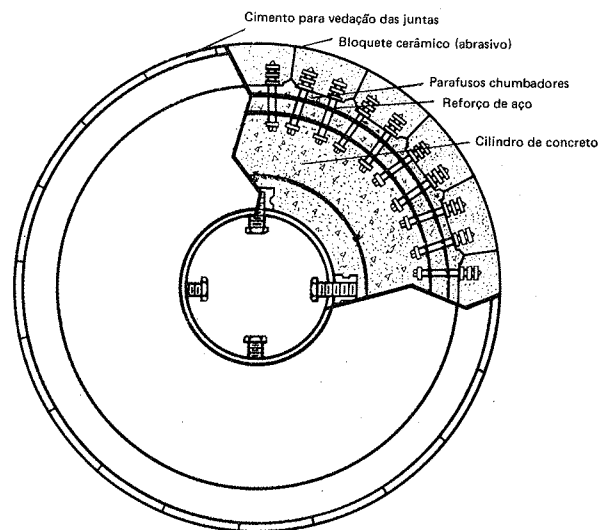
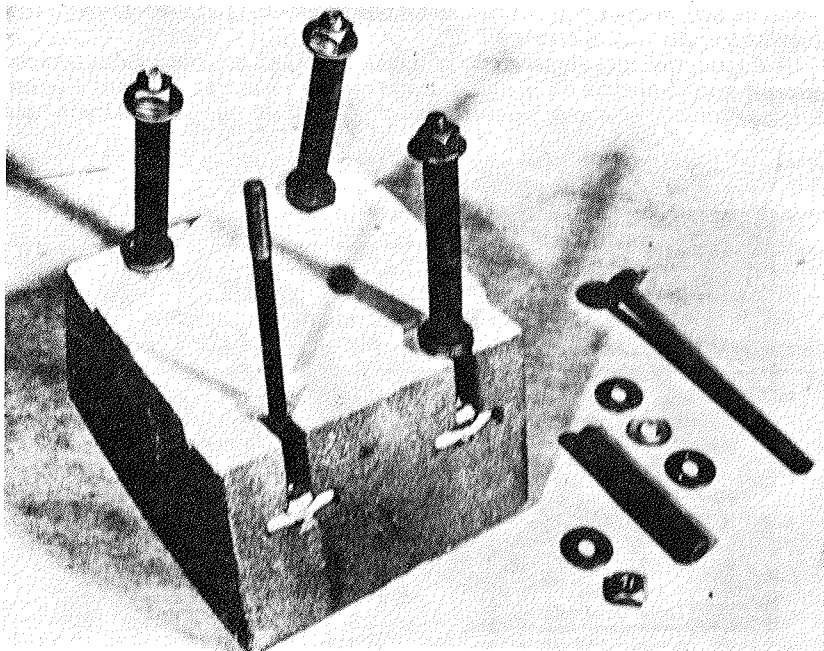
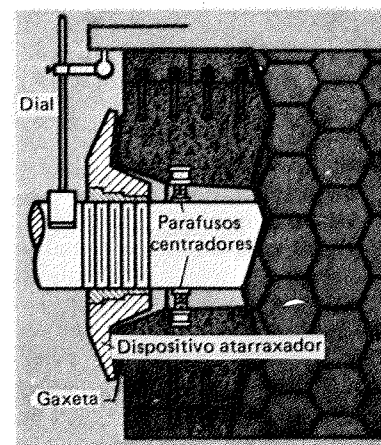


FIGURA VII.11 - Pedra com bloquetes cerâmicos⁴. A - flange; B - cilindro de concreto; C - bloquetes

FIGURA VII.12 - Detalhes construtivos de uma pedra cerâmica (Northon Co.)⁴FIGURA VII.13 - Detalhes construtivos de um bloquete cerâmico (Carborundum Co.)³FIGURA VII.14 - Centralização do eixo da pedra²TABELA VII.5 - Dimensões das pedras mais utilizadas³

| TIPO DE DESFIBRADOR | COMPRIMENTO DA TORA (cm) | LARGURA DA PEDRA (cm) | DIÂMETRO DA PEDRA (cm) |
|--|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Alimentação manual, três e quatro bolsas | 61, 81 e 82 | 69, 91 e 137 | 137 ou mais |
| Duas bolsas de armazém, de correntes e de anel | 122, 127, 157 e 200 | 137 e 221 | 137, 157, 170, 183 e 216 |

material abrasivo que passa pela peneira de 20 mesh (ASTM), mas que é retido na peneira de 24 mesh.

Na manufatura de pasta mecânica são utilizadas pedras com bloquetes de grão 16 até grão 120, dependendo do tipo de pasta que se queira produzir³. As pedras de concreto apresentam uma vida útil de 1½ a 2½ anos, a uma periodicidade de afiação de 2 a 3 dias³. Já as pedras de bloquetes cerâmicos são mais dispendiosas, apresentando, porém, uma vida útil de 3 a 5 anos e um ciclo de afiação de 5 a 6 dias³.

Enquanto que no caso de pedra de concreto um dano, mesmo limitado, requer sua substituição, nas pedras com bloquetes cerâmicos, se a superfície de um dos bloquetes for danificada, este é substituído isoladamente. A Tabela VII.5 mostra as dimensões de pedras (ou mós) mais comumente utilizadas.

Afição da pedra

Existem diversos métodos de se afiar (escariar) a pedra, isto é, preparar sua superfície para o desfibramento da madeira. Mas, em essência, o processo consiste em gravar sulcos ou ranhuras em sua superfície, visando mantê-la uniforme e cilíndrica.

As ranhuras são feitas com um torno que possui um cilindro de aço gravado com as mesmas ranhuras que se quer imprimir sobre a pedra, denominada carretilha. Essas ranhuras na superfície da pedra são feitas com inclinação e distância padronizadas, conforme a qualidade final desejada da pasta a ser produzida.

Na Figura VII.15 são apresentados três tipos de carretilhas: de pontas de diamante, de ranhuras retas e de ranhuras helicoidais. Além dessa classificação, as carretilhas são diferenciadas quanto ao número de pontas ou dentes e quanto à forma dessas pontas. No caso das carretilhas helicoidais, distinguem-se, ainda, tipos segundo a inclinação da ranhura. Assim, o tipo helicoidal nº 12-1½ designa, em código, a carretilha que possui 12 ranhuras por polegada e 1½ polegada de comprimento para a projeção ortogonal da ranhura sobre sua base.

Quanto à forma da ponta ou do dente da ranhura, têm-se, na Figura VII.16, esquemas dos formatos mais utilizados e a forma de impressão que deixam na superfície da pedra.

Alguns autores^{3,4} atribuem, às ranhuras, as seguintes funções:

- restringir a superfície de contato entre a pedra e a madeira; um aumento da quantidade de ranhuras por polegada provoca um aumento na pressão específica de desfibramento, o que contribui para a obtenção de uma pasta de qualidade melhor;
- permitir a passagem de água para dentro da zona de desfibramento, o que ajuda a controlar a temperatura nesta área e a reduzir o atrito entre madeira e pedra;
- contribuir diretamente para a refinação das fibras da pasta que da cuba voltam à zona de desfibramento;
- favorecer a saída da pasta produzida para fora da zona de desfibramento; entretanto, há pesquisadores que responsabilizam este fato mais à ação combinada da água e da força centrífuga do que ao efeito das ranhuras.

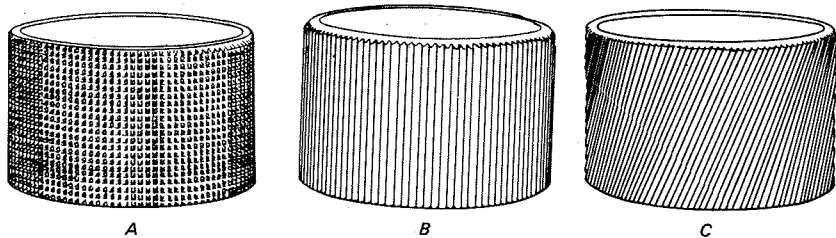


FIGURA VII.15 - Tipos de carretilha^{3,4}. A - carretilha de pontas de diamante; B - carretilha de ranhuras retas; C - carretilha de ranhuras helicoidais

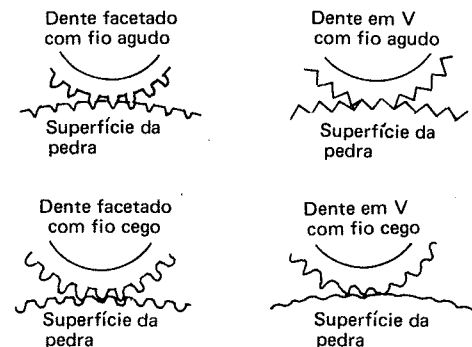


FIGURA VII.16 - Formatos mais utilizados para os dentes das ranhuras³

Para a qualidade da pasta, segundo White³, a composição da pedra é bem mais importante do que o tipo de ranhura, dando maior ênfase à uniformidade e à limpeza da superfície da pedra. Um tratamento ligeiro da pedra com a carretilha, mais a adaptação de vassouras sobre sua superfície, procurando manter livres suas cavidades, é a prática atualmente recomendada. Com isto conseguiu-se estender os ciclos de afiação de 3 a 4 dias para 8 dias.

Em um processo de desfibramento convencional, nota-se alteração da qualidade da pasta à medida que passa o tempo, desde a última afiação da pedra. As alterações observadas na qualidade da pasta podem ser derivadas dos dados da Tabela VII.6.

TABELA VII.6 - Alterações na qualidade da pasta durante o ciclo de afiação de uma pedra de bloquetes cerâmicos²

| FATORES | ALTERAÇÕES | | | |
|--|------------|-------|-------|-------|
| Fração do ciclo de afiação (%) | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Índice de drenagem CSF (mL) | 152 | 120 | 87 | 31 |
| Resistência à tração a úmido (25% U) | 107 | 113 | 134 | 189 |
| Resistência à tração (m) | 2 160 | 2 580 | 2 800 | 3 560 |
| Índice de rasgo (mNm ² /g) | 41 | 44 | 41 | 43 |
| Volume específico (cm ³ /g) | 3,1 | 3,0 | 3,0 | 2,6 |
| Porosidade (cm ³ /min) | 67 | 56 | 45 | 24 |
| Absorção de óleo (SCE) | 9 | 13 | 20 | 54 |
| Alvura (%) | 60 | 63 | 63 | 58 |
| Opacidade | 96 | 96 | 96 | 97 |
| Coefficiente de espalhamento de luz (cm ² /g) | 766 | 799 | 815 | 820 |
| Teor de finos (%) | 21 | 23 | 24 | 27 |

Teoria do desfibramento em pedra

Quando uma peça de madeira é desgastada sobre a superfície da pedra de um desfibrador, acredita-se que a separação das fibras ocorra devido a uma ação simultânea de diversos fenômenos físicos, todos de certa forma ligados à transferência de energia durante o processo. De início, distinguem-se duas ações dentro do processo: a separação das fibras da madeira e o que se pode definir como desfibramento complementar.

Separação das fibras

A qualidade da pasta a ser produzida requer que as fibras da madeira sejam arrancadas, não por simples cisalhamento, mas por efeitos cíclicos que ocorrem na zona de desfibramento. Essa zona é definida como sendo aquela interface entre a madeira e a superfície da pedra, incluindo um filme líquido existente entre ambas. Segundo Ullman⁵, tais efeitos dependem, principalmente, dos fatores citados na Tabela VII.7, que estão ligados à transferência de energia.

Para avaliar melhor esse aspecto do processo de desfibramento, apresenta-se a Figura VII.17, mostrando, esquematicamente, a superfície da pedra fazendo a madeira. Esta sofre uma pressão sob as pontas da superfície da pedra, a qual gira com uma velocidade periférica. O filme líquido entre a madeira e a pedra é formado pela água que as cavidades da superfície desta conduzem dos chuveiros para dentro da zona de desfibramento.

Dessa combinação resulta que a madeira é submetida não só aos atritos de fricção e de rolamento, ocasionados pelo roçamento entre esta e as pontas da pedra, mas também a ciclos de compressão e descompressão. Esses ciclos

TABELA VII.7 - Principais fatores que influem no desfibramento em pedra⁵

| REFERENTES A | FATORES |
|--|---|
| Geometria e características materiais da pedra | Tipo de ranhura |
| | Dimensão da ranhura |
| | Tipo de ligante |
| | Número de pontas e cavidades no desenho da carretilha |
| | Forma da cavidade |
| | Forma do ápice da ponta |
| Características da madeira utilizada | Espécie |
| | Densidade |
| | Umidade |
| Característica da água utilizada | Quantidade na zona de desfibramento |
| Dinâmica do processo | Velocidade periférica da pedra |
| | Pressão aplicada à pedra |

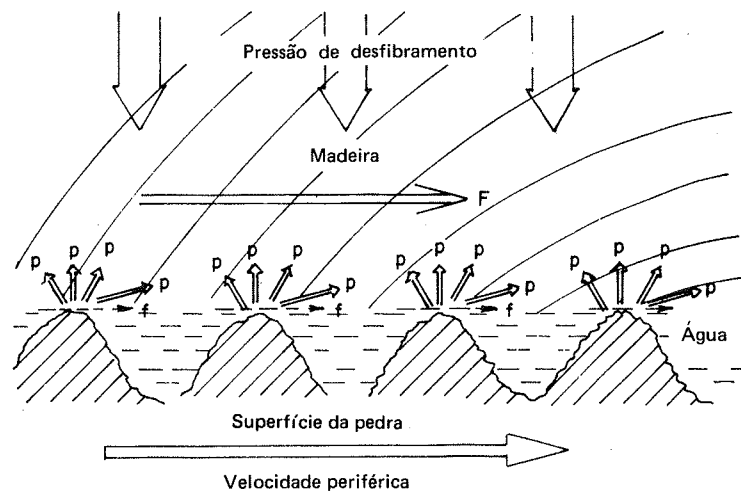


FIGURA VII.17 - Esboço da zona de desfibramento mostrando a velocidade periférica da pedra⁵

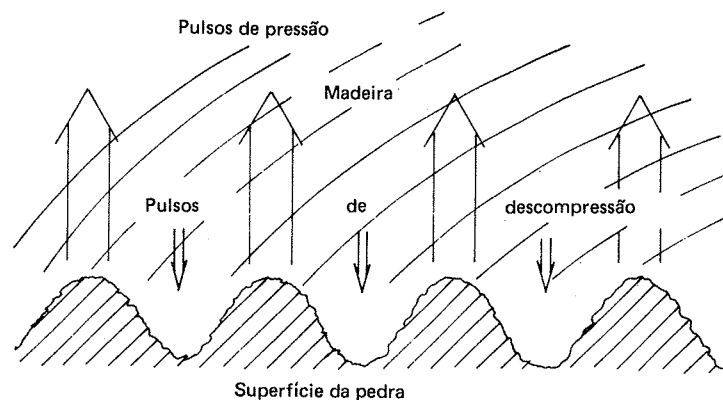


FIGURA VII.18 - Esboço dos pulsos de compressão e de descompressão a que é submetida a madeira ao passar pelas pontas e cavidades da pedra⁵

ocorrem devido à passagem alternada de pontas e cavidades da superfície da pedra sobre um determinado ponto da madeira (Figura VII.18).

Presume-se que a energia cedida pelo atrito mais aquela recebida durante os ciclos de compressão e descompressão sejam absorvidas pela madeira, durante o desfibramento, isto devido às suas características plásticas. A quantidade de energia absorvida pela madeira é principalmente transformada em calor, o qual é transitoriamente armazenado pela mesma.

Cabe salientar que o calor gerado na madeira é transferido parte para a pedra (50%) e parte para a pasta que está sendo produzida (50%)². A transferência de calor à pedra se dá através do filme líquido presente na zona de desfibramento, evidenciando a importância da quantidade e da qualidade da água que o forma.

As características dos materiais que constituem a pedra são muito importantes na absorção desse calor que vem do filme líquido. A pedra deve absorvê-lo de modo a não permitir que a temperatura do filme suba muito, cedendo-o, em seguida, tanto à água borrifada pelos chuveiros que ficam após a zona de desfibramento, como à pasta que está na cuba, ficando novamente apta a receber mais calor na zona de desfibramento.

Acredita-se, assim, que a transformação em calor, tanto da energia fornecida pelo atrito como aquela fornecida pelos ciclos de compressão, deve-se, principalmente, à plasticidade da madeira no momento do desfibramento. Isto quer dizer que esse fenômeno não depende só do tipo de madeira (características morfológicas, densidade etc.), mas também do seu teor de umidade e de sua temperatura. Devido à influência que exercem sobre a plastificação da lignina, esses dois fatores contribuem para o amolecimento da estrutura da madeira, o que vem facilitar seu desfibramento.

A lignina é um ligante que tem características de termoplástico e que na madeira mantém as fibras coesas e estruturadas. Submetida ao calor, quando seca, a lignina começa a amolecer em torno de 160°C (faixa de transição vítrea). Entretanto, na presença de umidade, esse fenômeno começa a ocorrer a temperaturas em torno de 135°C, indicando que houve uma alteração na sua faixa de transição vítrea, que inicia, nestas condições, temperaturas mais baixas^{7, 8}.

Há evidências que no desfibramento em pedra também ocorre o efeito simultâneo da umidade e da temperatura sobre a plastificação da madeira, mas sua influência é menor que em outros processos de fabricação de pasta de alto rendimento. Por exemplo, Atack e Pye⁹, estudando os perfis de temperatura dentro do bloco de madeira durante o processo de desfibramento, obtiveram os valores indicados na Figura VII.19. Esse perfil vai desde a superfície da madeira em contato com a pedra (ponto zero) até o interior da madeira.

Observa-se ainda nesta figura que, no caso do desfibrador industrial, a temperatura chega a 137°C, mas não se propaga por mais que 0,5 mm em direção ao centro da madeira. Essa temperatura corresponde a uma pressão de vapor saturado da ordem de 3 atm, cuja influência no desfibramento é bem provável².

Assim, como é muito fina a camada da madeira que é aquecida à temperatura da ordem de 137°C, é provável que somente parte da lignina da lamela média atinja o limiar da transição vítrea, e que o estado plástico seja atingido por um período de tempo bastante reduzido, com um retorno imediato à condição vítrea. Nessa condição, tanto a lamela média como as próprias fibras são facilmente fragmentadas pelas pontas da pedra.

É de se supor que, se por um lado a plasticidade da lignina devido à presença de moléculas de água contribui para suavizar a operação de arrancamento das fibras da madeira, por outro lado sua volta à condição vítrea contribui para o aparecimento de fibras quebradas e fragmentos de parede, as quais aparecem, freqüentemente, na pasta mecânica de pedra.

Assim, durante o desfibramento da madeira, tem-se o efeito combinado de calor e umidade mais a energia transmitida pelo atrito e pelos ciclos de com-

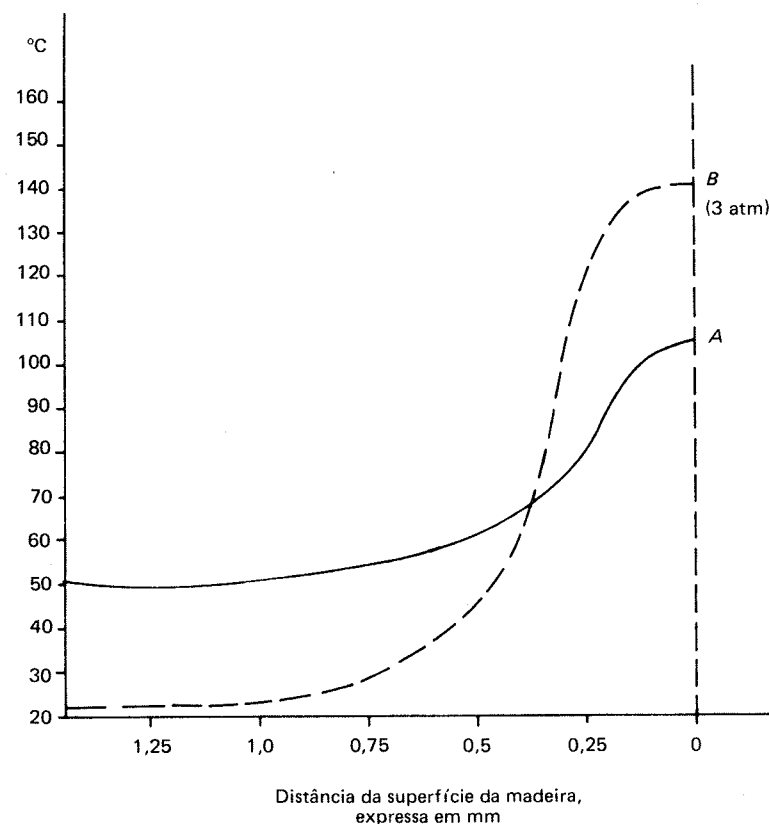


FIGURA VII.19 - Perfil de temperatura na madeira em função da distância na zona de desfibramento⁹. A - desfibrador de laboratório; B - desfibrador industrial ("great Northern")

pressão e descompressão, resultando no amolecimento de sua estrutura. A energia mecânica é absorvida na forma de calor, o que faz com que a temperatura da madeira aumente, tornando-a mais plástica. A influência da umidade age de modo a acentuar esse fenômeno físico.

Tornando-se mais plástica, a madeira absorve com mais intensidade a energia fornecida pelos ciclos de compressão e descompressão, aumentando ainda mais sua temperatura interna.

Essa combinação de efeitos age sobre a madeira até o ponto de sua estrutura ceder à pressão aplicada pelas pontas de pedra, separando, arrancando e até cortando as fibras, os vasos e a lamela média, o que dá origem aos finos da pasta.

Desfibramento complementar

As fibras, ao serem carregadas pelas ranhuras e cavidades da pedra, podem voltar à zona de desfibramento, onde novamente sofrem muitos impactos de compressão e descompressão. Esse tratamento mecânico acaba finalmente fissurando, por fadiga, as camadas mais externas das fibras, favorecendo o fibrilamento, o que contribui para uma melhor formação do papel.

Utilização e características da pasta mecânica de pedra

As pastas mecânicas são classificadas quanto ao processo que as produziu ou pelo fim a que se destinam¹⁰, como, por exemplo, pastas para:

- papel-imprensa;
- papéis para impressão: não-recobertos, para livros de bolso e catálogos, e recobertos, que podem ser: papel revista SC, papel com recobrimento em uma das faces; papel LWC, papel de baixa gramatura para recobrimento em ambas as faces etc.;
- papéis e papelões para a construção civil: para construção, para isolamento de fios, papel de parede e papelão para isolamento acústico;
- papéis para embalagem: para sacos, para papelão ondulado e cartões para embalagem de alimentos ou outros produtos;
- papéis sanitários: higiênicos (“toilet”), toalha, seda (“tissue”);
- moldados.

Na confecção de todos estes tipos de papéis ou cartões, a pasta mecânica entra como matéria-prima única ou em mistura com outros tipos de pastas. Por exemplo, o papel-imprensa convencional (o maior sorvedor de pasta mecânica) apresenta a seguinte composição média:

| | |
|-------------------------------|----------|
| pasta mecânica de pedra | 71 a 82% |
| pasta química | 18 a 25% |
| carga | 0 a 4% |

A fim de dar à pasta mecânica as características desejáveis a cada tipo de utilização, torna-se necessário otimizar o processo. Assim, para fabricação de pasta para papel-imprensa geralmente são utilizadas pedras com grãos de número 60 a 80, afiadas com carretilhas de números 10 a 12 por 1½ polegada. O índice de drenagem CSF desejado varia entre 85 e 95 mL para uma produção de 4,1 a 18,3 t/24 h por m², consumindo entre 4,72 e 5,51 MJ/kg (60 a 70 HP. dia/tc*). Para papel de parede, a pasta mecânica é produzida geralmente em pedras menos duras que as utilizadas para papel-imprensa, as quais são afiadas com carretilhas de números 4 a 6, ou de pontas de diamantes, ou de ranhuras retas. Pelas próprias condições utilizadas no processo, conclui-se que este tipo de pasta será menos refinada (“coarse”) que a produzida para o papel-imprensa³.

Além das condições citadas, e que geralmente são obedecidas para se obter uma pasta para um determinado fim, tem-se que levar em conta, ainda, os

(*) tc = tonelada curta.

fatores associados ao próprio processo, que influem tanto nas características como na qualidade final da pasta. Dentre estes pode-se citar a pressão específica da madeira sobre a pedra, a demanda de energia, a rugosidade da superfície da pedra e a temperatura de desfibramento (Figuras VII.20, VII.21 e VII.22).

Nas curvas da Figura VII.20 observa-se que:

- a potência aplicada aumenta em razão direta ao aumento de pressão na zona de desfibramento;
- a demanda de potência específica decresce com o aumento de pressão;
- a produção aumenta com o aumento da pressão;
- a resistência ao arrebetamento da pasta decresce com o aumento da pressão.

Nas curvas da Figura VII.21 observa-se que:

- a potência aplicada à pedra cresce com o aumento de sua velocidade periférica;
- há um leve decréscimo da demanda de potência específica quando a velocidade periférica da pedra aumenta;

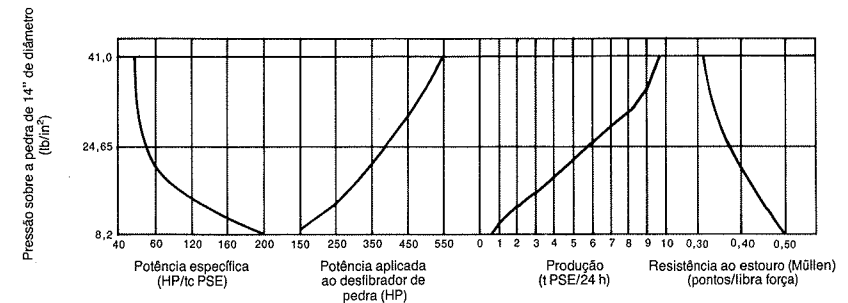


FIGURA VII.20 - Relação da pressão de desfibramento com demanda de potência, taxa de produção e resistência da pasta*

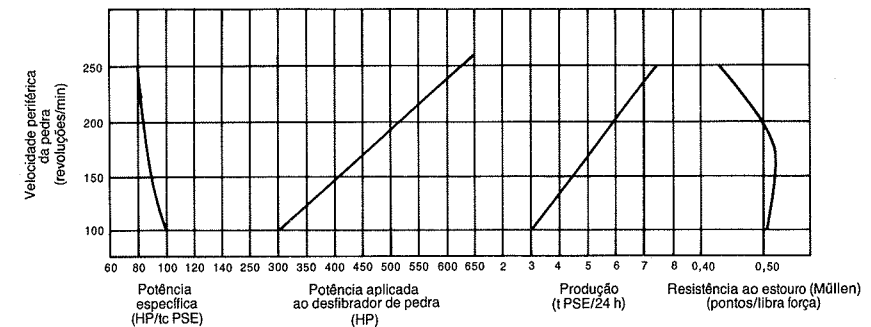


FIGURA VII.21 - Relação da velocidade da pedra com demanda de potência, taxa de produção e resistência da pasta*

- a produção de pasta apresenta um aumento ligeiramente maior que o previsto pela relação direta com o aumento da velocidade periférica da pedra;
- a resistência ao arrebentamento da pasta sofre um ligeiro decréscimo com o aumento da velocidade periférica da pedra.

Nas curvas da Figura VII.22 observa-se que:

- a produção cresce com o aumento da pressão sobre a zona de desfibramento e com o aumento da rugosidade da pedra;
- a resistência ao arrebentamento da pasta decresce tanto com o aumento da pressão sobre a zona de desfibramento, como com o aumento da rugosidade da pedra.

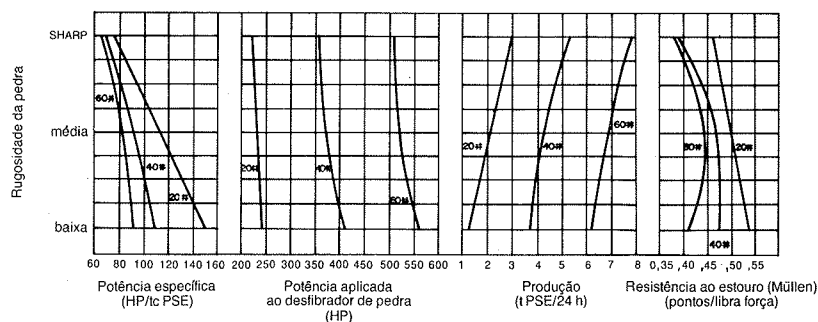


FIGURA VII.22 - Relação da rugosidade da pedra e da pressão de desfibramento com a demanda de potência, taxa de produção e resistência da pasta*

Não se pode esquecer que tanto o processo como as características da pasta são também fortemente influenciados pelo tipo de madeira que se está processando. Esta influência da matéria-prima evidencia-se melhor através de exemplos como os apresentados nas Tabelas VII.8 e VII.9, onde se mostram dados sobre pastas mecânicas de pedra produzidas com vários tipos de pinus e de pastas produzidas de folhosas¹.

Quando ao alto grau de utilização das pastas mecânicas na confecção de papéis do tipo imprensa e similares, tem-se pelo menos duas razões para explicar este fato.

A primeira refere-se ao baixo custo de produção desse tipo de pasta. Para isto contribui o alto rendimento conseguido na transformação madeira-pasta, que no caso da pasta mecânica de pedra é da ordem de 96% - praticamente o dobro quando comparado ao das pastas químicas⁶. Tem-se, ainda, o fato de que para uma mesma capacidade instalada os custos de instalação e operação são menores que os necessários à produção de pasta química^{6, 11}.

A segunda razão é o fato de melhorar a opacidade e a imprimibilidade nos referidos tipos de papéis, à medida que se aumenta o teor de pasta mecâni-

ca nas suas composições. A pasta mecânica, que é produzida em pedra, apresenta estas propriedades no seu mais alto grau, pois tem um maior teor da denominada fração de finos. Esta fração chega a representar 45% da pasta, sendo o restante fibras. Os finos constituem-se, mormente, de partículas que passam pela peneira de 200 mesh. Na formação do papel, estas partículas alojam-se nos interstícios formados entre as fibras, aumentando, assim, a capacidade de absorção de tinta e a opacidade do mesmo. Nos finos existem, ainda, embora em menor quantidade, fragmentos e tiras de parede de fibras ou vasos da madeira. Estas partículas, devido ao seu alto grau de flexibilidade, favorecem a boa formação do papel.

Outras vantagens apresentadas pelas pastas mecânicas^{3, 4} são:

- desaguam facilmente na tela das máquinas, o que permite o uso de máquinas de alta velocidade de 1 000 a 1 200 m/min, na fabricação de papéis e sua utilização na fabricação de moldados;
- são bastante uniformes;
- podem ser facilmente prensadas;
- não precisam de preparo especial para serem utilizadas - por exemplo, não necessitam de refinação muito drástica.

A pasta mecânica é também usada em papéis absorventes (como toalha e higiênicos), devido, principalmente, à maciez e à capacidade de absorção de líquidos que confere a estes papéis. Nos cartões contribui para aumentar o volume específico, deixando-os mais duros e rígidos, propriedades necessárias para a fabricação de caixas e embalagens.

Uma das principais desvantagens da pasta mecânica, principalmente daquela produzida em pedra, é a sua baixa resistência mecânica. É esta característica que faz com que, na fabricação de papel-imprensa, se torne necessária a inclusão também de cerca de 30% de pasta química. A parte de pasta química faz com que o papel apresente as características mecânicas satisfatórias em sua passagem pelas áreas de formação e secagem da máquina de papel.

TABELA VII.8 - Características observadas no desfibramento em pedra de algumas espécies de Pinus¹

| ESPÉCIES | Densidade básica ^a (g/cm ³) | Rugosidade da superfície da pedra | Pressão da madeira sobre a pedra (kg/cm ²) | Consumo específico de energia | | Drenabilidade ("Canadian Standard") mL | Ensaio de classificação da pasta | | Índice de estouro | Índice de rasgo | Comprimento de auto-ruptura (m) | Alvura GE (%) |
|----------------------------|--|-----------------------------------|--|-------------------------------|-------|--|----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|---------------|
| | | | | HP. dia | MJ | | R 28 (%) | P 200 (%) | | | | |
| | | | | te SE | kg SE | | | | | | | |
| <i>Pinus oocarpa</i> | 0,481 | média | 2,1 | 57 | 4,98 | 20 | 10,2 | 40,2 | 8,3 | 34 | 1 949 | 50 |
| <i>Pinus leiophylla</i> | 0,400 | média | 2,1 | 55 | 4,33 | 60 | 10,7 | 32,3 | 7,7 | 37 | 1 930 | 55 |
| <i>Pinus pseudostrobus</i> | 0,384 | média | 2,1 | 50 | 3,94 | 75 | 16,7 | 20,4 | 12,7 | 53 | 2 650 | 50 |
| <i>Pinus tecote</i> | 0,448 | média | 2,1 | 40 | 3,15 | 110 | 14,0 | 27,9 | 6,1 | 34 | 1 475 | 50 |
| <i>Pinus montezuma</i> | 0,400 | média | 2,1 | 49 | 3,86 | 35 | 15,5 | 29,0 | 8,3 | 39 | 2 090 | 53 |
| <i>Pinus lawsonii</i> | 0,457 | média | 2,1 | 56 | 4,41 | 30 | 15,2 | 29,0 | 7,7 | 38 | 1 780 | 50 |
| <i>Pinus pringlei</i> | 0,481 | média | 2,1 | 59 | 4,64 | 30 | 9,8 | 34,7 | 7,7 | 37 | 1 740 | 50 |
| <i>Pinus tenuifolia</i> | 0,432 | média | 2,1 | 53 | 4,17 | 100 | 16,4 | 31,2 | 8,8 | 51 | 1 940 | 50 |
| <i>Pinus mitchoocana</i> | 0,481 | média | 2,1 | 53 | 4,17 | 25 | 7,3 | 36,0 | 6,1 | 32 | 1 700 | 53 |
| <i>Pinus insignis</i> | 0,352 | alta | 1,5 | 32 | 2,52 | 136 | 13,2 ^b | 36,5 ^c | 9,9 | 41 | 2 040 | 55 |
| <i>Pinus laricio</i> | 0,368 | média | 1,4 | 65 | 5,12 | 93 | 20,5 ^b | 14,3 ^c | 16,5 | 62 | 3 090 | 57 |

(^a) Baseada na massa seca em estufa e volume verde.

(^b) Retida na peneira de 24 mesh = R 24.

(^c) Passa pela peneira de 150 mesh = P 150.

TABELA VII.9 - Características observadas no desfibramento em pedra de algumas espécies de folhosas¹

| Espécies | Nome vulgar | Nome botânico | País de origem | Densidade básica (g/cm ³) | Rugosidade da superfície da pedra | Pressão da madeira sobre a pedra (kgf/cm ²) | Consumo específico de energia | | | Drenabilidade ("Canadian Standard") (mL) | Ensaio de classificação da pasta | | Índice de estouro | Índice de rasgo | Comprimento de auto-ruptura (m) | Alvura GE (%) |
|----------------|-------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|------|-------|--|----------------------------------|-----------|-------------------|-----------------|---------------------------------|---------------|
| | | | | | | | HP.dia | MJ | te SE | | R 28 (%) | P 200 (%) | | | | |
| Cambombo | | <i>Schizobolium paralytium</i> | Colômbia | 0,304 | muito fraca | 2,5 | — | — | — | 90 | 0,9 | 45,3 | 8,8 | 38 | 2 170 | 55 |
| Ceiba bruja | | <i>Ceiba pentandra</i> | Colômbia | 0,272 | muito fraca | 1,8 | 88 | 6,93 | — | 125 | 1,0 | 56,2 | 7,7 | 36 | 1 975 | 32 |
| Jobo | | <i>Spondias mombin</i> | Colômbia | 0,336 | fraca | 2,5 | 77 | 6,06 | — | 85 | 0,8 | 49,9 | 4,4 | 21 | 1 125 | 48 |
| Ceiba amarilla | | <i>Hura crepitans</i> | Colômbia | 0,364 | muito fraca | 2,5 | 75 | 5,90 | — | 35 | 0,6 | 61,8 | 7,2 | 33 | 1 570 | 34 |
| Maugrove | | <i>Rhizophora mangle</i> | Colômbia | 0,849 | muito fraca | 2,5 | 93 | 7,32 | — | 50 | — | — | 7,7 | 22 | 2 540 | 22 |
| Guamo blanco | | <i>Inga sp.</i> | Colômbia | 0,464 | fraca | 2,5 | 98 | 7,72 | — | 245 | — | — | 1,7 | 20 | 910 | 61 |
| Escobillo | | <i>Xylopia polyantha</i> | Colômbia | 0,545 | fraca | 2,5 | — | — | — | 65 | — | — | 4,4 | 26 | 1 580 | 50 |
| Fresno | | <i>Tapia sp.</i> | Colômbia | 0,529 | fraca | 2,5 | — | — | — | 80 | — | — | 8,8 | 36 | 2 530 | 40 |
| Ceiba de leite | | <i>Hura crepitans</i> | Colômbia | 0,545 | fraca | 2,5 | — | — | — | 40 | — | — | 0,09 | 31 | 1 475 | 36 |
| Mixture | | | Colômbia | — | fraca | 3,3 | 57 | 4,49 | — | 60 | 2,7 | 40,1 | 4,4 | 26 | 1 170 | 42 |
| Nire | | <i>Nothofagus antarctica</i> | Terra do Fogo (Argentina) | 0,481 | média | 2,5 | 57 | 4,49 | — | 70 | 0,0 | 80,0 | 3,3 | 12 | 294 | 41 |
| Lenga | | <i>Nothofagus pumilo</i> | Terra do Fogo (Argentina) | 0,432 | média | 2,5 | 61 | 4,80 | — | 92 | 0,0 | 75,2 | 3,9 | 13 | 671 | 46 |
| Quinda | | <i>Nothofagus betuloides</i> | Terra do Fogo (Argentina) | 0,464 | média | 2,5 | 39 | 3,70 | — | 127 | 0,1 | 74,0 | 2,2 | 9 | 1 040 | 41 |
| Liang-liang | | <i>Canarium odoratum</i> | Filipinas | 0,208 | fraca | 2,7 | 79 | 6,22 | — | 130 | 3,1 | 54,1 | 3,9 | 22 | 786 | 45 |
| Tawa | | <i>Betula medea</i> | Nova Zelândia | 0,513 | fraca | 1,6 | 53 | 4,17 | — | 228 | — | — | 8,3 | 37 | 1 815 | 69 |
| Cewa | | <i>Excoecaria agallocha</i> | Paquistão | 0,416 | fraca | 2,5 | 78 | 6,14 | — | 170 | — | — | 7,7 | 35 | — | 62 |

As pastas mecânicas, todavia, não são adequadas à produção de papéis duráveis. Perdem alvura devido, principalmente, à reatividade que os componentes não-celulósicos apresentam frente ao oxigênio do ar, propriedade esta que é ainda acentuada quando essas pastas são expostas à luz e ao calor. Como resultado, essas pastas tornam-se amareladas e quebradiças, podendo, também, perder parcialmente sua capacidade de absorção de líquidos.

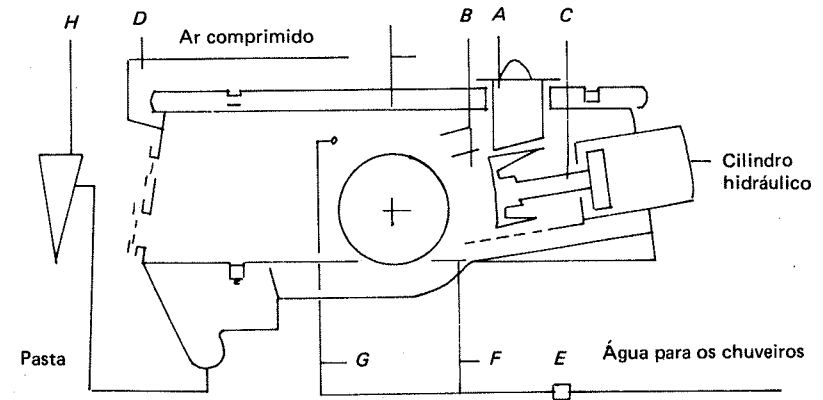
PASTA MECÂNICA DE DESFIBRADOR PRESSURIZADO DE PEDRA

Desfibrador pressurizado de pedra

Como o próprio nome sugere, o moinho utilizado neste processo é um desfibrador pressurizado de pedra¹². É semelhante a um desfibrador convencional de pedra, possuindo, entretanto, uma capota na parte superior que o veda completamente (Figura VII.23).

A capota permite a pressurização interna do equipamento, sendo a pressão fornecida por ar comprimido e pelo próprio vapor gerado durante o desfibramento da madeira.

A alimentação de toras é feita de modo semicontínuo, através da câmara A da Figura VII.23. Embora não seja apresentado nesse esquema, a câmara é vedada também na parte inferior por portas do tipo válvula de gaveta, acionadas por pistões hidráulicos (Figura VII.24). Para alimentar o desfibrador, abre-se a porta superior da câmara A, introduzindo-se a carga de cerca de 300 kg de madeira. Fecha-se esta porta, iguala-se a pressão da câmara ao resto do sistema e abre-se, em seguida, a porta inferior. A quantidade de madeira irá praticamente ocupar todo o espaço da câmara B, existente entre a pedra e a cabeça do pistão C. Com este pistão, comprime-se a madeira contra a pe-

FIGURA VII.23 - Esquema do desfibrador pressurizado de pedra¹²

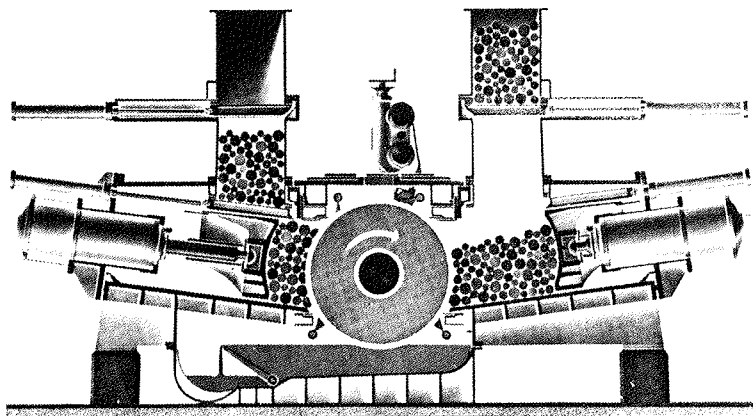


FIGURA VII.24 - Desfibrador pressurizado (PGW)

dra, efetuando-se o desfibramento da mesma. A diferença do desfibrador pressurizado de pedra está na aplicação de 1 a 5 bars (1,02 a 5,10 kgf/cm²) de pressão na zona de desfibramento¹³.

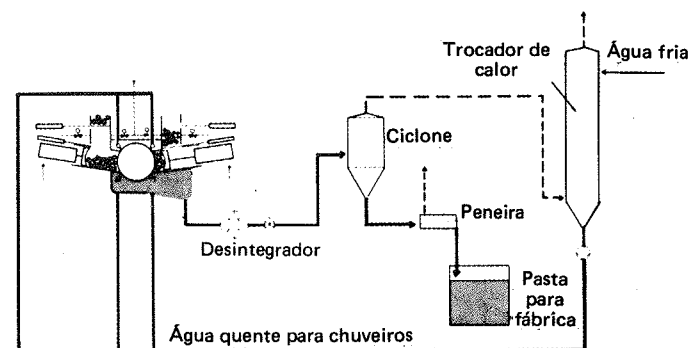
Como no modelo convencional, o equipamento tem uma parte inferior de pedra imersa em uma cuba contendo água e possui também chuveiros que molham a superfície da pedra, que são indicados na Figura VII.23 por *F* e *G*.

A pasta resultante do desfibramento da madeira cai na cuba e, sob pressão, é enviada ao ciclone *H* (Figura VII.23). Entretanto, o equipamento pode também trabalhar despressurizado. Neste caso, há necessidade de se retirar a pasta diretamente da cuba.

Processo do desfibrador pressurizado de pedra - PGW

Segundo Salakari¹⁴, o processo de desfibramento sob pressão difere um pouco do processo convencional de desfibramento à pressão atmosférica (Figura VII.25). Este processo se inicia com o desfibramento já mencionado, de onde a pasta é conduzida sob pressão através de uma tubulação de grande diâmetro para um desintegrador (“shredder”), normalmente localizado ao nível do solo. Este desintegrador foi concebido com base em um repicador do tipo de martelos, usado para os rejeitos duros das peneiras e para trabalhar sob pressão. Sua finalidade é triturar as lascas de madeira e pedaços em forma de palito que porventura saiam do desfibrador, evitando, assim, o risco de entupimento no processo.

A pressão é aliviada por uma válvula de controle instalada antes do ciclone, a qual mantém constante o nível de pressão no trecho de tubulação antes do desintegrador. O vapor de “flash” que sai da pasta quente é separado no ciclone. Logo após, a pasta, já à pressão atmosférica, é enviada para o engrossador, onde a consistência de saída atingirá 10 a 15%. Desta maneira, a

FIGURA VII.25 - Processo PGW¹⁴

maior parte da água quente pode ser recuperada e recirculada diretamente para os chuveiros do desfibrador.

O engrossador em si é do tipo de tambor, mas, ao invés de vácuo, trabalha com uma pequena sobrepressão por fora do tambor, que é obtida por meio de um ventilador. A pasta que sai do engrossador é diluída até a consistência empregada na depuração com água branca. Esta mesma água é também usada como “make-up” nos chuveiros.

Experiência da “Oy Tampella Ab”

Segundo Lindhal et alii^{12, 14, 15}, desfibrando-se abeto (“spruce”) no moino pressurizado obteve-se pastas com as características indicadas na Tabela VII.10, que também apresenta, para efeitos de comparação, propriedades de pastas mecânica e termomecânica.

TABELA VII.10 - Características de pasta mecânica de desfibrador pressurizado de pedra comparadas com as características de pasta termomecânica e mecânica de pedra, para 100 mL CSF

| CARACTERÍSTICAS | TMP | SGW | PGW |
|--|-------|-------|-------|
| Consumo de energia | | | |
| MJ/kg | 7,56 | 4,68 | 4,32 |
| (kWh/t) | 2 100 | 1 300 | 1 200 |
| Bauer (%) | 30 | 15 | 28 |
| McNell 28 (%) | — | — | — |
| McNell 200 (%) | 28 | 32 | 30 |
| Resistência a úmido (N/m) | 90 | 60 | 90 |
| Densidade (kg/m ³) | 350 | 400 | 380 |
| Índice de tração (Nm/g) | 35 | 32 | 37 |
| Índice de rasgo (mNm ² /g) | 6,5 | — | 6,8 |
| Alongamento (%) | 4 | 3 | 4 |
| Coefficiente de espalhamento de luz (m ² /kg) | 55,0 | 65,0 | 65,0 |

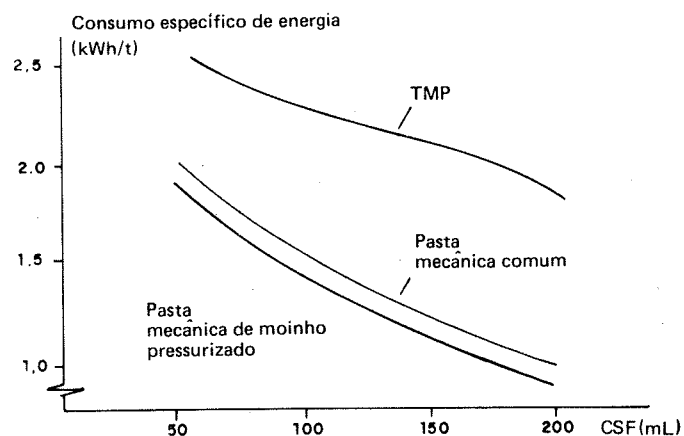


FIGURA VII.26 - Consumo específico de energia elétrica versus drenabilidade

Na Figura VII.26, apresenta-se uma comparação entre os três tipos de pastas, no que diz respeito ao consumo específico de energia em função da drenabilidade (mL CSF).

A Tabela VII.11 reúne dados referentes às pastas de pinho e de abeto obtidas tanto pelo desfibrador pressurizado de pedra (PGW), como pelo sistema convencional de pedra (SGW). Na Tabela VII.12 são apresentadas as características de pastas obtidas de vários pinhos do Sul ("Southern Pines"), por desfibramento nos processos: de pedra (SGW), do desfibrador pressurizado de pedra (PGW) e no termomecânico (TMP).

Uma série de testes, em escala piloto, foi realizada na máquina de papel no Laboratório Central da Finlândia. Todas as pastas continham além de 40% de pasta kraft branqueada, pastas termomecânica, mecânica de pedra e de desfibrador pressurizado de pedra. As características dos papéis obtidos estão nas Tabelas VII.13 e VII.14¹².

Comentam Lindhal e Haikkaala¹² que o papel "off-set" contendo pasta produzida neste equipamento (PGW) apresenta pouca sujeira ("linting") na impressão, isto comparado com a experiência normal adquirida com outras pastas mecânicas. Apresenta, também, boas características de absorção de tinta.

Segundo a Tampela, o processo PGW oferece as seguintes vantagens:

- baixo consumo de energia — ainda mais econômico do que no desfibramento convencional;
- a fração de fibras longas da pasta é 100% maior quando comparada com a da pasta de desfibrador (RMP);
- a pasta apresenta melhores características de resistência, comparáveis às da pasta termomecânica;
- torna possível diminuir mais a quantidade de pasta química necessária à produção de papel;
- os papéis feitos com esta pasta apresentam melhores propriedades ópticas do que os feitos com TMP;

TABELA VII.11 - Características de algumas espécies de pinho comparadas com o abeto de Anjala¹⁴

| CARACTERÍSTICAS ^a | SGW 1 ^b | PGW 1 ^c | PGW 2 ^d | SGW 2 ^e | PGW 3 ^f |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| CSF (mL) | 100 | 101 | 86 | 96 | 98 |
| R 28 (%) | 22 | 35 | 33 | 36 | 48 |
| R 200 (%) | 40 | 32 | 37 | 30 | 22 |
| P 200 (%) | 38 | 33 | 30 | 34 | 30 |
| Resistência a úmido (N/m) | 80 | 71 | — | 78 | 115 |
| Alongamento a úmido (%) | 4,8 | 4,4 | — | 4,3 | 4,6 |
| Alongamento (%) | 2,2 | 2,0 | — | 2,3 | 2,8 |
| Índice de ruptura (Nm/g) | 25 | 23,9 | 25,1 | 25,8 | 30,4 |
| Índice de rasgo (mNm ² /g) | 2,3 | 3,9 | 4,04 | 4,1 | 5,4 |
| Índice de estouro (kPam ² /g) | 1,0 | 1,2 | 1,12 | 1,0 | 1,4 |
| Coefficiente de dispersão de luz (m ² /kg) | 69 | 63,6 | 66,7 | 62,7 | 60,9 |
| Densidade (kg/m ³) | 370 | 337 | 331 | 329 | 310 |
| Alvura (%) | 62 | 62,6 | 59,3 | 64,6 | 60 |

^(a) Métodos de ensaio SCAN.

^(b) SGW 1 — Abeto de Anjala, Finlândia.

^(c) Pinho finlandês.

^(d) PGW2 — Pinho alemão.

^(e) SGW2 — *Pinus radiata*.

^(f) PGW3 — *Pinus radiata*.

TABELA VII.12 - Características de pastas com diferentes pinhos do sul¹⁴

| CARACTERÍSTICAS | SGW 1 ^a | SGW 2 ^b | SGW 3 ^c | PGW ^d | TMP ^e |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| CSF (mL) | 100 | 43 | 60 | 60 | 91 |
| R 28 (%) | 22 | 12,9 | 15 | 26,2 | 40,8 |
| R 200 (%) | 40 | 42,8 | 46,7 | 36,2 | 29,1 |
| P 200 (%) | 38 | 44,3 | 38,3 | 35,6 | 30,1 |
| Resistência a úmido (N/m) | 80 | 41,8 | 42 | 68,4 | 106,8 |
| Alongamento a úmido (%) | 4,8 | 5,1 | 3,1 | 8,1 | 6,6 |
| Alongamento (%) | 2,2 | 1,9 | 2,1 | 2,6 | 2,5 |
| Índice de tração (Nm/g) | 25 | 16,4 | 16,5 | 20,6 | 21,6 |
| Índice de arrebentamento (mNm ² /g) | 3,3 | 2,1 | 1,9 | 3,3 | 5,0 |
| Índice de estouro (kPam ² /g) | 1,0 | 0,42 | 0,5 | 0,95 | 0,89 |
| Coefficiente de espalhamento de luz (m ² /kg) | 69 | 64,7 | 65,7 | 69,9 | 44,2 |
| Densidade (kg/m ³) | 370 | 360 | 348 | 327 | 311 |
| Alvura (%) | 62 | — | 54,6 | 56,1 | — |
| Scott-Bond (J/m ²) | 170 | 193 | 171 | 185 | 102 |

^(a) Abeto de Anjala, Finlândia.

^(b) Pinho do sul dos Estados Unidos.

^(c) Pinho do sul em Anjala, Finlândia.

TABELA VII.13 - Características de papéis feitos com 40% de pasta kraft branqueada e 60% de pasta termomecânica, mecânica convencional e de moinho pressurizado¹²

| CARACTERÍSTICAS | TMP | MC | MPR |
|--|------|------|------|
| Gramatura (g/m ²) | 61,1 | 67,0 | 61,2 |
| Densidade (kg/m ³) | 837 | 554 | 665 |
| Índice de tração (Nm/g) | 29,7 | 35,8 | 37,3 |
| Índice de rasgo (mNm ² /g) | 6,8 | 6,4 | 7,3 |
| Lisura | | | |
| Bendtsen LF ^a (mL/min) | 320 | 320 | 250 |
| Bendtsen LT ^b (mL/min) | 395 | 380 | 350 |
| Coefficiente de espalhamento de luz (m ² /kg) | 47,5 | 50,3 | 51,8 |

^a) LF = lado feltro.

^b) LT = lado tela.

TABELA VII.14 - Resultados das experiências com pasta PGW de pinho

| CARACTERÍSTICAS ^a | PAPEL-JORNAL DA ESCANDINÁVIA | | | |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| | 48,8 g/m ² | | 45 g/m ² | |
| | Teste com PGW | Padrão ^c | Teste com PGW ^b | Padrão ^c |
| Densidade aparente | 1,55 | 1,5.....1,6 | 1,60 | 1,5.....1,6 |
| I. Rasgo (mNm ² /g) | 5,05 | 4,4 | 4,63 | 4,6 |
| I. Tração (Nm/g) | 35,6 | 30.....35 | 35,1 | 30.....35 |
| Lisura | | | | |
| LF (mL/min) | 75 | 85.....105 | 95 | 85.....105 |
| LT (mL/min) | 88 | 95.....115 | 104 | 95.....115 |
| Porosidade (mL/min) | 373 | 400.....500 | 395 | 400.....500 |
| Absorção de água | | | | |
| LF (s) | 3,6 | 5.....10 | 3,8 | 5.....10 |
| LT (s) | 3,0 | 5.....10 | 3,5 | 5.....10 |
| Absorção de óleo | | | | |
| LF (g/m ²) | 21,0 | 18.....22 | 17,8 | 18.....22 |
| LT (g/m ²) | 23,3 | 22.....26 | 22,3 | 22.....26 |
| Opacidade (%) | 92,9 | 93.....94 | 92,0 | 92.....93 |
| Cor | | | | |
| LF (%) | 66,8 | 6.....65 | 67,3 | 64.....65 |
| LT (%) | 66,7 | 63.....64 | 67,4 | 63.....64 |

^a) Norma utilizada nos testes SCAN.

^b) Pasta de pinho finlandês produzida no moinho PGW.

^c) Pasta produzida com abeto finlandês em moinho de pedra.

- possibilita o uso de novas matérias-primas para desfibramento como, por exemplo, o *Pinus elliotii*.

Como desvantagens do processo pode-se citar que:

- é um sistema semicontínuo;
- apresenta elevado custo de manutenção;
- tem pouca flexibilidade quanto à matéria-prima — problema análogo ao de pedra convencional que só pode moer madeira em toretes roliços.

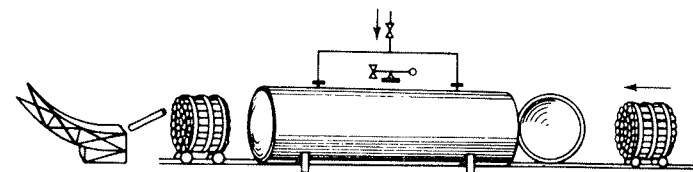
PASTA QUIMIMECÂNICA DE PEDRA

O primeiro processo quimimecânico de pedra surgiu em meados de 1862, quando Knox e Lyman requereram patente para obtenção de pasta de pedra utilizando toras pré-tratadas com água a 150-170°C⁴.

Em 1868, Mayh e Behrend propuseram a utilização de madeira pré-tratada com vapor superaquecido, de modo a amolecer as ligações entre as fibras durante o desfibramento na pedra. Neste caso, as toras de madeira eram colocadas em vasos pressurizados e tratadas com vapor a 150°C (5 kPa) durante 6 a 12 h (Figura VII.27). Componentes contendo grupo de acetila são extraídos da madeira, ocasionando um decréscimo do pH da água, o que, por sua vez, causa uma hidrólise dos carboidratos e uma certa condensação da lignina da madeira, tornando-a amarronzada. Esta cor é transferida à pasta, que por esse motivo foi denominada pasta marrom. O rendimento em pasta obtido no processo era de 80 a 85%¹⁶. O alto custo de instalação do processo, o baixo rendimento em pasta mais as características da pasta obtida tornaram o processo completamente obsoleto².

Melhores resultados foram obtidos quando substituiu-se o pré-tratamento com vapor superaquecido por vários tipos de pré-tratamentos químicos da madeira. Na Tabela VII.15 tem-se dados para efeito de comparação com alguns reagentes químicos², e na Figura VII.28 o efeito de vários pré-tratamentos sobre a qualidade final da pasta.

Esses tratamentos deram melhor resultado com as folhosas devido à facilidade de penetração do licor nas mesmas. Outra vantagem de se utilizar este


FIGURA VII.27 - Equipamento para produção de pasta mecânica marrom¹⁷
TABELA VII.15 - Efeito do pré-tratamento da madeira no desfibramento em pedra²

| REAGENTE | NaOH (0,3%) | | Na ₂ CO ₃ (2%) | | NaCl (5%) | |
|------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| | ST ^a | T ^b | ST ^a | T ^b | ST ^a | T ^b |
| Resistência ao estouro | 27 | 40 | 32 | 35 | 25 | 25 |
| Resistência à tração | 2 800 | 4 000 | 3 200 | 3 500 | 2 450 | 2 400 |
| Resistência ao rasgo | 50 | 49 | 53 | 52 | 45 | 45 |
| Teor de longos (%) | 10 | 15 | 16 | 16 | 10 | 10 |
| Teor de finos (%) | 42 | 37 | 40 | 40 | 42 | 42 |
| Alvura (%) | 57 | 42 | 58 | 52 | 55 | 54 |

^a) ST = sem pré-tratamento.

^b) T = com pré-tratamento.

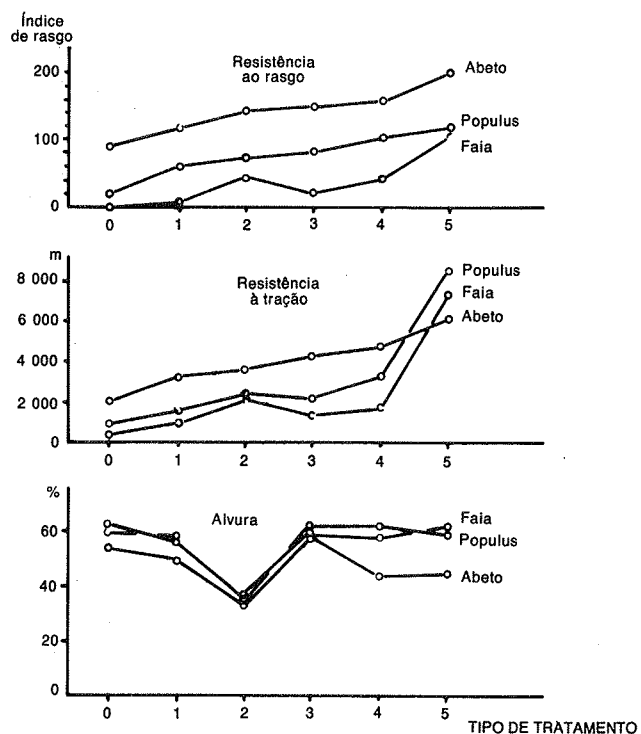


FIGURA VII.28 - Efeito do pré-tratamento da madeira em pastas produzidas por desfibramento em pedra². Tipo de tratamento: 0 - sem tratamento; 1 - aquecimento por 5 h em água fervendo; 2 - aquecimento em vapor por 2½ h; 3 - 3 h de cozimento com Ca (HSO₃)₂ a 4 atm e 110°C; 4 - impregnação com NaHSO₃ e tratamento com vapor a 3 atm e a 143°C; 5 - cozimento com mistura de Na₂SO₃ e NaHCO₃ a 14 atm e 149°C, por 6 h

tipo de madeira, que é mais barata que as coníferas, é o de seu custo contrabalançar o acréscimo na conta dos insumos, decorrente da utilização de reagentes químicos.

Seguindo esse esquema, o processo que chegou a ser implantado comercialmente foi aquele desenvolvido no Colégio de Floresta da Universidade de Nova Iorque ("chemiground wood process")². O equipamento utilizado era semelhante ao esquematizado na Figura VII.29.

O processamento da madeira iniciava-se colocando-a verticalmente no reator. Em seguida, aplicava-se vácuo (60 mm Hg por 30 min) no reator. O pré-tratamento químico era efetuado à pressão de 1,03 MPa (20,5 kgf/cm²). O licor introduzido era constituído de uma solução de sulfito de sódio tampoadada com carbonato-bicarbonato, de modo a manter o pH em torno de 9,5, como no caso do processo semiquímico ao sulfito neutro. O processo de impregnação se dava em 135 a 150°C e 5 a 6 h. O consumo de reagentes era cerca de 50 a 60 kg/t PSE e o de energia elétrica, 0,6 MWh/t PSE, ou seja, metade da consumida quando a madeira não é pré-tratada. Um processo semelhante,

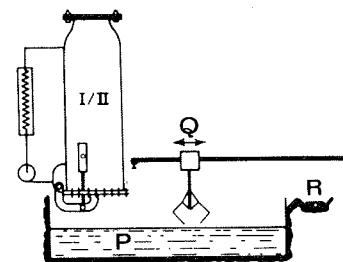


FIGURA VII.29 - Esboço do reator utilizado para impregnação de licor em toras (I/II) reatores¹⁰. P - cuba para recebimento das toras impregnadas; Q - garra móvel; R - transportador das toras ao desfibrador de pedra

denominado ALB Semicell, foi desenvolvido na Áustria para o processamento de coníferas^{2 a 16}. A Tabela VII.16 apresenta alguns dados desse tipo de pasta¹².

A soda como agente de pré-tratamento também é utilizada tanto a frio como a quente.

Segundo Gavelin², as primeiras informações sobre processos que utilizam um pré-tratamento (impregnação) das toras de madeira com soda a frio aparecem no trabalho publicado por Elder et alii⁶⁶, sob o título "The production of Eucalyptus groundwood from impregnated billets", onde se traduz "billets" por *achas de lenha*.

No Brasil já se utilizou esse tipo de pré-tratamento para produzir pasta quimimecânica de pedra (CMP/P) a partir de eucalipto. Baseando-se nas informações acima, acredita-se ter sido a IKPC uma das pioneiras a estu-

TABELA VII.16 - Comparação entre pasta ALB Semicell e pasta mecânica convencional

| CARACTERÍSTICAS | PASTA MECÂNICA DE PEDRA ABETO | ALB SEMICELL | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------|-------|-------|
| | | Bétula | Abeto | Faixa |
| Grau de refinação (°SR) | 45 | 36 | 36 | 37 |
| Consumo de reagentes (%) ^a | — | 14 | 12 | 14 |
| Rendimento (%) | — | 80 | 80 | 80 |
| Tempo de processo (h) | — | 9 | 8 | 9 |
| Temperatura máxima (°C) | — | 135 | 121 | 135 |
| Pressão (kgf/cm ²) | — | 16 | 24 | 16 |
| pH do licor | — | 9,4 | 8,2 | 9,4 |
| Consumo de energia (kWh/t) | 1 100 | 650 | 800 | 540 |
| Resistência à tração (%) | 2 400 | 5 400 | 5 700 | 2 800 |
| Teor de estilhas (%) | 4,0 | 0,4 | 2,8 | — |
| Teor de fibras longas (%) | 28 | 35 | 71 | 10 |
| Teor de finos (%) | 36 | 26 | 15 | 30 |
| Alvura (% Elrepho) | 62 | 60 | 59 | 56 |

(^a) Porcentagem sobre madeira seca.

dar a impregnação de toras com soda a frio seguida do desfibramento em pedra⁶⁷. Os estudos em laboratório, sob a direção de Jiri Aron, começaram em 1954, realizando-se em 1958 as primeiras experiências em escala semi-industrial, e, em julho de 1965, colocou-se em funcionamento uma instalação industrial com capacidade para produzir 220 t/d de pasta, utilizando madeiras de *Eucalyptus saligna* e *alba*. Hoje, esta instalação está desativada devido principalmente ao elevado custo da soda cáustica.

Neste processo, as toras eram deixadas em um tanque aberto com capacidade de 600 m³ de toras e 1 300 m³ de licor, onde prevalecia a impregnação não forçada (por difusão). Inicialmente, as condições de impregnação eram:

- concentração de soda no licor: 40 a 120 g/L;
- temperatura do licor: 40 a 50°C;
- tempo de impregnação: 24 a 36 h.

Após a impregnação, as toras eram conduzidas ao desfibramento em pedra em unidades tipo Roberts. A pasta bruta produzida sofria uma primeira depuração em peneiras vibratórias do tipo Johnsson, rejeitando cerca de 1% em massa, como material grosso. A pasta sofria uma segunda depuração em selecionadores rotatórios do tipo Cowan Mod. 2A, equipados com peneiras com perfurações cônicas com diâmetro de 0,8 a 1,0 mm. Nesta operação rejeitava-se cerca de 5% da massa. Os rejeitos eram passados por refinadores cônicos a 1% de consistência, passando depois por outro sistema de selecionadores do tipo Cowan, Mod. 2E, com chapas com perfurações cônicas com 1,0 mm de diâmetro. A porção aceita da Cowan A era encaminhada para lavagem, em filtros a vácuo. Após a lavagem, as fibras eram branqueadas com hidrossulfito de zinco, sob as seguintes condições:

- carga de hidrossulfito: 1,0% (base pasta SE);
- tempo: 60 a 90 min;
- temperatura: 60 a 70°C;
- pH inicial: 6,0 a 6,5;
- consistência: 40%.

A alvura inicial da pasta era de 46 a 48°GE, obtendo-se após o branqueamento 52 a 54°GE. A pasta tinha uma auto-ruptura entre 2 200 e 2 400 m. Os dados médios sobre o processo são os seguintes:

| | |
|---------------------------------------|----------------------|
| produção anual média | 38 567 t SE |
| consumo específico de energia | 907 kWh/t SE |
| consumo específico de reagentes | 74,6 kg/t SE |
| consumo de vapor | 842,7 kg/t SE |
| consumo de hidrossulfito | 0,97% sobre pasta SE |

Quando o processo foi desativado, as toras ficavam impregnando durante 24 h, em uma solução contendo 100 g de soda cáustica por litro de licor e a 80°C. O consumo específico de energia no desfibramento estava na ordem de 1 200 kWh/t PSE. O consumo de madeira de eucalipto era da ordem de 3,15 st/t SA.

PASTA MECÂNICA DE DESFIBRADOR DE DISCO

A produção de pasta mecânica através do processamento de madeira em desfibradores de disco, também denominada inadequadamente em nosso idioma pasta mecânica de refinador, só começou a ser realidade a partir dos anos sessenta. A sigla deste processo é RMP (“Refiner Mechanical Pulp”).

Não é uma idéia nova, pois os desfibradores cônicos e de disco vêm sendo utilizados desde a década de 1920 para desfibrar os rejeitos do processo de pedra ou, mesmo, para refinar, em baixa consistência, a pasta já produzida nestes equipamentos.

Segundo White³, este processo teve uma aceitação rápida pelos fabricantes de pasta mecânica devido, principalmente, aos fatores relacionados a seguir:

- Flexibilidade quanto ao processamento da matéria-prima. Esta decorre, principalmente, da possibilidade de se aproveitar madeiras não convencionalmente usadas no processo de pedra. Assim, madeiras tortas podem ser picadas e processadas sem dificuldade. O processo admite tanto folhosas como coníferas, sendo preciso somente efetuar a troca das guarnições dos discos do desfibrador, o que é feito em poucas horas. Mesmo os resíduos de serraria fornecem, neste processo, uma pasta mecânica de qualidade aceitável.
- A mão-de-obra utilizada nas instalações com desfibradores de disco é menor que a utilizada naquelas com desfibradores de pedra; na etapa de desfibramento do processo, o manuseio de cavacos é bem mais simples que o de toras.
- A pasta produzida é mais resistente que aquela produzida em pedra. Esta característica permite reduzir o teor de pasta química na confecção de papel-

TABELA VII.17 - Comparação dos consumos de energia dos processos de produção de pasta mecânica com desfibrador de disco (RMP) e em pedra (SGW)¹⁸

| VARIÁVEIS | TIPO DE PASTA | | | |
|---|---------------|-------|---------|-------|
| | SGW | | RMP | |
| Rendimento com base em madeira seca (%) | 94 | | 95 | |
| Energia para reduzir a cavacos kWh/t PSE (MJ/kg SE) | — | (—) | 26,8 | (0,1) |
| Energia para desfibração kWh/t PSE (MJ/kg SE) | 1 000,4 | (3,6) | 227,3 | (0,8) |
| Energia para refinação kWh/t PSE (MJ/kg SE) | 44,7 | (0,2) | 1 000,4 | (3,6) |
| Consumo total de energia kWh/t PSE (MJ/kg SE) | 1 045,1 | (3,8) | 1 254,5 | (4,5) |

imprensa, além de se trabalhar com velocidades maiores na máquina de papel, obtendo-se, assim, um aumento na produtividade.

- O controle do processo é mais fácil que no caso da pedra, resultando uma pasta mais uniforme quanto às suas características.
- A unidade industrial é mais compacta, necessitando menos espaço que aquelas que usam desfibradores de pedra.

A desvantagem principal do processo é seu alto consumo de energia elétrica — 1 074 a 2 148 kWh/t PSE (60 a 120 HP.dia/tc PSE).

Estes valores são superiores aos consumos específicos de energia comumente observados no processo de desfibrador de pedra, 716 a 1 612 kWh/t PSE (40 a 90 HP.dia/tc PSE).

Na Tabela VII.17 apresenta-se a distribuição de consumo de energia dos principais pontos do processo. Outra desvantagem do processo é o custo da manutenção dos desfibradores de disco, que é maior que o dos desfibradores de pedra.

No entanto, essas desvantagens são compensadas pela maior resistência da pasta, maior capacidade de produção e maior flexibilidade quanto à utilização da matéria-prima.

Processo de fabricação

O processo de produção de pasta mecânica por desfibrador de disco foi pela primeira vez instalado em 1958, sendo tanto o equipamento como a tecnologia fornecidos pela C.E. Bauer (USA). Com essa instalação foi possível chegar às seguintes conclusões³:

- as condições ótimas do processo são conseguidas mediante sua subdivisão em dois estágios; isto melhora, substancialmente, a qualidade de pasta e reduz o consumo específico de energia durante o desfibramento;
- a melhor qualidade da pasta é obtida quando se aplica no primeiro estágio do processo 40 a 50% da energia total consumida;
- a consistência durante o processo, em ambos os estágios, deve ser a mais alta possível: de 18 a 20% no primeiro, e cerca de 15% no segundo.

Os sistemas já instalados levam em consideração essas observações e consistem, basicamente, em: picagem, desfibramento (primeiro estágio), desfibramento complementar (segundo estágio), depuração e limpeza. A Figura VII.30 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

O manuseio da madeira e a sua transformação em cavacos seguem os processos convencionais, exigindo somente que a madeira seja descascada. Costuma-se ter um silo de cavacos que garante o funcionamento contínuo do processo. Os cavacos são peneirados e lavados, a fim de se manter uma granulometria uniforme e eliminar as impurezas como, por exemplo, a areia que é um material abrasivo para os discos.

Os desfibradores primários são de dois discos giratórios, em contra-rotação (Bauer, Sprout-Waldron) ou de um disco giratório simples (Defibrator, Sprout-Waldron). A consistência de trabalho é de 20 a 40%, e a energia consumida neste estágio é de 40 a 75% do total consumido no processo^{2,3,18,19}.

Os desfibradores secundários são análogos ao do primeiro estágio e efetuam um desfibramento complementar da pasta, desintegrando as estilhas,

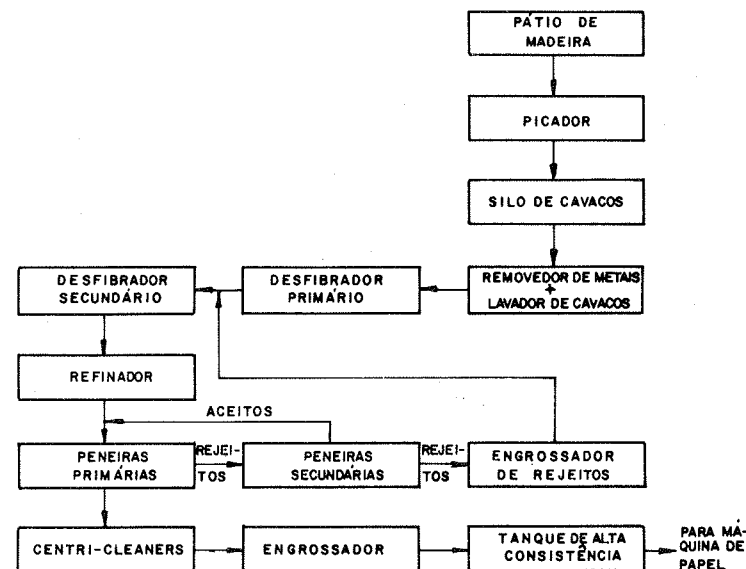


FIGURA VII.30 - Fluxograma simplificado de produção de pasta mecânica de desfibrador^{3,4}

uniformizando, assim, sua qualidade. A consistência de trabalho é de 16 a 34%^{2,3,18,19,20}.

Geralmente, após os desfibradores secundários a pasta é refinada e depurada em um conjunto de peneiras e hidroclones ("centricleaners"). Passa, ainda, por engrossadores que são, na verdade, filtros desaguadores que deixam a pasta com consistência a níveis mais altos.

Equipamento na fabricação de pasta mecânica de disco

Desfibradores de disco

Como já mencionado anteriormente, os desfibradores utilizados neste processo podem ser do tipo de um disco giratório ("single disc") ou de dois discos giratórios ("double disc").

No caso dos desfibradores de um disco giratório, existem dois discos, um estático e outro móvel. Os cavacos são alimentados no desfibrador pelo centro do disco estático, também denominado "olho do desfibrador". Essa alimentação geralmente é feita por um parafuso que empurra os cavacos para a zona entre os dois discos. Este tipo de equipamento é fabricado pela Sunds-Defibrator (Figuras VII.31, VII.32 e VII.33), pela Beliot Jones (Figura VII.34), pela Sprout-Waldron (Figuras VII.35, VII.36 e VII.37) e pela Julhåvaara (Figuras VII.38 e VII.39).

O desfibrador de dois discos giratórios, os quais giram em sentido oposto, sendo que os cavacos são desfibrados entre os discos, é fabricado pela Bauer (Figura VII.40), pela Beliot Jones (Figura VII.34) e pela Sunds-Defibrator.

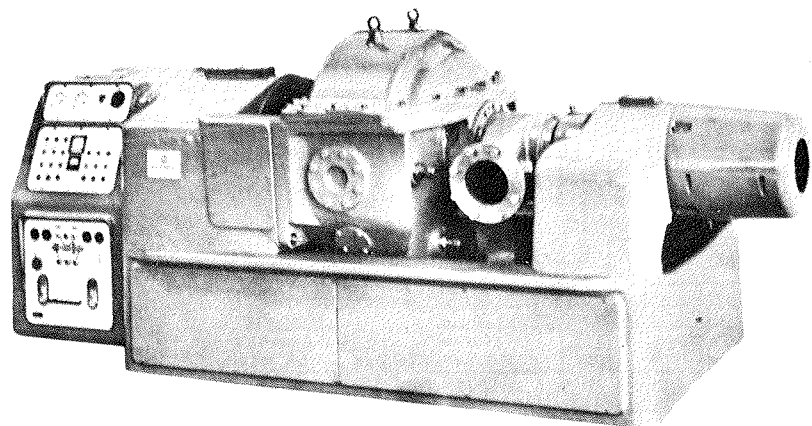


FIGURA VII.31 - Desfibrador pressurizado Asplund tipo RLP 42, fabricado pela Sunds-Defibrador (Suécia). Trabalha também despressurizado

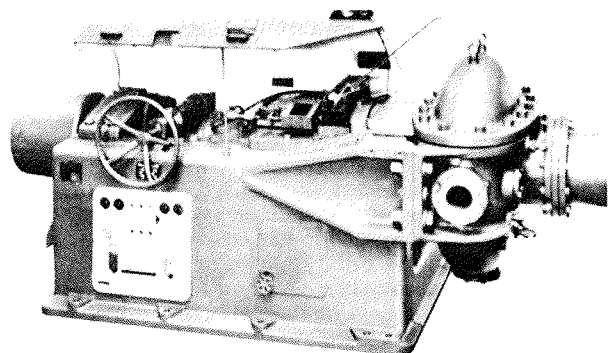


FIGURA VII.32 - Desfibrador despressurizado Asplund tipo L 42, fabricado pela Sunds-Defibrador (Suécia)

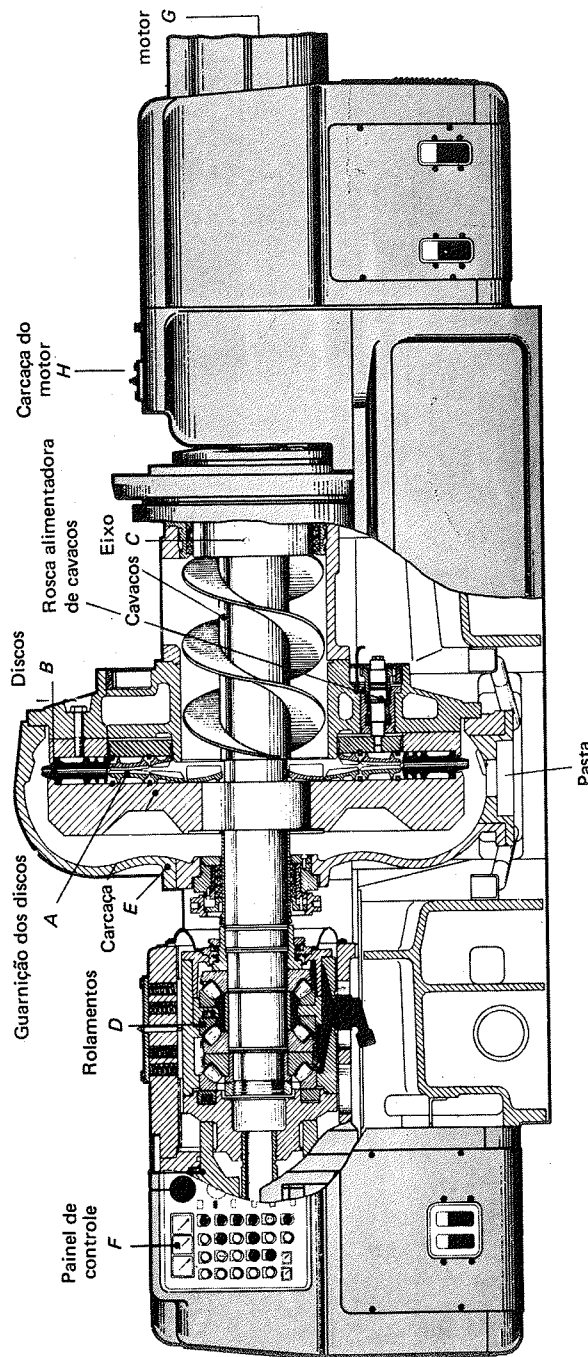


FIGURA VII.33 - Detalhes do desfibrador pressurizado Asplund tipo RL 50/54, fabricado pela Sunds-Defibrador AB (Suécia)

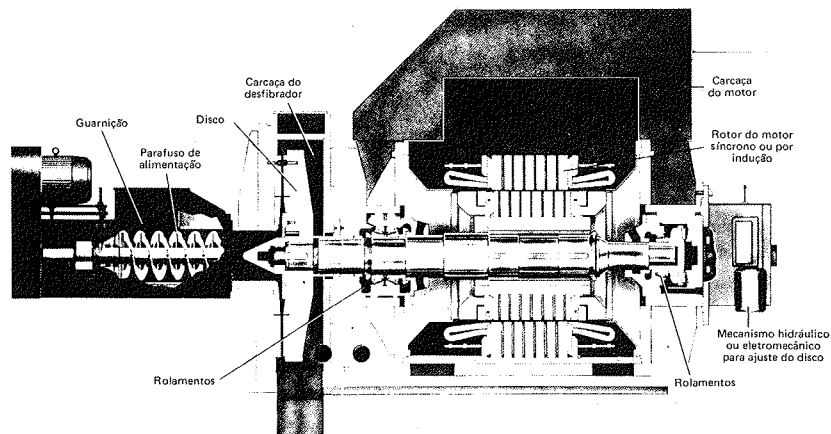
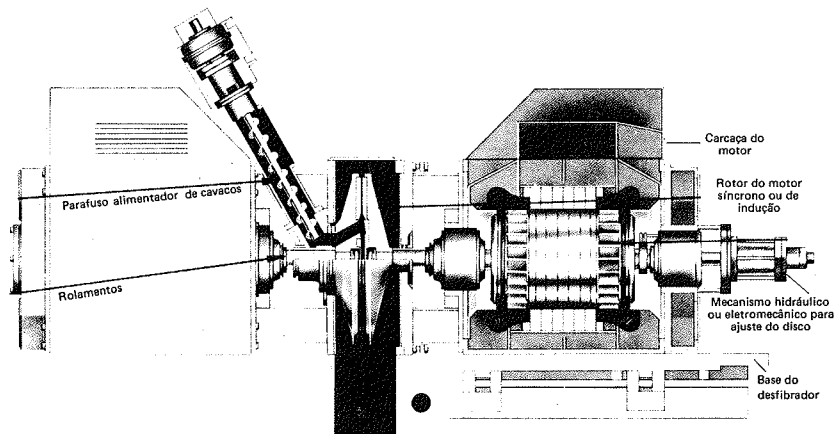


FIGURA VII.34 - Desfibreadores Beloit Jones

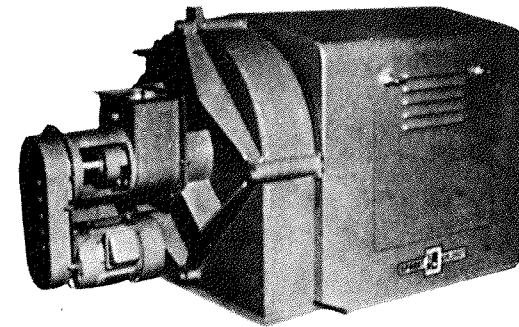


FIGURA VII.35 - Desfibrador Sprout-Waldron modelo 22-1C, potência de até 300 HP a 3 600 rpm

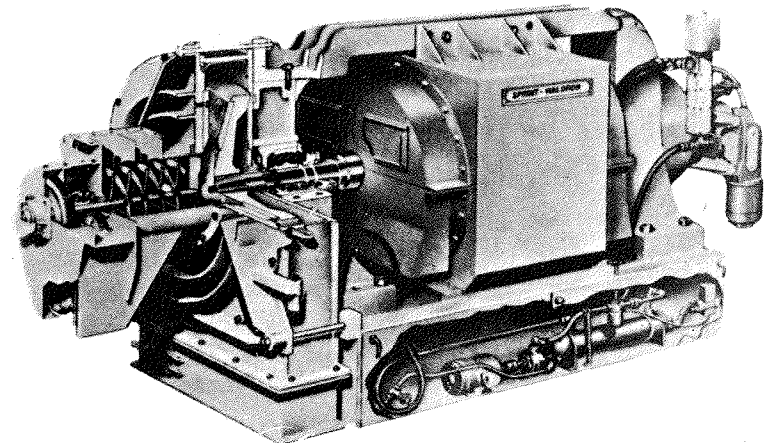


FIGURA VII.36 - Desfibrador pressurizado Sprout-Waldron modelos 36-1B (até 1 000 HP para 1 800 rpm) e 42-1B (até 2 500 HP para 1 800 rpm)

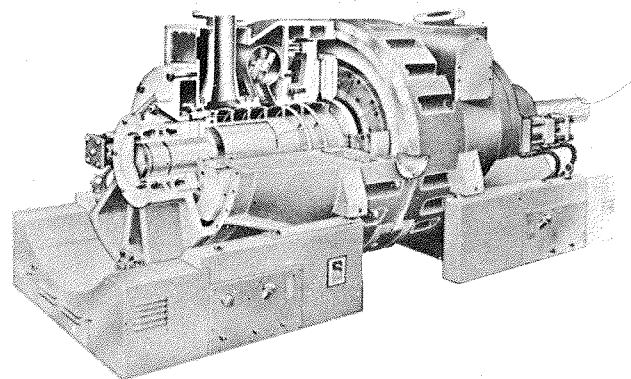


FIGURA VII.37 - Desfibrador de disco duplo, pressurizado ou despressurizado, Sprout-Waldron modelo Twin-50

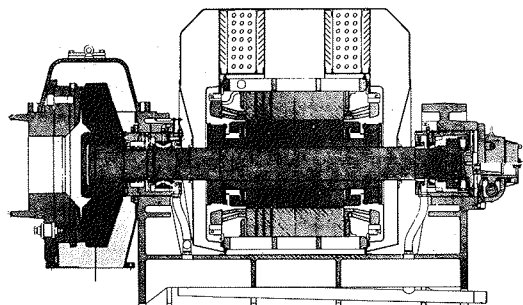


FIGURA VII.38 - Desfibrador Jylha Disc SD 42...50, fabricado pela Julhåvaara

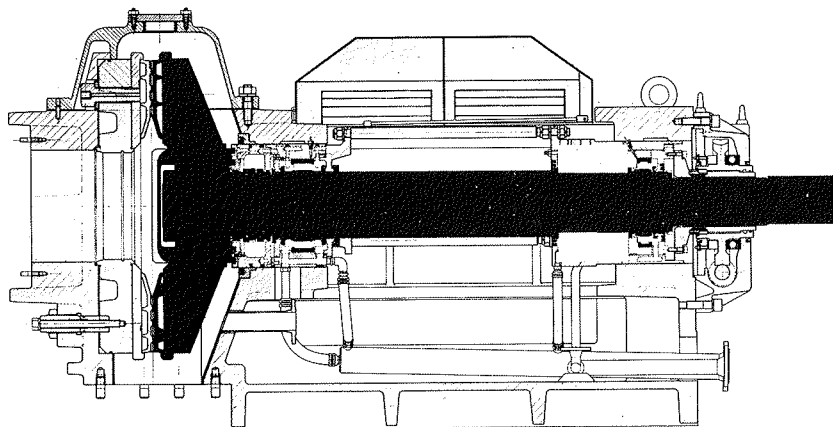


FIGURA VII.39 - Desfibrador Jylha Disc SD 52 e 54, fabricado pela Julhåvaara

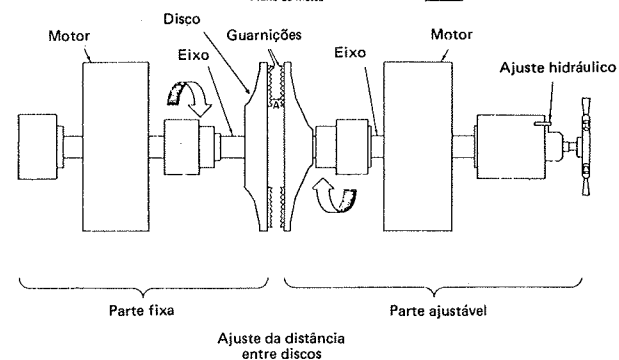
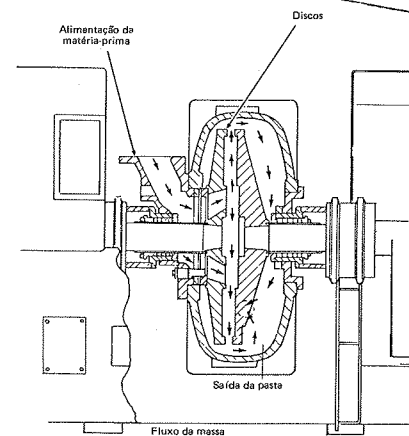
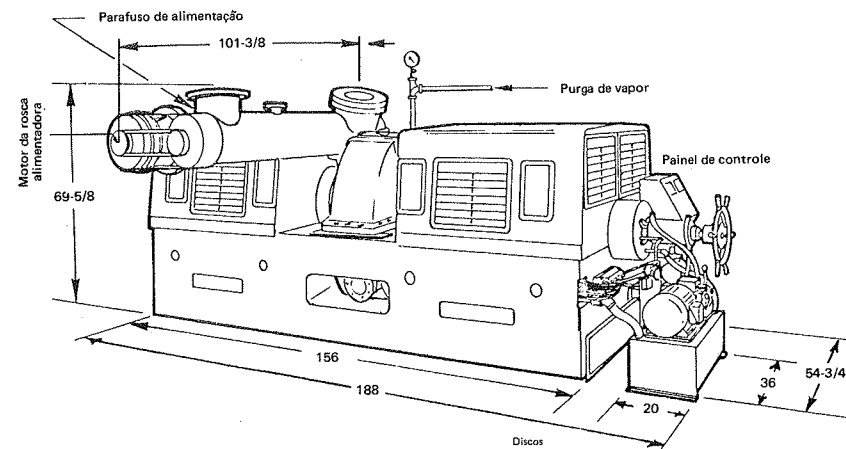


FIGURA VII.40 - Desfibrador de dois discos giratórios, em contra-rotação, pressurizado modelo n° 418-36, fabricado pela C.E. Bauer Company

TABELA VII.18 - Dados sobre os desfibradores mais usados na produção de pasta mecânica¹

| DEFIBRADOR | POTÊNCIA INSTALADA DO MOTOR | | POTÊNCIA APLICADA SOBRE O DISCO | |
|---------------------|-----------------------------|-----|---------------------------------|-----------------------|
| | HP | MW | (HP/pol ²) | (kW/cm ²) |
| Bauer 400 | 400 | 0,3 | 0,5 | 0,06 |
| 411 | 1 000 | 0,7 | 1,1 | 0,13 |
| 412 | 2 000 | 1,5 | 2,2 | 0,25 |
| 480 | 5 000 | 3,7 | 3,5 | 0,40 |
| Sprout-Waldron 41-1 | 1 500 | 1,1 | 3,1 | 0,36 |
| Defibrator RG-42 | 1 350 | 1,0 | 1,7 | 0,20 |

A Tabela VII.18 apresenta dados comparativos a respeito da potência instalada e da potência aplicada por área do disco, nos desfibradores a disco mais comumente usados².

Guarnições ou segmento de disco

Cada disco do desfibrador possui, fixado sobre sua superfície, peças em forma de setor circular, as quais são denominadas guarnições ou segmentos. A face externa da guarnição — parte que está em contato com os cavacos e a pasta — possui desenhos formados por barras e espaços vazios. Cada tipo de desenho tem uma função específica, como ilustra a Figura VII.41. Essas guarnições são geralmente fabricadas em Ni-hard ou liga-M, que são ligas de aço que contêm molibdênio e níquel, mas não contêm cromo³. O seu tempo de vida útil² pode ser de 500 a 1 500 h.

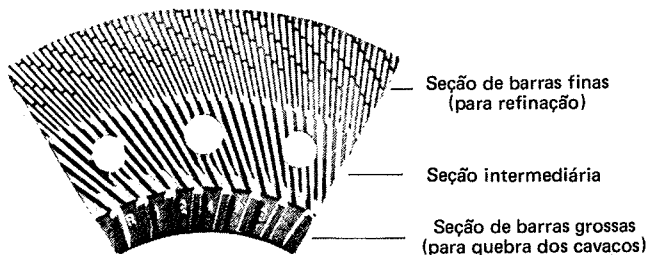


FIGURA VII.41 - Funções dos desenhos da guarnição do disco

Características e emprego da pasta mecânica de disco

As pastas mecânicas produzidas em desfibrador de disco (RMP) são destinadas aos mesmos fins que aquelas produzidas em pedra. Como já mencionado, apresentam, em relação a estas, a vantagem de ter maior resistência. Isto se deve, principalmente, a uma fração substancialmente maior de fibras longas.

Forgacs²⁰ observou que, no desfibramento a disco, as paredes das fibras são como que *descascadas* em forma de fita ou serpentinas (Figura VII.42), as quais são retiradas no sentido das microfibrilas das várias camadas da parede celular. Por terem espessura reduzida e por serem largas, estas fitas são flexíveis e se entrelaçam entre as fibras, criando ligações que são muito mais resistentes que as encontradas em pasta mecânica de pedra.

A maior uniformidade da pasta de desfibrador de disco (RMP) decorre da maior facilidade de controle do processo. O tratamento mecânico que as fibras experimentam entre as ranhuras das guarnições do disco procede de maneira bem mais uniforme, quando for comparado às pontas e cavidades da

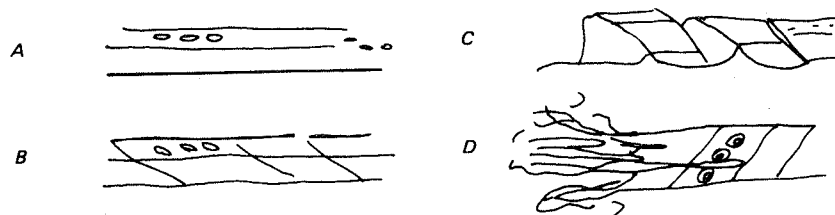


FIGURA VII.42 — Transformação esquemática da fibra. A - fibra intata; B - fibrilação por fissuras; C - fibrilação em fitas; D - fibrilação nas extremidades

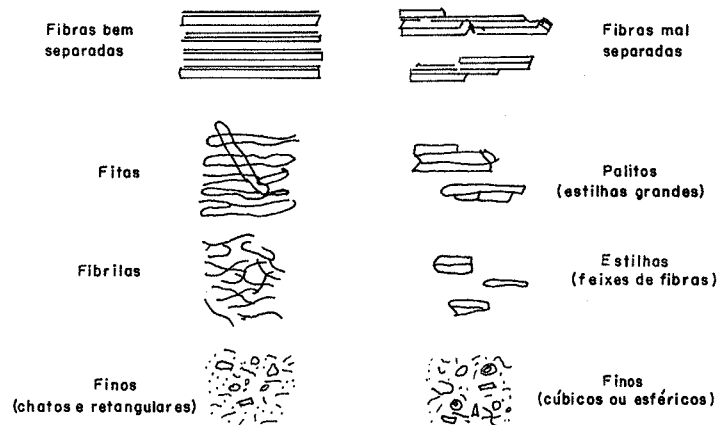


TABELA VII.19 - Comparação de pastas mecânicas

| CARACTERÍSTICAS | SGW | RMP |
|--|-------|-------|
| Consumo específico de energia por tonelada de polpa seca (kWh/t PSE) | 1 250 | 1 400 |
| Drenabilidade (CSF mL) | 80 | 110 |
| Grau de drenagem (°SR) | 72 | 65 |
| Tempo de desaguamento (s) | 24 | 12 |
| Teor de estilhas, Somerville (%) | 0,10 | 0,15 |
| Retido na peneira de 40 mesh (%) | 18 | 39 |
| Retido entre as peneiras de 40 e 80 mesh (%) | 28 | 16 |
| Retido entre as peneiras de 80 e 170 mesh (%) | 19 | 14 |
| Não retido na peneira de 170 mesh (finos) (%) | 35 | 31 |
| Gramatura (g/m ²) | 60 | 60 |
| Volume aparente específico ("bulk") (cm ³ /g) | 2,5 | 2,6 |
| Comprimento de auto-ruptura (m) | 2 900 | 3 800 |
| Elongação (%) | 2,0 | 2,0 |
| Índice de rasgo | 49 | 65 |
| Índice de arrebentamento | 13,7 | 19 |
| Dobras duplas | 661 | 1 852 |
| Coefficiente óptico de dispersão de luz (cm ² /g) | 650 | 550 |
| Alvura (% GE) | 60 | 58 |

superfície da pedra. Essa uniformidade pronuncia-se em fibras bem separadas, fitas, fibrilas, finos e, geralmente, um teor bem reduzido de estilhas. Uma ilustração esquemática destas partículas está apresentada na Figura VII.43 (p.367).

Na Tabela VII.19 apresentam-se os dados característicos de pastas mecânicas de pedra (SGW) e de desfibrador de disco (RMP), obtidas de abeto²¹.

Observa-se, nesta tabela, que os resultados de comprimento de auto-ruptura, índice de rasgo e índice de arrebentamento, resistência a dobras duplas são maiores para a pasta mecânica de desfibrador. Entretanto, observa-se, também, que a opacidade é menor que a de pasta mecânica de pedra. Isto ocorre justamente por que a primeira apresenta um teor menor de finos. Outra característica apresentada pelas pastas mecânicas de desfibrador é a latência.

Latência

Desde o início da produção de pastas mecânicas através do processamento de cavacos de madeira em desfibradores de disco, observou-se que, para o desenvolvimento de suas propriedades intrínsecas, principalmente aquelas que lhes conferem resistência mecânica, as pastas devem, após o desfibramento, ainda serem agitadas em água, em uma consistência de 1 a 2% e a temperaturas de 80 a 90°C. Em outras palavras, após o desfibramento, algumas propriedades destas pastas apresentam-se aparentemente inibidas e requerem um tratamento adicional para se desenvolverem; este fenômeno foi denominado por Beath²² de latência da pasta.

Beath e seus colaboradores verificaram, sistematicamente, quais as condições que desenvolviam as propriedades latentes das pastas mecânicas de desfibrador de disco. Com base no trabalho de May e Atack²³, postularam que muitas fibras ao saírem da zona de desfibramento entre os discos, o faziam em forma de agregados ou nódulos. Ao serem separadas individualmente destes nódulos, apresentavam-se como que "congeladas" em uma forma torcida, parecendo linhas poligonais quebradas.

Goring^{7,8} demonstrou que o amolecimento da lignina úmida começa a temperaturas próximas a 60°C, precedido do amolecimento das hemiceluloses que, também em ambiente úmido, começa a temperaturas ainda mais baixas.

Beath e seus colaboradores, em uma tentativa de explicar o fenômeno da latência, postularam que os elementos celulósicos das fibras, ao saírem do desfibrador, apresentam-se sob tensão, em decorrência do estado de distorção em que se encontram. O tratamento a quente fará com que a lignina e as hemiceluloses amoleçam. Ocorre, assim, um relaxamento das tensões, seguido de um rearranjo estrutural, que contribui, desta forma, para o desenvolvimento das propriedades intrínsecas da pasta. Na Figura VII.44 tem-se de uma forma esquemática o que acontece com as fibras²⁴.

Beath et alii²² e Jones²⁵ concluíram que a temperatura é muito importante na remoção da latência das pastas mecânicas de desfibrador de disco. A agitação da pasta é de uma importância secundária. Mostraram, ainda, que manter a pasta por mais de 10 min a temperaturas de 80 a 90°C na consistência de 1 a 2% é suficiente para a remoção da latência.

Cabe aqui observar que a pasta mecânica de pedra também apresenta latência, mas em um grau reduzido quando comparado à latência das pastas de desfibrador de disco⁴.

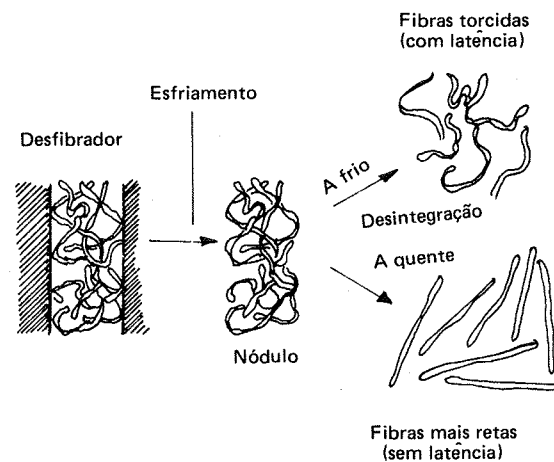


FIGURA VII.44 - Representação esquemática de formação e remoção de latência na pasta²⁴

PASTA QUIMIMECÂNICA DE DESFIBRADOR DE DISCO

Neste tipo de processo, os cavacos são impregnados com reagentes químicos antes de serem tratados mecanicamente em desfibradores de disco. Após impregnação, os cavacos podem ou não sofrer um tratamento com vapor saturado, cabendo salientar que na maioria das vezes a ação mecânica realizada no desfibrador é feita à pressão ambiente.

A composição do licor pode conter somente hidróxido de sódio, bem como outros reagentes químicos. A etapa de impregnação pode ser realizada com licor a temperaturas, ambiente ou mais elevadas.

O processo quimimecânico, em que os cavacos são pré-tratados somente com solução de hidróxido de sódio (à temperatura ambiente), e depois tratados mecanicamente em desfibradores de disco, possui uma denominação mais antiga que é a de processo semiquímico a soda a frio, e, por isto, é descrito, detalhadamente, em um item separado.

Para processos quimimecânicos (CMP) que usam licor contendo sulfito, a Figura VII.45 indica as condições típicas tanto para o processamento de coníferas como de folhosas. Na Tabela VII.20 tem-se as características de pastas obtidas por esse processo, e na Figura VII.46 tem-se o esquema de uma instalação típica⁸⁴.

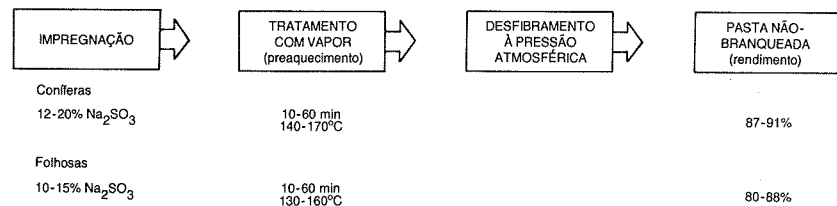


FIGURA VII.45 - Condições típicas de polpação⁸⁴

TABELA VII.20 - Propriedades físicas de pastas CMP de diferentes espécies a 350 ml de drenabilidade^e

| Matéria-prima | Rendimento (%) | Resistência a úmido (N/m) | Densidade (kg/m ³) | Índice de tração (Nm/g) | Índice de rasgo (mN.m ² /g) | Coef. Esp. de luz (m ² /kg) | Alvura ISO (%) |
|---|----------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------|--|--|----------------|
| CONÍFERAS | | | | | | | |
| <i>Pinus banksiana</i> "Jack pine" | 87 | 85 | 520 | 62 | 9,2 | 27 | 45 |
| <i>Pinus taeda</i> "Loblolly pine" | 88 | 65 | 465 | 47,5 | 10,6 | 23,5 | 45 |
| <i>Picea mariana</i> "Black spruce" | 90,5 | 100 | 550 | 66 | 8,7 | 27 | 49 |
| <i>Picea abies</i> "Scand. spruce" | 88 | 110 | 620 | 65 | 9,4 | 24 | 51 |
| FOLHOSAS | | | | | | | |
| <i>Populus tremuloides</i> "Trembling aspen" | 86,5 | 40 | 605 | 55,5 | 6,2 | 26,5 | 52,5 |

(*) Polpação 160°C, 30 min; em planta piloto, ensaios físicos CCA/SCAN.

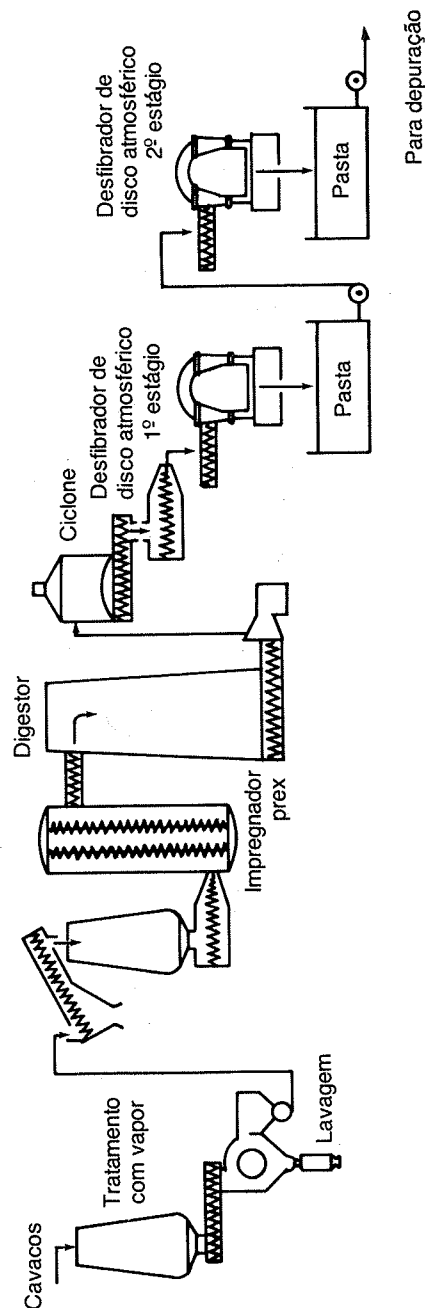


FIGURA VII.46 - CMP - Instalação típica⁸⁴

3 PASTA TERMOMECÂNICA

O processo de produção de pastas termomecânicas é uma evolução do processo Asplund (Defibrator - 1932) para produção de chapas de fibras de madeira prensadas²⁶, no qual os cavacos são preaquecidos com vapor a temperaturas entre 160 e 180°C, e desfibrados em seguida sob pressão, consumindo relativamente pouca energia (menos de 0,79 MJ/kg PSE).

A polpa de madeira obtida apresenta-se mais escura e com partículas maiores do que a das pastas produzidas por outros processos. Além disso, mesmo após refinação, não apresenta características próprias à sua utilização na fabricação de papel.

Até 1963, o processo só se aplicou à fabricação de chapas de fibras de madeira prensadas, tendo sido, a partir desta data, submetido a intensas investigações a fim de adaptá-lo à fabricação de pastas para papel.

Datam de 1968 os primeiros resultados dessas investigações²⁷. A temperatura do vapor, sob a qual os cavacos eram preaquecidos, foi reduzida para a faixa de 120 a 145°C, correspondendo a uma pressão operacional da ordem de 0,1 a 0,29 MPa (1 a 3 atm). As pastas assim produzidas podiam ser usadas para fabricação de papel-imprensa, porém o consumo de energia elétrica no processo ainda era alto.

Desde aquela data, o lado energético do processo tem sido amplamente estudado e melhorado. Entretanto, apesar do consumo de energia ainda ser elevado, o processo termomecânico está tendo uma aceitação cada vez maior na área de produção de pastas mecânicas. Isto se deve, principalmente, às características e ao potencial de utilização que as pastas termomecânicas oferecem.

DESCRIÇÃO DO PROCESSO TERMOMECÂNICO

O processo termomecânico convencional, cujo fluxograma é mostrado esquematicamente na Figura VII.47, compõe-se geralmente de dois estágios. No primeiro, os cavacos são aquecidos em presença de vapor saturado a pressões de 0,098 a 0,294 MPa (1 a 3 atm), correspondendo a temperaturas de 120 a 145°C, durante 1 a 3 min^{28 a 33}. Em seguida, os cavacos já amolecidos pelo calor e pela umidade do vapor são desagregados em desfibradores: de um disco giratório — Defibrator^{21, 29, 30, 31, 34}, Julhåvaara^{35, 36}, Sprout-Waldron³⁷ e Be-loit Jones^{38, 39} — ou de dois discos giratórios — C.E. Bauer^{32, 33} e Sunds⁴⁰.

No processo termomecânico, o desfibramento dos cavacos é feito sob as mesmas condições em que se efetuou o seu aquecimento, ou seja, pressurizado^{21, 29 a 35, 41}. Entretanto, este desfibramento também pode ser realizado sob pressão mais reduzida, até mesmo sob pressão atmosférica, como é o caso do processo utilizado pela Svenska Cellulose AB, na Suécia^{42, 43}.

O segundo estágio do processo consiste em um desfibramento complementar da pasta. Esse tratamento final, onde estilhas são reduzidas a fibras, é efetuado em desfibradores despressurizados. Este estágio do processo tradicional também apresenta alternativas, como no caso do processo Tandem^{*35, 41}, onde o desfibramento posterior da pasta é, neste caso, também realizado sob pressão.

(*) Termo universal, que caracteriza duas ou mais pessoas dispostas em série, realizando um trabalho, por exemplo, quando duas ou mais pessoas pedalam uma bicicleta.

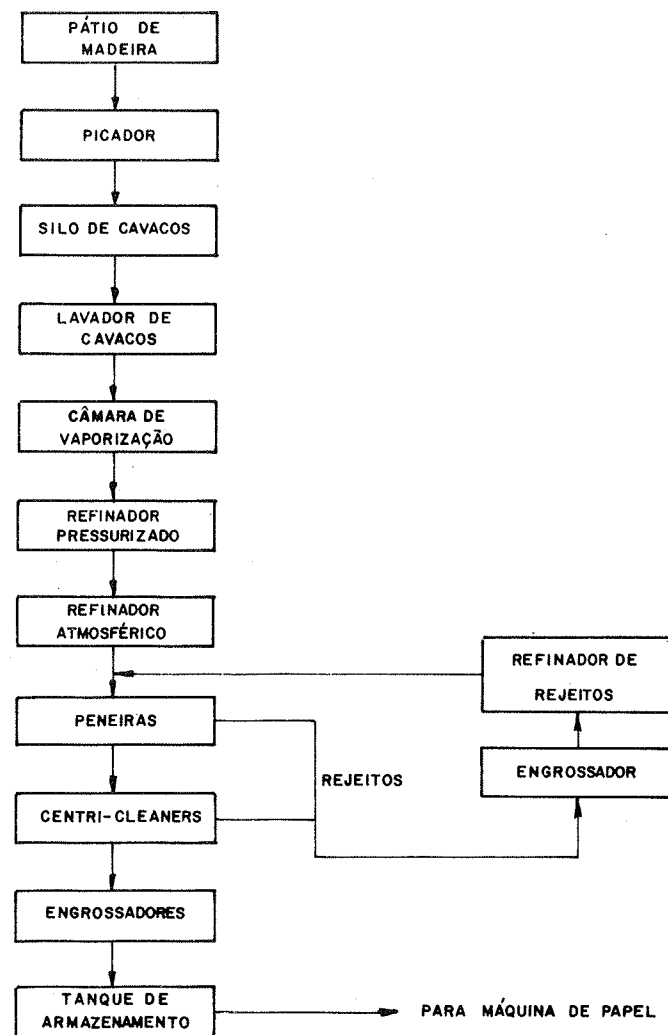


FIGURA VII.47 - Fluxograma simplificado do processo termomecânico

EQUIPAMENTOS NO PROCESSO TERMOMECÂNICO

O processo termomecânico é apresentado segundo duas configurações básicas de equipamentos, sendo que na mais comum o preaquecedor de cavacos é vertical (Figura VII.48); na configuração fornecida pela C. E. Bauer, o preaquecedor é horizontal (Figura VII.49) e na fornecida pela Sprout-Waldron, é inclinado, ambos na forma de vaso cilíndrico com roscas transportadoras.

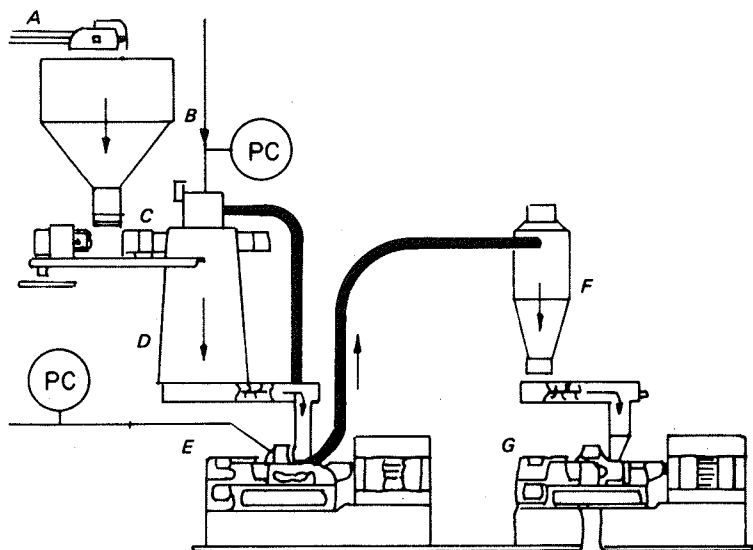


FIGURA VII.48 - Processo termomecânico Asplund²⁹. A - cavacos; B - silo; C - rosca de alimentação; D - preaquecedor; E - refinador pressurizado; F - ciclone de pasta; G - refinador atmosférico

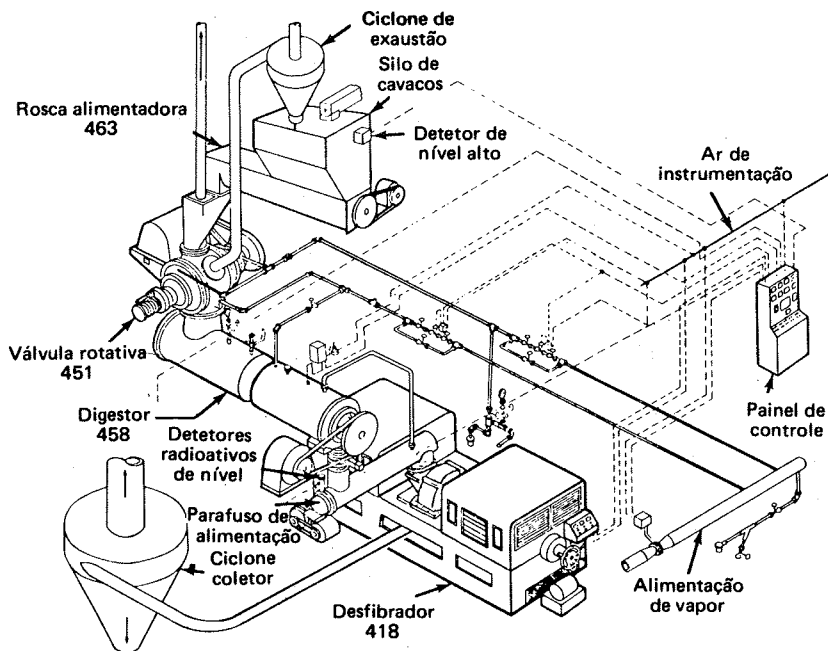


FIGURA VII.49 - Sistema Bauer com desfibrador pressurizado²⁷

Exemplos de desfibreadores pressurizados que são utilizados neste processo são mostrados nas Figuras VII.31 e VII.33 a VII.40.

Nestas figuras, as guarnições utilizadas nos discos são de tipo análogo àquelas utilizadas no processo de pasta de desfibrador (ver item *Guarnição de disco*, p.366).

VARIÁVEIS DO PROCESSO TERMOMECÂNICO

Dentre as variáveis que influenciam o processo termomecânico têm-se:

- espécie, natureza, formato e distribuição granulométrica da matéria-prima a ser processada;
- temperatura de aquecimento da matéria-prima;
- tempo de aquecimento da matéria-prima;
- vapor utilizado no aquecimento da matéria-prima;
- umidade da matéria-prima e consistência de desfibramento;
- geometria das guarnições do disco do desfibrador e sua velocidade periférica (rotações por unidade de tempo);
- distribuição entre ambos os estágios, primeiro e segundo, da energia aplicada.

Espécie de matéria-prima

Tanto o processo termomecânico, como a pasta lignocelulósica resultante apresentam características que dependem da espécie de matéria-prima processada. Assim, ao se processar, por exemplo, abeto (conífera) pelo processo termomecânico até um índice de drenagem de 100 mL CSF, consome-se 6,44 MJ/kg PSE (100 HP.dia/tc PSE)²⁸. Já o *Eucalyptus saligna* impregnado com 1,5% de Na₂SO₃, processado sob as mesmas condições anteriores, consome cerca de 8,69 MJ/kg PSE²⁹.

A madeira *Eucalyptus* necessita de um pré-tratamento, pois o processamento a quente confere, à pasta resultante, uma tonalidade pardacenta, o que não acontece com o abeto.

Madeiras de um mesmo gênero reagem, conforme a espécie, diferentemente no processo termomecânico. Por exemplo, *Pinus bankziana* ("Jack pine")²⁸ e *Pinus elliottii* var. *elliottii*³³, para níveis equiparáveis de drenabilidade CSF, consomem, respectivamente, 5,93 MJ/kg PSE e 7,47 MJ/kg PSE.

A natureza, o formato e a granulometria da matéria-prima também influem no processo termomecânico; por exemplo, uma mistura de 75% de abeto ("spruce") mais 25% de serragem consome cerca de 5,10 MJ/kg PSE⁴⁴, enquanto o abeto sozinho consome cerca de 5,80 MJ/kg PSE²⁸.

Temperatura de aquecimento

Quando cavacos de madeira são desfibreados a temperaturas superiores a 140°C, as fibras separam-se facilmente. Bystedt e Asplund^{3, 30, 36} atribuem essa separação relativamente fácil das fibras ao fato da lignina ter sofrido, a 140°C, um amolecimento térmico reversível caracterizado pela passagem por

um estado chamado de ponto de transição vítrea. Assim, a madeira passa de um estado rígido a um estado plástico, semelhante à borracha⁴⁵.

No estado plástico, a estrutura da madeira é desfeita na lamela média^{30, 36, 47}, que é rica em lignina. Esta lignina, após resfriamento, volta ao estado vítreo e forma um obstáculo à subsequente fibrilação das paredes das fibras, tornando-as impróprias para sua utilização na formação do papel.

Se os cavacos forem desfibrados a temperaturas entre 120 e 140°C, a maior parte da lignina, ainda que amolecida, permanecerá no estado vítreo durante a separação das fibras. Esta separação não ocorre mais na lamela média, mas sim na parede mais externa da fibra (parede primária), onde a concentração de lignina é menor. Na parede primária da fibra aparecem fraturas que tornam a secundária mais acessível à fibrilação^{30, 36, 47}.

Para o desfibramento da madeira em escala industrial, a Defibrator^{30, 36} recomenda que se trabalhe com temperaturas de 120 a 140°C no estágio de preaquecimento dos cavacos. Isto permite a produção de pastas com um pequeno teor de estilhas e um alto teor em fibras longas, pouco danificadas e apresentando maior resistência mecânica. Segundo a C.E. Bauer, a temperatura indicada para o aquecimento dos cavacos deve estar entre 139 e 149°C³².

Outra influência da temperatura de aquecimento dos cavacos é que temperaturas mais altas tendem a escurecer a pasta resultante.

Vapor utilizado no processo

Segundo Asplund³⁶, Bystedt³⁰ e Ryrberg⁴⁸, o consumo de energia se reduz a um mínimo, quando a pressão é mantida entre 0,098 e 0,245 MPa (1 a 2,5 atm). Quando, porém, a pressão excede a 0,294 MPa (3 atm), o consumo de energia começa a subir rapidamente, ocorrendo diminuição de alvura, opacidade e volume específico aparente.

Quando destinada a fins gráficos, as pastas devem ser produzidas sob pressão inferior a 0,196 MPa (2 atm), para obtenção de melhores características ópticas³⁶.

O vapor utilizado deve ser saturado. Baldwin e Goring⁸ explicam que a temperatura de amolecimento da lignina (normalmente entre 160 e 200°C) sofre um abaixamento quando esse composto amorfo está em presença de umidade, permitindo que se processe o desfibramento dos cavacos a temperaturas menores. Comentam, ainda, que o tratamento com vapor saturado pode ser considerado o causador da quebra das ligações existentes entre celulose, hemiceluloses e lignina, favorecendo, assim, o amolecimento e a mobilidade dos compostos amorfos na estrutura da fibra.

Tempo de aquecimento

No processo termomecânico, os cavacos são retidos no preaquecimento durante 1 a 3 min, pois tempos mais longos de aquecimento contribuem para o escurecimento da pasta. Além disso, o tempo de aquecimento dos cavacos é o fator que controla quantitativamente a produção de pasta.

Teor de umidade da matéria-prima e consistência durante o desfibramento

Experiências em planta piloto⁴⁹ indicaram que, para o máximo desenvolvimento das qualidades da pasta termomecânica, a matéria-prima deve possuir um teor de umidade que corresponda ao ponto de saturação das fibras, condição que deve prevalecer já antes do seu amolecimento durante o preaquecimento.

Observou-se, também, que se pode processar cavacos com consistências entre 10 e 65%, obtendo-se pastas de boa qualidade. Entretanto, as pastas tendem a apresentar um maior teor de estilhas quanto mais secos forem os cavacos usados.

O teor de umidade da matéria-prima irá influir diretamente na consistência da massa durante o desfibramento, a qual pode ser alterada por adições diretas de água no "olho" do desfibrador.

A consistência de desfibramento deve ser mantida a níveis tais que a umidade dissipe o calor excessivo gerado durante a separação das fibras, transformando-se em vapor, e consiga explorar todas as vantagens que existem quando o desfibramento é feito em alta consistência, onde o atrito se dá mais entre fibras do que entre estas e as paredes metálicas do disco. Na prática industrial, a consistência mantida durante o desfibramento de cavacos está entre 25 e 40%^{21, 28, 29, 50, 53}

Geometria do disco e sua velocidade periférica

Uma peça de madeira à temperatura ambiente é um corpo rígido. As fibras inseridas em uma matriz de lignina dificilmente podem se separar dela por meios mecânicos sem serem danificadas.

No processo em desfibrador de pedra ou de disco, a madeira é exposta a uma série de ciclos rápidos de compressão e descompressão. Parte da energia fornecida ao processo é absorvida pela madeira, cuja temperatura aumenta.

Giertz⁴⁷ e Hauan⁴⁶ comentam experiências realizadas no Instituto Sueco de Papel e Celulose pelo grupo Höglund e Tistad^{54, 55}; mostram que cavacos de bétula submetidos a ciclos de compressão e descompressão com uma frequência de impactos da ordem de 5 Hz apresentam, a 100°C, o valor máximo de calor interno. Aumentando-se a frequência de impactos, desloca-se o valor máximo para temperaturas mais altas.

Em desfibradores de disco, onde a frequência de impactos sobre a madeira é da ordem de 10⁴ a 10⁶ Hz, admite-se^{46, 47} que a máxima absorção de energia para a bétula se dá a temperaturas entre 125 e 135°C.

No processo termomecânico, a madeira é aquecida antes do desfibramento. Este aquecimento do material fibroso em ambiente úmido (vapor saturado) não só contribui para o amolecimento de seus componentes, mas também desloca o máximo de absorção de energia para valores mais altos, sem causar danos às fibras⁴², definindo uma nova faixa de transição vítrea, que é função das condições reinantes entre os discos do desfibrador, do material processado e, ainda, do diâmetro, do desenho das guarnições e da velocidade periférica do disco⁴⁷.

Distribuição da energia aplicada no processo

A separação das fibras, como explicada anteriormente, é mais fácil e completa quando os cavacos são desfibrados em temperatura elevada.

Segundo Charters³², pode-se, conforme a espécie, desfibrar madeira aplicando-se quantidades moderadas de energia, 1,14 a 1,62 MJ/kg PSE (400 a 450 kWh/t PSE), e a pasta assim obtida, mesmo depois de uma refinação, não apresenta as características mecânicas adequadas à fabricação de papel. Somente quando considerável quantidade de energia é aplicada no estágio termomecânico de, no mínimo, 2,52 a 3,24 MJ/kg PSE (700 a 900 kWh/t PSE), consegue-se obter uma pasta com boa resistência mecânica e com teor reduzido de estilhas, condições que são as características mais desejadas na pasta termomecânica.

Segundo Giertz⁴⁷, essa quantidade adicional de energia é necessária para que as fibras se separem antes por fadiga do que por cisalhamento, quando a madeira é submetida aos impactos de compressão e descompressão entre os discos do desfibrador.

A prática tem demonstrado que as melhores pastas são obtidas pelo próprio processo termomecânico, quando a energia gasta no primeiro estágio representa 50 a 60% do total consumido^{51, 53, 56}.

CARACTERÍSTICAS E EMPREGO DA PASTA TERMOMECÂNICA

Resistência mecânica

É maior do que a das pastas produzidas em pedra e em desfibradores de disco não-pressurizados^{26, 28, 37}. Como já ressaltado, é esta característica que permite diminuir a quantidade de pasta química na confecção do papel-jornal, sem perda de sua resistência⁵⁷.

Teor de estilhas

É baixo e constitui praticamente a metade dos teores médios encontrados tanto nas pastas produzidas em pedra⁵⁸, quanto naquelas produzidas em desfibradores despressurizados de disco. Devido a esta propriedade, Charters⁵⁹ e Kurdin³⁷ comentam que já existem usinas termomecânicas que dispensam o uso de depuradores centrífugos.

Lisura

É maior que a encontrada nas misturas de pasta mecânica de pedra com pasta química⁴².

Coefficiente de espalhamento de luz

É menor que os índices apresentados por pastas produzidas tanto em pedra quanto em desfibradores de disco. Segundo Giertz⁴⁷, em uma pasta ter-

momecânica de boa qualidade, a fração de fibras longas é tão grande que não permite a confecção de um papel-jornal apenas com este material, devido à sua baixa opacidade, restrição aliás descartada no decorrer dos estudos posteriores.

Alvura

Geralmente é 0,5% inferior à alvura das pastas produzidas em desfibradores de disco despressurizados. Longos períodos para aquecimento dos cavacos e altas pressões durante o desfibramento, geralmente, contribuem para o escurecimento da pasta.

Drenabilidade ("Canadian Standard Freeness")

Referido a um mesmo nível de consumo de energia durante o desfibramento, a drenabilidade da pasta termomecânica é geralmente menor que a obtida com pastas produzidas em pedra. Esta característica é importante para as máquinas de papel que têm menor capacidade de drenagem de água⁴⁴.

Teor de fibras longas (por unidade de massa)

É maior quando comparado com o teor de fibras longas encontrado nas pastas mecânicas de pedra; o teor de finos é menor, mas suas partículas são mais uniformes⁶⁰.

Latência

As pastas termomecânicas apresentam esta característica em alto grau⁶¹.

Resistência mecânica a úmido

É menor do que a das pastas mecânicas de pedra, mas o alongamento a úmido é maior⁴⁴.

Imprimibilidade

A capacidade de receber tinta de impressão mostrou-se promissora⁴⁴. Segundo Fossum et alii⁶², a pasta termomecânica mostra possibilidades para se encontrar soluções ótimas no que diz respeito a níveis de alvura, estabilidade de cor e resistência de papel.

Quanto ao emprego, as pastas termomecânicas têm mostrado um potencial bastante grande, embora ainda não totalmente explorado⁶³.

Desde que este processo passou a ser implantado industrialmente, as pastas produzidas têm sido empregadas nos diferentes tipos de papéis que costumam utilizar pasta mecânica, sendo também sua principal aplicação em papéis-imprensa.

TABELA VII.21 - Características de pastas *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*

| CARACTERÍSTICAS | EUCALYPTUS SALIGNA | | | | PINUS ELLIOTTII | | | |
|--|--------------------|-------------------------|----------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| | Soda a frio | Quimi-mecânica de pedra | Termo-mecânica | Mecânica de pedra | Mecânica de desfibrador | Termomecânica Laboratório | Termomecânica Comercial | |
| Energia MJ/kg SA (HPD/ADST) | 3,15 (44,5) | 3,71 (52,3) | 4,26 (60,1) | — (—) | — (—) | — (—) | — (—) | |
| Drenabilidade CSF (mL) | 222 | 129 | 66 | 32 | 71 | 43 | 51 | |
| Grau de refinação (°SR) | 49 | 62 | 77 | 87 | 74 | 82 | 79 | |
| Índice de arrebatamento | 21,2 | 16,2 | 7,1 | 10,7 | 11,5 | 17,7 | 18,3 | |
| Índice de rasgo | 56 | 44 | 22 | 36 | 66 | 69 | 74 | |
| Comprimento de auto-ruptura (m) | 3 619 | 3 433 | 1 733 | 2 680 | 2 782 | 4 000 | 3 680 | |
| Teor de estilhas (%) | 0,07 | 0,36 | 0,08 | 0,10 | 0,20 | 0,04 | 0,07 | |
| Classificação das fibras (Bauer MacNett) | | | | | | | | |
| R 28 ^a (%) | 1,2 | 2,4 | 0,7 | 3,9 | 22,0 | 19,6 | 22,0 | |
| R 100 ^a (%) | 64,7 | 55,1 | 39,3 | 32,0 | 36,5 | 34,3 | 36,4 | |
| P 100 ^a (%) | 34,1 | 42,5 | 60,0 | 64,1 | 41,5 | 46,1 | 41,6 | |

(^a) R 28 = fração da pasta retida na peneira de 28 mesh.

(^b) R 100 = fração da pasta retida na peneira de 100 mesh.

(^c) P 100 = fração da pasta que passou pela peneira de 100 mesh.

Informações sobre pastas termomecânicas produzidas com madeiras utilizadas no Brasil são encontradas no trabalho da C.E. Bauer, cujos principais resultados estão apresentados na Tabela VII.21.

Segundo a C.E. Bauer³³, no caso de eucalipto, a única melhoria obtida pelo processo termomecânico é o baixo teor de estilhas e a boa distribuição das fibras. Comenta-se, ainda, que no caso do *Pinus elliottii* foi observada uma leve economia no consumo de energia elétrica.

4 PASTA QUIMITERMOMECÂNICA

Pastas quimitermomecânicas são produzidas amolecendo-se primeiro a estrutura lenhosa da madeira por um ligeiro pré-tratamento químico seguido da separação das fibras, sob pressão, em um desfibrador de disco.

O amolecimento químico é menor do que o verificado nas pastas semi-químicas, razão pela qual é necessário um tratamento mecânico mais intenso durante o desfibramento. Em consequência, a pasta apresenta um teor relativamente elevado de finos, o que a faz, em muitos aspectos, similar à pasta mecânica de pedra.

Análogo ao processo termomecânico, na produção de pastas quimitermomecânicas, também, nota-se a influência da faixa de transição vítrea da lignina no modo em que são separadas as fibras. Recapitulando-se, no processo termomecânico tem: os ciclos de compressão e descompressão sobre a madeira, que contribuem para posicionar a faixa de transição vítrea em um nível de temperatura mais baixo; o teor de umidade, que contribui para abaixar mais este nível. No caso do processo quimitermomecânico, além desses fenômenos, tem-se ainda a influência do pré-tratamento alcalino, que contribui ainda mais para reduzir o referido nível. Isto deve-se à sulfonação e ao inchamento que a lignina sofre⁴⁷.

Na Figura VII.50 tem-se as condições típicas utilizadas no processamento quimitermomecânico tanto de coníferas, como de folhosas.

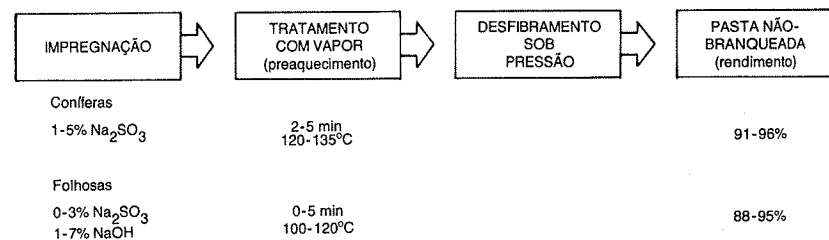
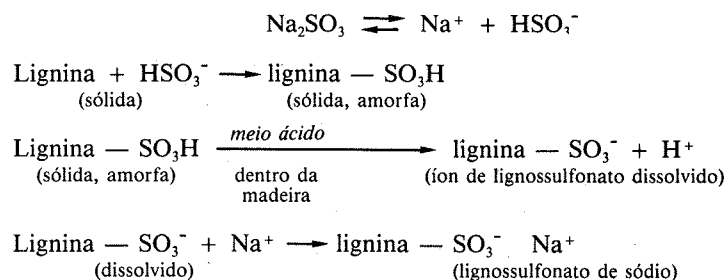


FIGURA VII.50 - Condições típicas do processo quimitermomecânico

SULFONAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA PASTA

O processo quimitermomecânico foi desenvolvido, principalmente, para o processamento de folhosas, cuja madeira é mais fácil de se impregnar; em muitos casos apresenta pastas amarronzadas quando submetidas ao calor, como é o caso do eucalipto²⁹.

Como licor para impregnação, têm sido usadas soluções contendo sulfite de sódio, ou em misturas com hidróxido. Após a impregnação, os cavacos sofrem um ligeiro cozimento em vapor a temperaturas de 120 a 140°C, durante 2 a 3 min, o que basta para iniciar as reações de sulfonação da lignina. Isto leva à formação, na madeira, de ácido lignossulfônico no estado sólido e não dissolvido, como acontece no processo sulfite, ou seja:



Observa-se que, com a formação da estrutura lignina SO_3^- , a lignina nativa, que se caracteriza pela sua natureza hidrófoba, começa a inchar e absorver água. Ao mesmo tempo, as hemiceluloses de baixa massa molecular são degradadas.

Esses efeitos dos reagentes, embora não tão amplos como no caso do processo químico ou mesmo dos semiquímicos, fazem com que o rendimento em pasta se situe na faixa de 80 a 90%.

Durante o desfibramento dos cavacos, tanto a sulfonação como o inchamento da lignina da lamela média facilitam a separação das fibras, principalmente no que diz respeito à separação de fibras inteiras.

A Tabela VII.22 apresenta as características de pastas quimtermomecânicas produzidas com cavacos pré-tratados com vários licores⁶⁴.

De um modo geral, as características da pasta são influenciadas pelo grau de sulfonação do seguinte modo⁶⁵:

- comprimento de auto-ruptura: é função do grau de sulfonação da lignina (Figura VII.51), desde que a comparação seja feita a um mesmo nível de energia específica (kWh/t PSE);
- energia necessária ao desfibramento, medida em kWh/t PSE: é função do grau de sulfonação da madeira, conforme mostra a Figura VII.52;
- índice de rasgo, medido em $\text{mN.m}^2/\text{g}$, é função do grau de sulfonação da madeira (Figura VII.53);
- coeficiente específico de espalhamento de luz ("specific scattering coefficient"), expresso em cm^2/g : diminui com a sulfonação (Figura VII.54).

Na Tabela VII.23 são apresentadas as características de pastas obtidas com bétula pelos seguintes processos: de desfibrador de disco (RMP), quimtermomecânico de desfibrador de disco (CMP), termomecânico (TMP) e quimtermomecânico (CTMP).

A alvura da pasta CTMP, como Giertz⁴⁷ comenta, depende não só da cor original da madeira, mas pode também ser influenciada pelas condições de processo. Para muitas espécies de madeira, seus corantes naturais são parcialmente extraídos quando o seu pré-tratamento é efetuado com bissulfite.

TABELA VII.22 - Características de pastas quimtermomecânicas de madeira de abeto preto ("black spruce") pré-tratada com vários tipos de licores⁶⁴

| TIPO DE LICOR USADO NO PRÉ-TRATAMENTO* | CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS | | | CARACTERÍSTICAS FÍSICAS (100 mL CSF) | | | | |
|--|---|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------|------------|---------------|
| | % SO_2 sobre a massa da madeira S.E. | Tratamento | Energia MJ/kg PSE (kWh/PSE) | Índice de arrebatamento | Comprimento de auto-ruptura (km) | Índice de rasgo | Alvura (%) | Opacidade (%) |
| Sem pré-tratamento | — | TMP normal | 8,7 (2 410) | 31 | 5,1 | 100 | 51 | 93 |
| Sulfite ácido (pH 1,8) (50 g/L) | 10 | 90 min 110°C | 9,5 (2 630) | 37 | 6,4 | 95 | 59 | 88 |
| Bissulfite (pH 5,0) (55 g/L) | 11 | No olho do desfibrador | 8,7 (2 410) | 33 | 5,8 | 104 | 52 | 95 |
| Sulfite neutro (pH 9,0) (50 g/L) | 7 | No olho do desfibrador | 8,2 (2 280) | 34 | 5,9 | 100 | 57 | 92 |

(*) Concentração do reagente no licor.

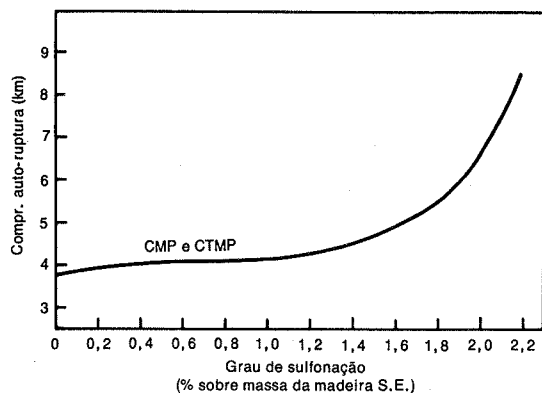


FIGURA VII.51 - Influência do grau de sulfonação da pasta no comprimento de auto-ruptura

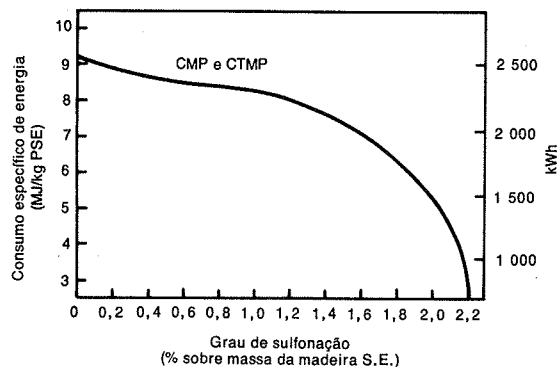


FIGURA VII.52 - Influência do grau de sulfonação no consumo específico de energia

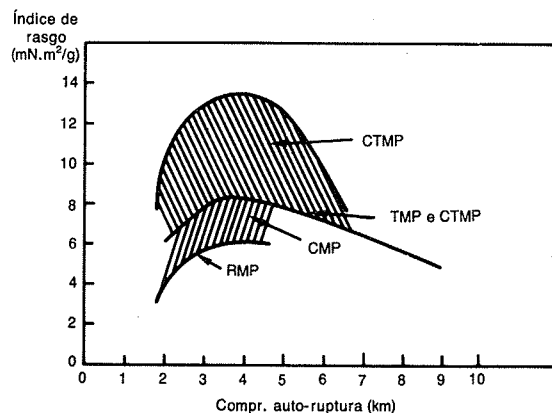


FIGURA VII.53 - Índice de rasgo contra comprimento de auto-ruptura, para várias pastas

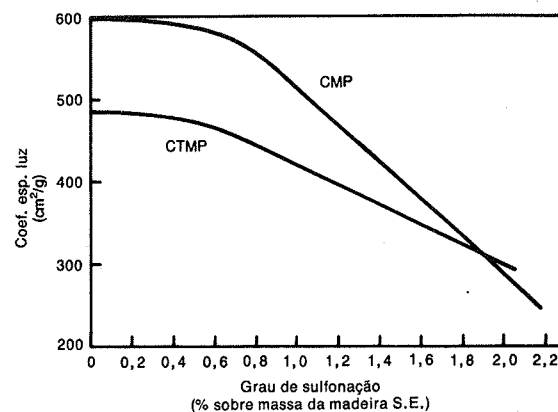


FIGURA VII.54 - Influência do grau de sulfonação sobre o coeficiente específico de espalhamento de luz (opacidade)

TABELA VII.23 - Características de pastas de bétula produzidas por diferentes processos mecânicos⁴⁶

| CARACTERÍSTICAS | PROCESSOS | | | |
|-------------------------------|-----------|------|-------|-------|
| | RMP | TMP | CMP | CTMP |
| Temperatura de cozimento (°C) | — | 135 | — | 135 |
| Drenabilidade (CSF, mL) | 154 | 140 | 138 | 270 |
| Fibra longa (HURUM, %) | 4 | 4 | 14 | 51 |
| Estilhas Sommerville (%) | 4,3 | 0,41 | 1,1 | 0,2 |
| Auto-ruptura (m) | 500 | 700 | 1 100 | 1 600 |
| Índice de rasgo | 11 | 11 | 17 | 30 |
| Alvura (SCAN, %) | 55,8 | 53,2 | — | 62 |

Com madeiras claras é possível obter-se pastas não-branqueadas com grau de alvura entre 65 e 75% SCAN.

Embora o processo CTMP tenha sido inicialmente desenvolvido para o processamento de folhosas, aplica-se também à produção de pastas de coníferas que se destinam à fabricação de papel para fins higiênicos. Notou-se que este tipo de pasta conserva sua capacidade de absorção de líquidos mesmo após um tempo prolongado de armazenamento, o que não acontece com as outras pastas mecânicas, conforme pode-se observar na Figura VII.55.

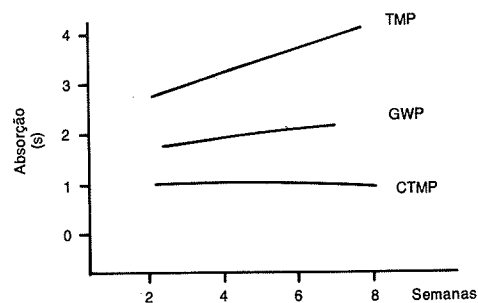


FIGURA VII.55 - Capacidade de absorção de líquido (STFI Aquameter) versus tempo de armazenamento de diferentes tipos de pastas mecânicas feitas com abeto

EQUIPAMENTOS E FLUXOGRAMA TÍPICOS

Os equipamentos utilizados para a fabricação de pastas CTMP são praticamente os mesmos empregados para a fabricação de pasta termomecânica, pois a adição dos reagentes pode ser feita quando os cavacos são alimentados pela rosca antes do preaquecedor, ou diretamente no "olho" do desfibrador. O desfibrador possui um sistema de impregnação que é acoplado inteiramente ao corpo do preaquecedor (Figura VII.56).

Conforme o tamanho da rosca de impregnação, o equipamento pode ser usado tanto para a fabricação de pasta CTMP (2 a 3 min de tempo de retenção), como para pasta semiquímica (20 min ou mais de tempo de retenção). Nas Figuras VII.57 a VII.60 são apresentados fluxogramas típicos do processo CTMP⁸⁴

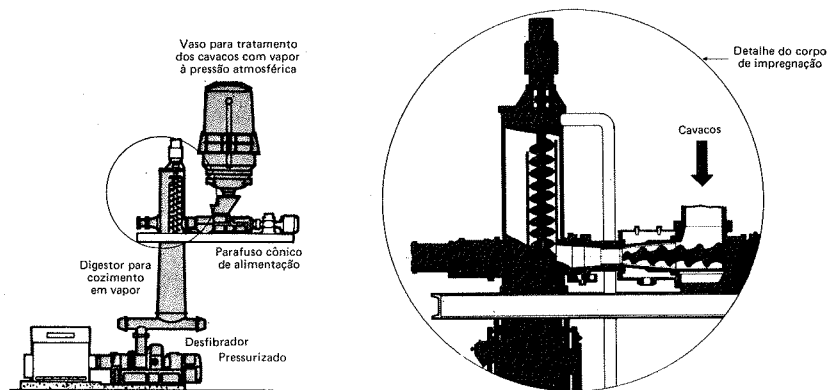


FIGURA VII.56 - Dispositivo PREX para impregnação de cavacos tanto no processo CTMP, como para NSSC (Defibrator)

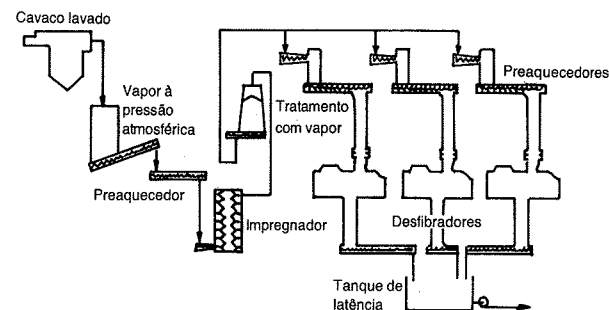


FIGURA VII.57 - Fluxograma CTMP para fabricação de pasta para cartão⁸⁴

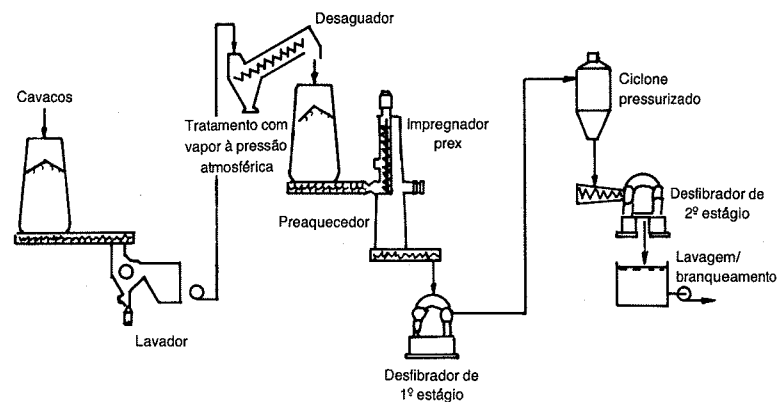


FIGURA VII.58 - Melhoramentos — Linha TMP/CTMP (capacidade 70 t/d)⁸⁴

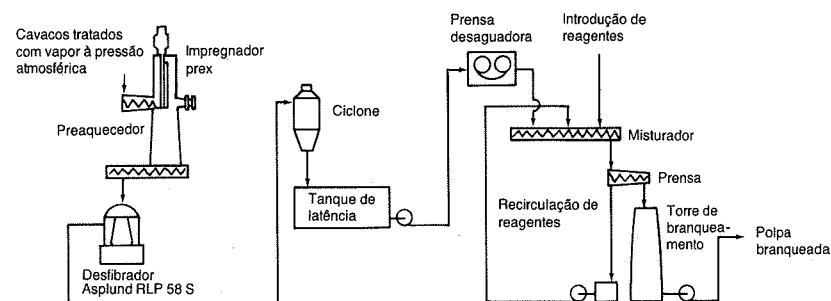


FIGURA VII.59 - Fluxograma da linha de pasta fofa da Billerud AB, Skoghall, Suécia⁸⁴

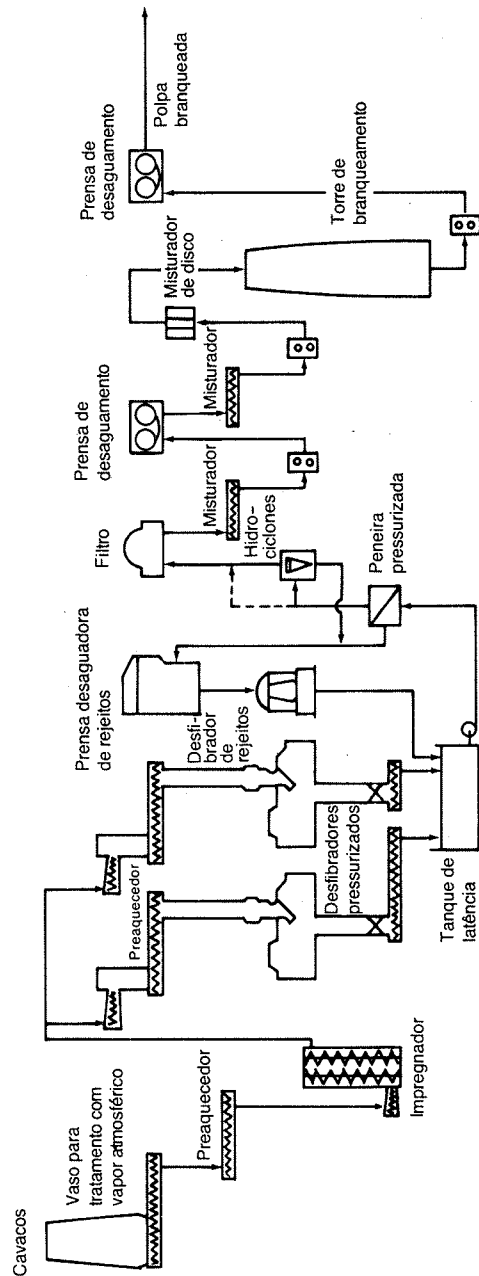


FIGURA VII.60 - SCA Östrand — Fluxograma CTMP para fabricação de pasta fofa ("fluff")*

PROCESSAMENTO DE FIBRAS ANUAIS

Os processos quimimecânicos e quimtermomecânicos também são utilizados para o processamento de plantas anuais, como palha de trigo e bagaço de cana-de-açúcar. Na Figura VII.61 esquematiza-se um processo quimimecânico tradicional para fabricação de pasta de palha de trigo. Inicialmente, a palha é picada e transportada para um "hidrapulper", onde é tratada com o licor até uma consistência de 10%. A temperatura é mantida por 1 h a 100°C. Após esse tratamento, a massa é descarregada em um tanque de onde é bombeada a um refinador.

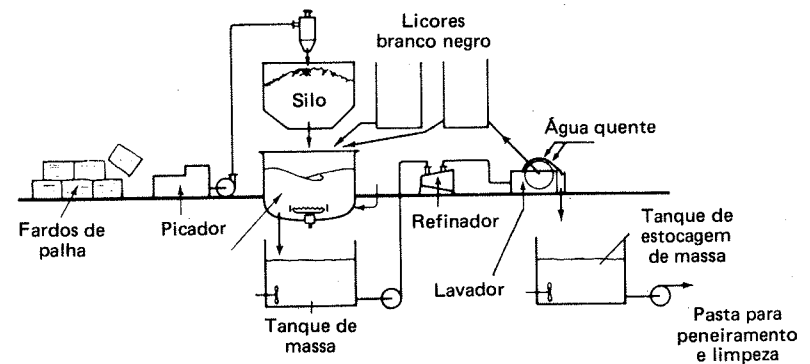
Vários tipos de licor têm sido utilizados nas mais diferentes condições de processo. A carga de álcali normalmente utilizada é de 60 a 120 kg de álcali ativo por tonelada de palha. Cozimentos a temperaturas de 75, 85 e 95°C têm sido também testados, verificando-se que, na temperatura mais alta e depois de 5 min, ocorre cerca de 55% da designificação total da palha, e após 60 min a designificação chega a 70%.

Os rendimentos são da ordem de 65 a 70% e as pastas obtidas são geralmente utilizadas na fabricação de capa e miolo para papelão ondulado¹⁶.

Para a utilização de bagaço de cana para a fabricação de pastas celulósicas, o processo mais difundido é o *soda a quente*, da firma PEADCO — "Process Evaluation and Development Corporation".

Segundo esse processo (Figura VII.62), o bagaço da cana é inicialmente desmedulado a seco em um aparelho semelhante a um moinho vertical de martelos. Uma peneira, que envolve o compartimento dos martelos, deixa passar a medula, separando-a do bagaço desmedulado. Este bagaço possui cerca de 70 a 75% de fibras. A medula é queimada em caldeira e o bagaço desmedulado é lavado, podendo ainda ser desmedulado, também, a úmido em um equipamento análogo ao desmedulador a seco.

Após a lavagem, o bagaço desmedulado, já com 50 a 55% de umidade, é impregnado com solução de soda, de concentração entre 8 a 10%. Através da passagem do bagaço impregnado por um parafuso cônico, o excesso de licor é retirado, seguindo-se seu cozimento em fase vapor por cerca de 20 min a temperaturas entre 120 e 160°C. Em seguida, a separação final das fibras

FIGURA VII.61 - Processo quimimecânico de pasta de trigo¹⁶

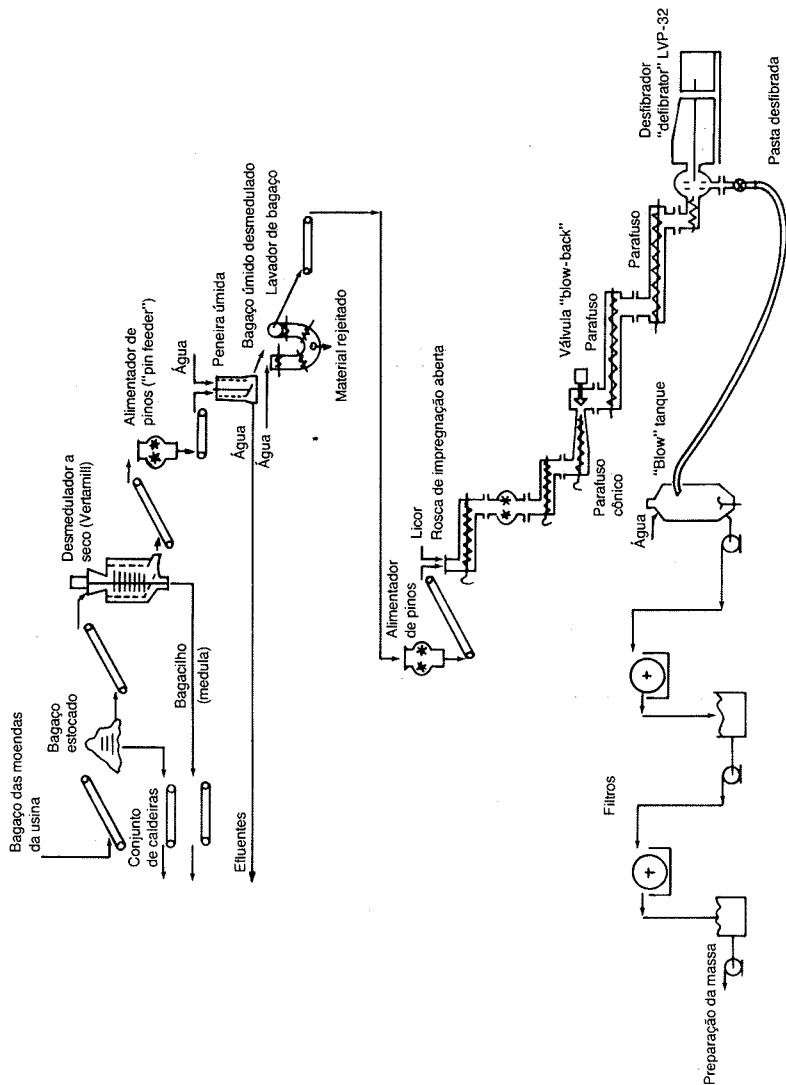


FIGURA VII.62 - Fluxograma simplificado do processo a quente PEADCO para produção de pasta de bagaço desmedulado de cana

do bagaço é feita em um desfibrador de disco sob a mesma pressão utilizada no cozimento. O rendimento é cerca de 68%, sendo que o número Kappa da pasta está entre 65 e 70 e o consumo de energia elétrica é da ordem de 158 kWh/t PSE. As pastas são destinadas, principalmente, à produção de capa e de miolo corrugado. Quanto à classificação, é, na verdade, um processo semiquímico, pois o rendimento é da ordem de 68%. Entretanto, o desfibramento final do bagaço desmedulado também pode ser feito à pressão atmosférica, que alteraria sua classificação para quimimecânico (CMP). Porém quando esse desfibramento é realizado e utiliza condições menos drásticas de impregnação e cozimento, pode ser classificado como quimitemomecânico (CTMP). Neste caso, utiliza-se uma aplicação menor de reagentes químicos sobre o bagaço (3 a 4%) e condições de processamento menos drásticas: cozimento durante 4 a 10 min no máximo, a temperaturas de 120 a 130°C. O rendimento, neste caso, sobe para 80%⁶⁹.

5 PASTAS SEMIQUÍMICAS

A fabricação de pastas pelos processos semiquímicos se dá em dois estágios. No primeiro estágio, os cavacos são tratados quimicamente de modo a remover parcialmente as hemiceluloses e a lignina. No segundo estágio, os cavacos ligeiramente amolecidos são submetidos a um tratamento mecânico para separação das fibras.

Os processos semiquímicos são intermediários entre os processos químicos e os quimimecânicos, de onde resulta a sua denominação. Em termos de processos essa denominação não é muito apropriada, pois são mais mecânicos do que químicos. Entretanto, sob o microscópio, as pastas produzidas

TABELA VII.24 - Principais processos semiquímicos

| TIPO DE PASTA SEMIQUÍMICA ("SEMICHEMICAL PULP") | DESIGNAÇÃO | CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO | RENDIMENTO |
|---|--|---|------------|
| Soda a frio | "Cold soda" | Desfibramento sob pressão atmosférica de cavacos tratados com licor de hidróxido de sódio | 60 a 85% |
| Sulfito neutro | "Neutral sulfite semichemical pulp" (NSSC) | Cavacos são aquecidos com vapor à pressão atmosférica, sulfito e carbonato de sódio a um pH entre 8 e 9, e cozidos em fase vapor a temperaturas entre 160 e 180°C por 15 a 60 min | 65 a 85% |
| Soda a quente | "Soda pulp" | Resíduos agrícolas são aquecidos com vapor à pressão atmosférica, impregnados com solução de hidróxido de sódio de 8 a 10% e cozidos em fase vapor a temperaturas entre 160 e 180°C, por 15 min ou mais | 54 a 60% |

apresentam-se com a aparência mais próxima à das pastas químicas do que a das pastas mecânicas.

Esses processos apresentam, na transformação madeira-pasta, rendimentos de 65 a 90%, restringindo-se, em média, aos valores de 70 a 80% para as pastas não-branqueadas. O principal objetivo para o seu desenvolvimento foi o de encontrar meios adequados ao processamento de folhosas e a obtenção de rendimentos maiores na transformação madeira-pasta, visando, principalmente, à produção de pastas baratas para papelão corrugado.

As pastas semiquímicas podem ser feitas por quaisquer dos processos tradicionais de cozimento químico, reduzindo-se ou o tempo de processamento, a temperatura de cozimento, ou, ainda, a quantidade de reagentes químicos; entretanto, somente quatro deles são tradicionalmente aceitos como tal: processo sulfito ácido, processo sulfato, processo ao sulfito neutro e processo a soda a frio. Dentre estes, o do sulfito neutro (NSSC) e o de soda a frio são os mais utilizados.

Na Tabela VII.24 (p.391), resumiram-se as definições dos principais processos semiquímicos.

6 PASTAS SEMIQUÍMICAS AO SULFITO ÁCIDO

Para se obter pastas semiquímicas pelo processo ao sulfito ácido, as condições utilizadas devem ser menos drásticas do que aquelas utilizadas no processo químico. As dificuldades referentes à impregnação da madeira e as reações químicas iniciais do processo de deslignificação são as mesmas do processo sulfito e, por isto, aqui não serão tratadas em detalhe.

Condições menos drásticas na fase de cozimento são conseguidas ou por abaixamento da temperatura de cozimento, ou pela utilização de teores mais altos de SO₂ combinado, o que significa menor acidez. Para um cozimento de 6 h, as condições usuais são: 120 a 130°C, para a temperatura máxima; 6% de SO₂ total; 1,3% de SO₂ combinado⁶⁴.

Após o cozimento, os cavacos amolecidos vão para o tanque de sopro ("blow tank"), caindo, em seguida, em uma cuba colocada sob o mesmo. Desta são retirados por rosca, a fim de se ter a drenagem do licor residual e, em seguida, são alimentados nos desfibradores primários. Os cavacos já desfibrados em forma de pasta são, então, peneirados e lavados, de modo a serem retirados os resíduos de licor mais estilhas, as quais passam novamente nos desfibradores primários. A pasta lavada e peneirada passa por um desfibrador, sendo, em seguida, peneirada, limpa em hidrociclones e desaguada em engrossadores. Na Figura VII.63 apresentam-se as alternativas mais utilizadas neste tipo de processo⁷¹.

Utilizando-se coníferas neste processo, obtém-se rendimentos da ordem de 60 a 65%. São pastas claras, e, quando comparadas à pasta química do mesmo tipo, apresentam:

- índice de drenagem maior;
- maior resistência ao arrebentamento;
- menor resistência ao rasgo;
- menor resistência a úmido⁷⁰.

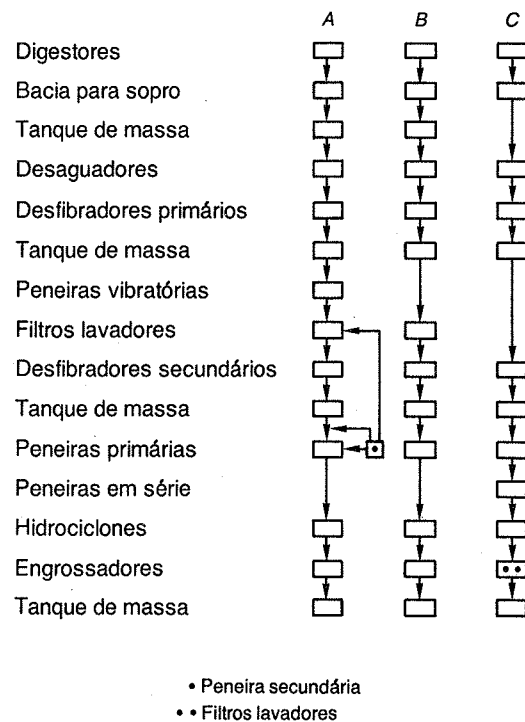


FIGURA VII.63 - Disposição de equipamentos utilizados no processo semiquímico ao sulfito ácido⁷¹

O consumo de energia no processo é de cerca de 350 kWh/t PSE, caso a pasta seja produzida com 65% de rendimento, e cerca de 400 kWh/t PSE, caso o rendimento seja de 70%⁷¹. Estas pastas são geralmente utilizadas em mistura com pasta mecânica de pedra convencional, na fabricação de papel-jornal.

7 PASTAS SEMIQUÍMICAS AO SULFATO

Pastas semiquímicas podem ser obtidas também por modificações do processo sulfato ou kraft convencional, diminuindo-se ou a carga de reagentes químicos, ou o tempo e a temperatura de cozimento^{72 a 74}. As reações que se dão neste processo são as mesmas observadas no referido processo químico e, por isto, aqui não serão tratadas em detalhe.

As pastas são geralmente produzidas de coníferas e destinadas, na sua maior parte, para a produção de capa e miolo para papelão ondulado⁷⁵. Para estes tipos de produtos, as condições de processo utilizadas são⁷⁶:

- reagentes químicos: NaOH + Na₂S (como Na₂O): 4 a 7% sobre massa seca de madeira;
- temperatura de cozimento: 160 a 185°C;
- tempo de cozimento: 0,3 a 2 h;
- rendimento em pasta: 70 a 75%.

O consumo de energia dispendido no desfibramento dos cavacos é cerca de 66 kWh/t PSE (3,7 HP.dia/tc PSE)⁷⁷.

Nas Figuras VII.64 e VII.65 apresenta-se este processo nas suas versões por batelada e por sistema contínuo¹⁶.

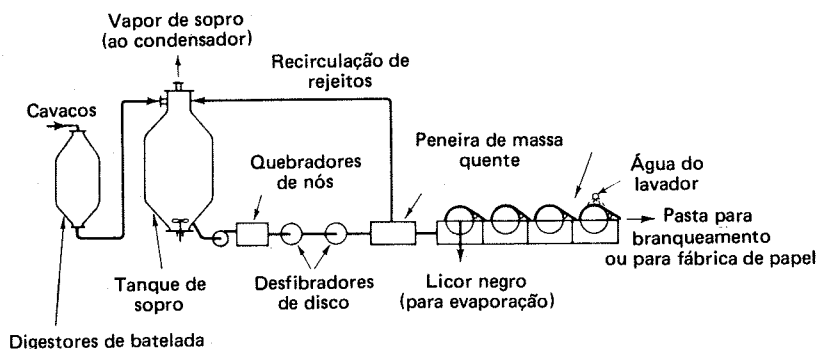


FIGURA VII.64 - Processo kraft semiquímico por batelada¹⁶

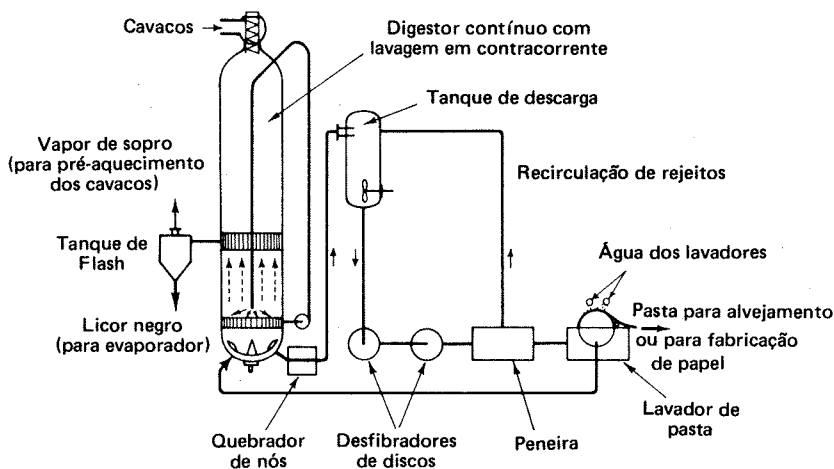


FIGURA VII.65 - Processo kraft semiquímico contínuo¹⁶

8 PASTAS SEMIQUÍMICAS AO SULFITO NEUTRO

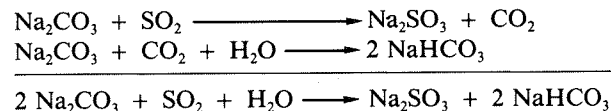
Este processo, dentre os semiquímicos, é o mais difundido. Nele os cavacos de madeira são tratados com um licor à base de sulfito de sódio (Na₂SO₃) ou de amônio (NH₄)₂SO₃. Este licor é tamponado com carbonato Na₂CO₃, bicarbonato (NaHCO₃) de sódio ou licor verde do processo kraft (Na₂CO₃ + Na₂S).

Essa composição do licor, contendo uma solução de sulfito mais um agente tampão, é utilizada a fim de que seu pH durante o cozimento se mantenha entre 7 e 8, razão pela qual resultou o nome sulfito neutro. O agente tampão controla o pH neutralizando os ácidos que se formam quando a madeira é aquecida a mais de 120°C. Este efeito se reflete sobre o processo controlando a corrosão dos equipamentos e aumentando seu rendimento em termos da transformação madeira-pasta⁷⁵. O agente tampão mais recomendado é o bicarbonato de sódio, pelo fato de produzir uma pasta mais clara. O licor verde é utilizado em indústrias que estão instaladas ao lado de fábricas kraft que possuem a unidade de recuperação de licor negro. Recupera-se, neste caso, os reagentes químicos dos licores residuais deste processo através de sua queima, junto com a lixívia kraft, na caldeira de recuperação.

O licor de sulfito neutro é relativamente específico para a lignina, pois se tem observado que esta é a principal substância removida no cozimento de madeiras a temperaturas de até 170°C⁷⁵. Quando se usa sulfito de amônio, a taxa de deslignificação é mais rápida, mas a pasta celulósica produzida é mais escura e apresenta qualidade inferior⁶.

Quanto às hemiceluloses, com o sulfito neutro somente aquelas de baixa massa molecular é que são dissolvidas. A pasta resultante apresenta-se com um alto teor destes componentes da madeira, contribuindo para aumentar o rendimento em pasta. Isto faz com que os produtos manufaturados com este tipo de pasta apresentem características de rigidez altamente desenvolvidas, as quais são desejáveis em miolo para papelão ondulado, sua principal demanda de utilização.

Na indústria, o licor de cozimento é preparado borbulhando-se anidrido sulfuroso (SO₂) em uma solução de carbonato de sódio, resultando:



O anidrido sulfuroso é produzido de modo análogo àquele destinado ao processo sulfito. Passa, em seguida, por uma torre em contracorrente com a solução de carbonato. Esta torre possui células ou de cerâmica, ou de plástico.

As condições de processo geralmente utilizadas na indústria estão contidas na Tabela VII.25. A relação reagente : agente tampão é mantida em torno de 4:1, quando se deseja obter pasta branqueável, e 7:1 para a não-branqueável. Originalmente, pensava-se que esta relação era de grande importância para o processo, entretanto, já se conseguiu fabricar pastas semiquímicas branqueáveis de folhosas sem a adição de agentes tampões tradicionais. A adição de sulfito foi feita proporcional à quantidade de ácido a ser formada durante o cozimento, procurando-se manter o pH entre 3,7 e 5,8, criando-se, assim, uma solução tampão formada por acetato de sódio e ácido acético⁷⁸.

TABELA VII.25 - Condições utilizadas no cozimento ao sulfito neutro de madeiras americanas⁶

| CONDIÇÕES DE PROCESSO | PASTA PARA | |
|--|-----------------|-------------|
| | Miolo corrugado | Papel |
| Rendimento em pasta (% da madeira) | 70 — 80 | 65 — 72 |
| Reagentes químicos | | |
| Sulfito de sódio (% da madeira) | 8 — 14 | 17 — 20 |
| Carbonato de sódio ou equivalente (% da madeira) | 25 — 4 | 3,5 — 4,5 |
| Reagentes necessários | | |
| Enxofre (kg/PSA) | 31,8 | 56,7 |
| Soda (kg/PSA) | 136,2 | 204,3 |
| Temperatura de cozimento (°C) | 160 — 185 | 170 — 180 |
| Tempo de cozimento (h) | 0,2 — 4 | 0,8 — 6 |
| Relação licor/madeira (m ³ /t) | 3 a 5:1 | 3 a 5:1 |
| Energia de desfibramento e refinação (MJ/kg PSA) | 0,94 — 1,57 | 0,79 — 1,18 |
| (HPd/t PSA) | 12 — 20 | 10 — 15 |

O rendimento do processo está em torno de 65 a 75%. Devido a esse alto rendimento mais a utilização de um teor reduzido de reagentes químicos por tonelada de pasta produzida, o licor residual normalmente apresenta um baixo teor de sólidos (7 a 10%), o que dificulta, ou mesmo inviabiliza, sua recuperação. Mesmo assim existem sistemas para a recuperação desses sólidos, mas o usual, como já comentado, é a instalação deste tipo de fábrica ao lado de uma kraft, utilizando-se, assim, de seu sistema de recuperação de reagentes.

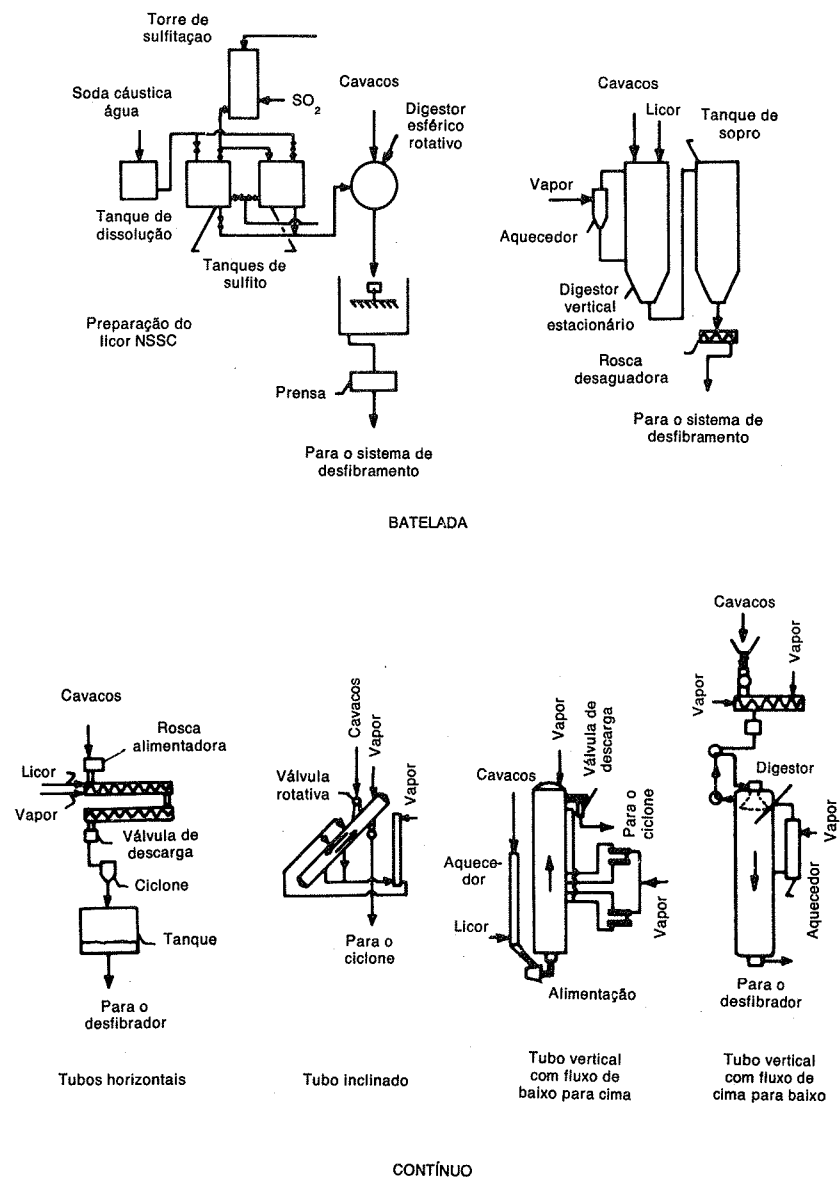
As principais configurações de equipamentos utilizadas no processo semi-químico ao sulfito neutro acham-se esquematizadas na Figura VII.66.

9 PASTAS SEMIQUÍMICAS A SODA A FRIO

O cozimento de madeira com hidróxido de sódio tem sido investigado a várias temperaturas. Quando a temperatura e a pressão utilizadas no processo são altas, ocorre realmente uma deslignificação da madeira. Sob temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100°C), tanto a deslignificação como a dissolução de carboidratos têm menos importância do que o inchamento da madeira, o qual contribui diretamente para o enfraquecimento das ligações entre as fibras¹⁶.

Serve-se, deste fenômeno, o processo semi-químico a soda a frio, o qual consiste, basicamente, na impregnação de cavacos de madeira de folhosas com solução de hidróxido de sódio, seguida da separação mecânica das fibras em desfibrador de disco. O processo é, na realidade, um caso particular do processo químico-mecânico de desfibrador.

As pastas produzidas são utilizadas tanto para a fabricação de miolo e capa para papelão ondulado como em misturas para a fabricação de papéis

FIGURA VII.66 - Configurações típicas usadas para cozimento semi-químico⁶

para impressão e higiênicos. A grande desvantagem deste tipo de pasta é seu baixo grau de alvura e sua cor amarelada que persiste mesmo depois do alveamento⁷⁵.

O rendimento da transformação madeira-pasta é da ordem de 87% para a fabricação de papel, e de 85 a 92% para as pastas destinadas a papéis para impressão.

Na prática, as condições de processo são as seguintes⁷⁹:

- impregnação, sob pressão, dos cavacos de folhosas por 20 min com solução de hidróxido de sódio a 2,5%; a pressão utilizada deve ser de 1,03 MPa (10,5 kgf/cm²); os cavacos devem ter cerca de 9,5 mm de comprimento (3/8 de polegada);
- remoção do licor não absorvido pelos cavacos e retenção dos mesmos em um silo durante cerca de 40 min;
- prensagem dos mesmos até consistência de 60% de sólidos;
- desfibramento em dois estágios, utilizando no primeiro 12 a 15% de consistência e cerca de 8% no segundo;
- peneiramento, limpeza e refinação, deixando a pasta pronta para ser utilizada.

A temperatura da solução usada na impregnação é de 25°C. Os cavacos absorvem, nesta parte do processo, 2,5 a 4,0% de hidróxido de sódio. A energia necessária para o desfibramento dos cavacos é da ordem de 376 kWh/t PSA (21 HP.dia/tc PSA) no primeiro estágio e cerca de 412 kWh/t PSA (23 HP.dia/tc PSA) no segundo estágio.

Na Figura VII.67 são apresentados tipos de configurações de equipamentos utilizadas neste processo⁸⁰. O sistema que utiliza compressão é aquele descrito acima, onde os cavacos são comprimidos por uma rosca cônica, expandindo-se dentro de um tubo inclinado contendo o licor de cozimento, seguindo-se uma nova compressão dos cavacos em rosca cônica para retirar

TABELA VII.26 - Comparação entre características de pastas quimimecânicas de folhosas, pasta sulfito de abeto e pasta mecânica convencional¹⁶

| PROCESSOS | CARACTERÍSTICAS | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------|-----------------|------------------|---------------|------------|
| | Drenabilidade (mL) (CS) | Densidade | Índice de arrebentamento | Índice de rasgo | Índice de tração | Opacidade (%) | Alvura (%) |
| Mecânica convencional (abeto) | 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Soda a frio (populus) | 250 | 160 | 240 | 125 | 185 | 80 | 85 |
| Mistura de folhosas USA | 180 | 140 | 170 | 100 | 140 | — | 70 |
| Sulfito (populus) | 180 | 150 | 150 | 150 | 135 | 90 | 70 |
| Mistura de folhosas USA | 180 | 115 | 135 | 110 | 100 | 100 | 85 |
| Sulfite (abeto) | 450 | 180 | 200 | 260 | 240 | 80 | 90 |

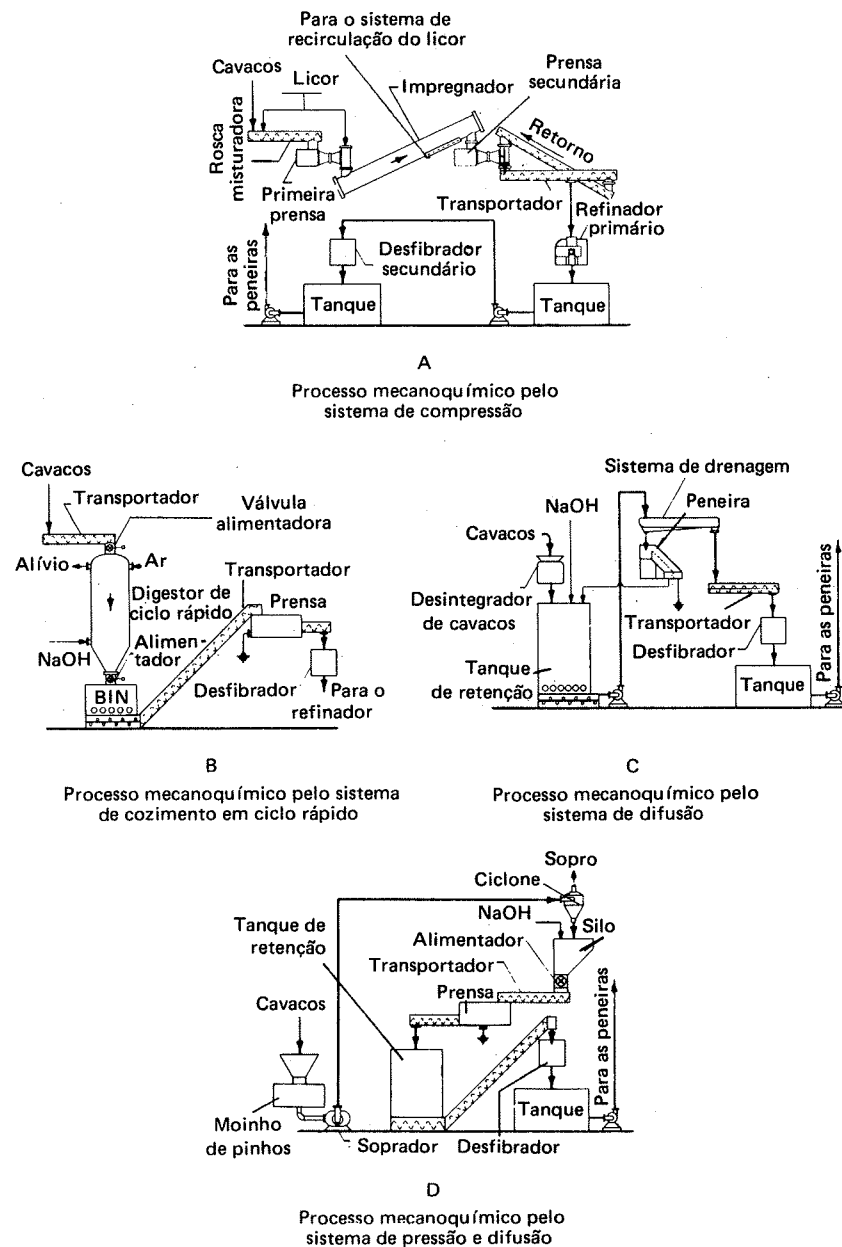


FIGURA VII.67 - Principais configurações de equipamentos utilizadas no processo semi-químico ou quimimecânico a soda a frio⁸⁰

o excesso de licor, após o quê são desfibrados. No sistema por difusão, os cavacos são deixados em um tanque para absorverem o licor, drenando-se, em seguida, o licor excedente e efetuando-se, depois, o desfibramento dos cavacos. No sistema de ciclo rápido, os cavacos são colocados em um digestor descontinuo, onde são submetidos a um leve cozimento químico, sendo, em seguida, soprados para um silo com licor onde se completa a difusão dos reagentes; drena-se o licor excedente dos cavacos, os quais são desfibrados.

Características de pastas produzidas por estes processos são apresentadas na Tabela VII.26.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TECHNICAL ASSOCIATION of the PULP and PAPER INDUSTRY. *Mechanical pulping manual*. New York, TAPPI, 1960. 183p. (TAPPI Monograph Series, 21).
2. GAVELIN, N.G. *Science and technology of mechanical pulp manufacture*. New York, Lockwood, 1966. 245p.
3. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. v.1. (Pulp and Paper Manufacture).
4. GALAT, W. & FOELKEL, C.E.B. *Fabricação de pastas mecânicas*. São Paulo, ABCP, s.d. 92p.
5. ULLMAN, U. The basic grinding mechanism. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, San Francisco, 1975. *Proceedings*. San Francisco, s.c.p., 1975. p.105-115.
6. LIBBY, C.E. *Pulp and paper science and technology*. New York, McGraw-Hill, 1962. v.1.
7. GORING, D.A.F. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 64(12):T517-T527, 1963.
8. BALDWIN, S.A. & GORING, D.A.F. The thermoplastic and adhesive behaviour of thermomechanical pulps from steamed wood. *Sven. Papperstidn.*, 71(18):646-650, Sept. 1968.
9. ATACK, D. & PYE, I.T. The measurement of grinding zone temperature. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 65(9):T363-T376, 1964.
10. PINHO, M.R.R. et alii. Utilização de pastas termomecânicas em diferentes tipos de papéis. *O Papel*, 41(9):35-42, 1980.
11. JAAKO PÖYRY ENGENHARIA. Are energy cost the Achilles' hell of mechanical pulps. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, Helsinki, 1977. *Proceedings*. Helsinki, 1977. v.5. p.13-34.
12. LINDAHL, A. & HAIKKALA, P. Can pressurized groundwood save energy, improve quality? *Canadian Pulp and Paper Industry*, (7):25-28, 1978.
13. GOTTSCHING, L. *Informações pessoais*. Darmstadt, Institut für Papier-fabrikation, 1979.
14. SALAKARI, H. Num relato sobre o desenvolvimento do desfibramento de madeira por pressão - PGW. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1980. p.180-196.
15. AARIO, M. et alii. Druckschleifen-ein neues Verfahren zur Erzeugung von mechanischem Holzstoff. *Wochenblatt für Papierfabr.*, 106(19):723-730, Okt. 1978.
16. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965. 1 269p.
17. KLEMM, K.H. How pulp wood grinders are driven and governed. *Paper Trade J.*, 141(43):36-38, Oct.28, 1975.
18. JENSEN, A.A.C. Optimization of refining stock concentration in a refiner groundwood mill. *Appita*, 32(4):269-278, Jan. 1979.
19. RANKIN, R.J. Refiner mechanical pulping for high speed newsprint. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, Helsinki, 1977. *Proceedings*. Helsinki, 1977. p.28:1 - 28:19.
20. FORGACS, U.L. The characterization of mechanical pulps. In: ANNUAL MEETING CPPA, 49, Montreal, 1963. *Proceedings*. Montreal, CPPA, 1963. p.T89-T118.
21. ASPLUND, A. & REINHALL, R. The application of disc refiners in the production of mechanical wood pulp. In: PULP and PAPER CONFERENCE, 2, Lods, France, 1963.
22. BEATH, L.R. et alii. Latency in mechanical wood pulps. *Pulp and Paper Canada*, 67(10):T423-T430, 1966.
23. MAY, W.D. & ATACK, D. A laboratory study of a new mechanical pulping process. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 66(8):T422-T435, 1965.
24. MOHLIN, U.B. Latency in thermomechanical pulps. *Tappi*, 63(3):83-86, 1980.
25. JONES, H.W.W. Occurrence and removal of kind and curl from mechanical pulp fibres as related to paper properties. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 67(6):T283 - T291, 1966.
26. BRAUNS, O. TMP gains ground. *Sven. Papperstidn.*, 78(13):461-463, 1979.
27. LOGAN, K. et alii. Some preliminary experiments with pressurized refining of wood chips. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, 6, Atlanta, 1968. *Proceedings*. Atlanta, 1968.
28. LEASK, R.A. A review of thermomechanical pulping. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 76(10):52-60, 1975.
29. DEFIBRATOR. *Pasta termomecânica segundo processo Defibrator, com referência especial ao Eucalyptus saligna*. São Paulo, ABCP, 1974. 25p. (Trabalho apresentado na ABCP).
30. BYSTEDT, I. O processo termo-técnico com desfibrador Asplund para produção de pasta mecânica de alta qualidade. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 6, São Paulo, 1973. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1973. p.205-208.
31. DEFIBRATOR successful with thermomechanical pulping process. *Sven. Papperstidn.*, 77(1):12-13, 1974.
32. CHARTERS, M.T. Thermomechanical pulping. *Paper Technology*, 15(6):326-329, 1974.
33. C.E. BAUER. Produção em planta piloto de pastas mecânicas e termomecânicas a partir de eucalipto, pinho araucária e pinho eliotii. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP, 7, São Paulo, 1974. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1974. p.205-209.
34. RYRBERG, G. L'impiego del raffinatore Asplund per la fabbricazione della pasta meccanica. *Ind. della Carta*, 11(5):179-187, 1973.
35. SYRJANEN, A. & HUNSARI, E. Recent experiences with the production of TMP and TMP - Containing printing papers at Kaipola (Finland). In: CONFERENCE ANNUAL APPITA, 31, Surfers Paradise, Queensland. *Proceedings*. Surfers Paradise, APPITA, 1977.
36. ASPLUND, A. Development of the thermomechanical pulping method. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, Stockholm, 1973. *Proceedings*. Stockholm, EUCEPA, 1973. v.2, p.15:1.
37. KURDIN, J. Controversy in thermomechanical pulping. *Appita*, 30(4):348-350, Jan./Feb. 1977.
38. PECK, R.R. Beloit Jones TMP pilot plant studies. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, San Francisco, 1975. *Proceedings*. San Francisco, s.c.p., 1975. p.117.
39. MATTEHEW, J.B. *Reducing the energy requirements of TMP process*. São Paulo, ABCP, 1971. (Trabalho apresentado na ABCP).
40. SUNDS defibrator foin forces. *Defibrator News*, 1, 1979.
41. HUNSARI, E. & SYRJANEN, A. A new TMP process concept after two years intensive work. *Paperi ja Puu*, 59(5):408-409, 1977.
42. PETERSON, V.P. SCA thermomechanical pulping process. *Paper Technology*, 15(6):337-339, 1974.
43. PETERSON, V.P. et alii. Single - Stage refining of preheated chips at SCA in Sweden. *Pulp and Paper International*, 15(12):43-46, 1975.

44. LEASK, R. A potential use of wider range of raw materials in thermomechanical pulping. *Tappi*, 60(12):52-58, 1977.
45. ASSUMPCÃO, R.M.V. et alii. *A influência da matéria-prima na qualidade das pastas de alto rendimento*. Apresentado no Congresso Anual da ABCP, 11, São Paulo, 1978. 15p.
46. HAUAN, S. Die Entwicklung von thermomechanischem Holzstoff. *Das Papier*, 29(7):269-274, 1975.
47. GIERTZ, H.W. Neue Holzstoff - Varianten. *Das Papier*, 28(10A):V137-V144, Okt. 1974.
48. RYRBERG, G. Thermomechanical pulping advancing around the world. (Defibrator AB). *Paper Trade J.*, 157:20-21, Dec.24, 1973.
49. HARTLER, N. Influence of chip moisture in mechanical pulping. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, Helsinki, 1977. *Proceedings*. Helsinki, EUCEPA, 1977. v.1, p.6-1 - 6-19.
50. GATA celulosa starts up thermomechanical market pulp system. *Paper Trade J.*, 157(12):25, Mar. 1973.
51. ARNESJÖ, B. & DILLÉN, S. Thermomechanical pulping at Hallsta Paper Mill. In: INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, San Francisco, 1975. *Proceedings*. San Francisco, 1977. p.97.
52. ———. New machine adds 40% Holmes Bruck Newsprint capacity. *Paper Trade J.*, 158:21-23, July 15, 1974.
53. JYLHAVAARA - *TMP Bulletin*, 1978. (Finland).
54. HÖGLUND, H. et alii. Physical properties of wood in relation to chip refining. *Tappi*, 59(6):144-147, 1976.
55. BECKER, H. et alii. Frequency and temperature in chip refining. *Paperi ja Puu*, 58(3):123-130, 1977.
56. HOLZHEN JR., F. Aktuelle Fragen zur Holzstoffherzeugung Holzschliff-Refinerholzstoff. *Das Papier*, 29(10A):V120-V127, 1975.
57. ———. Lightweight newsprint. *Paper*, 184(3):130-132, Aug.4, 1975.
58. KEAYS, J. International Mechanical Pulping Conference a detailed analysis. *Pulp and Paper Canada*, 76(8):43-47, 1975.
59. CHARTERS, M.T. Progress in thermomechanical pulping. *Tappi*, 58(9):122-124, 1975.
60. GAVELIN, G. Thermomechanical pulp is different. *Pulp and Paper International*, 18(3):70-73, 1976.
61. ALFTHAN, G. Latency in mechanical pulp. *Paperi ja Puu*, 58(9):572-575, 1976.
62. FOSSUM, F. et alii. High grade graphic papers from mechanical pulp. *Pulp and Paper Canada*, 77(2):53-55, 1976.
63. LEASK, R. The use of TMP in fine paper grades. *Pulp and Paper Canada*, 79(1):37-39, 1978.
64. SINKEY, J.D. & CHARTES, M.T. Chemical pretreatment for thermomechanical pulp. *Tappi*, 60(12):89-93, 1977.
65. ATACK, D. et alii. Sulfite chemimechanical refiner pulp another option for newsprint. *Pulp and Paper*, 54(6):70-72, 1980.
66. ELDER, R.A.; JOB, J.G. & PEARSON, A.J. The production of eucalyptus groundwood from impregnated billets. *Appita*, 21(3), Nov. 1967.
67. KLABIN do PARANÁ. *Aproveitamento de eucalipto na fabricação de pasta mecanoquímica*. Telemaco Borba, 1970.
68. SUAREZ, F. & MACLOSKEY, J. Processo PEADCO. *O Papel*, 35:47-57, fev. 1974.
69. KOBAYASHI, Y. et alii. *Produção de papel para impressão ou equivalente, de bagaço de cana pelo processo quimtermomecânico*. Apresentado pelo Hitachi-Zosen Ind. Pesada no CTCP/IPT em 1974.
70. STUART, R.M. Successful installation of high-yield sulphite plant at S^o. Anne Paper. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58(9):121-124, Aug. 1957.

71. LAMBERT, J.E. High yield sulphite pulping: what has been accomplished and where is it going. *Paper Trade J.*, 144(43):36-43, Oct. 1960.
72. LEAVITT, E.M. Semichemical pulping using kraft liquor. *Tappi*, 35(6):48A-49A, 1957.
73. MACLAURIN, D.J. & WHALEN, J.F. Continuous high-yield kraft pulping of Douglas-Fir lumber waste. *Tappi*, 37(4):143-145, 1954.
74. YUNDT, A.P. Uniform cooking by a continuous semichemical process. *Tappi*, 35(6):46A-47A, 1952.
75. CASEY, J.P. *Pulp & paper: chemistry and chemical technology*. 2.ed. New York, Interscience, 1960. v.1.
76. MCGOVERN, J.N. Semichemical pulping advances. *Tappi*, 37(5):152A-158A, 1954.
77. LIMERICK, J.M. Latest advances in high yield kraft pulping. *Paper Trade J.*, 14(4):20-23, Jan.23, 1956.
78. HUSBAND, R.M. Semichemical pulping of hardwoods with sodium sulphite and sodium bisulphite II. *Tappi*, 38(10):577-588, 1955.
79. ———. Semichemical pulping of hardwoods with sodium sulphite and sodium bisulphite III. *Tappi*, 40(6):412-419, 1957.
80. SNYDER, K.L. & PREMO, R.A. Mechanical pulp from hardwood chips for use in book papers. *Tappi*, 40(11):901-904, 1957.
81. AARIO, M. & LINDAHL, A. Tampella joins Mo-Domsjo to improve stone groundwood process. *Pima*, 61(3):21-25, 1979.
82. COCHRANE, J.A. & CROTÓGINO, H.F. Refiner groundwood from Western Canadian woods. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 66(7):T388-T392, 1965.
83. BRITT, K., ed. *Handbook of pulp and paper technology*. New York, Van Nostrand, 1964. 537p.
84. ÅKERLUND, G; JACKSON, M. & ORGILL, B. *Present technology, quality and user of chemithermomechanical and chemimechanical pulps*. Cat Sunds Defibrator, 337-90E:3.83.

Capítulo VIII

PROCESSAMENTO DA PASTA CELULÓSICA

Alberto Ferreira Lima

Dependendo do método de preparação (processo mecânico, químico etc.) e da utilização final, as pastas celulósicas são submetidas a diversas etapas de processamento.

Operações de lavagem, peneiramento e estocagem são necessárias, praticamente, para todos os tipos de pasta, enquanto a limpeza é somente utilizada quando a aparência e grau de pureza são importantes. O desfibramento é requerido para todas as pastas semiquímicas ou químicas de alto rendimento. A depuração é necessária na produção de pastas limpas ou destinadas ao branqueamento. A secagem é imprescindível quando o produto é transportado a distâncias maiores.

1 DESFIBRAMENTO

Todas as pastas semiquímicas e químicas de alto rendimento necessitam ser desfibradas por meio mecânico. Em rendimentos elevados (em torno de 80%), a operação é semelhante ao desfibramento de cavacos e requer elevada quantidade de energia para separar as fibras. Em faixa de rendimento menor (50 a 65%), requer-se consideravelmente menos energia. Embora o desfibramento deva ser considerado à parte do refino de pasta feita na fábrica de papel, alerta-se que a intensidade do primeiro afeta as necessidades de refino. Considerações sobre processo e equipamentos são mostradas com detalhes no Capítulo VII.

2 LAVAGEM

A massa procedente da polpação é lançada no tanque de descarga e consiste, basicamente, em uma suspensão de fibras no licor de cozimento. Nesta suspensão, a parte fibrosa representa, a grosso modo, a metade da substância seca da madeira utilizada; o restante (lignina e outros componentes da madeira) se encontra, em parte, dissolvido no licor.

A operação de lavagem da massa, isto é, a separação do líquido das fibras e a lavagem destas últimas com água limpa, merece bastante atenção, desde o projeto de instalação até a rotina de operação, cujos principais objetivos são:

- remover o licor residual que poderia contaminar a pasta durante etapas subsequentes do processamento;
- recuperar o máximo de reagentes químicos com uma diluição mínima;
- recuperar os constituintes da madeira dissolvidos no licor para utilizá-los como combustível.

O volume de água adicionada ao sistema deve ser o menor possível, uma vez que o filtrado final (licor negro diluído) deve ser evaporado e queimado para recuperar os sais de sódio. Um excesso de água exigiria um gasto adicional de energia para sua evaporação. Entretanto, uma lavagem insuficiente acarretaria excessiva perda do licor negro impregnado na celulose, afetando o balanço térmico e químico do setor de recuperação, além de exigir um maior consumo de cloro no alvejamento.

Atualmente, as técnicas de lavagem são baseadas na necessidade do fechamento do circuito, para minimizar encargos e problemas com o tratamento de efluentes. Em geral, a perda de álcali no sistema é expressa em quilos de sulfato de sódio por toneladas de pasta produzida.

As instalações operam em regime contínuo ou descontínuo. O difusor descontínuo é usado em fábricas antigas e de pequeno porte e consiste em um tanque com capacidade para descarga de um digestor (100 a 200 m³), com fundo perfurado para permitir o escoamento do licor de cozimento que é substituído, nas etapas seguintes, por licor negro diluído e água.

Os filtros rotativos a vácuo ainda constituem o sistema utilizado na maioria das fábricas. A lavagem é efetuada nesses filtros ligados em série, em número de 2, 3 ou mais unidades, operando o sistema em contracorrente (Figura VIII.1).

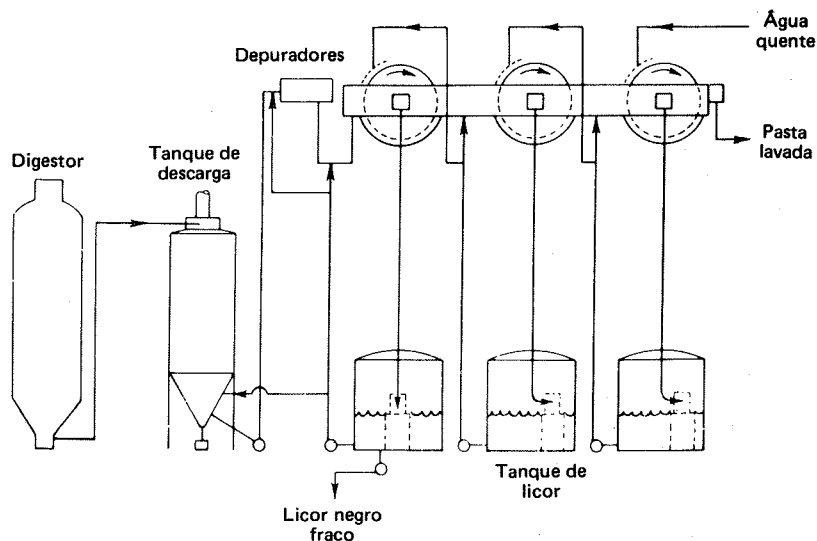


FIGURA VIII.1 - Sistema de lavagem com filtros rotativos¹

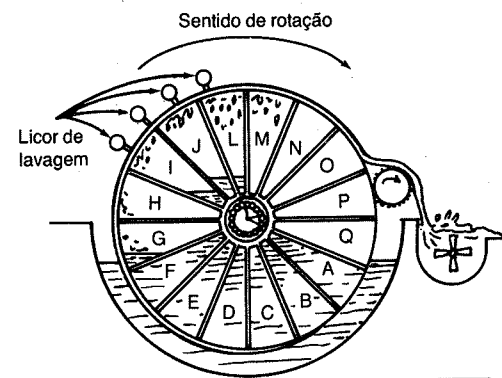


FIGURA VIII.2 - Filtro rotativo a vácuo²

Os filtros rotativos a vácuo são divididos em várias seções, como mostra a Figura VIII.2. As seções de A a F são as de formação da manta; o vácuo força o licor do tanque a passar pela tela da superfície do tambor, sobre a qual a pasta forma uma manta. Nas seções G e H ocorre a sucção do excesso de licor que tenha ficado na manta. Nas seções I, J e L despeja-se água ou licor negro diluído sobre a manta e o vácuo succiona o líquido. Nas seções M, N e O se aplica um vácuo mais forte para sugar da manta o excesso de água de lavagem. As seções P e Q não têm vácuo que pressiona a manta contra o tambor; pode-se, ainda, aplicar ar comprimido ou vapor para ajudar na separação da manta do tambor. Saindo do lavador, a manta desfeita passa ao lavador seguinte, onde se repetem, em cada filtro de lavagem, as mesmas etapas já descritas.

Embora um mecanismo de deslocamento seja usado (conforme mostra a Figura VIII.3), a eficiência média de deslocamento para um único estágio raramente ultrapassa 80%. Conseqüentemente, três a quatro estágios são requeridos para se obter uma remoção satisfatória (na faixa de 95 a 99%) dos sólidos laváveis do licor. Uma pequena parcela do hidróxido de sódio está quimicamente ligada à fibra de pasta sulfato e não pode ser recuperada pelos métodos convencionais de lavagem.

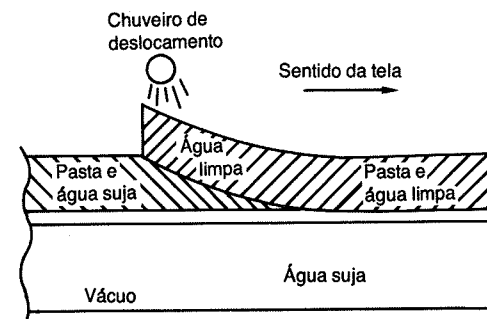


FIGURA VIII.3 - Ilustração do princípio de deslocamento ocorrido em lavador rotativo

QUADRO VIII.1 - Fatores e variáveis operacionais que influem na eficiência do deslocamento de sólidos na lavagem de pastas¹

| | |
|--|---|
| CARACTERÍSTICAS DA PASTA | Processo de polpação Índice de drenabilidade Espécies de madeira |
| LICOR (ÁGUA) PARA OS CHUVEIROS | Temperatura Distribuição Modo de aplicação |
| FORMAÇÃO E ESPESSURA DA MANTA DE PASTA | Taxa de alimentação específica Consistência na tina Velocidade de rotação |
| VARIÁVEIS OPERACIONAIS | Fator de diluição Temperatura da pasta Ar presente na pasta Teor de sólidos no licor Malha da tela Incrustação na tela |

Fatores e variáveis operacionais que afetam a eficiência da lavagem de pasta são indicados no Quadro VIII.1. Entre estes, os fatores mais importantes são: a taxa de alimentação específica, o fator de diluição e a quantidade de ar, presente na pasta e que provoca espuma.

A taxa de alimentação específica é geralmente medida em toneladas de pasta seca por dia por metro quadrado da superfície do tambor (t.p.s. d/m²). Os valores típicos estão entre 6 e 10; as condições de sobrecarga (comum em expansão de produção) prejudicam a lavagem.

O fator de diluição mede a água de lavagem, aplicada em excesso com relação ao total requerido para deslocamento. É expresso em toneladas de água por tonelada de pasta seca. Este fator é uma medida direta da água que é adicionada ao sistema de licor. Um aumento do mesmo proporciona melhoria na eficiência; entretanto, deve-se considerar, do ponto de vista econômico, uma conseqüente sobrecarga para a evaporação (aumento da diluição do licor fraco).

O efeito de deslocamento na lavagem é dado pela razão entre a redução de sólidos ocorrida e a máxima redução possível:

$$D_R \text{ ("Displacement ratio")} = \frac{S_{Pe} - S_{Ps}}{S_{Pe} - S_{PL}}$$

onde:

- S_{Pe} = concentração de sólidos do licor na pasta que entra no lavador;
- S_{PL} = concentração de sólidos no licor de lavagem;
- S_{Ps} = concentração de sólidos do licor na pasta que deixa o lavador.

Pode ser observado que quando a água é empregada para lavagem (geralmente no último estágio) S_{PL} é igual a zero.

Além do deslocamento de sólidos, ocorre desaguamento, calculado como:

$$F_e \text{ (fator de espessamento)} = \frac{U_e - U_s}{U_e}$$

onde:

- U = kg de licor por kg de pasta, e os subíndices;
- e = entrando no sistema;
- s = saindo do sistema.

Nota: $U = \frac{100 - \text{consistência (\%)}}{\text{consistência (\%)}}$

A eficiência global da remoção dos sólidos dissolvidos é calculada por:

$$E \text{ (em \%)} = (F_e + (1 - F_e) D_r) \cdot 100$$

Em algumas instalações utiliza-se uma prensa de lavagem para aumentar a consistência da pasta lavada na saída do filtro lavador. A prensa pode ter a forma de rolos (Figura VIII.4) ou de rosca helicoidal, sendo que a pasta deve deixar o sistema com uma consistência de 40 a 60%.

A lavagem por difusão foi empregada inicialmente no fundo dos digestores contínuos Kamyrr. Os tempos de retenção podem ser de até 5 h e o sistema opera em contracorrente em temperaturas elevadas (120 a 150°C). Este processo já foi discutido em maior detalhe no Capítulo VI.

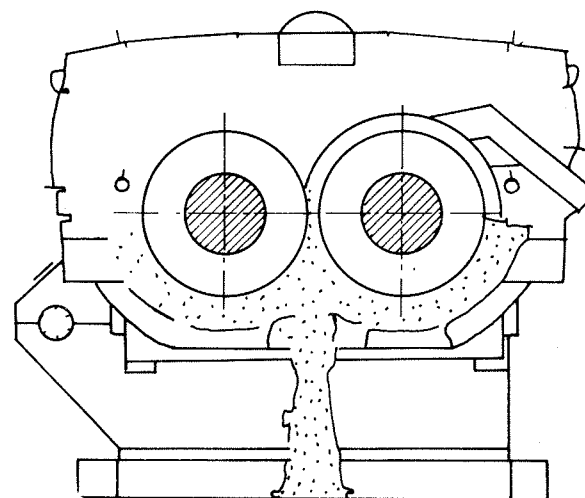


FIGURA VIII.4 - Prensa de lavagem

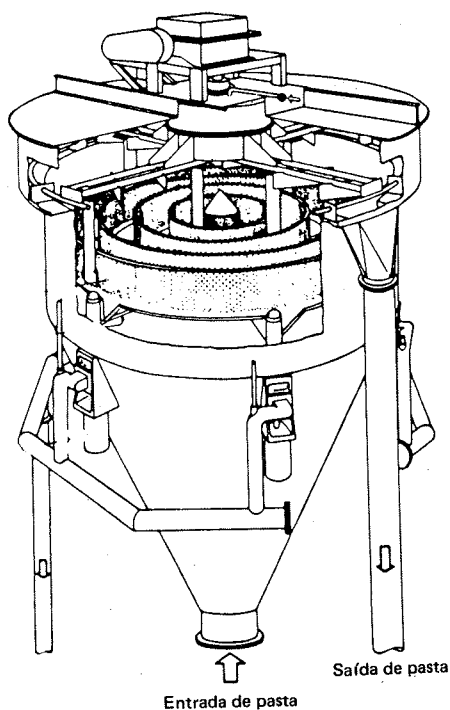
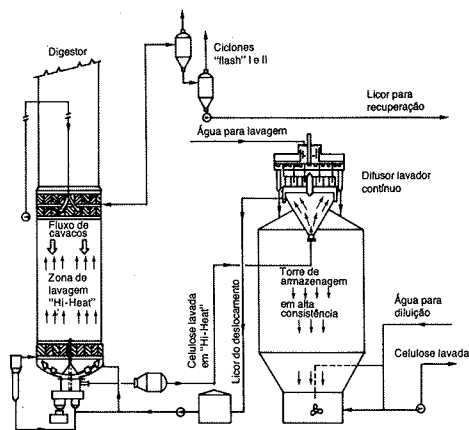
FIGURA VIII.5 - Difusor contínuo⁴

FIGURA VIII.6 - Lavagem no interior do digester seguido por um estágio de lavagem em difusor (Kamyr)

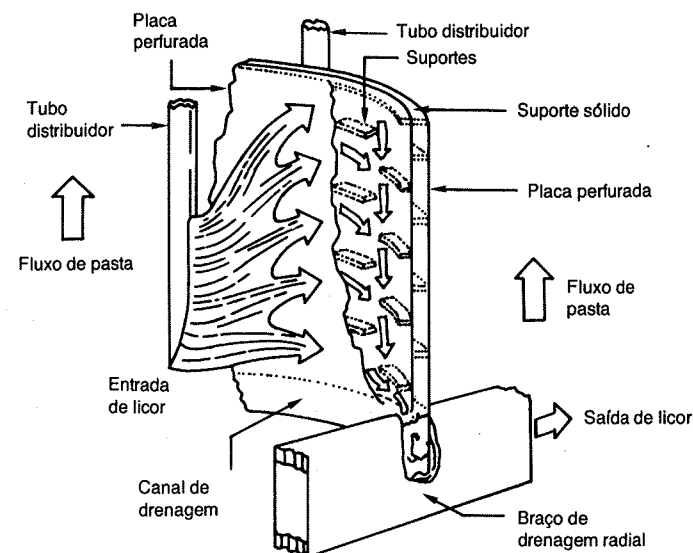


FIGURA VIII.7 - Esquema interno da seção transversal de um lavador difusor

O difusor contínuo (Figura VIII.5) é utilizado geralmente como um complemento da lavagem no interior do digester contínuo (Figura VIII.6). As peneiras internas deste equipamento têm um movimento de subida e descida. Os anéis movem-se para cima vagarosamente, cerca de 15 cm, com a velocidade correspondente ao fluxo da pasta. Ao final deste movimento, segue-se a descida brusca, limpando os furos da peneira; a pasta passa pela zona de lavagem em 7 min.

Um esquema do interior do lavador difusor é ilustrado na Figura VIII.7. O licor de lavagem é introduzido através de tubos perfurados rotativos e o licor deslocado é coletado através de peneiras e flui através de orifícios de drenagem.

Algumas vantagens do sistema são:

- durante a lavagem, a pasta não entra em contato com o ar;
- grande eficiência na lavagem e perdas materiais pequenas;
- não há formação de espumas;
- controle operacional fácil;
- menor espaço exigido para instalação;
- pouca emissão de gases malcheirosos;
- economia de mão-de-obra.

Os lavadores pressurizados rotativos foram desenvolvidos recentemente. O princípio de funcionamento é ilustrado na Figura VIII.8.

A instalação de um sistema pressurizado dentro da capota cria um diferencial de pressão necessário para formar a manta de pasta, desaguar e deslocar o licor. Este sistema tem duas vantagens em relação ao sistema a vácuo convencional:

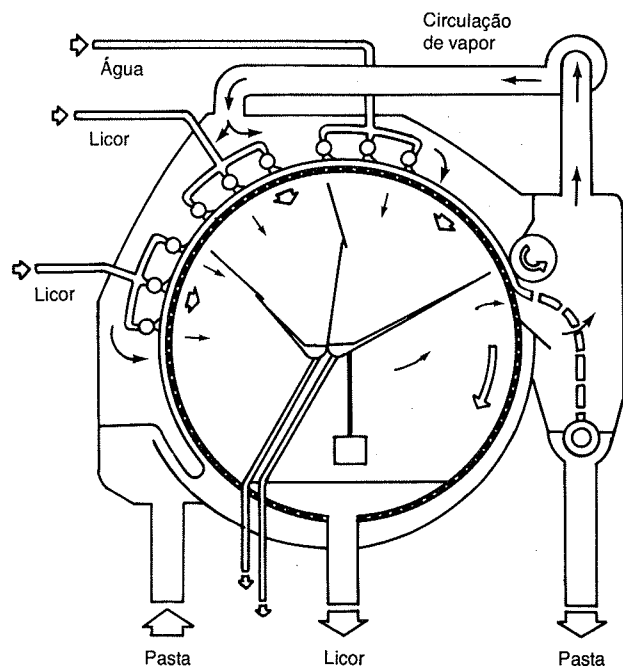


FIGURA VIII.8 - Princípio de operação do lavador pressurizado

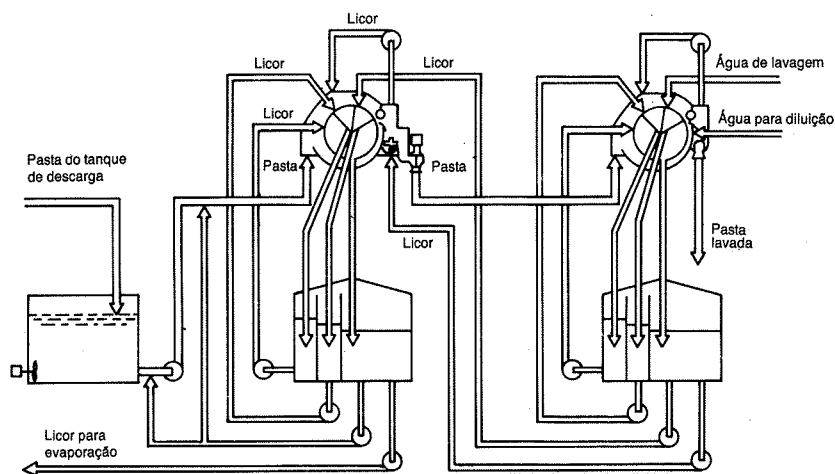


FIGURA VIII.9 - Fluxograma compreendendo dois lavadores pressurizados com três estágios cada um

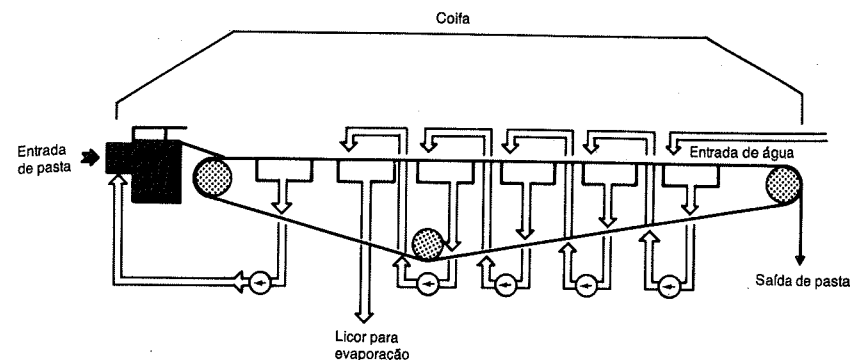


FIGURA VIII.10 - Esquema do lavador horizontal

- o arranjo interno do rolo do filtro é mais simples, possibilitando a instalação de coletores de licor que permitem operar um filtro como um sistema de multistágios (Figura VIII.9);
- a operação de lavagem pode ser realizada em um ambiente mais quente, melhorando as propriedades filtrantes da polpa.

Estas vantagens permitem que o sistema pressurizado opere com um número menor de unidades individualizadas (apesar de ter um número grande de estágios) e com menor fator de diluição em função da melhor lavagem, devido ao aumento de temperatura da água de lavagem.

Como desvantagem, apresenta uma menor flexibilidade para operar fora da faixa de operação especificada no projeto.

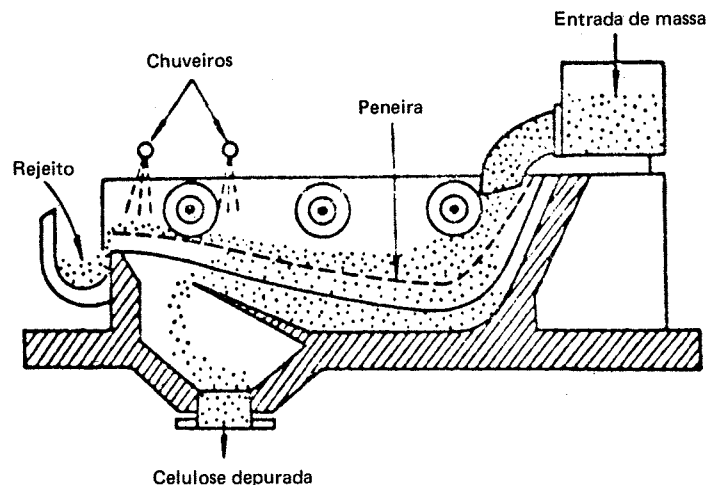
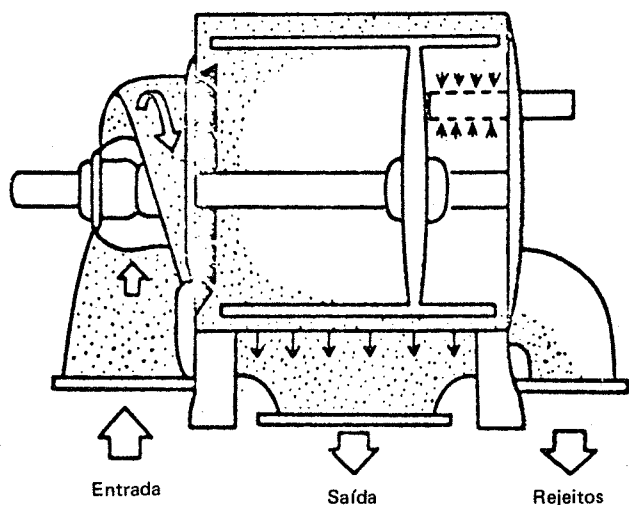
Embora a idéia de lavador horizontal não seja nova, sua aplicação na indústria de celulose é recente. As principais vantagens desse sistema são: instalação compacta, maior desempenho e facilidade de operação. O objetivo principal, como pode ser visto na Figura VIII.10, é realizar a lavagem completa por deslocamento de licor, ou seja, sem mistura entre estágios de lavagem.

3 DEPURAÇÃO E LIMPEZA DA PASTA

Durante a lavagem da pasta, as impurezas solúveis são removidas; mas, para se obter uma celulose de alta qualidade, deve-se remover, também, as impurezas sólidas, que podem ser de dois tipos:

- de natureza vegetal, com pequenos fragmentos, nós, cavacos (não ou mal cozidos), estilhas, fragmentos de casca e finos;
- de natureza estranha, como areia, pedras, incrustações e fragmentos de metal.

As impurezas variam, entre outras características, em dimensão e em massa; 50 a 80% são maiores que as fibras e somente de 1 a 2% são menores (parênquima e ciscos); o restante são impurezas de dimensão intermediária. Essas diferenças são essenciais para selecionar o equipamento mais adequado.

FIGURA VIII.11 - Depurador de peneira vibratória plana⁴FIGURA VIII.12 - Peneira centrífuga (Sund Impco)⁴

O material de dimensão maior (rejeito) é separado pelos depuradores, enquanto o restante é retirado pelos limpadores ("centricleaner") ou, no caso do material de dimensão mais reduzida, pelas peneiras com tela de tecido de malha bastante densa.

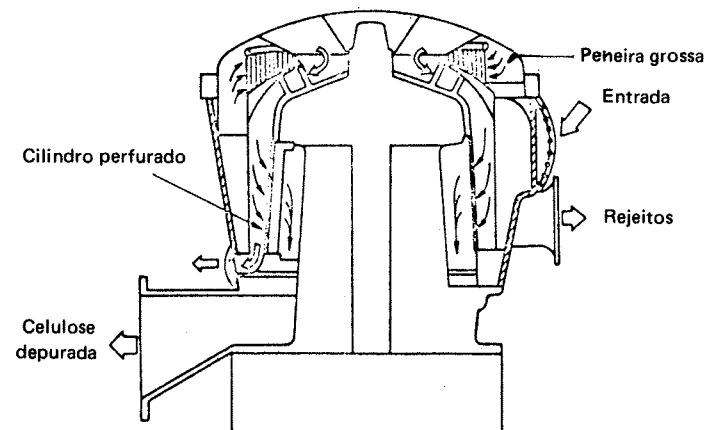
Os rejeitos são geralmente definidos como a fração da pasta que é retida (como cavacos ou feixe de fibras) sobre uma placa perfurada com furos de diâmetro igual a 3/8" (0,95 cm). São removidos, usualmente, antes da lavagem, decantados e retornados ao digestor ou processados em separado. Em fábricas produzindo pasta branqueada, o monitoramento freqüente da quantidade de rejeitos (% sobre a pasta ou sobre cavacos alimentados) e de sua origem (madeira de compressão ou cavacos mal cozidos) pode fornecer subsídios importantes sobre o processo. Uma porcentagem elevada de rejeitos, principalmente a formada por cavacos mal cozidos, indica baixa uniformidade no cozimento (má circulação do licor) ou condições de polpação não especificadas.

Os principais tipos de peneiras empregadas são: vibratória, centrífuga por gravidade e pressurizada.

A peneira vibratória plana ainda é um dos tipos de depuradores bastante empregados e com boa eficiência na separação de rejeitos (Figura VIII.11). Entretanto, o equipamento, por ser aberto, provoca intensa formação de espuma e perda de líquido. A espuma é indesejável, pois diminui a eficiência da operação posterior de lavagem.

A peneira centrífuga (Figura VIII.12) baseia-se no princípio de que as fibras aceitas tendem a estar completamente hidratadas e têm massa específica próxima da água. Deste modo, quando a suspensão de baixa consistência é girada na peneira, as fibras alinham-se em direção do fluxo predominante, através dos furos circulares. O material rejeitado, não hidratado por completo, tem menor massa específica, sendo carregado para o exterior da peneira. Neste tipo de peneira há uma menor formação de espuma.

O depurador de peneira pressurizada (Figura VIII.13) tem sido largamente empregado na atualidade. É uma peneira centrífuga, hermeticamente fecha-

FIGURA VIII.13 - Peneira pressurizada (KMW)⁴

da, que trabalha somente quando é cheia de pasta e sob pressão. A alimentação é feita por uma bomba e a pressão de operação é controlada para ser adequada ao processamento seguinte, como, por exemplo, de um "centricleaner".

A posição do tambor que funciona como peneira é geralmente vertical, o que diminui o risco da passagem de partículas mais pesadas. Uma placa de metal giratória ("foil") provoca uma série de pulsos de pressão e de vácuo para manter os furos desimpedidos. Assim que a pasta desce no compartimento da peneira, é submetida a um fluxo tangencial pelo licor de elutriação (para limpeza). A parte principal do fluxo passa pela placa perfurada para o compartimento de aceite. O fluxo de saída dos rejeitos é controlado por uma válvula.

Em comparação aos depuradores rotativos, o depurador de peneira pressurizada apresenta as seguintes vantagens: maior capacidade, menor custo de instalação, menor consumo de energia, menor espaço de instalação e menor formação de espuma. Para diminuir as perdas de fibras de boa qualidade, recomenda-se a instalação de uma peneira secundária, sendo isto o principal inconveniente da instalação.

O desempenho de uma peneira é dado em termos de sua capacidade em remover estilhas:

$$E_L = \frac{R_c - R_a}{R_c}$$

onde:

E_L = eficiência de limpeza;

R_c = %, em massa, de estilhas no fluxo de entrada;

R_a = %, em massa, de estilhas no fluxo de aceite.

As estilhas são usualmente medidas como a quantidade retida sobre a peneira com ranhuras de 0,15 mm*.

Cabe ressaltar que o cálculo de desempenho segundo este critério é afetado pela quantidade de massa rejeitada. Deste modo, quando se compara a eficiência de limpeza de duas peneiras diferentes, a taxa de rejeitos deve ser considerada.

O Quadro VIII.2 resume os principais parâmetros que influenciam o desempenho da operação de peneiras.

O limpador centrífugo (também conhecido como hidrociclone ou "centricleaner") consiste em um cone invertido (Figura VIII.14), onde a suspensão da pasta com uma consistência entre 0,1 e 0,8% é bombeada para uma abertura lateral na parte superior do cone. À medida que o diâmetro diminui, a velocidade de rotação da pasta aumenta. As impurezas que diferem das fibras em forma e massa são lançadas contra a parede, ao longo da qual deslizam para baixo e para a saída do equipamento; a pasta aceita sai pela parte superior e central do cone. Os fatores (Quadro VIII.3) mais importantes para a eficiência dos "centricleaners" são: quantidade de rejeitos, perda de pressão no equipamento e consistência da pasta⁷.

(*) Para uma completa descrição da terminologia das peneiras, consultar a publicação da "Technical Association of the Pulp and Paper Industry".

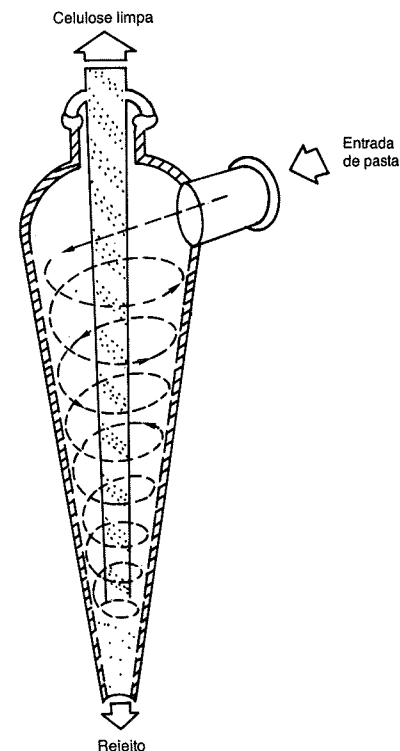


FIGURA VIII.14 - Limpador centrífugo ("Centricleaner")⁴

QUADRO VIII.2 - Fatores e variáveis operacionais que influem na eficiência da operação de peneiras

| | |
|----------------------------------|---|
| CARACTERÍSTICAS DA PASTA | Tipo de fibra |
| | Características das estilhas |
| PROJETO DA PENEIRA | Teor das estilhas |
| | Configuração do fluxo |
| | Tipo de mecanismo para limpeza da tela |
| | Tipo da perfuração (furos ou ranhuras) |
| VARIÁVEIS OPERACIONAIS | Velocidade do rotor (rpm) |
| | Perda de carga na passagem pela peneira |
| | Consistência da pasta que entra |
| | Taxa de rejeitos |
| | Dimensões das perfurações |
| Temperatura da suspensão | |
| Fluxo de diluição para a peneira | |

QUADRO VIII.3 - Fatores e variáveis que influem na eficiência da operação do limpador centrífugo

| | |
|---|---|
| CARACTERÍSTICAS DA PASTA | Tipo de fibra |
| | Características dos contaminantes (tamanho, forma e massa específica) |
| | Teor de sujeira |
| PROJETO DO LIMPADOR | Diâmetro do corpo |
| | Configuração de alimentação |
| | Amplitude da fração aceita |
| | Altura da seção cilíndrica |
| | Ângulo do cone |
| Método para controle do fluxo de rejeitos | |
| VARIÁVEIS OPERACIONAIS | Fluxo de suspensão |
| | Perda de carga através do limpador |
| | Consistência da pasta que entra |
| | Taxa de rejeitos |
| | Temperatura de suspensão |
| | Ar presente na suspensão |
| | Elutriação (se usada) |
| | Contrapressão |
| | Tipo da câmara de descarga |

Para uma boa eficiência operacional, é necessário um elevado fluxo de rejeito, o que requer estágios adicionais para concentrar a sujeira na corrente de rejeitos e recuperar fibras de boa qualidade para o processo. A quantidade de fibras rejeitadas é normalmente inferior a 1%.

4 SECAGEM E DESAGUAMENTO

A pasta celulósica é produzida para ser utilizada em uma fábrica integrada ou para ser vendida. Nas fábricas integradas, a pasta celulósica, alvejada ou não, segue para o tanque de estocagem a uma consistência de 10 a 15%, sendo bombeada, a seguir, para a máquina de papel. Geralmente, a pasta destinada ao mercado, para fins de transporte, deve ser desaguada ou, na maioria das vezes, seca, enfardada e embalada. Nas instalações modernas, o sistema de pesagem, embalagem e amarração é totalmente mecanizado, exigindo um mínimo de mão-de-obra.

Um estudo econômico de transporte define o tratamento empregado na pasta. Geralmente, fatores econômicos aconselham a secagem da pasta para evitar custos de transporte de volumes apreciáveis de água e para diminuir o seu volume, permitindo o aproveitamento máximo de um determinado espaço.

Quando economicamente conveniente, as pastas celulósicas são despachadas com umidade de 40 a 60%. Isto evita problemas posteriores na separação das fibras, além de outros relacionados com a secagem. Um sistema empregado para esta finalidade pode ser visto na Figura VIII.15.

Na maioria dos casos, a pasta é seca até um teor de umidade entre 5 e 10%. O método dominante é o uso das máquinas de secar, vistas nas Figuras

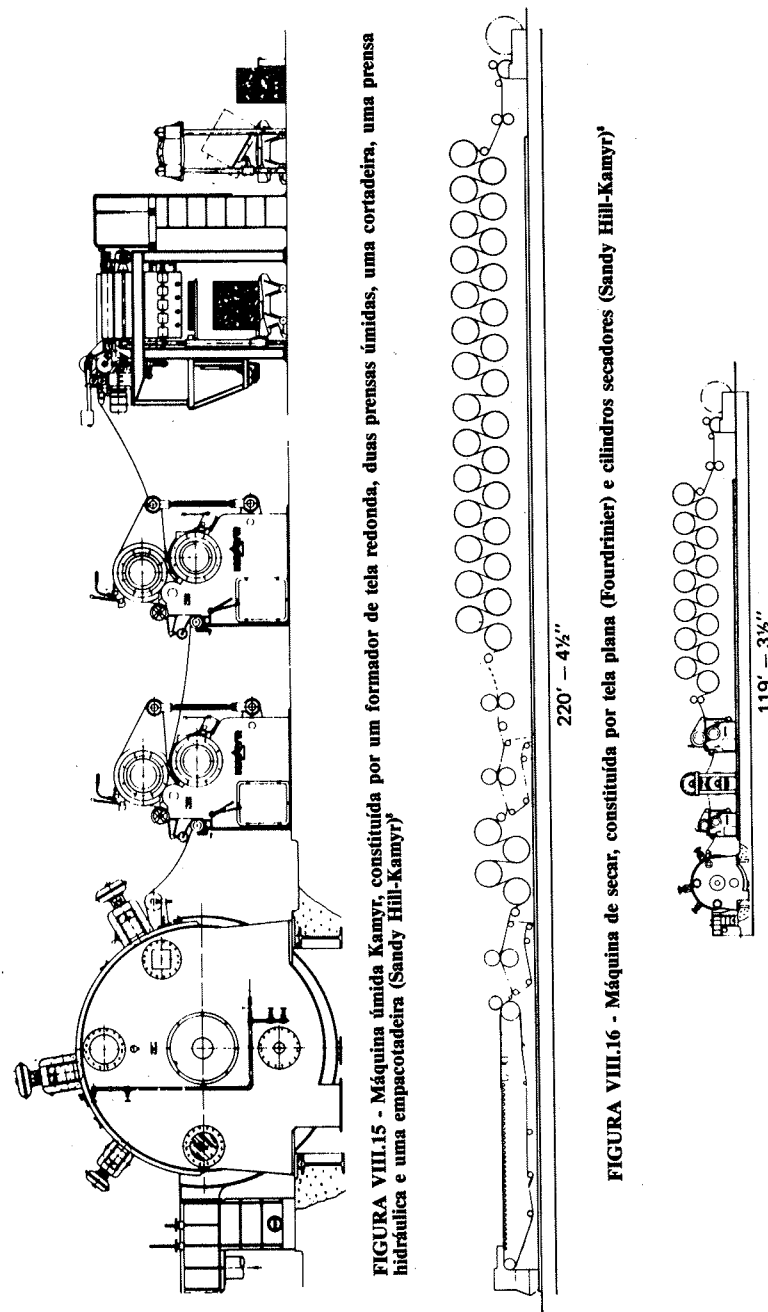


FIGURA VIII.15 - Máquina úmida Kamyr, constituída por um formador de tela redonda, duas prensas úmidas, uma cortadeira, uma prensa hidráulica e uma empacotadeira (Sandy Hill-Kamyr)

FIGURA VIII.16 - Máquina de secar, constituída por tela plana (Fourdrinier) e cilindros secadores (Sandy Hill-Kamyr)

FIGURA VIII.17 - Máquina de secar, constituída por cilindros formadores e cilindros secadores (Sandy Hill-Kamyr)

VIII.16 e VIII.17, que, principalmente na parte úmida, são muito parecidas às máquinas de papel.

A folha de pasta celulósica é formada na tela plana (Fourdrinier) ou em um cilindro formador, com ou sem vácuo. A folha passa pela seção de prensas, como na máquina de papel, para em seguida passar pelo processo de secagem por evaporação, até atingir a consistência de pastas secas ao ar. Após a seção de secagem, a folha é cortada no tamanho apropriado e, depois, empilhada. As pilhas, por sua vez, podem ser transportadas, desde que estejam comprimidas em fardos devidamente amarrados.

O cilindro formador é um equipamento de formação de folha mais barato que a Fourdrinier, porém apresenta problemas de uniformidade.

A prensagem é feita em prensas de rolos ranhurados, sem feltro, ou em rolos convencionais com feltros. As prensas de rolos ranhurados dispensam a limpeza de feltro e alguns problemas de manutenção, sendo por isso mais baratas. A marcação, parcialmente compacta, produzida na folha pelos rolos ranhurados, tende a tornar mais difícil a desagregação da pasta, sendo este problema maior no caso de folhosas. Normalmente, a umidade da pasta após a última prensa está em torno de 50%. Caso a pasta seja comercializada com esse alto teor de umidade, a operação para neste ponto, sem passar pela seção de secagem propriamente dita.

Na secagem pelo sistema convencional, são empregados dois tipos de equipamentos: os cilindros secadores aquecidos por vapor e o sistema de túnel.

No sistema de túnel, mostrado na Figura VIII.18, a folha flutua sobre o ar aquecido, ao mesmo tempo em que é seca. Especificando, a folha entra no topo do secador, percorre-o no sentido horizontal em vários passos, dando a volta em rolos existentes nas extremidades e deixando-o pelo fundo, no lado oposto. O ar fresco, preaquecido em trocador pelo ar de exaustão, é alimentado no fundo do secador.

Esse sistema apresenta, em relação ao sistema convencional, as seguintes vantagens: manutenção e operação mais fáceis, requer menor área e temperatura de secagem mais baixa, contribuindo, desta forma, para uma melhor qualidade de pasta.

Dois parâmetros são de importância quando se considera o desempenho de qualquer secador de pasta²:

- taxa de evaporação por área (kg H₂O evaporada/m²/h);
- economia de vapor (kg vapor/kg H₂O evaporada).

Os fatores que influenciam estes parâmetros são sumarizados no Quadro VIII.4.

No sistema de secagem instantânea ("flash-dryer"), a pasta celulósica é desaguada, aberta e lançada em uma corrente de gases quentes, à temperatura muito mais alta que a normalmente usada nos secadores convencionais; dois a três estágios são empregados para se chegar a uma pasta com 90% de consistência. Os flocos de pasta são, a seguir, prensados em blocos e despachados.

Neste processo, deve-se ter muito cuidado para evitar um superaquecimento das fibras, o que acarreta uma redução da qualidade da pasta. As precauções consideradas são:

- a pasta deve-se encontrar completamente aberta, de modo a apresentar a maior superfície específica possível de exposição aos gases quentes;
- os gases devem ser aplicados em quantidades, temperaturas e velocidades

QUADRO VIII.4 - Fatores que favorecem a taxa de evaporação e economia de vapor em secadores de pasta

| | |
|--------------------|--|
| TAXA DE EVAPORAÇÃO | Baixa gramatura da folha |
| | Elevada umidade da folha de entrada e de saída |
| | Elevada temperatura do ar |
| ECONOMIA DE VAPOR | Elevada taxa de reposição de ar |
| | Baixo pH da suspensão |
| | Baixa taxa de reposição de ar |
| | Trocador de calor ar-ar (economizador) devidamente projetado e em boas condições de operação |
| | Balanco apropriado entre ar de exaustão e ar de reposição |

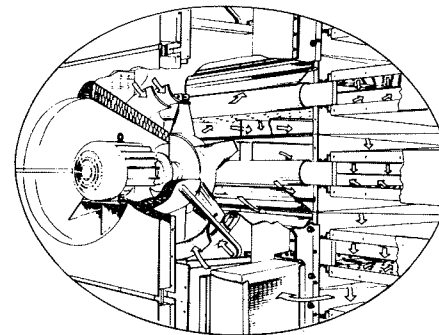
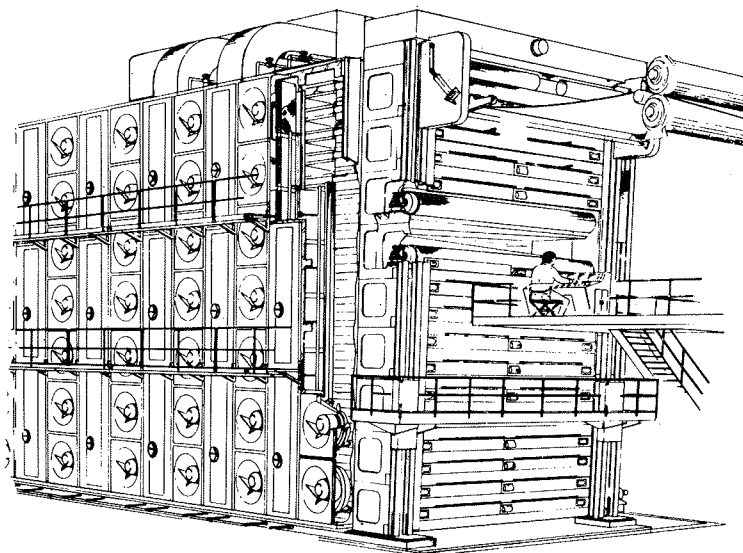


FIGURA VIII.18 - Sistema de túnel ("Air-Float-Dryer") de secagem. No detalhe, o ventilador de distribuição de ar (S.F. Products Canadá Ltda.)¹

adequadas à quantidade de pasta a secar e ao seu grau de secagem nos diferentes estágios do processo.

O estado de abertura da pasta é de importância crítica para se conseguir uma boa eficiência do sistema de secagem instantânea. Quanto maior a abertura da pasta, maior será a superfície específica da mesma. Assim, a superfície total de secagem no interior do secador aumenta proporcionalmente e, em consequência disso, a evaporação total também aumenta, utilizando-se melhor o gás de secagem.

A secagem pode ser dividida em: etapa de remoção da água situada na superfície dos aglomerados de fibras e etapa de retirada da água do interior das mesmas.

Assim, no início, a capacidade de evaporação é elevada e determinada pelas condições do gás de secagem, sendo as fibras protegidas da exposição à alta temperatura do gás pela camada de água situada na superfície das fibras. Quando essa água secar, a evaporação continua alimentada pela umidade situada no interior das fibras; na falta da camada de água entre o gás e a fibra, a temperatura desta aumenta. A partir deste ponto, a taxa de evaporação dependerá da velocidade de migração da água e vapor do interior das fibras. A Figura VIII.19 mostra o fluxograma de um processo típico de secagem instantânea ou "flash-dryer" de dois estágios¹⁰.

A temperatura, comumente na faixa de 50 a 80°C, e a consistência da massa, na faixa de 3 a 5%, são ajustadas antes do seu bombeamento para a

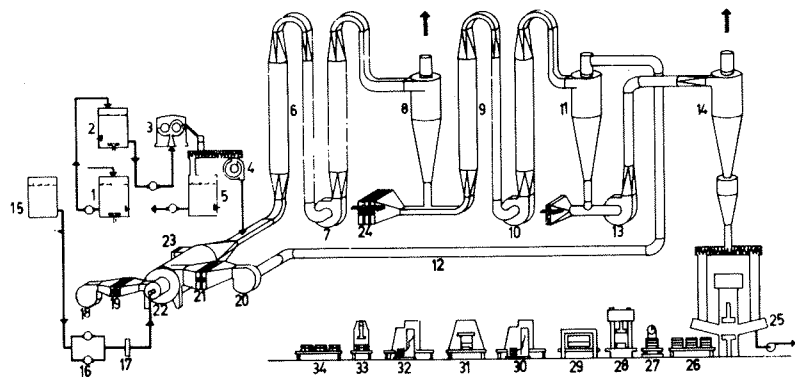


FIGURA VIII.19 - Fluxograma de um secador instantâneo ou "flash-dryer" (Flakt). 1 - tanque de entrada de massa com controle de temperatura; 2 - tanque equalizador e controle de consistência; 3 - prensa desaguadora; 4 - abridor (Fluffer); 5 - tanque de reprocessamento; 6 - 1º estágio — torres secadoras; 7 - 1º estágio — ventilador de ar para secagem; 8 - 1º estágio — ciclone; 9 - 2º estágio — torres secadoras; 10 - 2º estágio — ventilador de ar para secagem; 11 - 2º estágio — ciclone; 12 - duto de retorno de ar; 13 - ventilador do estágio de resfriamento; 14 - ciclone do estágio de resfriamento; 15 - tanque de óleo; 16 - bomba de óleo; 17 - aquecedor de óleo; 18 - ventilador para ar de combustão; 19 - aquecedor de ar de combustão (opcional); 20 - ventilador para ar de diluição; 21 - aquecedor de ar de diluição (opcional); 22 - aquecedor de ar para 1º estágio; 23 - registro para ar fresco; 24 - aquecedor de ar para 2º estágio; 25 - prensa de blocos; 26 - mesa transportadora; 27 - balança; 28 - prensa de enfiamento; 29 - embalador; 30 - máquina para amarrar; 31 - máquina de dobrar; 32 - máquina para amarrar; 33 - máquina para marcar; 34 - fardo de polpa

prensa desaguadora, geralmente prensa de rolos gêmeos, onde a consistência da pasta é elevada para 45 a 50%.

Após a prensagem, a folha passa por um abridor para aumentar a exposição ao gás quente. A pasta, já aberta, desce para o injetor do primeiro estágio, onde é misturada com gases quentes, cuja temperatura está entre 350 e 400°C, provenientes do aquecedor de ar. Na saída dos estágios, o gás úmido tem, comumente, a temperatura de 70 a 100°C. A mistura de pasta e do gás quente de secagem é transportada, através das torres de secagem e por meio de um ventilador, para um ciclone onde a pasta, após separada do gás, cai no interior do segundo estágio de secagem; o gás úmido de exaustão se apresenta quase totalmente livre de fibras. O processo se repete no segundo estágio, sendo a temperatura dos gases mais baixa, normalmente entre 150 e 250°C. Depois do último estágio de secagem, a pasta cai no injetor de resfriamento, quando, então, é transportada pelo ar de resfriamento até o topo da prensa de blocos.

Todo ar é purificado em câmaras filtrantes antes de entrar no secador. O gás que sai do segundo estágio é recirculado para o primeiro estágio, sendo antes reaquecido. Após passar pelo primeiro estágio, o gás é exaurido para a atmosfera. Desse modo, o ar fresco entra apenas no segundo estágio do secador; isto significa economia no volume de ar, no consumo de energia e na dimensão do secador.

O resfriamento e o transporte até as prensas é feito com mistura de ar fresco e pequena quantidade de ar quente, o qual é adicionado para evitar um resfriamento exagerado nos dias frios.

Um desenvolvimento recente e alternativo ao "flash-dryer" é a secagem por vapor ("steam-dryer"), cujo esquema é mostrado na Figura VIII.20.

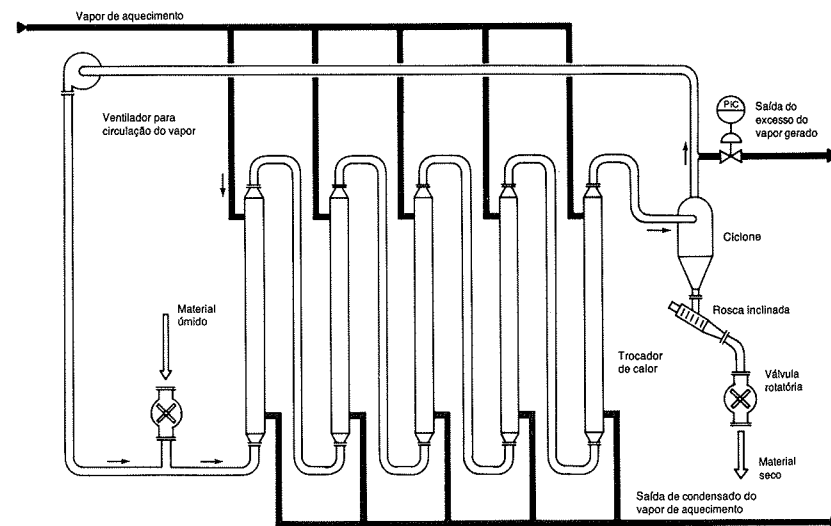


FIGURA VIII.20 - Esquema do secador a vapor ("steam-dryer") - (MoDO Chemitics)

O material úmido é alimentado em uma corrente de vapor de transporte de baixa pressão por meio de uma válvula rotatória. O vapor e a pasta sobem através dos tubos de um trocador de calor, onde o vapor de transporte é superaquecido através de vapor de média pressão que flui no lado carcaça. No duto descendente, a umidade do material é evaporada para o vapor de transporte até este ficar próximo da saturação. O processo é repetido até atingir o nível de secagem desejado.

A pasta é seca e separada do vapor de transporte em um ciclone de alta eficiência. O excesso de vapor gerado pelo sistema é extraído, sendo o vapor de transporte reciclado, através de um ventilador, para o primeiro trocador de calor. A atmosfera de vapor elimina o risco de explosão e evita um superaquecimento da pasta.

Independentemente do sistema utilizado, seria desejável que a pasta seca e desagregada, para fins de sua utilização, apresentasse características melhores ou, pelo menos, iguais às da suspensão de pasta original. Isto, entretanto, não acontece. Os maiores problemas envolvidos são:

- dificuldade na desagregação do material seco;
- perda de características de resistência da pasta durante a secagem;
- redução da alvura da pasta em consequência da secagem e/ou armazenagem.

A perda de resistência na secagem parece estar mais associada ao teor de umidade final do que ao método empregado para atingir um determinado valor. Parece haver uma perda irreversível no poder de absorção da área superficial da fibra, em consequência do efeito de aquecimento usado na secagem. Os outros dois fatores (dificuldade na desagregação do material seco e a redução da alvura do papel) são afetados, diretamente, pela natureza da secagem.

Dessa forma, na secagem no cilindro secador, caso a superfície da pasta fique exposta à temperatura relativamente alta no fim da área de secagem da máquina, haverá a *formação de crosta*, ou seja, a superfície da fibra completamente seca. Os flocos de fibras excessivamente secas, em resultado de superaquecimento com o interior úmido, são muito difíceis de desagregar em água, fenômeno ainda acompanhado por perda de alvura.

A secagem em túnel, onde a folha flutua sobre o ar aquecido, empregando um fluxo de calor constante ao invés de intermitente, pode operar a temperaturas mais baixas no fim da secagem, o que é vantajoso, como já foi destacado no parágrafo anterior.

A secagem instantânea emprega temperaturas iniciais mais altas quando a folha está úmida, e temperaturas muito mais baixas no estágio final de secagem.

Embora valores experimentais de secagem de pastas pelo sistema instantâneo com manutenção de alvuras de 90 a 92°GE possam ser encontrados na literatura, é importante ressaltar que a perda de alvura (reversão de cor) é acelerada durante estocagens a temperaturas elevadas. Por este motivo, todos os sistemas industriais de secagem de pastas branqueadas empregam algum meio para resfriá-las antes de serem enfardadas.

No secador com vapor, o risco de superaquecimento individual das fibras é impossível de ocorrer, uma vez que a umidade de equilíbrio em vapor saturado é 7 a 10% comparada a valores de 2 a 4% em secadores instantâneos. Um outro atrativo deste secador é a sua possibilidade de independer de fontes de combustíveis petroquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. v.1. (Pulp and Paper Manufacture).
2. LIBBY, C.E. *Ciência y tecnologia sobre pulpa y papel*. Mexico, Continental, 1969. v.1.
3. KORHONEN, O. Brownstock washing: a review of current technology. *Pulp and Paper*, 53(10):104-108, Sept. 1979.
4. MALINEN, R. *Fundamentals of pulping and paper making*. São Paulo, JPE, 1979. v.2. (Apostila de curso).
5. SEXTON, E.A. & WILKINSON, E. Spent liquor recovery at Ontario Paper. *PPC*, 81 (1):86-88, 1980.
6. TECHNICAL ASSOCIATION of the PULP and PAPER INDUSTRY. *Screening symbols, terminology and equations*; TIS 003-4, 1974. Atlanta, 1974. 4p.
7. WOODRUFF, M.D. What about centrifugals for cleaning. *Pulp and Paper*, 42, March 25, 1968.
8. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1967. 1 269p.
9. COMEAU, F.D. Flakt dryer survey. *PPC*, 71(1):35-45, 1970.
10. KALTIN, B. Secador instantâneo flakt. *O Papel*, 36(11):81-89, 1975.

Capítulo IX

BRANQUEAMENTO DE PASTAS CELULÓSICAS

Renata Maggion Danilas

1 EVOLUÇÃO DO BRANQUEAMENTO¹

O primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. Consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, em presença de substâncias alcalinas (como, por exemplo, cinza de madeira). A preparação do cloro, em 1774, por Scheele (químico sueco), possibilitou o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial, o *pó de branqueamento*, obtido pela reação do cloro gasoso com cal. Os reatores evoluíram a partir de grandes tinas de madeira para equipamentos que permitiam uma melhor mistura da pasta e reagentes, ao mesmo tempo em que reduziam a duração do tratamento.

O Quadro IX.1 resume a seqüência dos desenvolvimentos que foram efetivamente adotados.

QUADRO IX.1 - Evolução histórica do branqueamento¹

| | |
|------|--|
| 1799 | Pó de branqueamento (cloro + cal) |
| 1804 | Primeiro branqueamento com cloro, em escala industrial |
| 1895 | Reator "Bellmer" (tipo de tanque com agitadores estáticos) |
| 1919 | Obtenção do hipoclorito de cálcio, a partir do cloro líquido |
| 1920 | Purificação de pasta destinada à fabricação de nitrocelulose, com uso do hipoclorito |
| 1925 | Branqueamento contínuo, em equipamento vertical (torre de branqueamento) |
| 1930 | Obtenção de pasta branqueada até alvura 70%, por seqüência de branqueamento |
| 1932 | Pastas mecânicas branqueadas com ditionito |
| 1940 | Pastas mecânicas branqueadas com peróxido |
| 1946 | Dióxido de cloro usado em seqüência de branqueamento |
| 1960 | Obtenção de pasta sulfato branqueada até alvura 90% |
| 1970 | Deslignificação com oxigênio, em primeiro estágio |
| 1975 | Branqueamento por deslocamento para seqüência CEDED |
| 1980 | Uso de oxigênio na extração alcalina |

Orientando a evolução recente do branqueamento, há a necessidade de reagentes e equipamentos que propiciem a obtenção de alvura elevada da pasta, com mínima geração de poluentes. O uso de reagentes, como ozônio e dióxido de nitrogênio, tem sido pesquisado paralelamente ao de materiais mais resistentes à corrosão, que permitem a reciclagem dos efluentes.

2 ASPECTOS GERAIS DO BRANQUEAMENTO

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida. Algumas propriedades relacionadas com este processo são: alvura, limpeza e pureza química².

No branqueamento das pastas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos derivados de lignina, ainda remanescentes na pasta. Após esta deslignificação suplementar, denominada também *pré-branqueamento*, são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descolorando-as.

Já as pastas de alto rendimento são ricas em lignina, e no seu branqueamento deve ser obtida apenas uma melhora no aspecto visual, sem implicar em alteração de outras características. Neste caso também são usados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, tornando as pastas mais claras.

Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão da luz.

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores. O número Kappa, número de permanganato e número Roe são índices relacionados com esta lignina, como indica a Figura IX.1, para pasta sulfato³.

A viscosidade se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e, indiretamente, com a resistência do papel. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento (Figura IX.2).

3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PASTA CELULÓSICA⁵

As propriedades ópticas de maior interesse para pastas celulósicas são: cor, alvura (fator de reflectância no azul), opacidade e reversão (estabilidade da alvura).

Considera-se a cor como uma característica de uma radiação eletromagnética, de comprimento de onda situado no espectro visível e que provoca, no observador, uma sensação subjetiva. Existem vários sistemas para especificação de cor. O mais importante é o sistema CIE, que propõe três radiações imaginárias, a partir das quais todas as cores poderiam ser obtidas. Assim, qualquer cor pode ser especificada por três índices: comprimento de onda dominante ou complementar (tonalidade), pureza e luminosidade⁵.

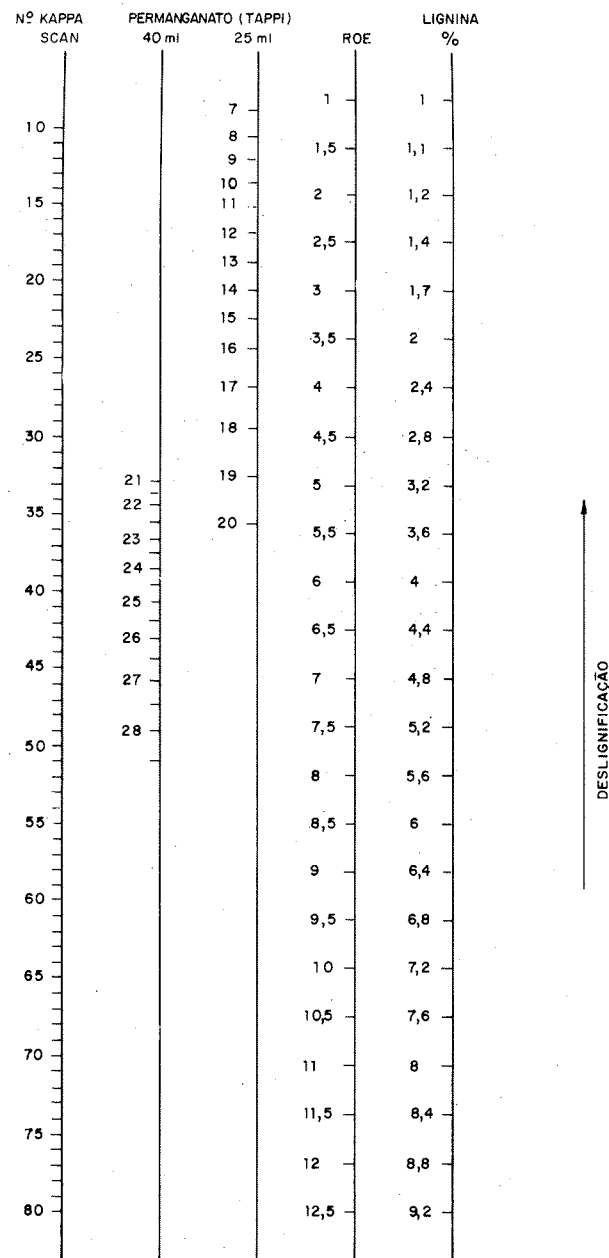


FIGURA IX.1 - Relação entre a lignina e índices para sua medida (pasta sulfato)³

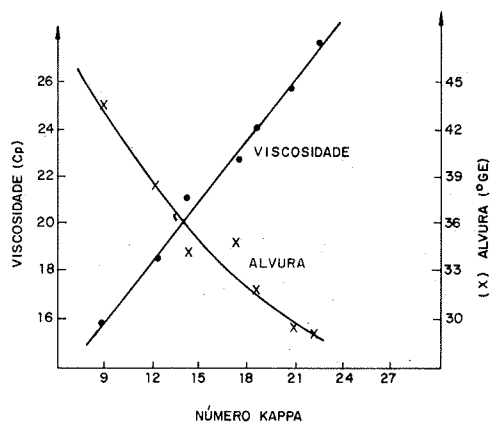


FIGURA IX.2 - Relação entre variáveis de controle do branqueamento⁴

Uma superfície branca reflete no espectro visível, sem alterar a distribuição espectral de energia entre as radiações que compõe a luz incidente, e sem direção específica, ou seja, difusamente.

Para especificar cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenômeno visado. Por exemplo, o *fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO)* é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. Como a pasta celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul que do resto do espectro, é usado o filtro para comprimento de onda de 457 nm (azul), para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel.

A absorção da luz depende da capacidade dos componentes de um material absorver a energia luminosa e convertê-la em outra forma de energia não visível. O espalhamento ou reflexão da luz depende da estrutura do material e do índice de refração de seus componentes.

Define-se como coeficiente de espalhamento de luz, a fração de fluxo luminoso difuso que é refletido na sua passagem através de uma camada infinitesimal do material.

A relação entre o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de espalhamento (S), com o fator de reflectância intrínseca do material (R_{∞}), é dada pela equação de Kubelka-Munk³:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (IX.1)$$

onde R_{∞} é o fator de reflectância intrínseca do material, ou seja, de uma folha de espessura infinita. Quando medido com o filtro 457 nm, R_{∞} é a alvura.

Giertz mostrou que a relação K/S pode ser considerada uma medida relativa da quantidade de material colorido presente na amostra. A determina-

ção desta relação antes e após o envelhecimento sob efeito do calor pode ser usada como uma medida da reversão, definida como "número de cor posterior" (P.C. n°)³:

$$P.C. n^{\circ} = 100 \left[\left(\frac{K}{S} \right)_{\text{após}} - \left(\frac{K}{S} \right)_{\text{antes}} \right] \quad (IX.2)$$

Maiores detalhes sobre as teorias aqui mencionadas, bem como os instrumentos de medição são apresentados no volume II desta obra - CELULOSE E PAPEL - Tecnologia da Fabricação do Papel (SENAI/IPT)⁶.

COR DAS PASTAS CELULÓSICAS⁷

Como já foi mencionado, algumas substâncias são coloridas, pois contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda. Os demais componentes da luz branca são transmitidos, dispersos e refletidos, dando a impressão de cor ao observador. A luz do dia tem comprimento de onda entre 4 000 e 8 000 Å. Uma substância parecerá azul, se seus grupos funcionais absorverem radiação de comprimento da onda de 5 700 a 5 900 Å (luz amarela). A luz transmitida, que agora está deficiente em luz amarela, dá ao olho humano a sensação de cor azul.

Os grupos funcionais que conferem cor às substâncias são conhecidos como *Cromóforos*. A maioria deles possui ligações insaturadas como C = O, C = C, ou N = N, em sistemas conjugados.

Alguns grupos funcionais, como as hidroxilas (-OH), as aminas (-NH₂) e os halogêneos (Cl, Br), não conferem cor às substâncias, porém conseguem aumentar a absorção de um cromóforo e deslocar seu comprimento máximo de absorção, sendo denominados *auxôcromos*.

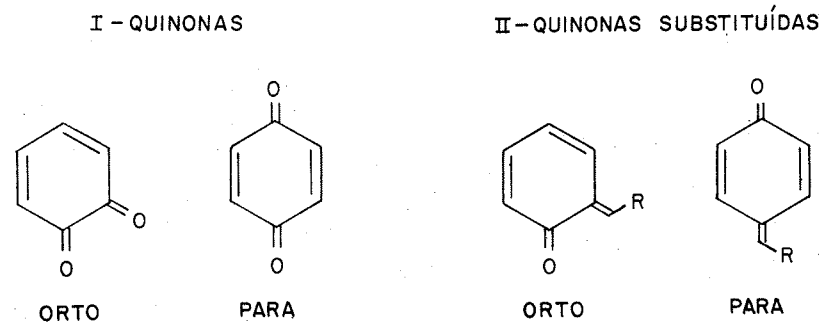
Denomina-se *Cromógena* uma estrutura básica, capaz de absorver radiação ultravioleta ou visível, e que tem essa absorção deslocada em comprimento de onda pela ação de um grupo funcional.

Inicialmente assumiu-se que a fonte primária de cor na madeira era a estrutura da sua lignina. Mais tarde, por meio de análises espectrais, constatou-se que outras estruturas, possuindo propriedades cromofóricas específicas, precisam também estar presentes para justificar a cor apresentada pelas pastas, já que nenhuma das estruturas básicas da lignina, ou seja, *guaiacil propano* e *siringil propano*, absorve radiação de comprimento de onda na região visível. A madeira possui vários cromóforos incorporados em sua estrutura, indicadas na Figura IX.3⁸.

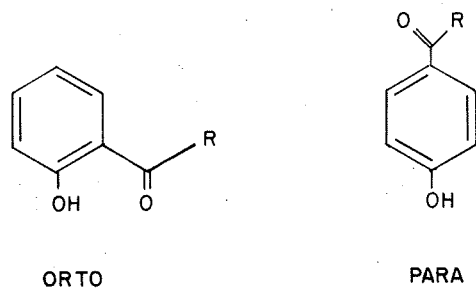
Os mais importantes grupos cromógenos entre os radicais das moléculas da lignina são as carbonilas conjugadas, as duplas ligações e combinações de ambas (Figura IX.4).

A lignina atua como um sistema policromofórico, devido à grande variedade de combinações de cromógenos e auxocromos possíveis em sua molécula, e suas bandas de absorção vão desde o ultravioleta, até o fim da parte visível do espectro.

Muitas pastas parecem mais escuras quando em suspensão em solução alcalina, o que se atribui principalmente à ionização de grupos fenólicos ou enólicos (cromógenos) associados aos cromóforos, o que é facilmente obser-



III - HIDROXIFENIL CETONAS



IV - COMPOSTOS "IÔNICOS"

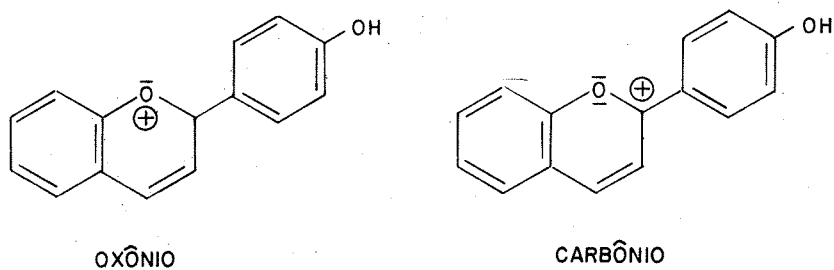
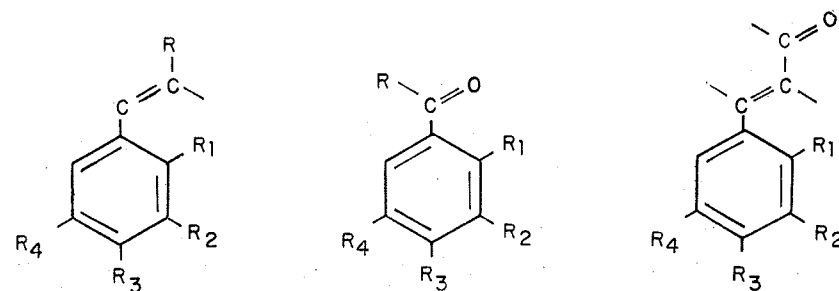


FIGURA IX.3 - Cromóforos incorporados na lignina'



ONDE: R, R₁, R₂, R₃, R₄ = H, OH OU SUBSTITUÍNTES ORGÂNICOS

FIGURA IX.4 - Grupos cromógenos da lignina'

vado pelo fato de que pastas químicas produzidas por processos sulfato ou soda terem alvura entre 20 e 30°, enquanto que pastas obtidas por processo sulfito ácido ou aquelas de alto rendimento apresentam alvura entre 50 e 60°.

Embora os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses não absorvam na região visível, quando são formados grupos carbonila nos carboidratos de uma pasta branqueada, é observado um amarelamento, pois o envelhecimento pela luz ou um ataque mais acentuado do álcali durante o cozimento resultam na degradação, especialmente das hemiceluloses, associada à reversão de alvura¹.

Tendo observado a natureza da cor na pasta celulósica, verifica-se que para torná-la mais clara, ou seja, branqueá-la, será necessário remover ou alterar quimicamente as substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução ou hidrólise dos grupos saturados.

MECANISMOS DO BRANQUEAMENTO

A ação dos reagentes de branqueamento, em fase líquida sobre a fibra, depende das seguintes etapas:

- difusão do reagente em solução, até a superfície da fibra;
- absorção do reagente pela fibra;
- reação química;
- desorção do reagente excedente da fibra;
- difusão de produtos de reação para fora da fibra.

Quando o reagente está em forma de gás, há inicialmente sua dissolução no líquido.

Na tecnologia do branqueamento, um estágio se inicia com a adição de um reagente à pasta e termina com a remoção dos produtos da reação. Os equipamentos são projetados para favorecer o contato das fibras com o reagente (mistura), permitindo que a reação ocorra sob condições adequadas (retenção) e removendo os produtos formados pela reação (lavagem).

A seqüência de branqueamento compreende uma série de estágios em que diversos reagentes são aplicados.

O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizados para cada estágio, tal como descritas a seguir.

- **Quantidade de reagentes:** é expressa em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de pasta seca. Para cada tipo de pasta e dependendo da alvura final desejada, existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicada^{9,10}.
- **Consistência:** definida como o teor percentual de pasta seca, relativo à massa total da suspensão (solução e pasta), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%). Sob o aspecto da conservação de energia e aproveitamento do espaço, a consistência alta é mais vantajosa, porém apresenta maior dificuldade em se obter mistura uniforme da pasta com o reagente, sendo usual a opção pela consistência média (10 - 12%).

TABELA IX.1 - Notação dos estágios de branqueamento*

| ESTÁGIO | NOTAÇÃO | REAGENTE |
|--|----------------|--|
| Cloração | C | Cloro (Cl ₂) |
| Cloração-Dioxidação (Adição seqüencial) | D/C C/D | Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Cloração-Dioxidação (Adição simultânea) | (D + C) | Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Extração alcalina | E | Hidróxido de sódio (NaOH) |
| Extração alcalina com oxigênio | E _o | Hidróxido de sódio (NaOH) e oxigênio (O ₂) |
| Extração alcalina com hipoclorito | E _H | Hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO) |
| Extração alcalina com peróxido | E _p | Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) |
| Hipoclorito | H | Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio (Ca(ClO) ₂) |
| Dióxido | D | Dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Peróxido | P | Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) |
| Oxigênio (pré-branqueamento) | O | Oxigênio (O ₂) e hidróxido de sódio (NaOH) |
| Ozônio | Z | Ozônio (O ₃) |
| Tratamento ácido | A | Dióxido de enxofre (SO ₂) |
| Ditionito ou hidrossulfito | Di | Ditionito de zinco (ZnS ₂ O ₄) ou ditionito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄) |

(*) Estas notações não são homogêneas na literatura internacional.

- **Temperatura:** a temperatura deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia (vapor). Geralmente trabalha-se entre 30 e 70°C.
- **Tempo de retenção:** estudos da cinética da reação em conjunto com as demais variáveis definem o tempo de retenção. Como regra geral, ao final do estágio deve-se ter consumido cerca de 90% do reagente aplicado, variando o tempo entre 5 min até 4 h.
- **pH:** o pH da solução indica o nível de acidez ou alcalinidade em que a concentração do reagente ativo é máxima, favorecendo o branqueamento.

NOTAÇÃO DOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO

Cada estágio de branqueamento é identificado por uma notação característica apresentada na Tabela IX.1.

4 BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE ALTO RENDIMENTO

As pastas celulósicas de alto rendimento são branqueadas por reagentes que alteram quimicamente os cromóforos presentes na lignina sem removê-los, ou seja, não há perda de material durante o branqueamento.

As pastas de alto rendimento são usadas para produtos de baixo custo (papel-imprensa, embalagens) e, portanto, o seu branqueamento deve ser realizado com a maior economia possível. A alvura final obtida atinge cerca de 70% ISO, e os principais reagentes classificam-se em dois tipos: redutores e oxidantes, sendo os principais descritos a seguir.

- **Redutores:** bissulfito de sódio (NaHSO₃); ditionito de zinco (ZnS₂O₄); ditionito de sódio (Na₂S₂O₄); borohidreto de sódio (NaBH₄).
- **Oxidantes:** peróxido de hidrogênio (H₂O₂); peróxido de sódio (Na₂O₂).

A Tabela IX.2 resume as condições mais comuns para o uso destes reagentes.

TABELA IX.2 - Condições de branqueamento de pastas de alto rendimento

| REAGENTE | pH | QUANTIDADE DE REAGENTE (%) | CONSISTÊNCIA (%) | TEMPO (min) | TEMPERATURA (°C) | INCREMENTO DA ALVURA (% ISO) |
|---|---------|----------------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|
| NaHSO ₃ | 4-5 | 1,0 - 2,0 | 0,5 - 1,0 | 30 | 60 | 2 - 3 |
| ZnS ₂ O ₄ | 4-6 | 0,5 - 1,0 | 2,0 - 4,0 | 30-180 | 60 - 70 | 5 - 15 |
| Na ₂ S ₂ O ₄ | 6-8 | 0,5 - 1,0 | 2,0 - 4,0 | 30-180 | 60 - 70 | 5 - 15 |
| NaBH ₄ | 10 | 1,0 | 2,0 - 4,0 | 60 | 60 - 70 | 8 - 10 |
| H ₂ O ₂ | 10-10,5 | 0,5 - 1,5 | 10,0 - 20,0 | 120-180 | 60 - 70 | 10 - 15 |

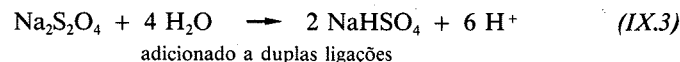
AGENTES REDUTORES

Sua ação consiste na adição de hidrogênio aos cromóforos insaturados com formação de compostos que não absorvem luz na região visível (incoloros).

Ditionitos

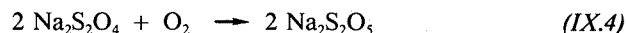
Os ditionitos usados para branqueamento são o de sódio e o de zinco, sendo este nome em substituição da nomenclatura antiga de hidrossulfitos. O ditionito de zinco apresenta a vantagem de poder ser fabricado na própria indústria de pasta celulósica, a partir de pó de zinco e dióxido de enxofre. Os ditionitos são instáveis, facilmente oxidados pelo oxigênio e devem ser misturados com a pasta na ausência do ar.

A maior eficiência da reação é atingida quando são liberados seis átomos de hidrogênio (reação exemplificada com o ditionito de sódio):



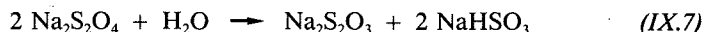
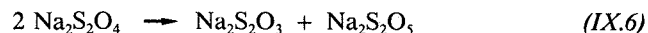
Esta reação nem sempre é completa, restando algum poder redutor na forma de SO_2 , que contribui para prevenir a reversão da alvura. As reações que podem ocorrer em presença do ar, levando à decomposição do ditionito, são:

- oxidação



- desproporcionamento

(ocorre em pH próximo a 4,0)



Variáveis do processo

Quantidade de ditionito

O maior aumento de alvura (até 15 pontos) é conseguido com 0,5 a 1,0% de ditionito em relação à massa da pasta seca. Uma dosagem acima destes valores não traz aumento significativo da alvura, como pode ser observado na Figura IX.5¹¹.

pH

O pH estabelecido deve representar um equilíbrio entre o aumento de alvura e a perda do ditionito em reações secundárias. Para cada tipo de pasta e para cada instalação, o pH ótimo deverá ser determinado. De modo geral, com ditionito de zinco, bons resultados são obtidos com pH entre 5,0 e 5,5,

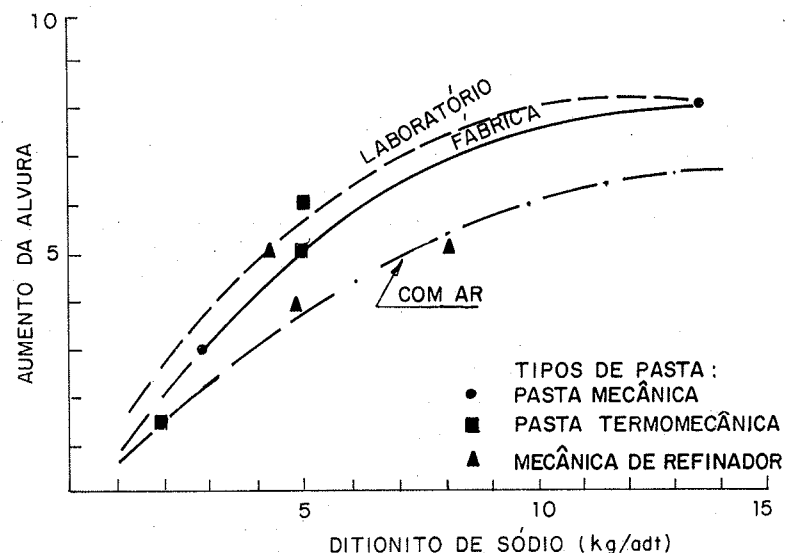


FIGURA IX.5 - Aumento de alvura em função do ditionito aplicado¹¹

consumindo 0,5 a 1,0% do reagente aplicado sobre a pasta seca. Para ditionito de sódio, a faixa de pH ideal está entre 6,0 e 8,0. Um pH inferior a 4,0 favorece as reações de decomposição do reagente e deve ser evitado.

Consistência

Geralmente, trata-se a pasta na consistência em que sai da polpação, isto é, em torno de 3,0 a 5,0%, pois o custo de concentração (com filtro desaguador) não se justifica. Além disso, a consistência baixa favorece a exclusão do ar no processo de mistura. Quando o estágio com ditionito é precedido por um tratamento com peróxido, em consistência média (10 - 12%), então este tratamento será realizado na mesma consistência.

Temperatura e tempo de retenção

Os melhores resultados são obtidos a temperaturas elevadas (60 a 75°C). Em temperaturas inferiores, torna-se necessário aplicar maior quantidade de reagentes para se atingir a mesma alvura. O tempo de retenção varia entre meia e duas horas. Tempos muito longos não são recomendados, pois há perigo de reversão de alvura, mesmo na ausência de ar.

Agentes quelantes

Os íons de ferro III, presentes nas pastas mecânicas, podem consumir ditionito em sua redução a ferro II, além de afetarem a cor da pasta. Os agentes quelantes, tais como o tripoli-fosfato de sódio, EDTA (ácido etilenodiami-

no tetracético) e DTPA (ácido dietileno triamino pentacético), seqüestram os íons férricos, inibindo o desenvolvimento de cor. Aplicações de 0,2 a 0,5% de agente quelante são suficientes.

Equipamentos

O ditionito pode ser adicionado diretamente no tanque de moagem através dos chuveiros. Em um outro processo, a adição ocorre em um tanque com compartimentos (Figura IX.6)¹² e circulação forçada, onde a pasta entra ainda quente após a moagem. As desvantagens desta técnica são a presença de oxigênio e a mistura, nem sempre uniforme, acarretando um maior consumo de ditionito.

Um sistema mais eficiente é o da Figura IX.7¹³, onde a pasta, após ser misturada com o agente quelante e o vapor, passa por uma coluna de pré-retenção, que permite a remoção do ar e o controle de velocidade de entrada

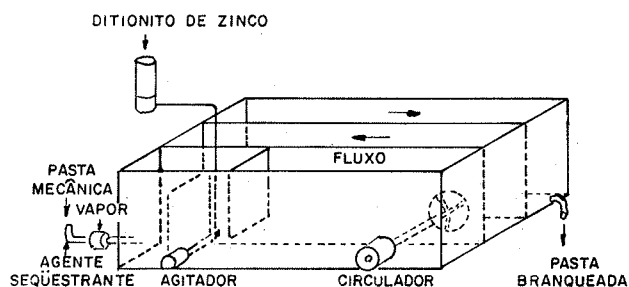


FIGURA IX.6 - Sistema de branqueamento no tanque¹²

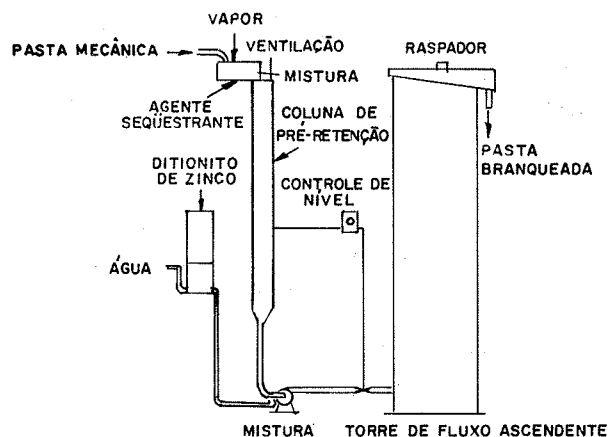


FIGURA IX.7 - Sistema de branqueamento na torre¹³

na bomba misturadora. Após receber o ditionito, a pasta passa por uma torre de retenção de baixa consistência com fluxo ascendente.

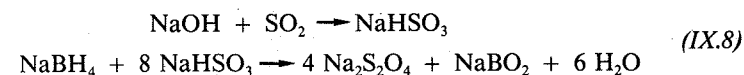
Para a construção do equipamento destinado ao branqueamento com ditionito, recomenda-se o aço inoxidável contendo 2 a 3% de molibdênio. Os tanques podem ser também revestidos com cerâmica ou resinas especiais.

Uma consideração básica para o projeto e operação do branqueamento com agentes redutores é a mistura rápida e a retenção com exclusão de ar.

Borohidretos

No processo de branqueamento com borohidreto de sódio, este é adicionado à pasta em presença de dióxido de enxofre, dando origem ao ditionito de sódio que vai atuar como agente de branqueamento.

As reações envolvidas são:



A mistura dos três reagentes, soda, SO_2 e borohidreto, deve ser homogênea. A reação de formação do ditionito é instantânea e o branqueamento se completa em poucos minutos¹.

Sulfito e bissulfito de sódio

Sua ação se restringe a um pequeno incremento de alvura que não é estável. Este processo não requer equipamento especial e a solução de sulfito é adicionada através dos chuveiros, com a água de resfriamento ou diluição.

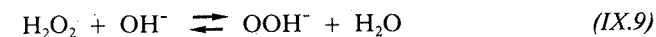
A lavagem ácida (pH 2,5) com solução de sulfito ou bissulfito é usualmente adotada após um estágio com agente redutor (ditionito), pois melhora a estabilidade da alvura final.

AGENTES OXIDANTES

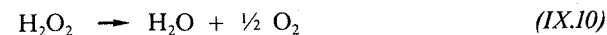
Peróxidos

Os peróxidos usados no branqueamento são o peróxido de hidrogênio e o peróxido de sódio.

É reconhecido o conceito de que o íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido, conforme a seguinte reação:



O aumento do pH favorece o branqueamento, mas também acelera a decomposição do peróxido em água e oxigênio:



Esta reação é catalisada por íons metálicos, que possuem diversos níveis de oxidação, como cobre, manganês, ferro e também por enzimas provenientes de bactérias presentes na madeira. Assim, para que se obtenha bons resultados com o peróxido, deve-se evitar a perda do oxidante por meio de um agente estabilizador de alcalinidade e pela queilação dos íons metálicos.

Variáveis do processo

Quantidade de peróxido aplicada

A quantidade de peróxido a ser aplicada é função do tipo de madeira e do processo de polpação (mecânico, termomecânico, soda a frio, quimimecânico etc.), que determinam a alvura inicial da pasta. Níveis de 0,5 a 5% podem ser usados para se obter um aumento de alvura entre 10 e 20% ISO. A um acréscimo na quantidade de peróxido corresponde um aumento da alvura final, bastante intenso inicialmente, mas que decresce a partir de níveis de peróxido acima de 2% (Figura IX.8)¹⁴. É interessante notar que a alvura obtida com a quantidade de peróxido aplicada em um só estágio equivale ao que se consegue ao distribuir a carga do reagente em dois ou mais estágios.

A dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do estágio. Se todo o reagente for consumido, a retenção em solução alcalina e temperatura elevada provocará reversão da alvura.

Uma forma alternativa de se aplicar o peróxido é a adição de uma quantidade elevada do reagente, procedendo-se a uma reciclagem do efluente do estágio, que terá nível elevado de peróxido residual¹⁵.

pH

O pH deve ser mantido entre 10,0 e 10,5. O peróxido de hidrogênio é comercializado sob forma de uma solução ácida contendo estabilizador. Portanto, é necessária a adição de álcali quando se prepara a solução de branqueamento com peróxido. Uma forma de se obter a alcalinidade adequada é pela adição de hidróxido de sódio. Outra forma, geralmente usada conjuntamente, é a adição do silicato de sódio.

O *silicato de sódio* age ao mesmo tempo como tampão e como estabilizador do peróxido. Como estabilizador, sua ação é a de inativar pequenas quantidades de contaminantes metálicos que podem catalisar a decomposição do peróxido, e, como tampão, liberar hidróxido de sódio para o sistema, evitando uma queda do pH durante o branqueamento. Para cada branqueamento específico, determina-se a relação ótima $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (Na_2O proveniente da soda e silicato). Geralmente emprega-se de 3 a 5% de silicato de sódio (40° Bé) sobre a pasta seca. O efeito da alcalinidade sobre a alvura final para uma pasta de alto rendimento sulfito de folhosa pode ser observado na Figura IX.9¹⁶.

Na proporção de 1:10 em relação ao silicato de sódio, o *sulfato de magnésio* é aplicado. Os íons magnésio favorecem a estabilização do peróxido, pela adsorção e incorporação de íons metálicos pelo gel de hidróxido de magnésio. Agem também como protetores da macromolécula de celulose e hemiceluloses, por sua capacidade de complexar as formas oxidadas de unidades glucopiranoses¹⁷.

Os *agentes quelantes* são importantes na estabilização das soluções de peróxido, pois contribuem para a inativação dos íons metálicos, responsáveis pela decomposição do peróxido.

Os quelantes, ou sequestrantes, mais usados são o DTPA e o EDTA. Bons

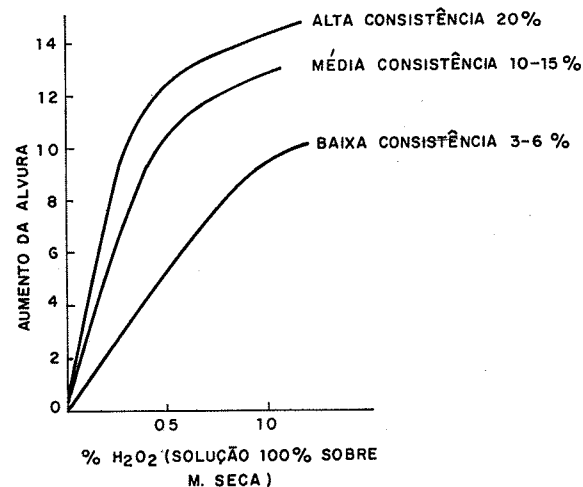


FIGURA IX.8 - Efeito da consistência e da quantidade de peróxido sobre a alvura final¹⁴

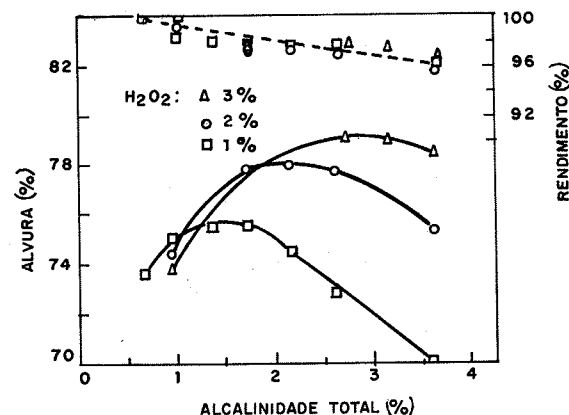


FIGURA IX.9 - Efeito da alcalinidade total na alvura e rendimento, para pasta sulfito de bétula (rendimento 86%)¹⁶

resultados são obtidos quando estes compostos são adicionados à pasta antes da adição da solução de branqueamento.

Consistência

Conforme se observa na Figura IX.8, para um mesmo nível de peróxido aplicado, a alvura final é tanto maior quanto mais alta for a consistência. Um processo de alta consistência é mais adequado portanto, por melhorar a transmissão de calor e diminuir o tempo de reação e a quantidade de oxidante.

Temperatura e tempo de retenção

A temperatura elevada favorece tanto as reações de branqueamento quanto as de reversão, e deve ser definida com base no equipamento e carga de reagentes; são comuns temperaturas de 60 a 70°C.

A velocidade de eliminação dos cromóforos é maior no início de reação e decresce lentamente, sendo favorecida por aumento de pH, concentração de peróxido e temperatura¹⁸. Assim, estes fatores devem ser balanceados de forma a se obter um tempo de retenção normalmente ao redor de duas horas. Com tempos muito longos pode ocorrer reversão de alvura, pela exposição prolongada à solução alcalina.

Estabilização da alvura

Quando o estágio com peróxido termina, a alvura é estabilizada pela lavagem da pasta com solução de dióxido de enxofre. A redução do pH a 5,5 e eliminação do peróxido residual evitam posterior reversão de alvura. Uma quantidade considerável de peróxido permanece na solução após o branqueamento (1 g H₂O₂/L). Para reduzir os custos, em lugar de neutralizar o peróxido com o SO₂, algumas indústrias optaram em reciclar o licor de branqueamento para os chuveiros do setor de desfibramento da pasta.

Equipamentos

A solução de branqueamento preparada previamente evita a instalação de vários misturadores. Consiste em uma mistura da solução de peróxido, soda, silicato e sulfato de magnésio, e, eventualmente, o agente quelante.

O branqueamento à baixa consistência, entre 3 e 6%, é usado quando se deseja aproveitar as instalações do processo de polpação. A solução é misturada à pasta, com posterior retenção em tanques ou holandesas. O branqueamento à média consistência, entre 10 e 20%, é geralmente realizado em fluxo contínuo (Figura IX.10).

A solução de branqueamento é adicionada à pasta que, homogeneizada em misturadores, vai para uma torre de fluxo descendente, sendo em seguida neutralizada e armazenada.

Em um sistema à alta consistência (25%), os reagentes são adicionados em um misturador tipo refinador, seguindo a mistura para uma torre de retenção e, finalmente, para a diluição e neutralização (Figura IX.11)¹⁹.

Com a utilização cada vez maior dos refinadores a disco na fabricação de pasta de alto rendimento, foram feitas algumas tentativas para adaptar os

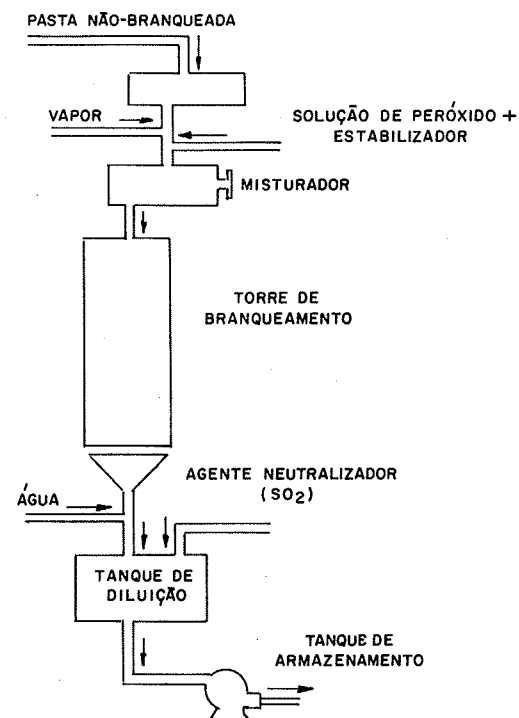


FIGURA IX.10 - Branqueamento contínuo com peróxido à consistência média¹⁹

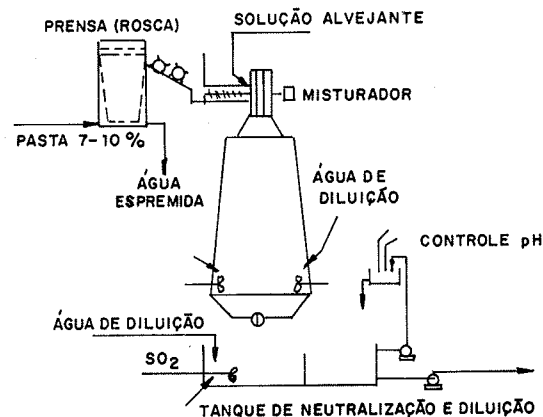
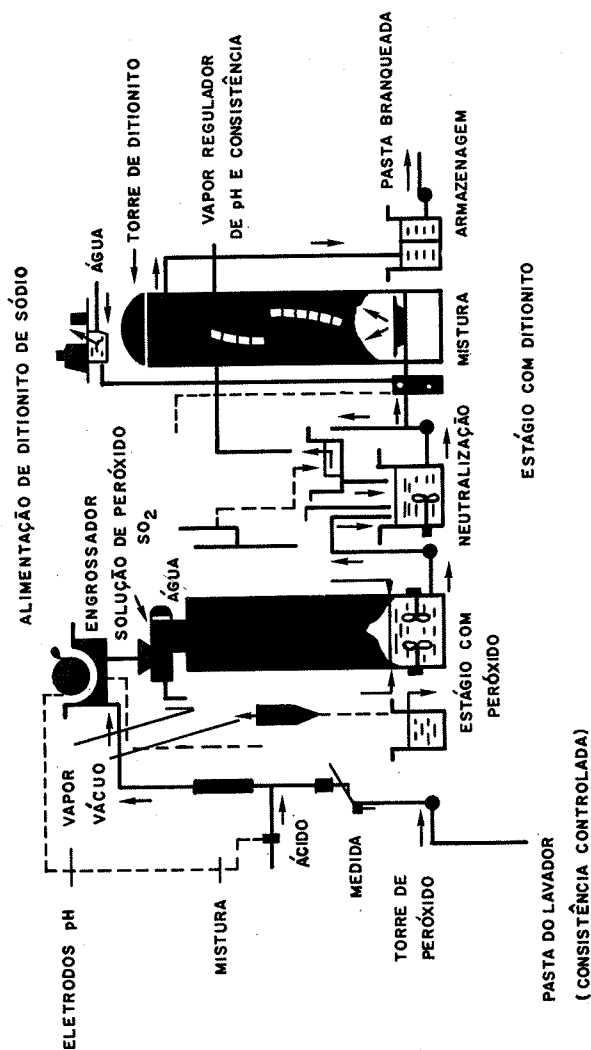


FIGURA IX.11 - Branqueamento contínuo com peróxido à alta consistência com torre de retenção¹⁹

FIGURA IX.12 - Branqueamento peróxido-ditionito¹⁹

processos de branqueamento à este equipamento, porém com resultados discretos quanto à elevação de alvura²⁰.

Os reatores para o tratamento com peróxido devem ser de aço inoxidável, ou revestidos com cerâmica resistente à alcalis, ou resinas especiais.

BRANQUEAMENTO EM DOIS ESTÁGIOS (PERÓXIDO - DITIONITO)

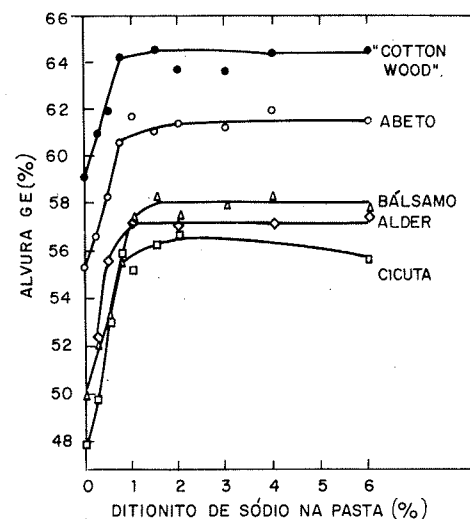
O peróxido de hidrogênio é um agente de branqueamento que produz uma pasta de alvura estável e satisfatória. Porém, se for desejável uma alvura superior àquela obtida com peróxido, recorre-se a um segundo estágio com ditionito.

Quando se branqueia pastas ricas em lignina em dois estágios, o primeiro deve ser com peróxido de hidrogênio. Desta forma, ao final deste estágio se aplica dióxido de enxofre para eliminar o peróxido residual, que, se presente na pasta, reagiria com ditionito.

O aumento de alvura pode chegar a 15 pontos para pastas mecânicas e até 30 pontos para pastas semiquímicas²¹.

A seqüência de branqueamento, ilustrada na Figura IX.12, é a seguinte: pré-tratamento com ácido ou agentes quelantes, branqueamento com peróxido (média consistência), neutralização com SO₂ (pH aproximadamente 6,0) e branqueamento com ditionito (consistência baixa).

No branqueamento da pasta de alto rendimento por peróxido, ditionito, ou em dois estágios, a alvura final da pasta é fortemente dependente da alvura da partida e da espécie de madeira, conforme indicado pelas Figuras IX.13 e IX.14²² para pastas mecânicas, o que também se aplica a pastas que sofreram pré-tratamento químico²³.

FIGURA IX.13 - Branqueamento com ditionito de pastas mecânicas de madeiras canadenses²²

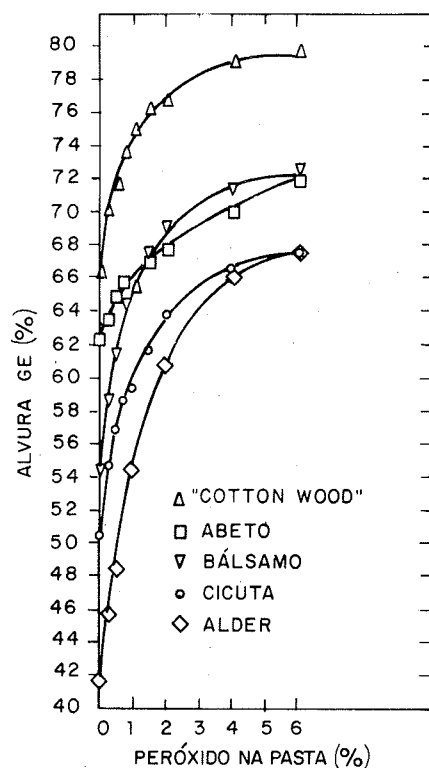


FIGURA IX.14 - Branqueamento com peróxido de hidrogênio de pastas mecânicas de madeiras canadenses²²

5 BRANQUEAMENTO DE PASTAS QUÍMICAS

A polpação química é, basicamente, uma deslignificação da madeira por meio de reagentes químicos não-oxidantes, tais como soda, sulfato, sulfito, sulfeto, sendo acelerada por temperatura e pressão elevadas. Entretanto, o processo não é seletivo e com a remoção da lignina pode ocorrer solubilização e degradação de celulose e hemiceluloses, com conseqüente perda em rendimento e deterioração das propriedades físicas da pasta celulósica produzida.

Esse inconveniente é contornado quando se interrompe a polpação antes de se completar a deslignificação, prosseguindo com reagentes mais seletivos e sob condições de trabalho mais brandas. O branqueamento de pastas químicas é visto como um processo de purificação, que visa a remoção de impurezas, tais como íons metálicos, resinas e grande parte da lignina residual. Como na prática a remoção total dessa lignina torna-se extremamente dispendiosa, empregam-se, também, substâncias oxidantes que modificam os grupos cromóforos dando origem a derivados não-coloridos.

Ambas as etapas, polpação e branqueamento, estão intimamente ligadas, pois uma pasta bastante deslignificada requer uma quantidade menor de reagentes no branqueamento (com maior economia). Mas, por outro lado, as propriedades físicas do produto final estarão comprometidas, em virtude da maior degradação dos carboidratos durante a polpação.

Resumindo, o objetivo do branqueamento de pastas químicas é a obtenção de um grau de alvura elevada e estável nas pastas, com o custo mínimo dos reagentes e equipamentos utilizados, sem comprometer as características físicas do produto. Este objetivo é mais facilmente atingido quando se utiliza uma combinação de reagentes em vários estágios, alternando-se, por exemplo, processos oxidativos com processos de solubilização em álcalis.

Exemplificando melhor, o branqueamento representado por CEHD consiste nos seguintes estágios: cloração, extração alcalina, hipocloração e dióxidação, com lavagem da pasta entre os estágios. A representação de estágios C/H significa que entre a cloração e hipocloração não há lavagem. Quando em um único estágio são usados dois ou mais reagentes, estes devem ser assim identificados: C_D é um estágio de cloração com dióxido de cloro e E_O é uma extração alcalina com oxigênio.

É inevitável que haja alguma dúvida sobre o limite entre deslignificação e branqueamento. Simplificadamente, considera-se como estágios de deslignificação aqueles que são avaliados mediante a determinação do teor de lignina residual: CE, C_DE, CE_O, OC_DE. Algumas vezes estes estágios são chamados de pré-branqueamento²⁴. Da mesma forma, os estágios avaliados por medida da alvura podem ser classificados como estágios de branqueamento: H, HD, HED, HDED, DED, DE_OD².

CLORAÇÃO

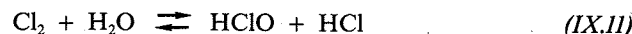
A cloração é geralmente o primeiro estágio das seqüências de branqueamento, sendo sua função principal a deslignificação da pasta celulósica e não a redução da cor. O cloro reage rapidamente com a lignina formando a *cloro-lignina*, uma substância colorida, parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcali. O amplo emprego do cloro como agente de branqueamento é devido ao seu baixo custo em relação às outras substâncias de ação similar, tais como o dióxido de cloro.

Propriedades físico-químicas do cloro

O cloro é um gás de cor verde, odor penetrante e cerca de 2,5 vezes mais pesado que o ar. É obtido industrialmente pela eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio. O gás não é explosivo nem inflamável, mas em presença de umidade é corrosivo, atacando a maioria dos metais. O cloro é extremamente irritante à membrana mucosa dos olhos e à membrana mucosa do aparelho respiratório. Concentrações de 50 ppm já são perigosas e acima de 1 000 são fatais; a concentração máxima permissível em um ambiente é de 1 ppm. Sua solubilidade em água é limitada, sendo que, a 760 mm Hg e a 10°C, a concentração de cloro em solução saturada é de aproximadamente 10 g/L; a

30°C, o valor correspondente é de 2,8 g/L; abaixo de 10°C, formam-se cristais hidratados de cloro ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

O cloro, quando dissolvido em água, estabelece o seguinte equilíbrio:



Nas condições de pH e concentração da água de cloro, o ácido clorídrico está completamente ionizado e o ácido hipocloroso (HClO), apenas parcialmente. O equilíbrio descrito acima pode ser deslocado para a direita por diluição, por aumento de temperatura e, principalmente, por aumento de pH (por exemplo, pela adição de soda).

A Figura IX.15 ilustra a distribuição do cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito em relação ao pH, calculada a partir da constante de equilíbrio¹⁴:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 3,94 \times 10^{-4} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (\text{IX.12})$$

A cloração de uma pasta celulósica deve proceder em pH abaixo de 2; aí a concentração de cloro não-hidrolisado é máxima, sendo que este reage diretamente com as impurezas da pasta, evitando a formação de ácido hipocloroso, um ácido muito fraco, mas de forte ação oxidante, que ataca os carboidratos, diminuindo a viscosidade e resistência, o que é um fator limitante para seu emprego industrial.

Variáveis do processo

Quantidade de cloro

A quantidade ideal de cloro a ser aplicada depende do tipo de pasta celulósica e do número de estágios do processo. Usualmente esta quantidade é relacionada ao número Kappa da pasta não-branqueada, ou a outras medidas do teor de lignina. Cerca de 50 a 80% da quantidade total de reagentes clorados é aplicada neste estágio.

O controle do estágio de cloração é feito por meio de medidas eletroquímicas (potencial de óxido redução) e/ou sensores ópticos²⁵. A entrada do cloro é controlada automaticamente, de forma a manter potencial de óxido redução constante durante o processo. Geralmente, o consumo do cloro em relação à pasta é de 3 a 8% para a pasta sulfato, de 2 a 6% para o sulfito e de 10 a 15% para a semiquímica. Com a adição de quantidade crescente de cloro à pasta, observa-se uma relação, aproximadamente linear, entre o consumo de cloro e a remoção de lignina.

Ao aumentar a quantidade de cloro, chega-se a um determinado nível em que a lignina residual não é mais removida. Este fenômeno foi atribuído à dificuldade das moléculas de cloro atingirem a lignina residual. Considera-se, também, que os derivados clorados formados devem ser removidos, para facilitar a penetração de novas moléculas dos reagentes.

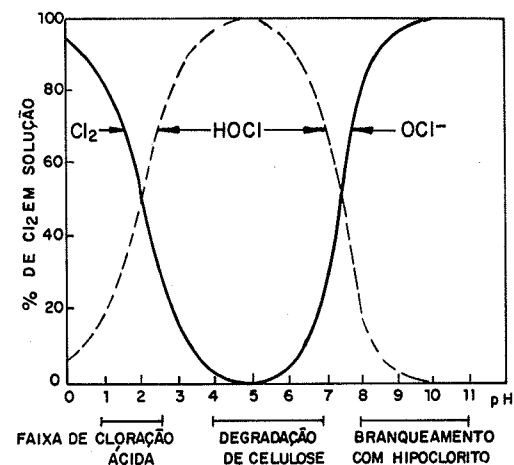


FIGURA IX.15 - Equilíbrio cloro-água para diferentes valores de pH¹⁴

pH

O pH para cloração é abaixo de 2, quando há maior concentração de cloro elementar. Como o ácido clorídrico formado mantém o pH neste nível, o sistema dispensa controle. Pode-se aumentar a acidez inicial pelo uso do filtrado da lavagem da cloração para diluição da pasta, ou, então, adicionando-se ácido clorídrico.

Consistência

O estágio de cloração, em geral, é efetuado em consistência baixa, entre 3 e 4%, e em operação contínua, principalmente devido à baixa solubilidade do cloro em água, facilitando, assim, as operações de misturas e bombeamento. A cloração em fase gasosa e consistência alta é também tecnicamente viável, permitindo reduzir a degradação da celulose e o tempo de retenção, além de propiciar uma reação mais uniforme.

Temperatura e tempo de retenção

A cloração é um processo exotérmico, portanto o aumento de temperatura implica em um aumento de velocidade da reação. A temperatura adotada é, geralmente, a da água disponível na indústria, e o tempo de retenção é ajustado para a maior eficiência. A Figura IX.16 mostra a variação do consumo de cloro com a temperatura para pastas sulfato¹.

Para pastas sulfato de eucalipto em temperaturas próximas de 40°C, o tempo de retenção ideal é de 10 min. Tempo maior não aumenta significativamente a dissolução da lignina. O aumento da temperatura pode provocar uma redução na viscosidade da pasta, sendo necessário alterar o tempo de retenção.

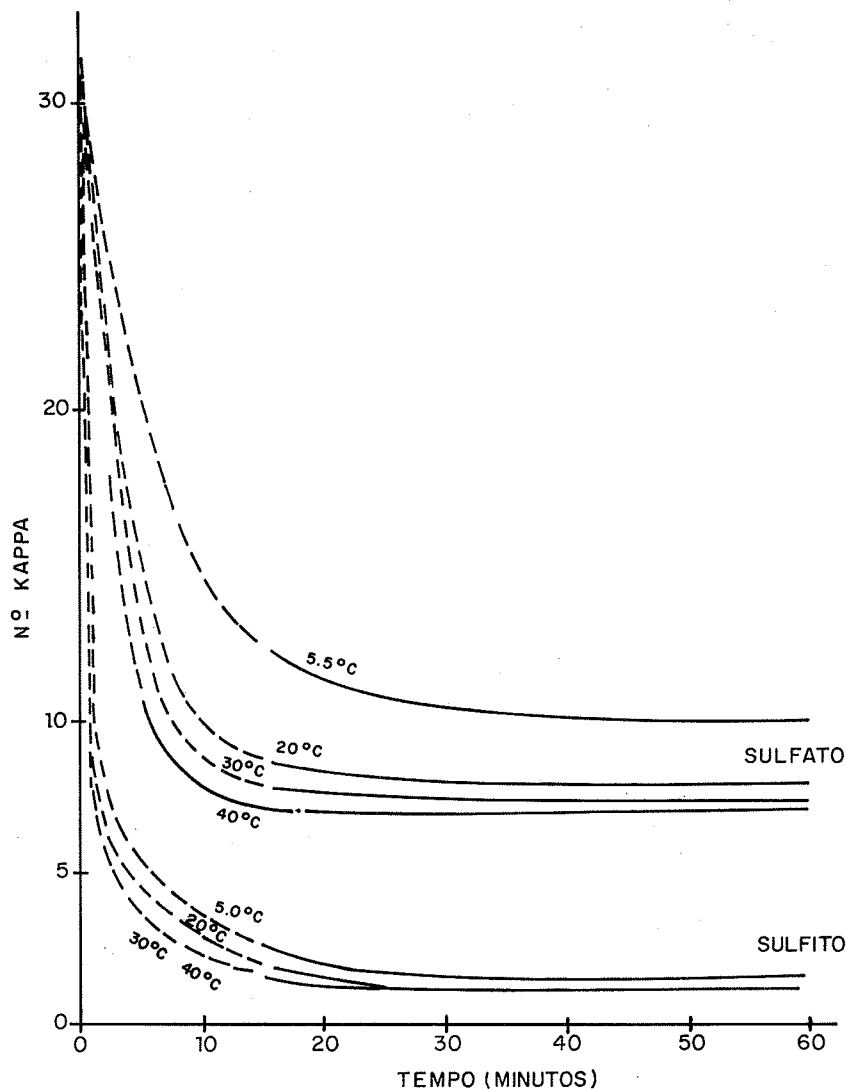


FIGURA IX.16 - Efeito do tempo e temperatura da cloração sobre o número Kappa após extração alcalina²⁶

TABELA IX.3 - Variáveis do processo de cloração - Composição da mistura (pasta, água e cloro)²⁶

| VARIÁVEL DO PROCESSO | CONSISTÊNCIA (% pasta seca) | |
|--|--------------------------------|-----|
| | 3 | 12 |
| Quantidade aplicada (kg/t pasta seca) | 60 | 60 |
| Temperatura (°C) | 50 | 50 |
| Pressão no ponto de adição (atm) | 3 | 3 |
| Solubilidade do gás (g/L) | 9,2 | 9,2 |
| Pasta e água (m ³ /t pasta seca) | 33 | 33 |
| Gás adicionado (m ³ /t pasta seca) | 7,5 | 7,5 |
| Gás não-dissolvido na água total (m ³ /t pasta) | 0 | 0 |
| Saturação do gás na água (%) | 20 | 90 |
| Gás livre ^a (m ³ /t pasta) | 0 | 2,6 |
| Saturação do gás na água absorvida (%) | 22 | 150 |

(^a) Assumindo 3,0 m³ água/t de pasta seca, absorvidos na parede e lúmen das fibras.

Mistura

Para uma reação uniforme, é necessário que o equipamento propicie uma mistura do cloro à pasta da melhor maneira possível.

Na Tabela IX.3 são dadas condições de processo para cloração em consistência baixa e média²⁶.

A Figura IX.17A mostra os valores relativos de cloro, água e fibra seca que devem ser misturados. Na Tabela IX.3, os efeitos da dissolução do gás e água adsorvida nas fibras são estimados. Os valores calculados indicam que se não houver água adsorvida, todo o gás aplicado será dissolvido em ambos os casos.

Entretanto, para cloração à média consistência, cerca de 2,6 m³ de cloro gasoso por tonelada de pasta seca permanece sem dissolver, pois não há água adsorvida disponível. É possível que este volume seja um pouco mais baixo, devido a reações do cloro com a lignina.

A Figura IX.17B ilustra os volumes relativos de cloro, água e polpa úmida em consistência baixa e média. O volume remanescente de gás, após a mistura no sistema de consistência média é de grande importância para o projeto de misturadores de alta eficiência. Qualquer gás presente na suspensão pode ocasionar formação de canais na torre de cloração. A mistura intensiva é vital para o tratamento da pasta com gás à média consistência. Desta forma, a evolução destes processos está condicionada ao desenvolvimento dos misturadores.

Cloração em presença de dióxido de cloro

O uso do dióxido de cloro no pré-branqueamento de pastas sulfato tem aumentado significativamente, pelas seguintes razões²⁷:

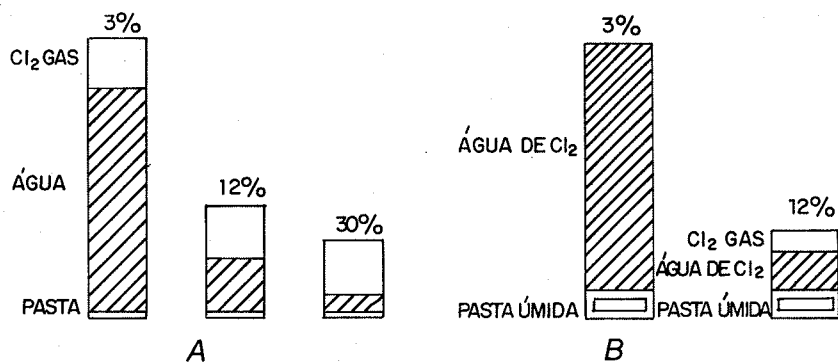


FIGURA IX.17 - Volumes relativos. A - pasta, água e cloro a serem misturados na cloração a 3, 12 e 30% de consistência; B - pasta úmida, água saturada de cloro e cloro livre na cloração a 3 e 12% de consistência²⁶

- mesmo o uso de pequenas frações de dióxido de cloro no estágio da cloração pode reduzir significativamente a queda de viscosidade da pasta e, assim, evitar comprometer sua resistência;
- o uso de dióxido de cloro adicionado sequencialmente no estágio de cloração pode diminuir significativamente o consumo total dos reagentes de branqueamento, se comparado com o uso exclusivo de cloro ou de misturas de cloro com pequena fração de dióxido de cloro;
- uma substituição expressiva do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento reduz a formação de substâncias que podem contaminar o meio ambiente, tais como substâncias coloridas, mutagênicas e cloradas (fenóis);
- um aumento do dióxido de cloro no primeiro estágio aumenta a limpeza da pasta a uma determinada alvura, especialmente se comparada para o mesmo consumo de reagentes;
- uma vantagem adicional do uso do dióxido de cloro é a diminuição do teor de cloretos do efluente, o que permite o reaproveitamento dos filtrados dos estágios de cloração e extração alcalina, reduzindo o volume dos efluentes²⁸.

A adição do cloro e do dióxido de cloro, simultânea ou sequencialmente, influi fortemente no abaixamento do número Kappa, em pasta sulfato de coníferas (Figura IX.18)²⁷.

Para pasta sulfato de eucalipto, uma substituição de 30% do cloro por dióxido de cloro, em estágio D/C, revelou ser a mais indicada, considerando-se a redução do número Kappa, viscosidade, alvura da pasta e a cor do efluente²⁹.

A diversidade de resultados apresentados na literatura indica que, para cada tipo de pasta e para cada seqüência, deverão ser identificadas as condições mais favoráveis do processo. Uma comparação feita entre resultados obtidos para alta (50 a 70%) e baixa (4 a 15%) substituição de cloro por dióxido de cloro, para pasta sulfato de coníferas, indicou que não existem vantagens

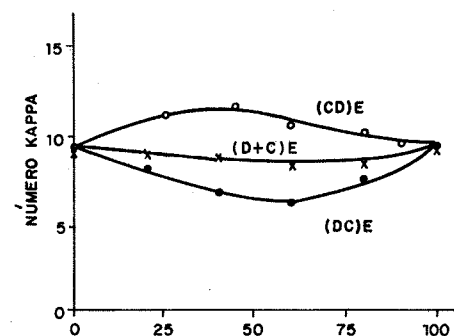


FIGURA IX.18 - Relação entre número Kappa após estágio E, e fração do dióxido de cloro, para diferentes modos de adição de cloro e dióxido²⁷

da alta em relação à baixa substituição quanto a: rendimento, remoção de estilha, remoção de sujeira, resistência física e viscosidade.

A baixa substituição é mais vantajosa quanto à deslignificação, ao passo que a alta substituição melhora a remoção de resinas, a cor do efluente e sua mutagenicidade^{30, 31}.

EXTRAÇÃO ALCALINA

A extração alcalina visa remover os componentes coloridos da pasta celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcalis após o tratamento oxidante. Em processos de branqueamento que empregam compostos clorados, aplica-se, geralmente, mais de uma extração alcalina. Neste estágio, consegue-se uma substancial remoção da lignina clorada e oxidada e, como consequência, o grau de alvura atingido nos estágios subsequentes é mais estável, havendo menor consumo de reagentes.

A extração alcalina pode ser considerada como um estágio de branqueamento não-oxidante, pois não provoca degradação oxidativa das fibras. Entretanto, pode ocorrer solubilização das hemiceluloses, sendo necessário um controle de temperatura e concentração da soda cáustica, de forma a limitar o problema. Resumindo, algumas vantagens em se incluir um estágio de extração alcalina são:

- melhor reação da pasta celulósica quando se deseja atingir alvuras elevadas;
- maior estabilidade da alvura;
- economia de outros reagentes de branqueamento;
- melhores propriedades físicas da pasta branqueada.

Variáveis do processo

Para pastas sulfito e sulfato, as condições freqüentemente usadas neste estágio são comentadas a seguir.

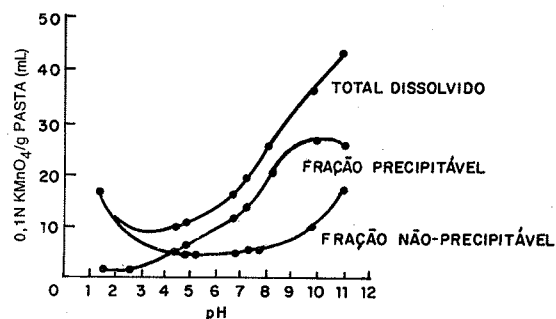


FIGURA IX.19 - Relação entre o pH no licor de extração e as substâncias orgânicas dissolvidas na extração alcalina de pasta sulfato clorada³

Quantidade de soda

A quantidade de soda a ser aplicada é entre 0,5 e 5,0 da massa de pasta seca, onde os valores mais altos se referem à extração após a cloração, e os mais baixos, à extração após os estágios com hipoclorito ou dióxido de cloro.

pH

A Figura IX.19 mostra que se consegue remover uma quantidade maior de lignina quando se eleva o pH, que, na saída da torre, deve estar em torno de 10,8 a 12,2. Acima de 12,2 haverá perda de soda e abaixo de 10,8 não haverá soda suficiente para completar a extração. A carga inicial do álcali é proporcional à lignina residual e, portanto, mais alta no caso da pasta sulfato. Quanto maior a consistência, menor é a quantidade de soda residual requerida para manter o pH.

Consistência

A consistência pode ser entre 10 e 20%, sendo conveniente a mais alta possível, variando a temperatura e porcentagem de álcalis.

Temperatura e tempo de retenção

Para economia do processo, a temperatura da extração deve ser a máxima que pode ser mantida com o excedente de vapor, isto é, sem necessidade de gerar vapor extra. Mesmo que se possa operar em uma faixa de 45 a 95°C, geralmente trabalha-se em torno de 60°C. O tempo de retenção é de 1 a 2 h.

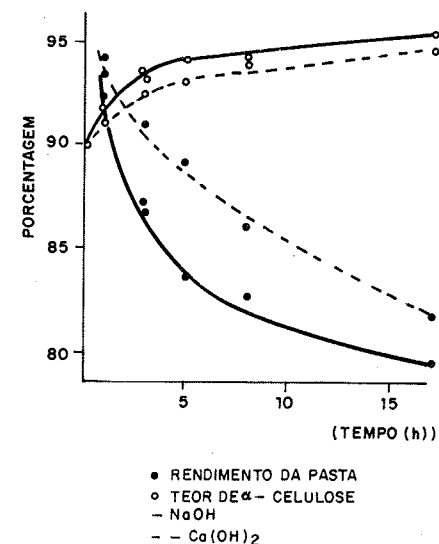


FIGURA IX.20 - Extração alcalina com solução de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio³

Outros reagentes alcalinos

O hidróxido de cálcio pode ser empregado apesar de ser menos eficiente do que o hidróxido de sódio. Entretanto, como os íons de cálcio catalisam a reação de estabilização da degradação dos carboidratos, seu uso pode ser interessante. A Figura IX.20³ ilustra uma comparação do emprego de ambos para purificação de pastas celulósicas. Observa-se que, com o hidróxido de cálcio, pode-se atingir altos teores com α -celulose.

O sulfeto de sódio e, também, o licor branco do cozimento sulfato podem ser empregados na purificação e, do mesmo modo, na extração. Substâncias de caráter básico moderado, tais como bicarbonato de sódio, bórax e sulfeto de sódio em temperaturas elevadas também já foram empregadas com resultados satisfatórios.

Extração alcalina oxidativa

O estágio de extração alcalina apresenta condições favoráveis de processo para que, paralelamente à remoção de derivados clorados, se proceda a um tratamento oxidante brando, obtendo uma deslignificação suplementar com o objetivo de conseguir maior alvura e menor consumo de reagentes em estágios posteriores.

O uso do oxigênio na primeira extração alcalina tem-se difundido rapidamente. Podem também ser empregados o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio.

Extração alcalina em presença de oxigênio (E_o)

A extração alcalina realizada em presença de uma pequena quantidade de oxigênio (da ordem de 0,2 a 0,5% sobre a pasta seca) possibilita uma diminuição da demanda de dióxido de cloro ou hipoclorito nos estágios posteriores e permite obtenção de pasta branqueada com menos estágios.

Sob ponto de vista da modificação dos equipamentos existentes, a implementação do estágio E_o é bastante flexível: se a torre de extração for de fluxo ascendente, já se dispõe de uma pressurização suficiente em forma de coluna hidrostática e basta apenas instalar um misturador dinâmico de média consistência ou difusor estático. Se a torre for de fluxo descendente, será instalado, após introdução do oxigênio, um tubo de pré-retenção de fluxo ascendente, levando a pasta ao topo da torre.

Quanto às condições de processo, permanecem similares às da extração convencional. É necessário garantir uma pressão mínima de 0,1 mPa; incrementos acima deste valor não trazem benefícios suplementares³³. A extração com oxigênio permite reduzir a quantidade de compostos clorados aplicados no branqueamento.

A redução do dióxido traz vantagens econômicas e a do hipoclorito melhora a qualidade da pasta obtida. Para o branqueamento de pasta sulfato de eucalipto, a mudança de uma seqüência CE_HHD para CE_oHD , com aplicação de 0,3% de oxigênio na extração alcalina reduziu em 34% a demanda de hipoclorito para o mesmo nível de alvura e assegurou viscosidade superior³⁴.

Extração alcalina em presença de peróxido de hidrogênio (E_p)

O peróxido de hidrogênio é empregado com o mesmo objetivo do que o oxigênio, ou seja, diminuir a carga de reagentes clorados e melhorar as características da pasta branqueada. Sua ação deslignificante é mais discreta, quando comparado ao oxigênio³⁵. Por isso é aplicado geralmente na segunda extração alcalina, com o objetivo específico de se obter uma pasta de alvura final mais elevada, e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final.

A adição de 0,3% sobre a pasta, de peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina, de uma seqüência CEDED para pasta sulfato de eucalipto, foi responsável por uma redução de 28% do consumo de dióxido de cloro, elevando-se ainda a alvura final de 91 para 92%³⁶.

Alguns aspectos importantes do uso dos peróxidos na extração alcalina são os seguintes:

- as quantidades de peróxido empregadas são substancialmente inferiores às usadas em pastas mecânicas ou semiquímicas. Valores comuns são da ordem de 0,2% (máximo 0,5%). Nesta concentração, o efeito corrosivo é desprezível;
- quando empregado no estágio de extração alcalina, não é necessário garantir uma quantidade de peróxido residual no final do tratamento, pois a pasta ainda deverá ser oxidada posteriormente em outros estágios³⁷;
- quando se procede à extração alcalina com peróxido, pode-se dispensar a estabilização (silicato, íons, magnésio e agentes quelantes); isto é compensado pela adição de excesso de peróxido que reage com metais e materiais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. v.1. (Pulp and Paper Manufacture).
2. LIBBY, C.E. *Ciência y tecnologia sobre pulpa y papel*. Mexico, Continental, 1969. v.1.
3. KORHONEN, O. Brownstock washing: a review of current technology. *Pulp and Paper*, 53(10):104-108. Sept. 1979.
4. MALINEN, R. *Fundamentals of pulping and paper making*. São Paulo, JPE, 1979. v.2. (Apostila de curso).
5. SEXTON, E.A. & WILKINSON, E. Spent liquor recovery at Ontario Paper. *PPC*, 81 (1):86-88, 1980.
6. TECHNICAL ASSOCIATION of the PULP and PAPER INDUSTRY. *Screening symbols, terminology and equations*; TIS 003-4, 1974. Atlanta, 1974. 4p.
7. WOODRUFF, M.D. What about centrifugals for cleaning. *Pulp and Paper*, 42, March 25, 1968.
8. RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1967. 1 269p.
9. COMEAU, F.D. Flakt dryer survey. *PPC*, 71(1):35-45, 1970.
10. KALTIN, B. Secador instantâneo flakt. *O Papel*, 36(11):81-89, 1975.

Capítulo IX

BRANQUEAMENTO DE PASTAS CELULÓSICAS

Renata Maggion Danilas

1 EVOLUÇÃO DO BRANQUEAMENTO¹

O primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. Consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, em presença de substâncias alcalinas (como, por exemplo, cinza de madeira). A preparação do cloro, em 1774, por Scheele (químico sueco), possibilitou o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial, o *pó de branqueamento*, obtido pela reação do cloro gasoso com cal. Os reatores evoluíram a partir de grandes tinas de madeira para equipamentos que permitiam uma melhor mistura da pasta e reagentes, ao mesmo tempo em que reduziam a duração do tratamento.

O Quadro IX.1 resume a seqüência dos desenvolvimentos que foram efetivamente adotados.

QUADRO IX.1 - Evolução histórica do branqueamento¹

| | |
|------|--|
| 1799 | Pó de branqueamento (cloro + cal) |
| 1804 | Primeiro branqueamento com cloro, em escala industrial |
| 1895 | Reator "Bellmer" (tipo de tanque com agitadores estáticos) |
| 1919 | Obtenção do hipoclorito de cálcio, a partir do cloro líquido |
| 1920 | Purificação de pasta destinada à fabricação de nitrocelulose, com uso do hipoclorito |
| 1925 | Branqueamento contínuo, em equipamento vertical (torre de branqueamento) |
| 1930 | Obtenção de pasta branqueada até alvura 70%, por seqüência de branqueamento |
| 1932 | Pastas mecânicas branqueadas com ditionito |
| 1940 | Pastas mecânicas branqueadas com peróxido |
| 1946 | Dióxido de cloro usado em seqüência de branqueamento |
| 1960 | Obtenção de pasta sulfato branqueada até alvura 90% |
| 1970 | Deslignificação com oxigênio, em primeiro estágio |
| 1975 | Branqueamento por deslocamento para seqüência CEDED |
| 1980 | Uso de oxigênio na extração alcalina |

Orientando a evolução recente do branqueamento, há a necessidade de reagentes e equipamentos que propiciem a obtenção de alvura elevada da pasta, com mínima geração de poluentes. O uso de reagentes, como ozônio e dióxido de nitrogênio, tem sido pesquisado paralelamente ao de materiais mais resistentes à corrosão, que permitem a reciclagem dos efluentes.

2 ASPECTOS GERAIS DO BRANQUEAMENTO

O *branqueamento* pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida. Algumas propriedades relacionadas com este processo são: alvura, limpeza e pureza química².

No branqueamento das pastas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos derivados de lignina, ainda remanescentes na pasta. Após esta deslignificação suplementar, denominada também *pré-branqueamento*, são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descolorando-as.

Já as pastas de alto rendimento são ricas em lignina, e no seu branqueamento deve ser obtida apenas uma melhora no aspecto visual, sem implicar em alteração de outras características. Neste caso também são usados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, tornando as pastas mais claras.

Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão da luz.

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores. O número Kappa, número de permanganato e número Roe são índices relacionados com esta lignina, como indica a Figura IX.1, para pasta sulfato³.

A *viscosidade* se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e, indiretamente, com a resistência do papel. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento (Figura IX.2).

3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PASTA CELULÓSICA⁵

As propriedades ópticas de maior interesse para pastas celulósicas são: cor, alvura (fator de reflectância no azul), opacidade e reversão (estabilidade da alvura).

Considera-se a *cor* como uma característica de uma radiação eletromagnética, de comprimento de onda situado no espectro visível e que provoca, no observador, uma sensação subjetiva. Existem vários sistemas para especificação de cor. O mais importante é o sistema CIE, que propõe três radiações imaginárias, a partir das quais todas as cores poderiam ser obtidas. Assim, qualquer cor pode ser especificada por três índices: comprimento de onda dominante ou complementar (tonalidade), pureza e luminosidade⁵.

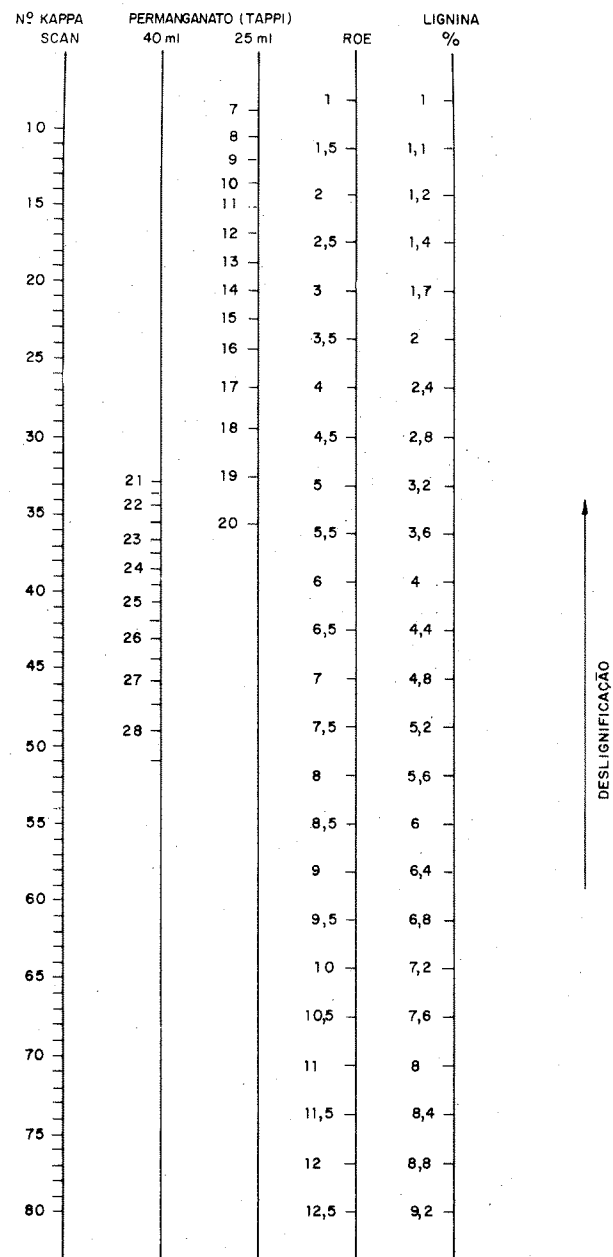


FIGURA IX.1 - Relação entre a lignina e índices para sua medida (pasta sulfato)³

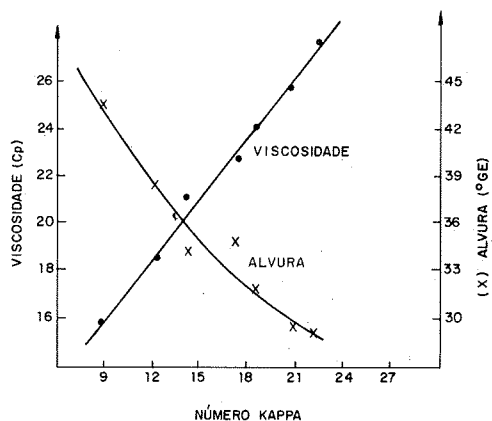


FIGURA IX.2 - Relação entre variáveis de controle do branqueamento⁴

Uma superfície branca reflete no espectro visível, sem alterar a distribuição espectral de energia entre as radiações que compõe a luz incidente, e sem direção específica, ou seja, difusamente.

Para especificar cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenômeno visado. Por exemplo, o *fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO)* é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. Como a pasta celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul que do resto do espectro, é usado o filtro para comprimento de onda de 457 nm (azul), para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel.

A absorção da luz depende da capacidade dos componentes de um material absorver a energia luminosa e convertê-la em outra forma de energia não visível. O espalhamento ou reflexão da luz depende da estrutura do material e do índice de refração de seus componentes.

Define-se como coeficiente de espalhamento de luz, a fração de fluxo luminoso difuso que é refletido na sua passagem através de uma camada infinitesimal do material.

A relação entre o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de espalhamento (S), com o fator de reflectância intrínseca do material (R_{∞}), é dada pela equação de Kubelka-Munk³:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (IX.1)$$

onde R_{∞} é o fator de reflectância intrínseca do material, ou seja, de uma folha de espessura infinita. Quando medido com o filtro 457 nm, R_{∞} é a alvura.

Giertz mostrou que a relação K/S pode ser considerada uma medida relativa da quantidade de material colorido presente na amostra. A determina-

ção desta relação antes e após o envelhecimento sob efeito do calor pode ser usada como uma medida da reversão, definida como “número de cor posterior” (P.C. n°):

$$P.C. n^{\circ} = 100 \left[\left(\frac{K}{S} \right)_{\text{após}} - \left(\frac{K}{S} \right)_{\text{antes}} \right] \quad (IX.2)$$

Maiores detalhes sobre as teorias aqui mencionadas, bem como os instrumentos de medição são apresentados no volume II desta obra - CELULOSE E PAPEL - Tecnologia da Fabricação do Papel (SENAI/IPT)⁶.

COR DAS PASTAS CELULÓSICAS⁷

Como já foi mencionado, algumas substâncias são coloridas, pois contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda. Os demais componentes da luz branca são transmitidos, dispersos e refletidos, dando a impressão de cor ao observador. A luz do dia tem comprimento de onda entre 4 000 e 8 000 Å. Uma substância parecerá azul, se seus grupos funcionais absorverem radiação de comprimento da onda de 5 700 a 5 900 Å (luz amarela). A luz transmitida, que agora está deficiente em luz amarela, dá ao olho humano a sensação de cor azul.

Os grupos funcionais que conferem cor às substâncias são conhecidos como *cromóforos*. A maioria deles possui ligações insaturadas como C = O, C = C, ou N = N, em sistemas conjugados.

Alguns grupos funcionais, como as hidroxilas (-OH), as aminas (-NH₂) e os halogêneos (Cl, Br), não conferem cor às substâncias, porém conseguem aumentar a absorção de um cromóforo e deslocar seu comprimento máximo de absorção, sendo denominados *auxócromos*.

Denomina-se *cromógena* uma estrutura básica, capaz de absorver radiação ultravioleta ou visível, e que tem essa absorção deslocada em comprimento de onda pela ação de um grupo funcional.

Inicialmente assumiu-se que a fonte primária de cor na madeira era a estrutura da sua lignina. Mais tarde, por meio de análises espectrais, constatou-se que outras estruturas, possuindo propriedades cromofóricas específicas, precisam também estar presentes para justificar a cor apresentada pelas pastas, já que nenhuma das estruturas básicas da lignina, ou seja, *guaiacil propano* e *siringil propano*, absorve radiação de comprimento de onda na região visível. A madeira possui vários cromóforos incorporados em sua estrutura, indicadas na Figura IX.3⁸.

Os mais importantes grupos cromógenos entre os radicais das moléculas da lignina são as carbonilas conjugadas, as duplas ligações e combinações de ambas (Figura IX.4).

A lignina atua como um sistema policromofórico, devido à grande variedade de combinações de cromógenos e auxócromos possíveis em sua molécula, e suas bandas de absorção vão desde o ultravioleta, até o fim da parte visível do espectro.

Muitas pastas parecem mais escuras quando em suspensão em solução alcalina, o que se atribui principalmente à ionização de grupos fenólicos ou enólicos (cromógenos) associados aos cromóforos, o que é facilmente obser-

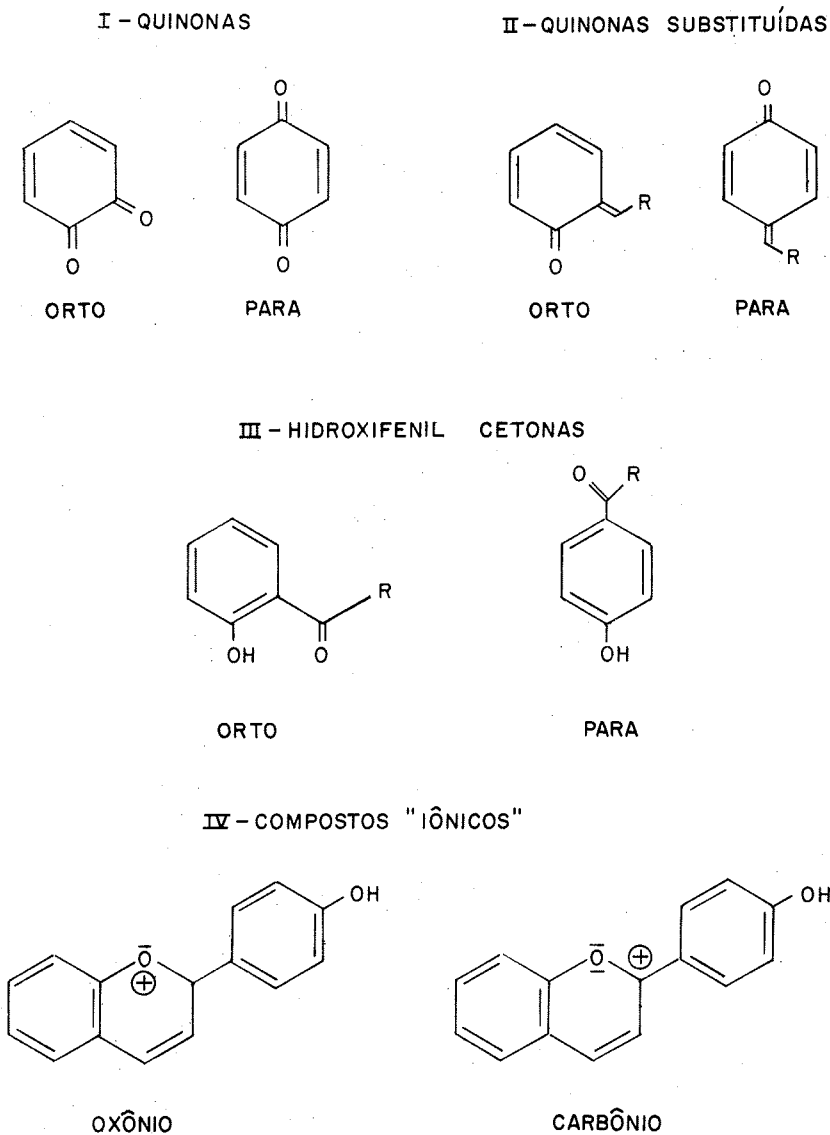
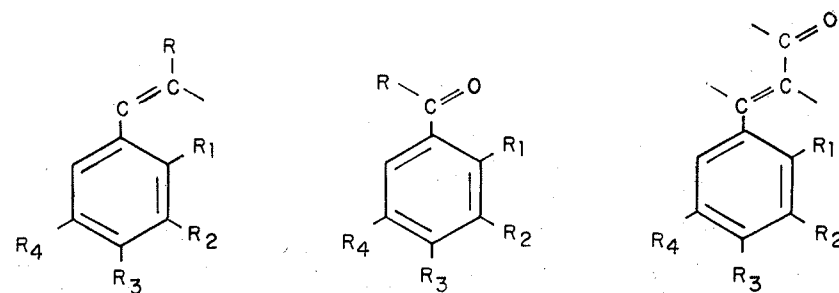


FIGURA IX.3 - Cromóforos incorporados na lignina'



ONDE: R, R₁, R₂, R₃, R₄ = H, OH OU SUBSTITUÍNTES ORGÂNICOS

FIGURA IX.4 - Grupos cromógenos da lignina'

vado pelo fato de que pastas químicas produzidas por processos sulfato ou soda terem alvura entre 20 e 30°, enquanto que pastas obtidas por processo sulfito ácido ou aquelas de alto rendimento apresentam alvura entre 50 e 60°.

Embora os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses não absorvam na região visível, quando são formados grupos carbonila nos carboidratos de uma pasta branqueada, é observado um amarelamento, pois o envelhecimento pela luz ou um ataque mais acentuado do álcali durante o cozimento resultam na degradação, especialmente das hemiceluloses, associada à reversão de alvura¹.

Tendo observado a natureza da cor na pasta celulósica, verifica-se que para torná-la mais clara, ou seja, branqueá-la, será necessário remover ou alterar quimicamente as substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução ou hidrólise dos grupos saturados.

MECANISMOS DO BRANQUEAMENTO

A ação dos reagentes de branqueamento, em fase líquida sobre a fibra, depende das seguintes etapas:

- difusão do reagente em solução, até a superfície da fibra;
- absorção do reagente pela fibra;
- reação química;
- desorção do reagente excedente da fibra;
- difusão de produtos de reação para fora da fibra.

Quando o reagente está em forma de gás, há inicialmente sua dissolução no líquido.

Na tecnologia do branqueamento, um estágio se inicia com a adição de um reagente à pasta e termina com a remoção dos produtos da reação. Os equipamentos são projetados para favorecer o contato das fibras com o reagente (mistura), permitindo que a reação ocorra sob condições adequadas (retenção) e removendo os produtos formados pela reação (lavagem).

A seqüência de branqueamento compreende uma série de estágios em que diversos reagentes são aplicados.

O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizados para cada estágio, tal como descritas a seguir.

- **Quantidade de reagentes:** é expressa em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de pasta seca. Para cada tipo de pasta e dependendo da alvura final desejada, existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicada^{9,10}.
- **Consistência:** definida como o teor percentual de pasta seca, relativo à massa total da suspensão (solução e pasta), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%). Sob o aspecto da conservação de energia e aproveitamento do espaço, a consistência alta é mais vantajosa, porém apresenta maior dificuldade em se obter mistura uniforme da pasta com o reagente, sendo usual a opção pela consistência média (10 - 12%).

TABELA IX.1 - Notação dos estágios de branqueamento*

| ESTÁGIO | NOTAÇÃO | REAGENTE |
|--|----------------|--|
| Cloração | C | Cloro (Cl ₂) |
| Cloração-Dioxidação (Adição seqüencial) | D/C C/D | Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Cloração-Dioxidação (Adição simultânea) | (D + C) | Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Extração alcalina | E | Hidróxido de sódio (NaOH) |
| Extração alcalina com oxigênio | E _o | Hidróxido de sódio (NaOH) e oxigênio (O ₂) |
| Extração alcalina com hipoclorito | E _H | Hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO) |
| Extração alcalina com peróxido | E _p | Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) |
| Hipoclorito | H | Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio (Ca(ClO) ₂) |
| Dióxido | D | Dióxido de cloro (ClO ₂) |
| Peróxido | P | Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) |
| Oxigênio (pré-branqueamento) | O | Oxigênio (O ₂) e hidróxido de sódio (NaOH) |
| Ozônio | Z | Ozônio (O ₃) |
| Tratamento ácido | A | Dióxido de enxofre (SO ₂) |
| Ditionito ou hidrossulfito | Di | Ditionito de zinco (ZnS ₂ O ₄) ou ditionito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄) |

(*) Estas notações não são homogêneas na literatura internacional.

- **Temperatura:** a temperatura deve favorecer a reação sem consumo excessivo de energia (vapor). Geralmente trabalha-se entre 30 e 70°C.
- **Tempo de retenção:** estudos da cinética da reação em conjunto com as demais variáveis definem o tempo de retenção. Como regra geral, ao final do estágio deve-se ter consumido cerca de 90% do reagente aplicado, variando o tempo entre 5 min até 4 h.
- **pH:** o pH da solução indica o nível de acidez ou alcalinidade em que a concentração do reagente ativo é máxima, favorecendo o branqueamento.

NOTAÇÃO DOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO

Cada estágio de branqueamento é identificado por uma notação característica apresentada na Tabela IX.1.

4 BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE ALTO RENDIMENTO

As pastas celulósicas de alto rendimento são branqueadas por reagentes que alteram quimicamente os cromóforos presentes na lignina sem removê-los, ou seja, não há perda de material durante o branqueamento.

As pastas de alto rendimento são usadas para produtos de baixo custo (papel-imprensa, embalagens) e, portanto, o seu branqueamento deve ser realizado com a maior economia possível. A alvura final obtida atinge cerca de 70% ISO, e os principais reagentes classificam-se em dois tipos: redutores e oxidantes, sendo os principais descritos a seguir.

- **Redutores:** bissulfito de sódio (NaHSO₃); ditionito de zinco (ZnS₂O₄); ditionito de sódio (Na₂S₂O₄); borohidreto de sódio (NaBH₄).
- **Oxidantes:** peróxido de hidrogênio (H₂O₂); peróxido de sódio (Na₂O₂).

A Tabela IX.2 resume as condições mais comuns para o uso destes reagentes.

TABELA IX.2 - Condições de branqueamento de pastas de alto rendimento

| REAGENTE | pH | QUANTIDADE DE REAGENTE (%) | CONSISTÊNCIA (%) | TEMPO (min) | TEMPERATURA (°C) | INCREMENTO DA ALVURA (% ISO) |
|---|---------|----------------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|
| NaHSO ₃ | 4-5 | 1,0 - 2,0 | 0,5 - 1,0 | 30 | 60 | 2 - 3 |
| ZnS ₂ O ₄ | 4-6 | 0,5 - 1,0 | 2,0 - 4,0 | 30-180 | 60 - 70 | 5 - 15 |
| Na ₂ S ₂ O ₄ | 6-8 | 0,5 - 1,0 | 2,0 - 4,0 | 30-180 | 60 - 70 | 5 - 15 |
| NaBH ₄ | 10 | 1,0 | 2,0 - 4,0 | 60 | 60 - 70 | 8 - 10 |
| H ₂ O ₂ | 10-10,5 | 0,5 - 1,5 | 10,0 - 20,0 | 120-180 | 60 - 70 | 10 - 15 |

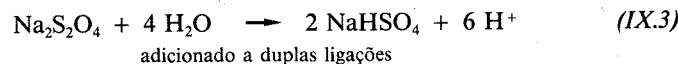
AGENTES REDUTORES

Sua ação consiste na adição de hidrogênio aos cromóforos insaturados com formação de compostos que não absorvem luz na região visível (incolores).

Ditionitos

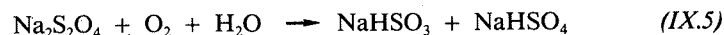
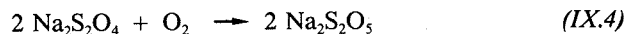
Os ditionitos usados para branqueamento são o de sódio e o de zinco, sendo este nome em substituição da nomenclatura antiga de hidrossulfitos. O ditionito de zinco apresenta a vantagem de poder ser fabricado na própria indústria de pasta celulósica, a partir de pó de zinco e dióxido de enxofre. Os ditionitos são instáveis, facilmente oxidados pelo oxigênio e devem ser misturados com a pasta na ausência do ar.

A maior eficiência da reação é atingida quando são liberados seis átomos de hidrogênio (reação exemplificada com o ditionito de sódio):



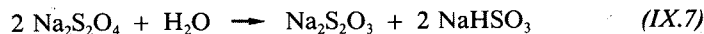
Esta reação nem sempre é completa, restando algum poder redutor na forma de SO_2 , que contribui para prevenir a reversão da alvura. As reações que podem ocorrer em presença do ar, levando à decomposição do ditionito, são:

• oxidação



• desproporcionamento

(ocorre em pH próximo a 4,0)



Variáveis do processo

Quantidade de ditionito

O maior aumento de alvura (até 15 pontos) é conseguido com 0,5 a 1,0% de ditionito em relação à massa da pasta seca. Uma dosagem acima destes valores não traz aumento significativo da alvura, como pode ser observado na Figura IX.5¹¹.

pH

O pH estabelecido deve representar um equilíbrio entre o aumento de alvura e a perda do ditionito em reações secundárias. Para cada tipo de pasta e para cada instalação, o pH ótimo deverá ser determinado. De modo geral, com ditionito de zinco, bons resultados são obtidos com pH entre 5,0 e 5,5,

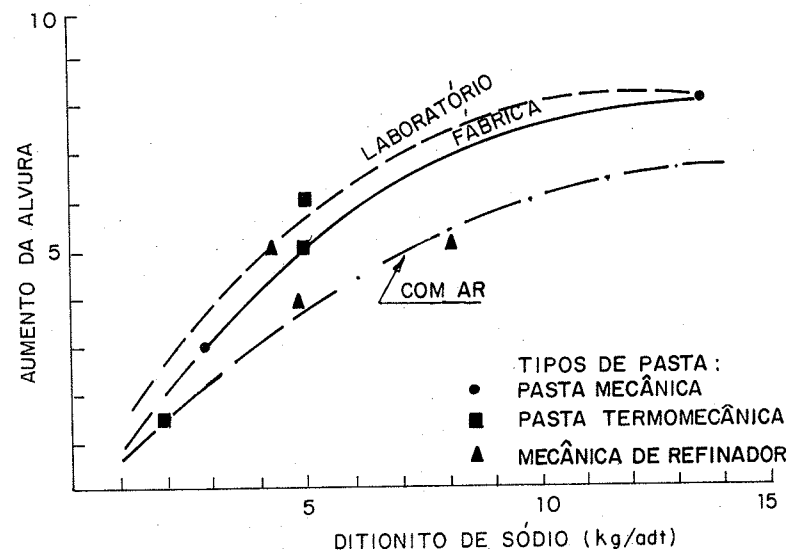


FIGURA IX.5 - Aumento de alvura em função do ditionito aplicado¹¹

consumindo 0,5 a 1,0% do reagente aplicado sobre a pasta seca. Para ditionito de sódio, a faixa de pH ideal está entre 6,0 e 8,0. Um pH inferior a 4,0 favorece as reações de decomposição do reagente e deve ser evitado.

Consistência

Geralmente, trata-se a pasta na consistência em que sai da polpação, isto é, em torno de 3,0 a 5,0%, pois o custo de concentração (com filtro desaguardador) não se justifica. Além disso, a consistência baixa favorece a exclusão do ar no processo de mistura. Quando o estágio com ditionito é precedido por um tratamento com peróxido, em consistência média (10 - 12%), então este tratamento será realizado na mesma consistência.

Temperatura e tempo de retenção

Os melhores resultados são obtidos a temperaturas elevadas (60 a 75°C). Em temperaturas inferiores, torna-se necessário aplicar maior quantidade de reagentes para se atingir a mesma alvura. O tempo de retenção varia entre meia e duas horas. Tempos muito longos não são recomendados, pois há perigo de reversão de alvura, mesmo na ausência de ar.

Agentes quelantes

Os íons de ferro III, presentes nas pastas mecânicas, podem consumir ditionito em sua redução a ferro II, além de afetarem a cor da pasta. Os agentes quelantes, tais como o tripoli-fosfato de sódio, EDTA (ácido etilenodiami-

no tetracético) e DTPA (ácido dietileno triamino pentacético), sequestram os íons férricos, inibindo o desenvolvimento de cor. Aplicações de 0,2 a 0,5% de agente quelante são suficientes.

Equipamentos

O ditionito pode ser adicionado diretamente no tanque de moagem através dos chuveiros. Em um outro processo, a adição ocorre em um tanque com compartimentos (Figura IX.6)¹² e circulação forçada, onde a pasta entra ainda quente após a moagem. As desvantagens desta técnica são a presença de oxigênio e a mistura, nem sempre uniforme, acarretando um maior consumo de ditionito.

Um sistema mais eficiente é o da Figura IX.7¹³, onde a pasta, após ser misturada com o agente quelante e o vapor, passa por uma coluna de pré-retenção, que permite a remoção do ar e o controle de velocidade de entrada

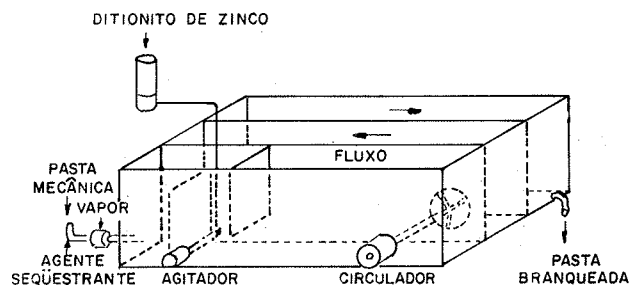


FIGURA IX.6 - Sistema de branqueamento no tanque¹²

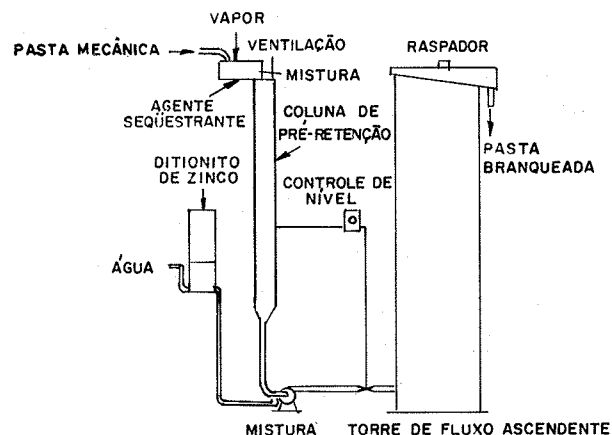


FIGURA IX.7 - Sistema de branqueamento na torre¹³

na bomba misturadora. Após receber o ditionito, a pasta passa por uma torre de retenção de baixa consistência com fluxo ascendente.

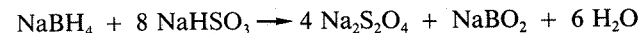
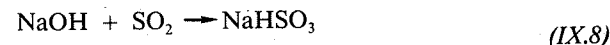
Para a construção do equipamento destinado ao branqueamento com ditionito, recomenda-se o aço inoxidável contendo 2 a 3% de molibdênio. Os tanques podem ser também revestidos com cerâmica ou resinas especiais.

Uma consideração básica para o projeto e operação do branqueamento com agentes redutores é a mistura rápida e a retenção com exclusão de ar.

Borohidretos

No processo de branqueamento com borohidreto de sódio, este é adicionado à pasta em presença de dióxido de enxofre, dando origem ao ditionito de sódio que vai atuar como agente de branqueamento.

As reações envolvidas são:



A mistura dos três reagentes, soda, SO_2 e borohidreto, deve ser homogênea. A reação de formação do ditionito é instantânea e o branqueamento se completa em poucos minutos¹.

Sulfito e bissulfito de sódio

Sua ação se restringe a um pequeno incremento de alvura que não é estável. Este processo não requer equipamento especial e a solução de sulfito é adicionada através dos chuveiros, com a água de resfriamento ou diluição.

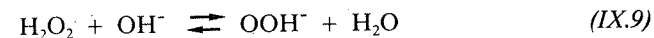
A lavagem ácida (pH 2,5) com solução de sulfito ou bissulfito é usualmente adotada após um estágio com agente redutor (ditionito), pois melhora a estabilidade da alvura final.

AGENTES OXIDANTES

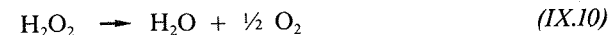
Peróxidos

Os peróxidos usados no branqueamento são o peróxido de hidrogênio e o peróxido de sódio.

É reconhecido o conceito de que o íon hidroperóxido (OOH^-) é a espécie ativa do branqueamento com peróxido. Por esta razão o branqueamento ocorre em meio alcalino, o que favorece o aparecimento do hidroperóxido, conforme a seguinte reação:



O aumento do pH favorece o branqueamento, mas também acelera a decomposição do peróxido em água e oxigênio:



Esta reação é catalisada por íons metálicos, que possuem diversos níveis de oxidação, como cobre, manganês, ferro e também por enzimas provenientes de bactérias presentes na madeira. Assim, para que se obtenha bons resultados com o peróxido, deve-se evitar a perda do oxidante por meio de um agente estabilizador de alcalinidade e pela quebração dos íons metálicos.

Variáveis do processo

Quantidade de peróxido aplicada

A quantidade de peróxido a ser aplicada é função do tipo de madeira e do processo de polpação (mecânico, termomecânico, soda a frio, quimimecânico etc.), que determinam a alvura inicial da pasta. Níveis de 0,5 a 5% podem ser usados para se obter um aumento de alvura entre 10 e 20% ISO. A um acréscimo na quantidade de peróxido corresponde um aumento da alvura final, bastante intenso inicialmente, mas que decresce a partir de níveis de peróxido acima de 2% (Figura IX.8)¹⁴. É interessante notar que a alvura obtida com a quantidade de peróxido aplicada em um só estágio equivale ao que se consegue ao distribuir a carga do reagente em dois ou mais estágios.

A dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do estágio. Se todo o reagente for consumido, a retenção em solução alcalina e temperatura elevada provocará reversão da alvura.

Uma forma alternativa de se aplicar o peróxido é a adição de uma quantidade elevada do reagente, procedendo-se a uma reciclagem do efluente do estágio, que terá nível elevado de peróxido residual¹⁵.

pH

O pH deve ser mantido entre 10,0 e 10,5. O peróxido de hidrogênio é comercializado sob forma de uma solução ácida contendo estabilizador. Portanto, é necessária a adição de álcali quando se prepara a solução de branqueamento com peróxido. Uma forma de se obter a alcalinidade adequada é pela adição de hidróxido de sódio. Outra forma, geralmente usada conjuntamente, é a adição do silicato de sódio.

O *silicato de sódio* age ao mesmo tempo como tampão e como estabilizador do peróxido. Como estabilizador, sua ação é a de inativar pequenas quantidades de contaminantes metálicos que podem catalisar a decomposição do peróxido, e, como tampão, liberar hidróxido de sódio para o sistema, evitando uma queda do pH durante o branqueamento. Para cada branqueamento específico, determina-se a relação ótima $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (Na_2O proveniente da soda e silicato). Geralmente emprega-se de 3 a 5% de silicato de sódio (40° Bé) sobre a pasta seca. O efeito da alcalinidade sobre a alvura final para uma pasta de alto rendimento sulfito de folhosa pode ser observado na Figura IX.9¹⁶.

Na proporção de 1:10 em relação ao silicato de sódio, o *sulfato de magnésio* é aplicado. Os íons magnésio favorecem a estabilização do peróxido, pela adsorção e incorporação de íons metálicos pelo gel de hidróxido de magnésio. Agem também como protetores da macromolécula de celulose e hemiceluloses, por sua capacidade de complexar as formas oxidadas de unidades glucopiranoses¹⁷.

Os *agentes quelantes* são importantes na estabilização das soluções de peróxido, pois contribuem para a inativação dos íons metálicos, responsáveis pela decomposição do peróxido.

Os quelantes, ou sequestrantes, mais usados são o DTPA e o EDTA. Bons

Já em condições de processo, a deslignificação é interrompida quando o álcali é consumido, e chega-se a um número Kappa limitante, que será diferente para cada temperatura (Figura IX.33). São usadas temperaturas próximas a 90°C.

Pressão do oxigênio

A pressão do oxigênio é de maior importância naquele processo cuja velocidade é controlada pela transferência de massa (reação rápida, mistura pouco eficiente). Para os processos de alta consistência, a pressão indicada é da ordem de 8 a 10 kg/cm².

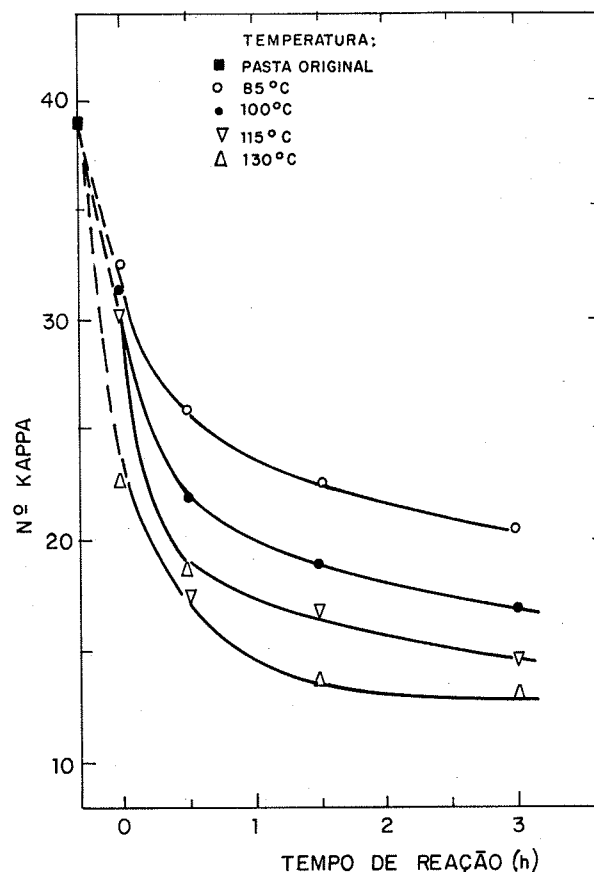


FIGURA IX.33 - Efeito da temperatura na velocidade de deslignificação¹

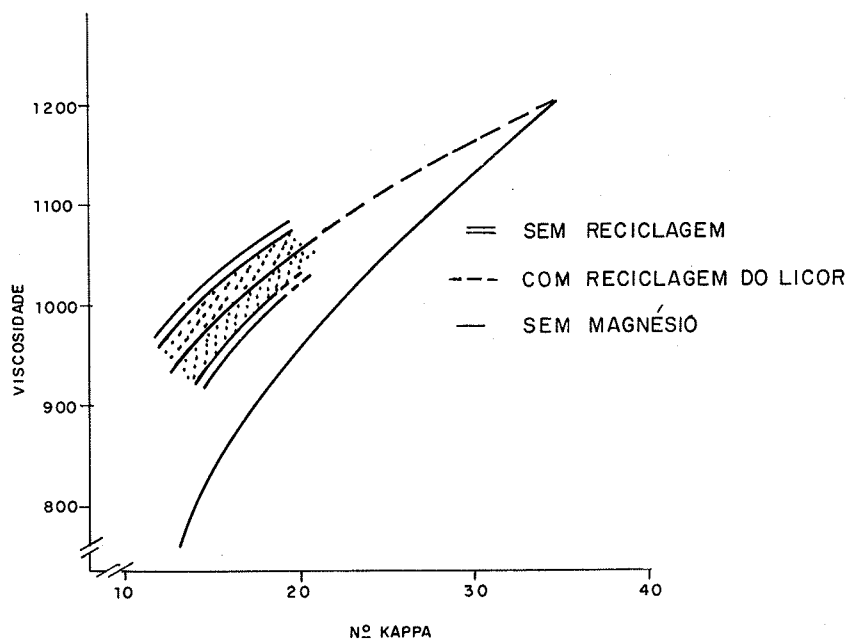


FIGURA IX.34 - Efeito da reciclagem do licor do estágio com oxigênio sobre a viscosidade da pasta⁴⁸

Influência para o sistema de recuperação

Se o hidróxido de sódio for usado no estágio com o oxigênio, a quantidade necessária, juntamente com o licor efluente da geração de dióxido de cloro, excederia os requisitos para o "make-up" de sódio do sistema de licor. Por este motivo, o licor branco oxidado é geralmente usado como fonte de álcali.

A queima do material orgânico dissolvido no estágio com oxigênio para a caldeira de recuperação aumenta a carga desta unidade em 3 a 5%.

Na Figura IX.34 observa-se que a reciclagem do filtrado do estágio com oxigênio não afeta a viscosidade. A importância de se usar o protetor (magnésio) é também evidenciada.

OUTROS AGENTES OXIDANTES

Alguns agentes que têm sido investigados e podem futuramente fazer parte de seqüências de branqueamento são: ácido peracético, ozônio e perboratos. Como sempre, o aspecto econômico, aliado ao desenvolvimento de equipamentos eficientes, é que decidirá sua aceitação ou não.

TRATAMENTO ÁCIDO

O tratamento ácido, no final da seqüência de branqueamento, é feito com o intuito de remover os íons metálicos, destruir o agente branqueador residual e criar condições de pH favoráveis à estabilidade da alvura.

Remoção dos íons metálicos

Os íons metálicos presentes nas fibras são provenientes de madeira, água, equipamentos e impurezas dos reagentes. Ao final do branqueamento, parte desses íons terá sido removida pelas sucessivas lavagens, mas parte ainda permanecerá no interior das fibras, ligada quimicamente a grupos carboxílicos de carboidratos, ou apenas como precipitado.

O SO_2 é o reagente mais empregado por ser de fácil manipulação e aliar propriedades redutoras ao seu efeito ácido. Para uma redução eficiente do teor de cinza e, conseqüentemente, dos metais, é necessário um pH entre 2,5 e 3,5, sendo suficiente a adição de 1% de SO_2 . Este tratamento dispensa o aquecimento e produz um aumento de até 3 pontos na alvura, sendo preferível sua execução em consistência baixa (2%), antes da secagem da pasta.

Eliminação do agente oxidante residual

O agente branqueador residual deve ser eliminado com a finalidade de evitar a perda em alvura por superoxidação dos carboidratos. Sabe-se que, quando as condições são favoráveis à elevação do teor de grupos carbonílicos ou carboxílicos na celulose, a reversão de cor aumenta; quando os grupos carbonílicos formados são reduzidos, a estabilidade da alvura melhora, dando origem a grupos hidroxila⁴⁹. Devido às vantagens já mencionadas, o SO_2 é o redutor mais empregado.

Condições de pH favoráveis

Quanto às condições de pH, principalmente se o estágio final for alcalino (hipoclorito), torna-se necessária a neutralização do álcali para que a alvura não seja afetada negativamente. Neste caso, o pH do estágio (em torno de 10) deve ser abaixado até 5 (com SO_2 ou ácido sulfúrico). Com o uso do peróxido, o tratamento ácido não é necessário.

O SO_2 pode ser obtido da planta de dióxido de cloro. Em processo sulfito pode, também, ser obtido por absorção em água, ou do gás proveniente do queimador, ou na degasagem do digestor.

BRANQUEAMENTO EM MULTIESTÁGIOS

A aplicação seqüencial dos reagentes de branqueamento, aliada a extrações e lavagens intermediárias, permite que se obtenha pastas branqueadas de propriedades físicas excelentes a custos moderados.

Como existem vários reagentes que podem ser empregados, o número de combinações é amplo e varia para cada indústria. A seleção de uma seqüência de branqueamento é determinada pela matéria-prima adotada (tipo de madeira, ou de outro material fibroso), processo de polpação (ácido ou alcalino) e finalidade da pasta celulósica produzida (papel ou celulose para dissolução). Além desses fatores, devem ser consideradas as condições específicas de cada fábrica, tais como capacidade de produção, flexibilidade requerida (por exemplo, fornecimento de matérias-primas de diferentes tipos) e, indiscutivelmente, a economia do processo. Por este motivo, seqüências com mais de 6 estágios raramente são empregadas.

Já foram discutidas as condições recomendadas para cada estágio e, também, os equipamentos utilizados. A seguir, são apresentadas as seqüências de branqueamento mais comuns para alguns tipos de pastas celulósicas.

Pasta sulfato

O processo de polpação sulfato é o que produz pastas mais escuras (15 a 30% GE) e, também, mais difíceis de branquear. O processo de polpação com soda, apesar de produzir pasta mais clara que a sulfato, não apresenta diferença fundamental quanto à branqueabilidade. A razão principal pela qual as fibras obtidas por processos alcalinos são mais difíceis de branquear que as obtidas por processos ácidos é que a lignina residual é pouco solúvel em água, mesmo após a cloração. Sendo assim, a remoção desta lignina residual tem importância fundamental na obtenção da alvura final. Os extrativos residuais não apresentam problemas, devido à boa remoção conseguida durante a polpação. São de interesse comercial as pastas semibranqueadas (60 a 70%), branqueadas (80 a 88%) e superbranqueadas (acima de 90%).

Para as pastas sulfato, o maior interesse é aumentar a alvura sem prejuízo das propriedades físicas. Somente no caso da pasta sulfato pré-hidrolisada (para dissolução), outros atributos devem ser considerados (viscosidade controlada, aumento do teor de α -celulose e remoção de impurezas).

A Tabela IX.4 mostra as seqüências que podem ser empregadas para obtenção de alvuras preestabelecidas.

A comparação entre seqüências de branqueamento para uma mesma matéria-prima deve levar em conta, principalmente, a carga de reagentes usados para a obtenção da alvura desejada, além da estabilidade da alvura, viscosidade e propriedades físicas finais da pasta. A Tabela IX.5 resume alguns resultados obtidos pela combinação de diversos estágios para pasta sulfato de eucalipto. Tais determinações demonstram que um nível comparável pode ser atingido através de diversas seqüências. Os fatores decisivos na escolha são, portanto, a economia do processo e a preservação das propriedades físicas da pasta celulósica branqueada.

A seqüência CEH, ainda hoje, é uma das mais convenientes para a produção da pasta semibranqueada ou como parte inicial de uma seqüência mais longa. Para alvuras mais elevadas, empregou-se, por muito tempo, a seqüência CEHEH e variações desta (CEHCHH, CEHHP e CEHP). Entretanto, com as exigências de alvura cada vez mais elevada, o hipoclorito foi sendo substituído pelo dióxido de cloro. Pastas semibranqueadas por CED e branqueadas por CEDED têm, como características, boa alvura e propriedades físicas inalteradas pelo branqueamento. Na maioria das seqüências, os efeitos do hipoclorito e do dióxido de cloro aparecem aliados, de forma a assegurar boas pro-

TABELA IX.4 - Seqüências de branqueamento

| NÚMERO DE ESTÁGIOS | ALVURA DESEJADA (°GE) | SEQÜÊNCIAS POSSÍVEIS |
|--------------------|-----------------------|--|
| 2 | 60 - 75 | CH ^a HD CP DP |
| 3 | 75 - 85 | CEH CED CE ₀ D |
| 4 | 80 - 90 | CEHH CEHD CEHP CEDP OCE ₀ D PCE ₀ D |
| 5 | 85 - 93 | CEHED CEDED CE ₀ DPD CEDPD |
| 6 | 85 - 93 | CEHDED CEDED _P |

(^a) Todos os estágios C podem também ser substituídos por DC.

TABELA IX.5 - Comparação global entre seqüências para pasta sulfato de eucalipto⁶⁵ (número Kappa: 18,9; alvura °GE: 34,2; viscosidade, cp: 40,4)

| RESULTADOS DO BRANQUEAMENTO | SEQÜÊNCIA | | | | | | | |
|--|-----------|-------|---------------------------------|--------|-------|-------------------------------------|-------|--------|
| | CHDH | CEDH | CE ₂ DH ^a | CE/PDH | CHPH | C(E/H) ₂ DH ^a | CEHDH | CEHDED |
| % Cl ₂ ativo total | | | | | | | | |
| - aplicado | 6,10 | 6,10 | 6,10 | 6,10 | 4,81 | 6,10 | 6,10 | 6,10 |
| - consumido | 5,90 | 5,94 | 5,93 | 5,91 | 4,47 | 5,83 | 5,76 | 5,79 |
| % NaOH total aplicada | 1,57 | 1,82 | 1,96 | 2,49 | 2,39 | 0,73 | 1,30 | 2,98 |
| Proporção porcentual do cloro ativo | | | | | | | | |
| - cloro | 50,16 | 50,16 | 50,16 | 50,16 | 63,62 | 50,16 | 50,16 | 50,16 |
| - hipoclorito de sódio | 20,49 | 4,10 | 4,10 | 4,10 | 36,38 | 11,47 | 20,49 | 15,24 |
| - dióxido de cloro | 29,35 | 45,74 | 45,74 | 45,74 | 0,0 | 38,36 | 29,35 | 34,60 |
| % H ₂ O ₂ aplicado | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,50 | 1,00 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| % Na ₂ SO ₃ aplicado | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| Alvura final (°GE) | 90,5 | 90,7 | 90,3 | 91,0 | 88,9 | 90,2 | 91,6 | 92,2 |
| Viscosidade final (cP) | 21,8 | 19,8 | 21,5 | 17,2 | 14,4 | 14,9 | 14,1 | 12,5 |
| Número de cor posterior | 0,64 | 0,85 | 0,92 | 0,68 | 0,94 | 0,50 | 0,40 | 0,31 |

(^a) E₂, (E/H)₂ = reagentes adicionados apenas na lavagem (L).

TABELA IX.6 - Fórmulas de Foelkel para determinar a quantidade de cloro para os diversos estágios⁹

| NÚMERO DE ESTÁGIOS COM CLORO NA SEQUÊNCIA | ESTÁGIOS (% cloro) | | | |
|---|---|--|--|--|
| | 1º | 2º | 3º | 4º |
| 1 | $0,319 \times n^\circ \text{ Kappa}$ | — | — | — |
| 2 | $1,02 + 0,108 \times n^\circ \text{ Kappa}$ | $(Cl_2 \text{ total} - Cl_2 \text{ no } 1^\circ \text{ estágio})$ | — | — |
| 3 | $1,02 + 0,108 \times n^\circ \text{ Kappa}$ | $0,75 (Cl_2 \text{ total} - Cl_2 \text{ no } 1^\circ \text{ estágio})$ | $0,25 (Cl_2 \text{ total} - Cl_2 \text{ no } 1^\circ \text{ estágio})$ | — |
| 4 | $1,02 + 0,108 \times n^\circ \text{ Kappa}$ | $0,225 \times n^\circ \text{ Kappa}$ após estágio anterior | $0,75 (Cl_2 \text{ total} - Cl_2 \text{ no } 1^\circ \text{ e } 2^\circ \text{ estágios})$ | $0,25 (Cl_2 \text{ total} - Cl_2 \text{ no } 1^\circ \text{ e } 2^\circ \text{ estágios})$ |

Nota: % de soda na 1ª extração: $1,36 + 0,031 \times n^\circ \text{ Kappa}$; % de soda na 2ª extração: 0,5. O peróxido varia de 0,2 a 0,5%.

priedades finais com maior economia. Sequências do tipo CEHD, CEHDH e CEHDP são empregadas com resultados comparáveis aos obtidos por uma sequência CEDED. A sequência CEHED é bastante empregada para a produção de pastas superbrancas (acima de 90%).

As sequências contendo um ou mais estágios com oxigênio permitem obtenção de alvura elevada, com menor número de estágios ($OC_D E_O D$, $CDE_O HD$).

Na Tabela IX.6 estão representadas fórmulas empíricas para cálculo da quantidade de reagentes para pastas sulfato de eucalipto.

Para uma pasta sulfato de conífera branqueada pela sequência (C90 + D10) EDED, correlacionou-se a alvura final obtida com a quantidade de cloro total consumida no branqueamento e aquela aplicada no primeiro estágio (Figura IX.35)²⁷.

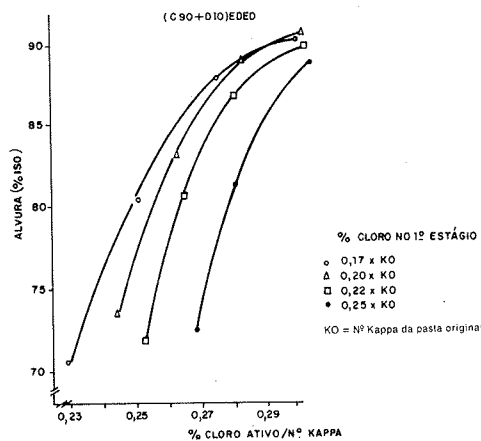


FIGURA IX.35 - Alvura ISO após branqueamento em função do consumo total de cloro ativo (pasta sulfato de coníferas)²⁷

Pastas sulfito ácido

As pastas celulósicas obtidas pelo processo sulfito são mais fáceis de branquear do que as produzidas por outros processos, uma vez que necessitam de quantidade inferior de produtos químicos. A razão principal para isto é que a maior parte da lignina residual encontra-se sulfonada, tornando-se solúvel após a cloração. A pasta sulfito não-branqueada tem alvura entre 40 e 70% GE, podendo, após uma sequência de branqueamento, atingir alvuras da ordem de 95 a 97% ISO.

As sequências CEH e CED apresentam bons resultados, atingindo alvuras em torno de 90% ISO. A sequência CEHD fornece pasta branqueada com alvuras acima de 92% ISO. Para melhor controle de viscosidade, o estágio final com hipoclorito (caso CEH) pode ser, eventualmente, desdobrado em dois estágios. No branqueamento de pastas celulósicas de folhosas resinosas, é interessante substituir, total ou parcialmente, o cloro no primeiro estágio por hipoclorito ou dióxido de cloro, levando às sequências H/CEH, DCEHD.

O uso de peróxidos é limitado a casos particulares, já que são satisfatórias as alvuras conseguidas pelas sequências convencionais mencionadas.

6 EQUIPAMENTOS

Para o branqueamento contínuo em multiestágios, são necessários equipamentos que realizem o transporte, mistura, retenção e lavagem da pasta celulósica. A maioria destes equipamentos requer material e projeto adequado ao estágio em que é usado.

EQUIPAMENTO PARA TRANSPORTE

A consistência determinará o meio de transporte mais conveniente. As bombas empregadas são:

- consistência até 0,5%: bombas centrífugas comuns;
- consistência de 1 a 5%: bombas do tipo "stock pump";
- consistências elevadas (até 20%): bombas para alta densidade; há necessidade de um alimentador especial, como ilustra a Figura IX.36;

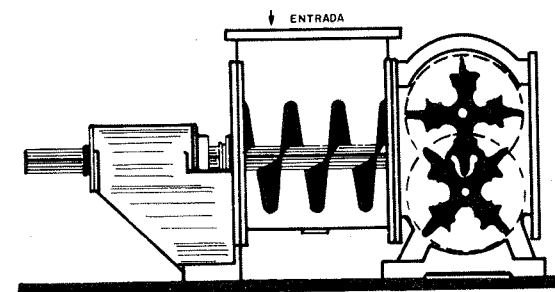


FIGURA IX.36 - Bomba de alta consistência³⁰

- em consistências maiores, a pasta pode ser transportada pneumaticamente ou por esteiras transportadoras.

EQUIPAMENTO PARA MISTURA

A mistura dos reagentes com a pasta deve ser rápida e uniforme, para garantir uma reação homogênea. A eficiência dos misturadores é um ponto crítico do branqueamento. A mistura inadequada vai resultar em maior consumo de reagentes e em um ataque excessivo a determinadas fibras, enquanto que outras permanecerão sem reagir. Existem, basicamente, dois enfoques para o projeto dos misturadores. O primeiro refere-se aos misturadores de cloro. Como já visto, a cloração é efetuada em consistências baixas, o cloro é pouco solúvel em água e sua reação com a pasta é praticamente instantânea. O cloro gasoso deve ser, inicialmente, disperso em água, de forma a produzir bolhas minúsculas que possam aderir às paredes das fibras e, posteriormente, reagir com a lignina. Bolhas grandes migram para a superfície, desprendendo-se do sistema sem reagir. A Figura IX.37 ilustra um dos vários tipos de dispersores que podem ser empregados. A água sob pressão passa através de uma redução e arrasta o cloro injetado que é, então, disperso em pequenas bolhas. A mistura dessa solução com a pasta deve ser imediata, para evitar a coalescência das bolhas.

O outro tipo de misturador empregado no branqueamento é o de média ou alta consistência. Como a maioria das reações do branqueamento deve ser processada em temperaturas elevadas, muitas vezes a pasta é misturada, simultaneamente, com os reagentes e o vapor. A Figura IX.38 mostra o misturador com eixo duplo, que é usado, comumente, para extração alcalina, hipocloração, peroxidação e aquecimento da pasta antes do estágio de dioxidação. Os rotores forçam a pasta através do misturador e o agente químico pode ser adicionado na alimentação do reator ou distribuído em seu desfibrador.

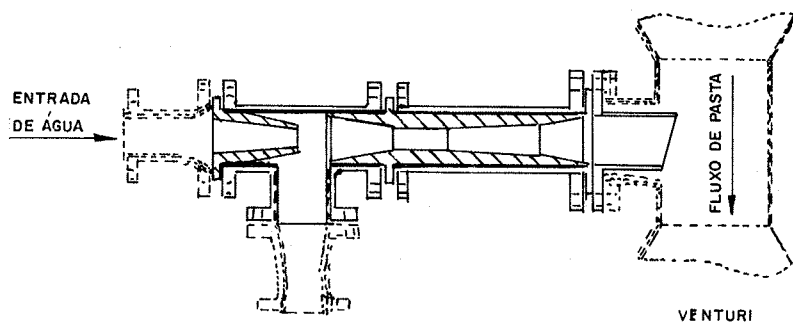


FIGURA IX.37 - Injetor de cloro¹³

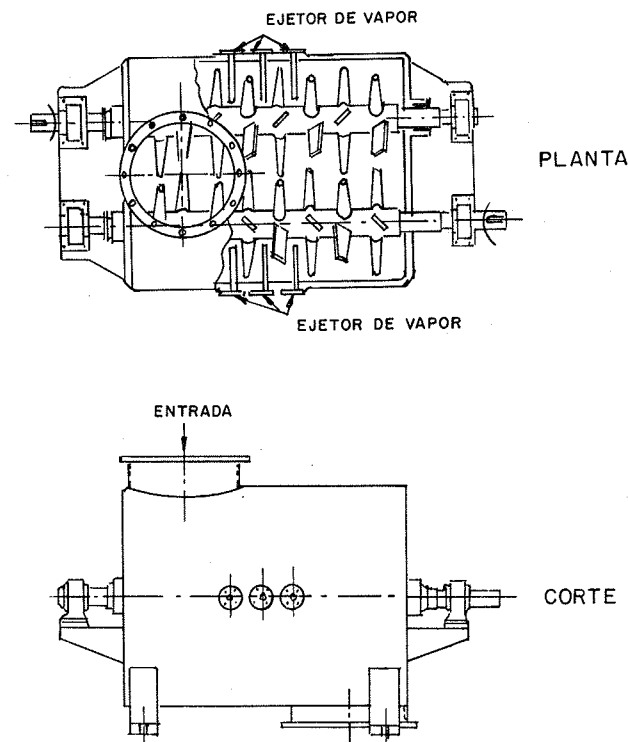


FIGURA IX.38 - Misturador de alta consistência com eixo duplo¹⁴

A Figura IX.39 mostra um misturador com pré-retenção. Neste tipo de reator, a mistura cloro/pasta é mantida sob forte agitação, produzida por circulação forçada antes de ir para a torre de retenção, permitindo o controle da adição do cloro (por ORP). Um outro tipo de misturador (Figura IX.40) é constituído por uma seção tubular entre o dispersor de cloro e a torre de retenção; é empregado para outros tratamentos à baixa consistência, como soluções de hidrossulfito, SO_2 e soda diluída. No misturador externo, ilustrado na Figura IX.41, o cloro é misturado à pasta fora da torre⁵¹.

Os misturadores dinâmicos são destinados à mistura da pasta em consistência média, com gás (oxigênio, cloro e dióxido de cloro). A suspensão de fibras é submetida a uma intensa tensão de cisalhamento, onde as fibras individuais são colocadas em regime turbulento. O gás é introduzido em minúsculas bolhas sob o mesmo campo cisalhante, o que o leva a um íntimo contato com as fibras.

Um esquema de um tipo de misturador dinâmico é apresentado na Figura IX.42.

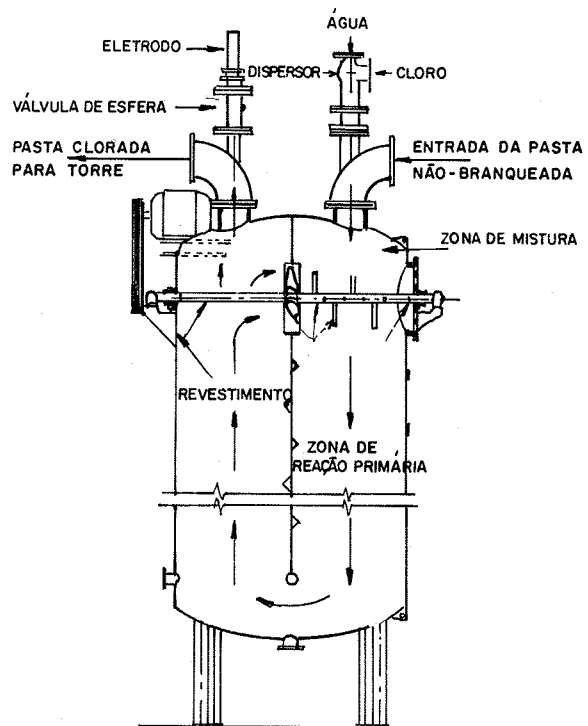


FIGURA IX.39 - Torre de pré-retenção¹³

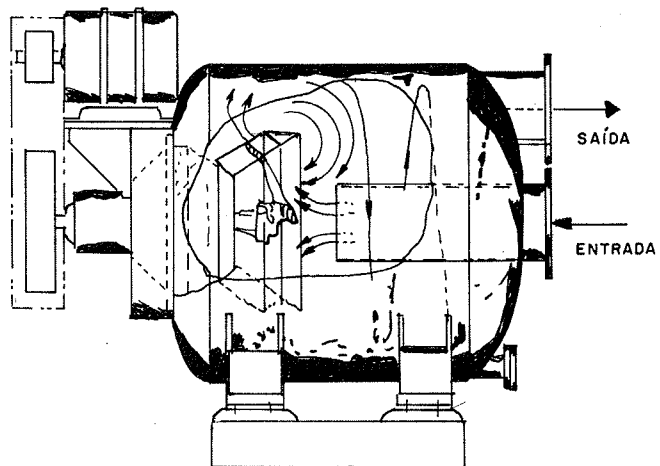


FIGURA IX.40 - Misturador de reagentes à baixa consistência¹³

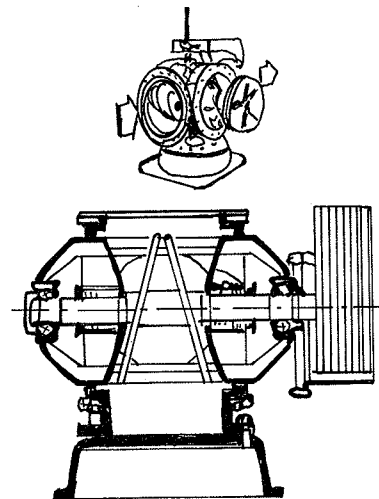


FIGURA IX.41 - Misturador de cloro externo Sund-Impco³

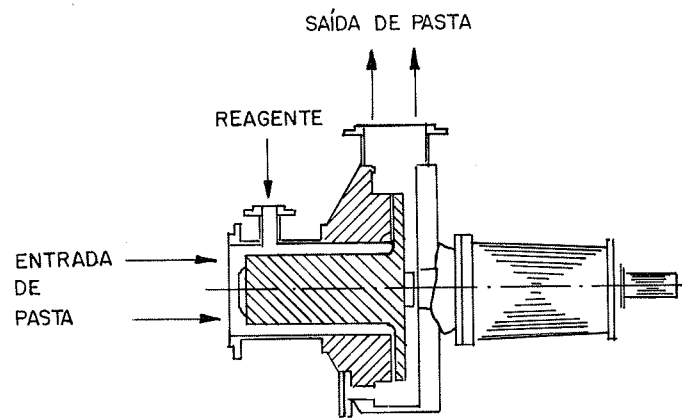
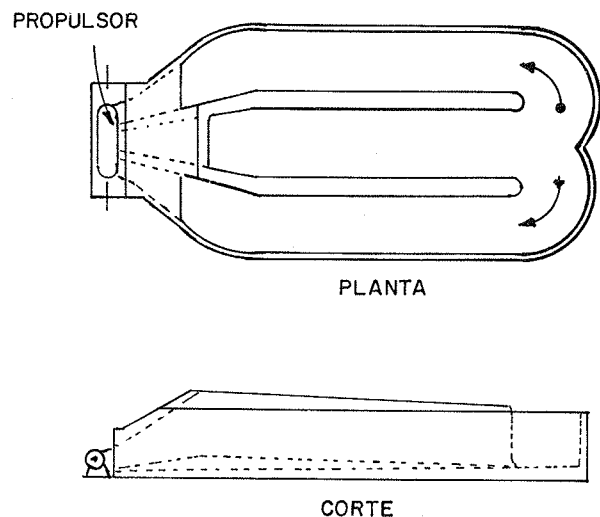


FIGURA IX.42 - Misturador dinâmico MC (Kamy)³³

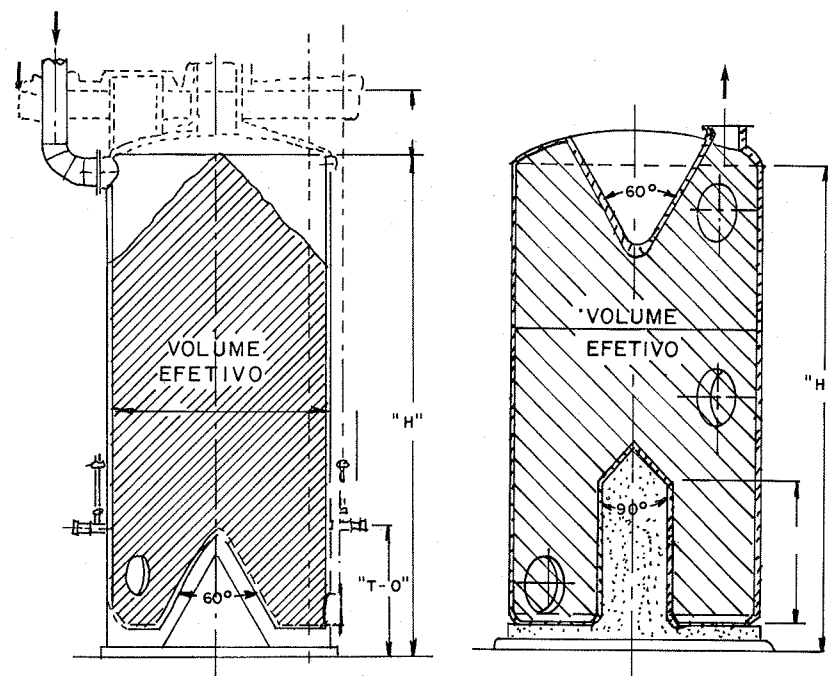
FIGURA IX.43 - Tanque "Bellmer" de branqueamento¹⁴

EQUIPAMENTO PARA RETENÇÃO

A retenção da pasta celulósica em contato com o agente de branqueamento após a mistura tem por finalidade possibilitar a sua difusão completa através das fibras, para que as reações se completem. Os reatores utilizados no branqueamento de bateladas são o Bellmer (consistência até 7% — Figura IX.43) e o Fletcher (consistência até 25%). Nos processos contínuos, as torres de retenção são comumente empregadas, podendo ser de fluxo descendente ou ascendente, cujas vantagens e limitações de ambos os tipos estão resumidas como se segue.

- *Fluxo ascendente*: mistura efetuada no fundo da torre; reagente entra sob pressão; mais comum seu emprego em consistência baixa; tempo de retenção pré-fixado; volume útil corresponde ao volume total; conveniente para cloro e dióxido de cloro, devido à volatilidade dos mesmos.
- *Fluxo descendente*: possibilidade de controle do tempo de retenção; conveniente para alta densidade; maior probabilidade de formação de canais preferenciais e entupimento; volume efetivo correspondente a cerca de 80% do volume total.

As Figuras IX.44 e IX.45 mostram, respectivamente, uma torre de fluxo descendente e outra de fluxo ascendente. Pode-se notar que os acessórios das torres são: chuveiros de diluição no fundo da torre, circuladores, raspadores e indicadores de interface.

FIGURA IX.44 - Torre de alta densidade, fluxo descendente⁵²FIGURA IX.45 - Torre de baixa densidade, fluxo ascendente⁵²

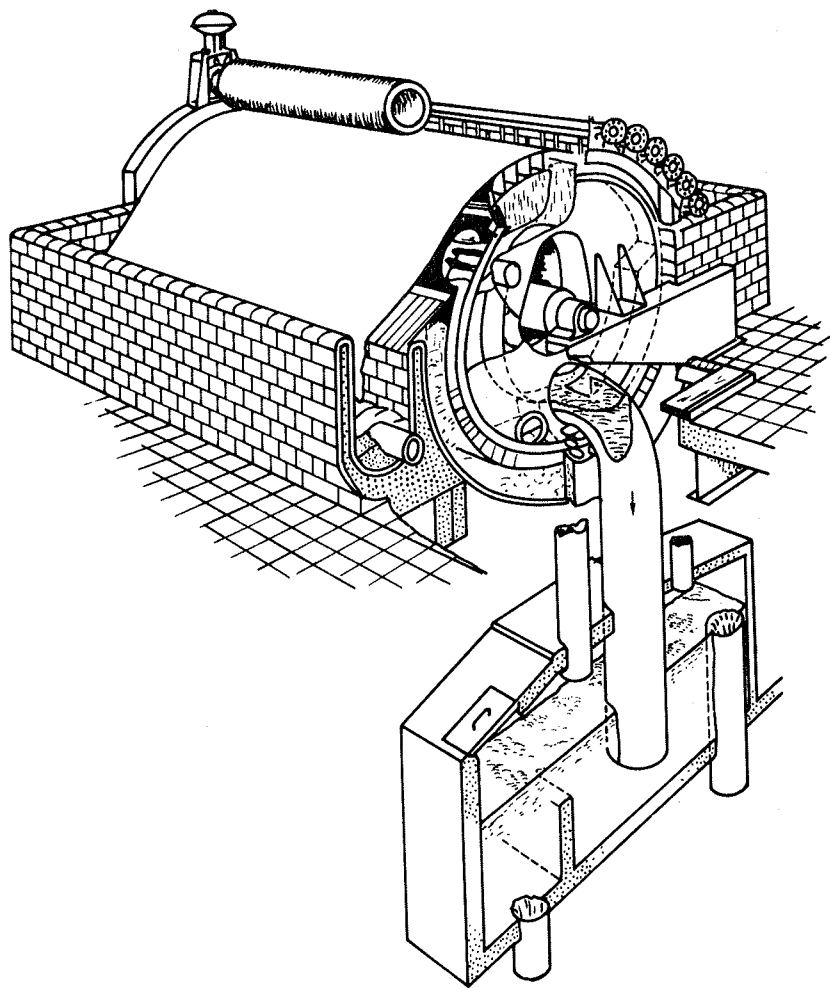
EQUIPAMENTO PARA LAVAGEM

Geralmente, após cada estágio do branqueamento, a pasta é lavada, com a finalidade de remover os produtos que se tornaram solúveis através de tratamentos anteriores.

A pasta celulósica, ao ser retirada da torre, está em consistência baixa, para facilitar o bombeamento. A lavagem serve tanto para engrossar a pasta, como para alterar a temperatura (resfriamento ou aquecimento). Existem dois mecanismos de lavagem: um é feito por deslocamento e outro por difusão.

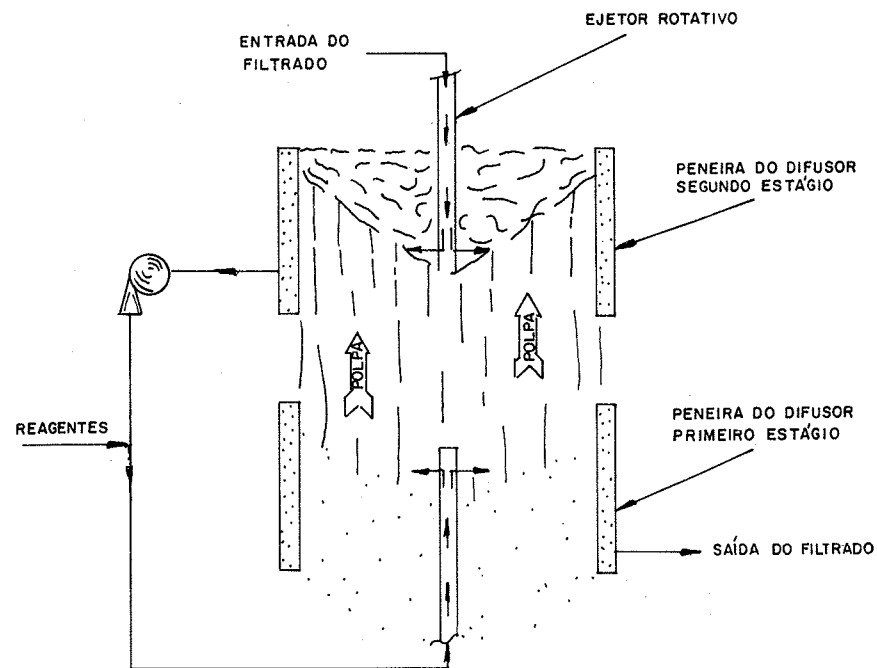
A pasta é geralmente diluída com o filtrado do próprio estágio, até uma consistência de 0,5 a 1,5%, antes de entrar no tanque do lavador. A manta que se forma sobre o tambor é ainda lavada com água limpa (por chuveiros), entra em um engrossador e sai com consistência de 10 a 20%, no caso de ser usada uma prensa de rolos.

Os principais tipos de filtros são o filtro a vácuo com tambor (Figura IX.46), o lavador sem válvula e o lavador de válvula periférica.

FIGURA IX.46 - Lavador a vácuo com perna barométrica⁵²

7 BRANQUEAMENTO POR DESLOCAMENTO

Este processo baseia-se na difusão, para fora das fibras, dos produtos de reação entre a lignina e os agentes branqueadores. Isto é conseguido por um mecanismo de deslocamento contínuo das soluções e pela alta concentração dos reagentes. O princípio é o mesmo da lavagem por difusão: em cada estágio, a pasta celulósica passa através de um conjunto de peneiras concêntri-

FIGURA IX.47 - Mecanismo de branqueamento por deslocamento⁵¹

cas, onde o filtrado do estágio anterior é deslocado pelo reagente químico, adicionado no centro do conjunto por ejetores rotativos (Figura IX.47). As peneiras movimentam-se verticalmente em pulsos e a pasta tem movimento ascendente, passando por sucessivos tratamentos químicos (extração alcalina, dióxidação e hipocloração). Na Figura IX.48 (p.488) tem-se uma seção transversal de uma torre de branqueamento por deslocamento.

8 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

A corrosão no branqueamento é bastante intensa, principalmente nos estágios com cloro e dióxido de cloro. O emprego de material inadequado pode resultar em perdas consideráveis na manutenção e na produção, sendo conveniente a utilização de ligas metálicas ou revestimentos que ofereçam resistência à corrosão. A tendência atual de reciclar os efluentes deve aumentar ainda mais os problemas de corrosão.

Novas ligas metálicas e revestimentos estão sendo constantemente pesquisados. Assim, para torres e tubulações os revestimentos comumente utilizados são:

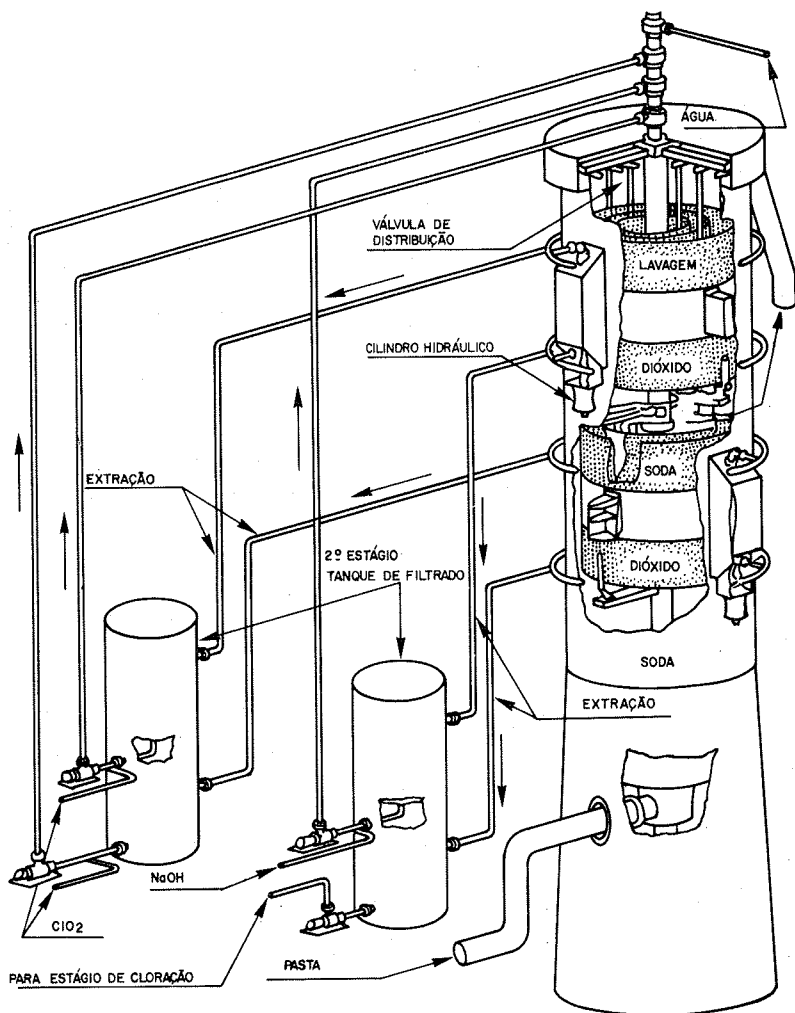


FIGURA IX.48 - Seção transversal de torre para branqueamento por deslocamento⁵¹

- cloração: cerâmica anti-ácida, borracha especial (quando não há ClO_2) ou poliéster, de resinas bifenólicas ou polivinílicas, reforçado com fibra de vidro;
- extração alcalina: chapa de aço carbono sem revestimento;
- hipocloritos de sódio e cálcio: cerâmica, azulejo comum ou borracha;
- oxigênio: aço inoxidável;
- dióxido de cloro e peróxido: cerâmica ou poliéster reforçado com fibra de vidro.

Equipamentos e acessórios como filtros, bombas e válvulas são fabricados com ligas metálicas apropriadas às condições de cada estágio. Nos estágios altamente corrosivos, como cloração e dióxidação, utilizam-se aços inoxidáveis especiais, como o tipo 317 L, ou mesmo titânio. As calhas, telas e suportes destas podem ser fabricados inteiramente em plástico. No caso do hipoclorito e extração alcalina, o aço inox 304 é indicado.

INSTALAÇÃO DA PLANTA DE BRANQUEAMENTO

Para cada tipo de pasta a ser branqueada, a combinação de estágios de branqueamento é feita tendo em vista maximizar a alvura e propriedades físicas, sem que isto acarrete um investimento maior. A preocupação com o meio ambiente, dependendo da região em que a planta se localiza, pode constituir um fator determinante na opção de algumas seqüências (por exemplo, com pré-branqueamento com oxigênio). A Figura IX.49 (p.490) mostra uma instalação de uma seqüência convencional em 4 estágios para pasta sulfato¹³.

A Figura IX.50 (p.491) apresenta a instalação da torre de extração oxidativa com fluxo ascendente.

Na Figura IX.51 (p.491) está esquematizada a instalação do sistema de branqueamento compacto, DCH³⁸. Neste processo, o dióxido de cloro, cloro e hipoclorito são misturados sucessivamente à pasta, por meio de misturadores estáticos. O sistema é pressurizado e opera em temperatura elevada e média consistência. Os estágios DCH podem ser combinados, dependendo do nível de alvura desejado. Por exemplo, para a pasta sulfato de eucalipto, com um ciclo de 3 estágios, são atingidas alvuras de 88 a 89°GE. Além da simplificação operacional e redução de equipamentos, há economia de vapor, reagentes químicos e possibilidade de reciclagem dos efluentes. A viscosidade é um pouco inferior à de pastas branqueadas por seqüência convencional, porém outras características são comparáveis.

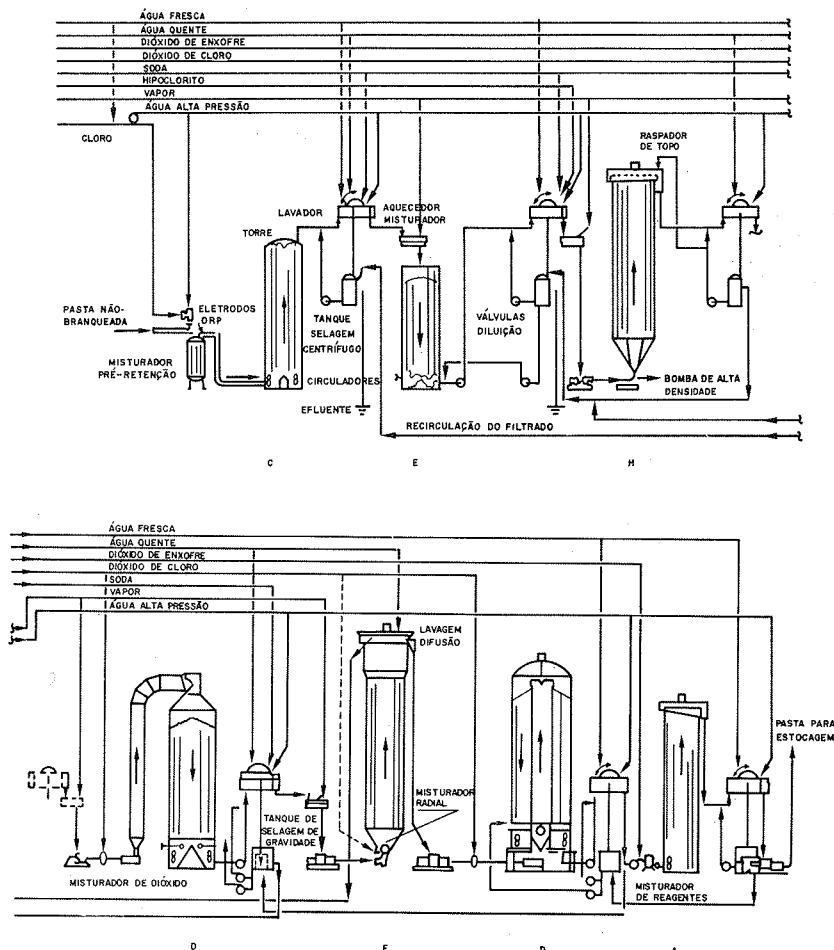
Um sistema de branqueamento por deslocamento é apresentado na Figura IX.52 (p.492). Nesta, a seqüência é DCEDED, sendo o estágio de cloração convencional e os demais realizados em torres de deslocamento.

Diferentes seqüências de branqueamento fornecem pastas com níveis de alvura e viscosidade semelhantes. É importante otimizar as dosagens e avaliar economicamente cada alternativa. Para pastas sulfato de eucalipto, diversos estudos em laboratório^{39, 56, 57} e na indústria⁵⁸ apresentam resultados de alvura e viscosidade elevados ou dentro do nível desejado, com o menor consumo de reagentes.

Com o sucesso das seqüências com extração oxidativa, esta técnica deve se tornar uma prática estabelecida em nossa indústria, resultando em uma definitiva redução do número de estágios da seqüência^{34, 59, 60}.

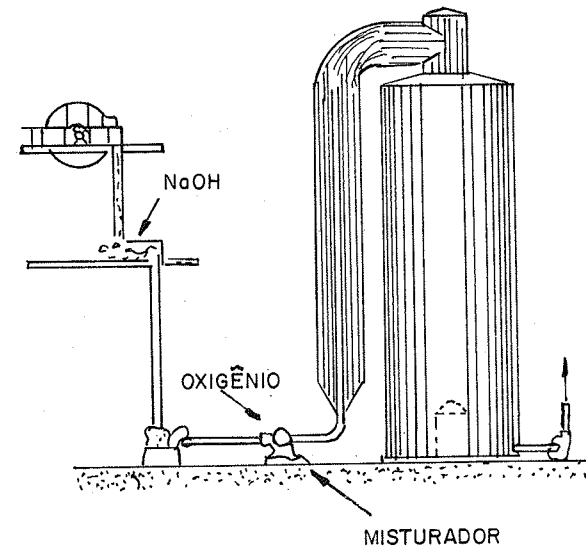
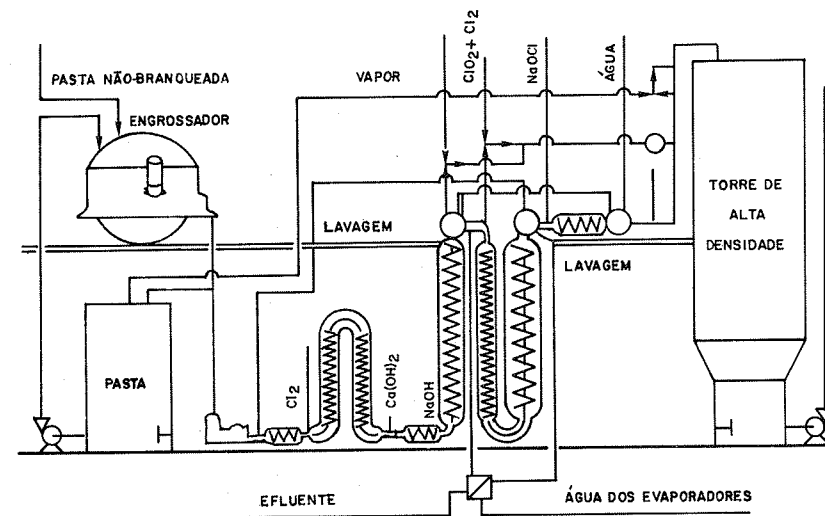
Para fibras obtidas de vegetais diferentes da madeira, seqüências específicas devem ser aplicadas. No caso do bagaço, por exemplo, a pasta branqueada tem valor comercial inferior e os requisitos de alvura e viscosidade são compatíveis.

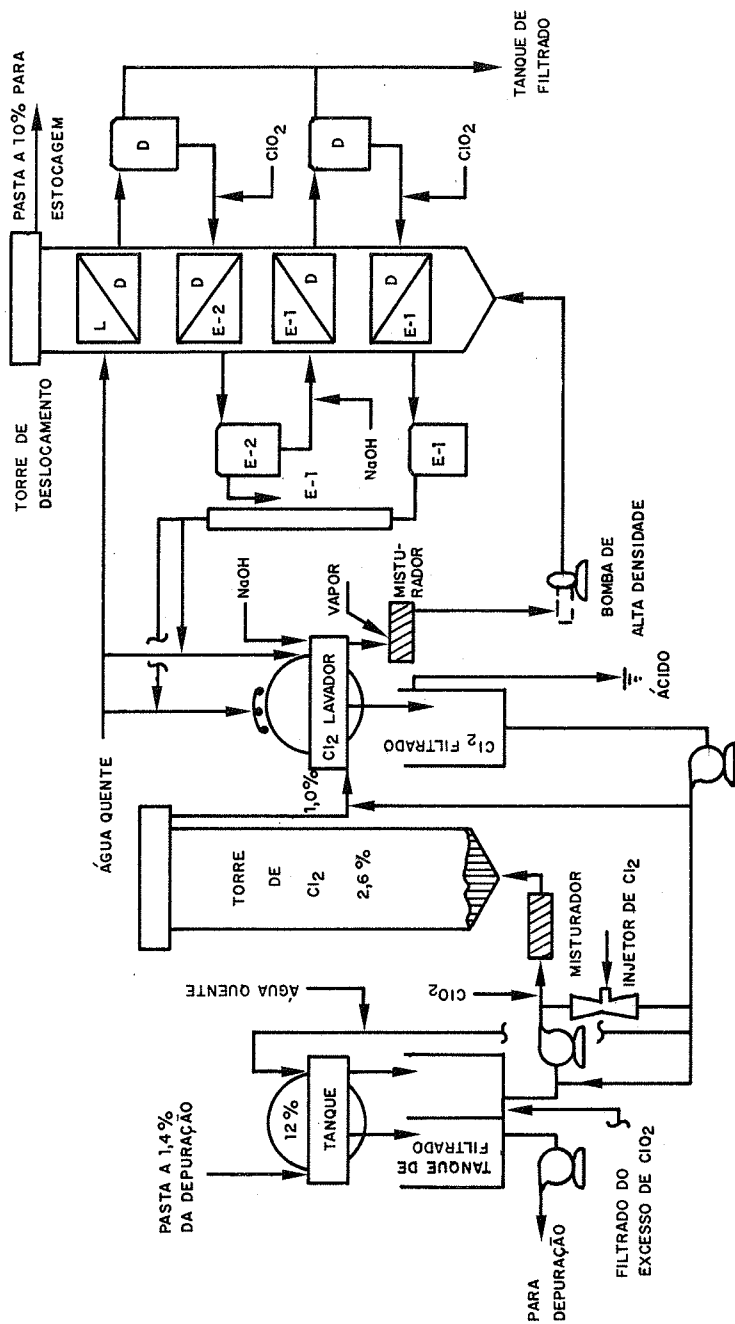
São usuais seqüências de branqueamento em três etapas, do tipo CEH, apesar da viabilidade de outras seqüências⁶¹.

FIGURA IX.49 - Instalação convencional de branqueamento para pasta sulfato¹³

9 PREPARAÇÃO DE AGENTES DE BRANQUEAMENTO

Alguns agentes de branqueamento devem ser produzidos na própria indústria de celulose, pois são instáveis causando problemas de transporte e manuseio, como no caso do dióxido de cloro ou do ditonito de zinco. Também o hipoclorito é preparado na indústria, face à simplicidade e ao baixo custo das operações envolvidas na sua manufatura. Outros produtos provêm, geralmente, de fontes externas, como, por exemplo: o cloro é fornecido em tambores de ferro e o peróxido de hidrogênio em tambores de alumínio ou polietileno.

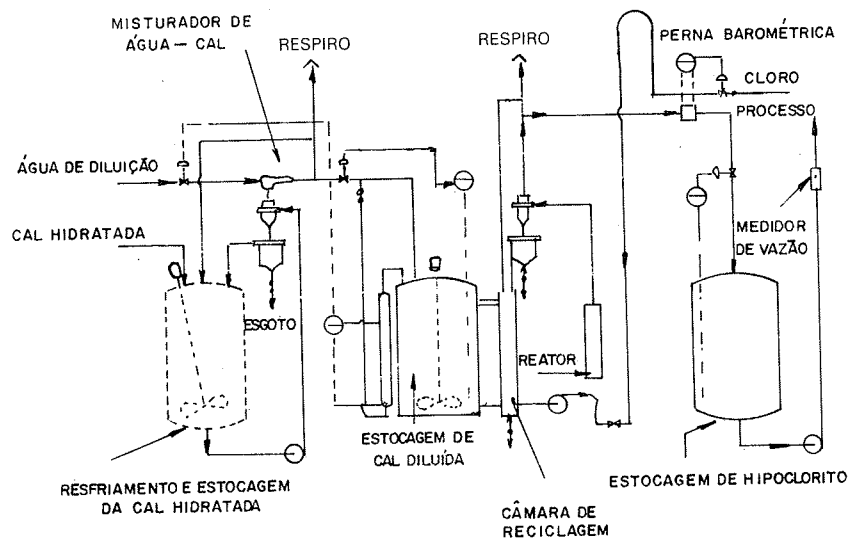
FIGURA IX.50 - Instalação de torre para extração oxidativa¹³FIGURA IX.51 - Branqueamento compacto (Stonis)¹⁸

FIGURA IX.52 - Branqueamento por deslocamento com cloração convencional⁵¹

PREPARAÇÃO DO HIPOCLORITO

As soluções de hipoclorito são preparadas borbulhando-se cloro em uma suspensão de hidróxido de cálcio ou solução de hidróxido de sódio. Este processo deve prosseguir até um ponto pré-determinado, restando sempre álcali em excesso, o que é importante para manter a estabilidade do hipoclorito. Na produção descontínua, o álcali (leite de cal ou solução de soda cáustica), em concentração e temperatura específica, é colocado em um grande tanque com um agitador potente. O cloro é introduzido pelo fundo do tanque. Eventualmente, pode-se recircular o álcali com uma bomba e introduzir o cloro na linha de recirculação. Um indicador de ORP mostra o ponto final de reação. Quando se emprega leite de cal ao fim da reação, deve-se permitir a decantação das partículas insolúveis e a solução de hipoclorito obtida deve ser filtrada.

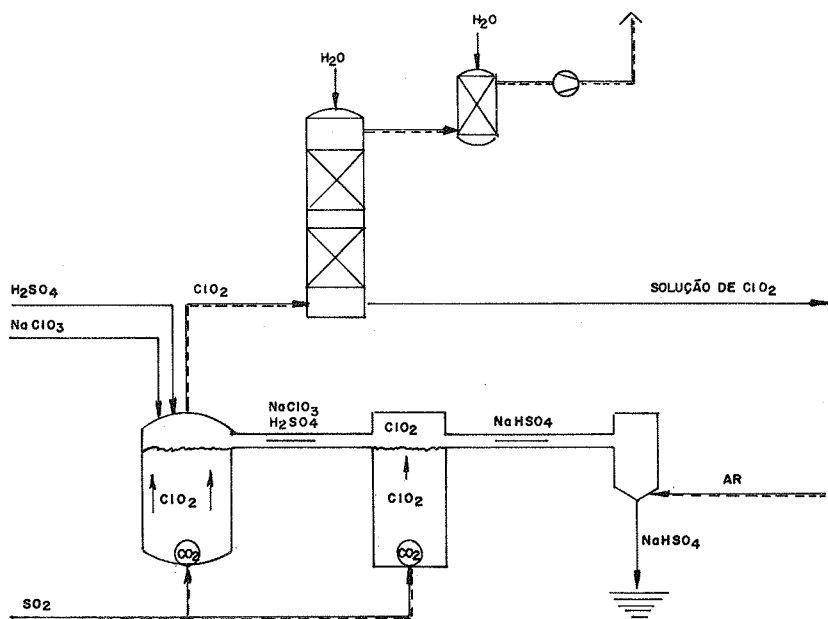
Na preparação contínua, deve-se controlar a concentração do álcali, por condutividade ou densidade, o fluxo dos reagentes e o potencial de oxi-redução do sistema. A Figura IX.53 mostra um diagrama de uma planta para produção contínua de hipoclorito de cálcio.

FIGURA IX.53 - Produção contínua de solução de hipoclorito de cálcio¹⁴

PREPARAÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO⁵³

Existem diversos processos instalados para geração de ClO_2 . No Brasil, as instalações utilizam os processos Mathieson, Holst, Erco R3, Hooker SVP e Munich.

As características destes processos foram resumidas por Maissa e Retamal⁵³, como descrito a seguir.

FIGURA IX.54 - Sistema Mathieson⁵³

No processo Mathieson, representado pela Figura IX.54, ao reator principal é alimentada uma solução de clorato de sódio e ácido sulfúrico concentrado, fazendo-se passar através da solução uma corrente de dióxido de enxofre. O dióxido de cloro é formado pela redução do clorato.

Este método produz ClO_2 gasoso livre de cloro (98% ClO_2 e 2% Cl_2). O seu rendimento normal é de 85%.

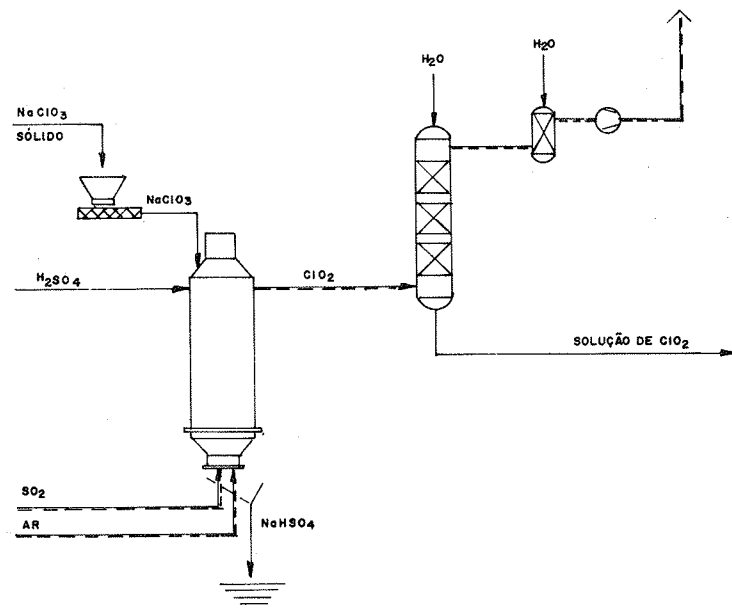
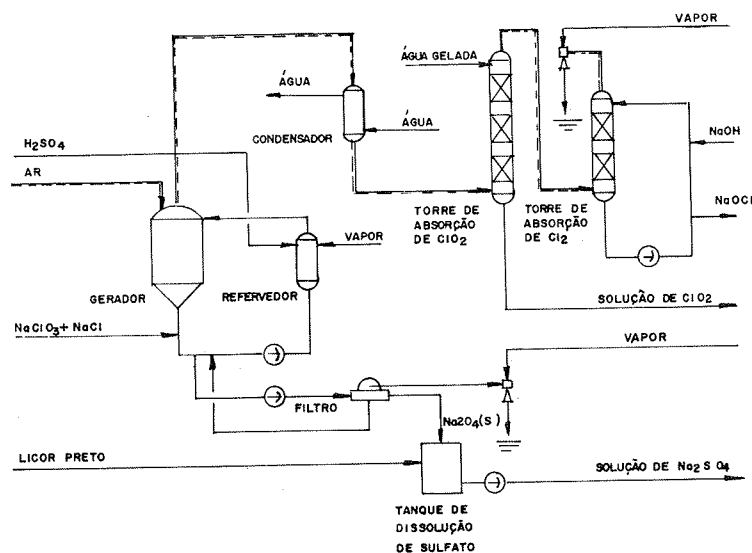
O sistema Holst está representado na Figura IX.55. Este sistema opera de forma similar ao Mathieson, usando SO_2 como redutor e produzindo, além do ClO_2 , cristais de NaHSO_4 . O rendimento em ClO_2 é de 85%.

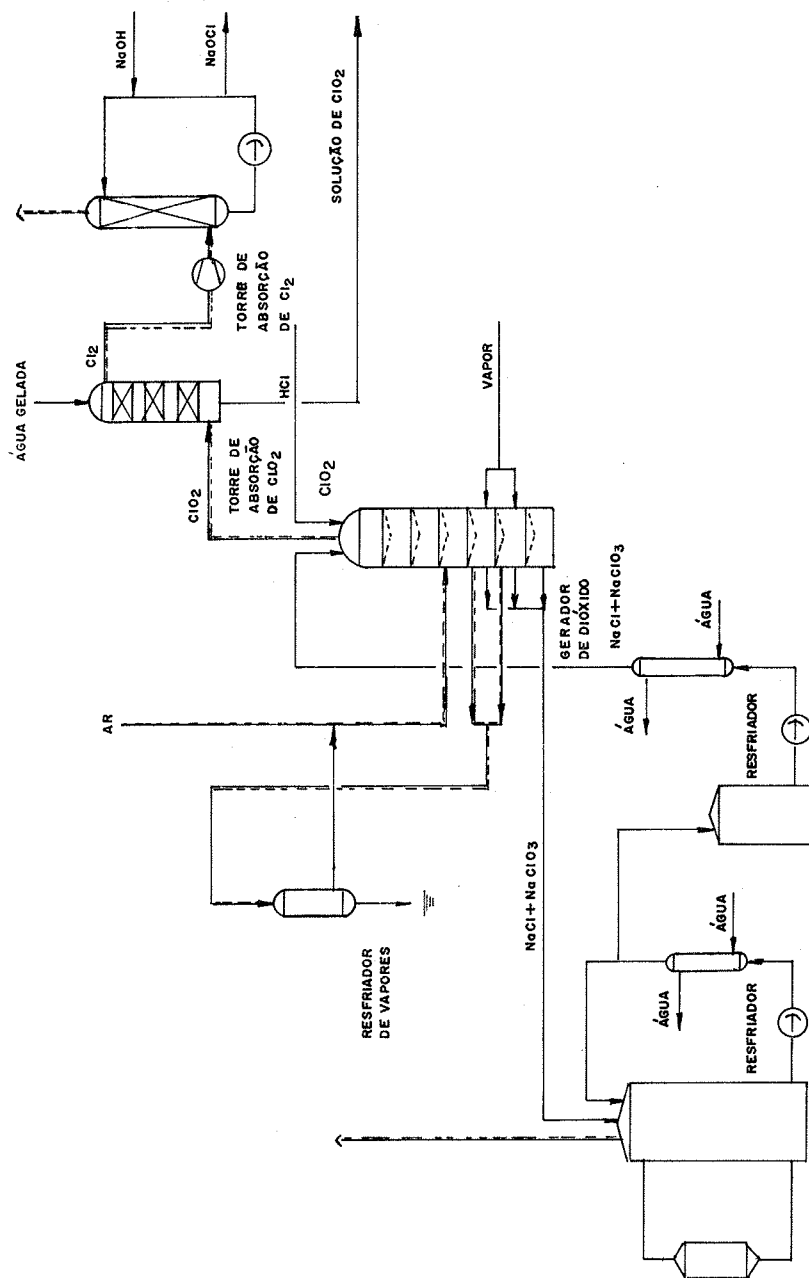
Os sistemas Hooker SVP e Erco R3 operam segundo o mesmo princípio, ou seja, uso do cloreto de sódio como agente redutor, e formação de sulfato de sódio como subproduto (Figura IX.56).

O ClO_2 gerado é diluído com vapor de água e o Na_2SO_4 é obtido cristalizado.

Através do sistema gerador-refervedor, uma solução de reagente e cristais de Na_2SO_4 é continuamente recirculada e aquecida. A alimentação contínua de uma mistura de NaClO_3 e NaCl , junto com a alimentação dosada de H_2SO_4 , gera ClO_2 , Cl_2 gasoso e vapor de água.

Uma pequena quantidade de ar é alimentada ao gerador. Os gases à saída têm uma concentração de 10% em ClO_2 . A água é condensada e os gases são resfriados, aumentando a concentração do ClO_2 na entrada da torre de absorção e diminuindo o aquecimento da solução de ClO_2 . O cloro não ab-

FIGURA IX.55 - Sistema Holst⁵³FIGURA IX.56 - Sistema SVP/R3⁵³

FIGURA IX.57 - Sistema Munich⁵³

sorvido na torre pode ser convertido em solução de água de cloro ou hipoclorito de sódio.

O sistema opera sob vácuo de 200 a 300 mmHg, a fim de reduzir a temperatura de ebulição no gerador, diminuindo, desta maneira, a pressão parcial do ClO_2 a níveis nos quais é estável. A temperatura do gerador é de aproximadamente 70 a 75°C. O sulfato de sódio é removido do sistema por um fluxo secundário que é retirado continuamente do sistema gerador-refervador, e filtrado. O sulfato de sódio é usado na recuperação.

O rendimento deste sistema é de 94 a 95%. A solução de ClO_2 tem uma concentração de 8 g/L em ClO_2 e 5 g/L de Cl_2 .

Os sistemas Munich, Day-Kesting e Erco R5 operam sob o mesmo princípio, isto é, a integração da geração do dióxido de cloro com a geração de clorato de sódio formando um sistema fechado, no qual o clorito de sódio é convertido em clorato, nas células eletrolíticas, e reduzido a cloreto no gerador de dióxido de cloro (Figura IX.57).

Neste sistema o ácido clorídrico é oxidado a ClO_2 pelo NaClO_3 . O NaCl resultante da decomposição do clorato é convertido eletroliticamente em ácido hipocloroso e íons hipoclorito, que reagem para formar novamente o NaClO_3 . Nas células eletrolíticas é gerado hidrogênio. A eficiência de geração do dióxido é de 89 a 91%. A solução tem concentração de 8 g/L em ClO_2 .

O sistema Erco R5 opera com o reator similar ao do sistema R3, cristalizando NaCl , o qual é devolvido às células eletrolíticas.

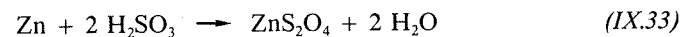
O balanço do sistema líquido é mantido mediante a condensação parcial de vapores retirados do reator, constituindo-se este no único efluente do sistema.

O gerador do sistema Kesting é constituído de uma série de reatores em cascata, com o ClO_2 e as matérias-primas fluindo em contracorrente.

No sistema Munich estes reatores são combinados em um só gerador vertical, no qual as duas seções inferiores são aquecidas com vapor e as superiores são aquecidas com o fluxo de vapores e gases das seções inferiores. A concentração dos gases é controlada mediante adição de ar.

PREPARAÇÃO DO DITIONITO DE ZINCO

A reação de formação é:



O ditionito de zinco pode ser preparado pela reação do zinco com uma solução aquosa de SO_2 (5 a 7%), em um reator de aço inoxidável do tipo tambor rotatório inclinado (Figura IX.58). O tambor é refrigerado à água e a solução SO_2 é introduzida pela parte mais baixa. A solução a 10% de ZnS_2O_4 formada sai do reator pela extremidade mais alta e o nível do líquido mantém-se constante. Em intervalos de tempo regulares, pára-se o tambor e adiciona-se zinco através de uma abertura. A solução que sai do tambor passa por um tanque de decantação.

O pH da solução é aproximadamente 5 e a eficiência de conversão do zinco é de 80 a 90%; a do SO_2 chega a 95%.

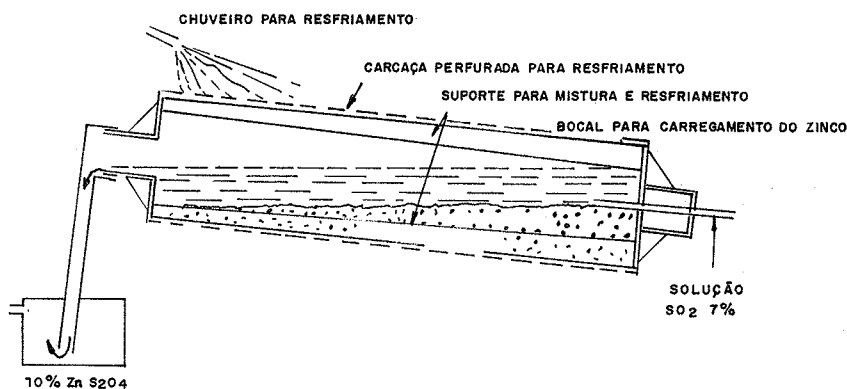


FIGURA IX.58 - Fabricação de dióxido de zinco a partir de raspas de zinco com reator de tambor rotativo¹⁴

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO¹⁹

É recomendável preparar a solução de branqueamento com antecedência, em vez de introduzir na pasta cada reagente separadamente, para evitar a instalação de vários misturadores.

A seqüência de adição dos reagentes aconselhada é: água, sulfato de magnésio, silicato de sódio, soda cáustica e peróxido de hidrogênio.

Cada adição deve ser acompanhada de agitação, para que a solução esteja homogênea antes da adição do reagente seguinte. Apesar da presença do estabilizante, o peróxido tem tendência a se decompor em meio alcalino. O tempo de armazenamento da solução é limitado, e será mais curto tanto quanto maior for a concentração de H_2O_2 . A preparação pode ser feita por processo contínuo ou descontínuo.

Preparação descontínua

É conveniente quando o consumo de H_2O_2 for pequeno. A instalação deve permitir a continuação do branqueamento, enquanto se prepara uma nova batelada de reagente. O tambor para armazenagem da solução mede de 1 a 2 m³. A Figura IX.59 mostra uma instalação deste tipo.

Preparação contínua

É mais conveniente quando o consumo de peróxido é elevado. A solução de branqueamento pode ser preparada conforme as necessidades do momento, evitando a perda em oxigênio ativo. Um sistema simples de preparação contínua está ilustrado na Figura IX.60. A seqüência de operação é a seguinte: a água é medida no primeiro compartimento, na velocidade requerida. O sulfato de magnésio (ou sal de Epsom), silicato de sódio e hidróxido de sódio,

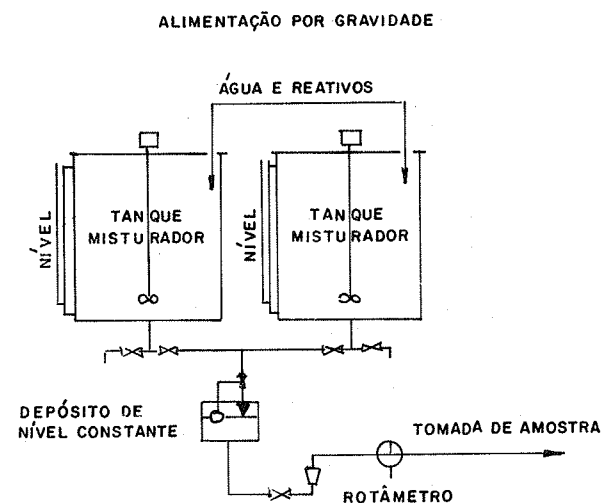


FIGURA IX.59 - Preparação descontínua da solução de peróxido¹⁹

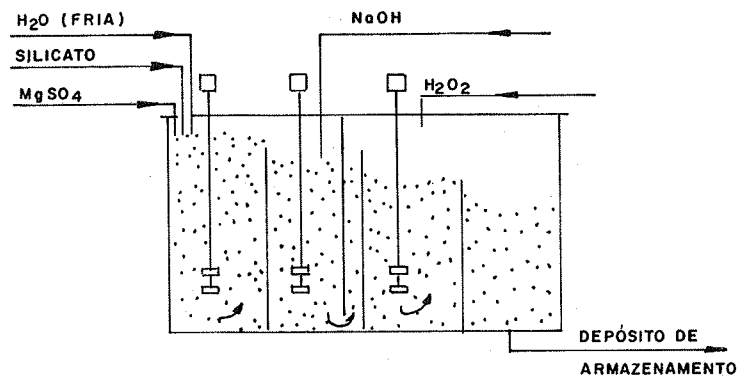


FIGURA IX.60 - Preparação contínua da solução de peróxido - Sistema do tanque compartimentado¹⁹

e peróxido de hidrogênio ou sódio são medidos, sucessivamente, nos seus respectivos compartimentos em um tanque de mistura. Cada compartimento tem agitador individual e a solução flui, por gravidade, de um compartimento para outro e, finalmente, para o tanque de estocagem.

10 EFLUENTES DO BRANQUEAMENTO

A identificação e caracterização dos compostos presentes nos efluentes de branqueamento é de grande importância quando se pretende avaliar o impacto ambiental de determinada seqüência, e de medidas adotadas para reduzir a poluição. Para efeito de controle global e diário, os parâmetros adotados para avaliação dos efluentes do branqueamento são genéricos, ou seja, DBO, DQO, cor, sólidos (dissolvidos e em suspensão) e concentração de cloretos.

A planta de branqueamento é considerada a maior fonte de poluição de águas da indústria de celulose, contribuindo com 85% da cor total e 50% do DBO. A presença de cloretos e material orgânico clorado, aliada ao baixo teor de sólidos, torna inviável o envio deste efluente ao ciclo de recuperação. Desta forma, foram desenvolvidas técnicas de tratamento externo, aliadas a medidas internas de redução da poluição.

Para uma seqüência convencional de branqueamento, a maior contribuição em termos de poluição será dada pelos dois primeiros estágios, cloração e extração alcalina.

A Tabela IX.7 apresenta as características dos efluentes de cada estágio para duas seqüências de branqueamento de eucalipto⁶².

Para redução da poluição do branqueamento, deve-se, necessariamente, reduzir os efluentes da cloração, pois, além da carga poluidora elevada, estes constituem a maior parte do volume total, produzido pela indústria.

Os compostos presentes neste efluente são cloretos inorgânicos e derivados clorados da lignina e dos carboidratos, de difícil caracterização e de massa molecular variável^{63, 64}. Compostos organo-clorados lipofílicos de alta massa molecular são considerados de maior toxicidade e mutagenicidade.

Algumas medidas que podem ser adotadas para reduzir sensivelmente a formação destes compostos são:

- pré-branqueamento com oxigênio, já descrito, e que reduz em cerca de 50% a quantidade de lignina a ser clorada;
- pré-branqueamento com dióxido de cloro, que favorece reações de oxidação e fragmentação da lignina, sem substituição de cloro no anel aromático, reduzindo toxicidade e mutagenicidade⁶⁵.

TABELA IX.7 - Características dos efluentes do branqueamento de eucalipto⁶²

| SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO | EFLUENTE | VAZÃO (m ³ /DIA) | pH | SÓLIDOS TOTAIS (g/L) | SÓLIDOS SUSPENSOS (g/L) | D.Q.O. (mg/L) | COR (UNIDADES DE COR) |
|----------------------------------|----------------|-----------------------------|------|----------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|
| CE _n HD | C | 13 700 | 1,60 | 2,1 | 0,08 | 1 341 | 2 510 |
| | E _n | 890 | 7,25 | 4,7 | 0,14 | 1 743 | 10 500 |
| | H | 3 300 | 6,20 | 8,3 | 0,05 | 1 181 | 380 |
| | D | 5 900 | — | 4,8 | 0,09 | 534 | 255 |
| | A | 23 790 | 1,80 | 3,7 | 0,08 | 1 131 | 2 416 |
| CH _n H _n D | C | 13 700 | 1,70 | 1,6 | 0,02 | 1 738 | 1 000 |
| | H _n | 890 | 7,05 | 4,8 | 0,08 | 1 907 | 1 670 |
| | E _n | 3 300 | 6,60 | 5,3 | 0,06 | 2 560 | 232 |
| | D | 5 900 | — | 4,3 | 0,09 | 1 046 | 145 |
| | A | 23 700 | 2,05 | 2,7 | 0,04 | 1 615 | 920 |

Uma outra forma de se reduzir a carga poluidora é a recirculação de efluentes (Figura IX.61), cujos princípios básicos são os seguintes⁶⁶:

- recirculação dos filtrados ácidos e alcalinos separadamente (A);
- recirculação do filtrado em contracorrente (B);
- recirculação em contracorrente combinada (C).

Outras formas possíveis de recirculação são derivadas destas⁶⁷.

A recirculação total, levando todo o efluente para o ciclo de recuperação, requer diversas medidas para evitar o acúmulo de cloreto de sódio no sistema e traz inconvenientes quanto à corrosão, apesar de ser tecnicamente viável⁶⁸.

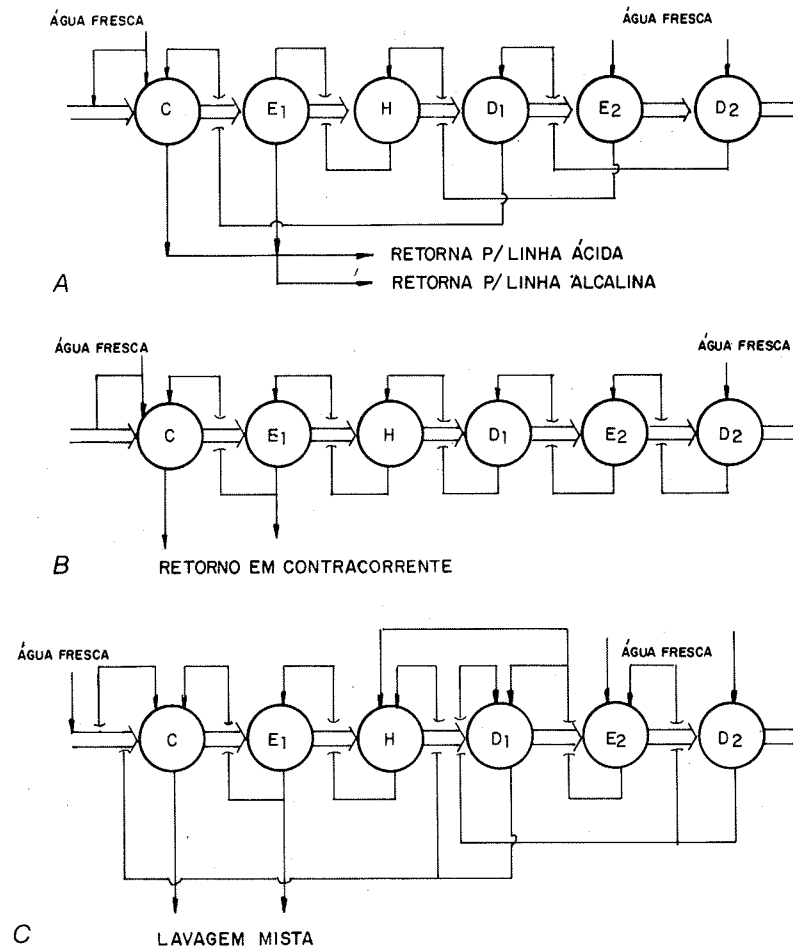


FIGURA IX.61 - Três principais formas de recirculação de águas do branqueamento⁶⁶

Efeitos desfavoráveis decorrentes da recirculação dos efluentes são:

- a elevação da temperatura média nos estágios, com possível efeito para a qualidade da pasta na cloração (em presença de dióxido este efeito é minimizado);
- riscos de maior corrosão da planta;
- aumento do teor de matéria orgânica nos filtrados recirculados, com maior consumo de produtos químicos para manter o mesmo grau de branqueamento⁶⁷.

11 QUÍMICA DO BRANQUEAMENTO

Gierer⁶⁹ descreveu os mecanismos das reações de oxidação e degradação da lignina que ocorrem durante o branqueamento, cuja abordagem está aqui resumida. A leitura deste item não é necessária para compreensão da tecnologia do branqueamento, apresentada neste capítulo.

REAÇÕES DA LIGNINA COM OS REAGENTES DE BRANQUEAMENTO

As reações de degradação da lignina durante o branqueamento são mais difíceis de investigar do que as que ocorrem durante a polpação, por duas razões:

- a estrutura da lignina residual é desconhecida, na maioria dos casos;
- nas seqüências de branqueamento, muitas vezes são usados reagentes de natureza química distinta que agem simultânea ou sucessivamente.

De modo geral, as reações convencionais de degradação da lignina apresentam um importante aspecto em comum: todas são iniciadas por um ataque eletrofílico aos centros de alta densidade eletrônica (núcleos aromáticos conjugados a grupos carbonila, ou carboxila, por exemplo).

O reagente eletrofílico pode ser um íon com carga positiva, procurando por um elétron, ou um radical livre, procurando por um elétron desemparelhado.

Os tipos de reagentes eletrofílicos usados no branqueamento são:

- cátions: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}^+ \text{ (clorônio do } \text{Cl}_2 \text{ ou do } \text{HClO} \text{ protonado)} \\ \text{O}_3^+ \text{ (ozônio)} \\ \text{HO}^+ \text{ (do } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ protonado)} \end{array} \right.$
- radicais livres: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}^\bullet \text{ (do } \text{Cl}_2, \text{ HClO ou } \text{ClO}^\bullet) \\ \bullet\text{O}_2 \text{ (oxigênio)} \\ \text{HO}^\bullet \text{ e } \text{HOO}^\bullet \text{ (do } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ e oxigênio)} \\ \text{ClO}_2^\bullet \text{ (dióxido de cloro)} \end{array} \right.$

REAÇÕES DO CLORO COM A LIGNINA

Adição eletrofílica inicial e reações de deslocamento

O íon clorônio (Cl^+) é a espécie reativa na cloração das substâncias aromáticas de alquilação oxidativa. É gerado pela clivagem da ligação Cl-Cl em cloro elementar ou da ligação Cl-O do ácido hipocloroso. Os outros produtos desta clivagem são os íons cloreto (Cl^-) ou água. Nas ligninas, os átomos de oxigênio presentes nos grupos hidroxila aromáticos fornecem elétrons ao anel aromático, dirigindo o ataque eletrofílico para as posições *orto* e *para*. Um resumo das reações possíveis é apresentado na Figura IX.62.

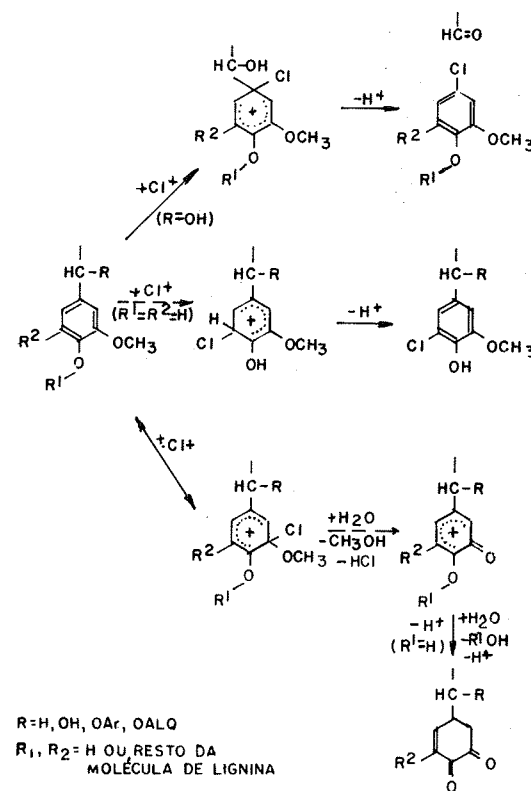
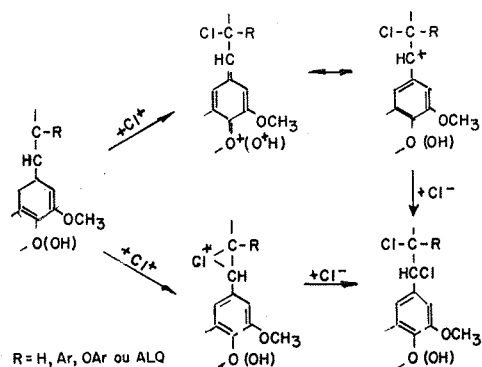


FIGURA IX.62 - Substituição e dealquilação de unidades fenólicas e não-fenólicas pelo íon clorônio⁶⁹

FIGURA IX.63 - Adição de cloro a estruturas conjugadas ao anel⁶⁹

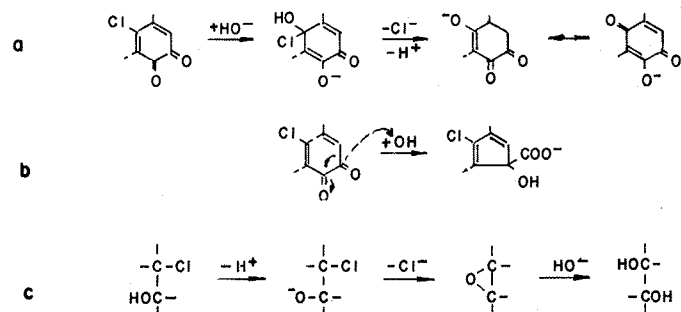
Cloração das estruturas olefínicas

Também nesta reação a etapa inicial é um ataque eletrofílico do íon clorônio, seguido por uma adição do ânion cloreto (Figura IX.63).

As reações eletrolíticas iniciais criam estruturas que são susceptíveis a subsequente ataque das espécies. Este ataque pode ocorrer durante a mesma etapa e envolver espécies presentes na reação inicial (eletrofílica). Nos casos em que a etapa inicial não gera espécies nucleofílicas para ataque posterior, um tratamento posterior com uma espécie nucleofílica é necessário para se prosseguir a degradação e dissolução da lignina.

Deslocamento dos íons cloreto por íons hidróxido

Nas seqüências de branqueamento convencionais, o estágio de cloração é seguido por uma *extração alcalina*. As estruturas quinoidais cloradas (ou não),

FIGURA IX.64 - Troca de cloro por hidroxila em estruturas quinoidais e clorohidrinás, e rearranjos promovidos pelo álcali⁶⁹

geradas durante a etapa inicial pelo ataque inicial dos íons clorônio (Cl^+), reagem com os grupos hidroxila e se transformam em estruturas quinoidais estabilizadas (Figura IX.64a) que são solúveis em álcali.

Os íons hidroxila também atacam carbonos carbonílicos, com rearranjos, dando origem a estruturas de hidróxi-carboxi ciclo pentadieno (Figura IX.64b). O átomo de cloro ligado a carbono alifático também é deslocado pelo grupo hidroxila, quando outro grupo hidroxila participa do deslocamento (Figura IX.64c).

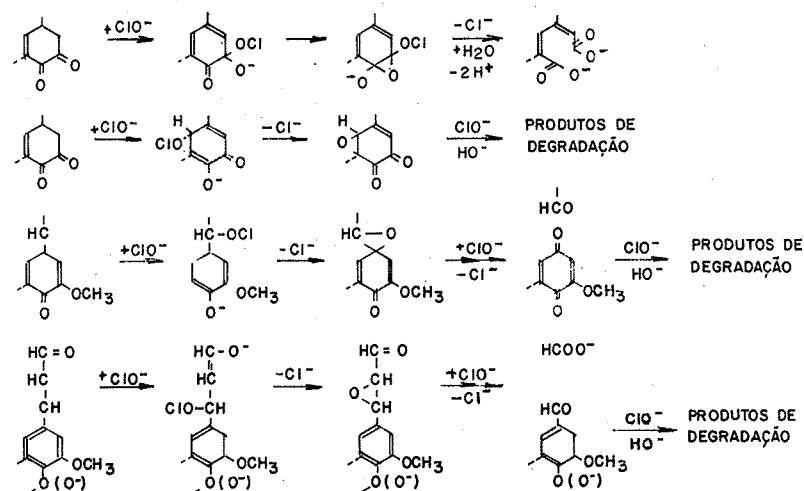
A extração alcalina pode se tornar mais eficiente com relação à remoção da lignina e também com melhor alvura, se oxidantes nucleofílicos forem adicionados no licor de extração (hipoclorito, peróxido de hidrogênio). Os ânions ClO^- ou HOO^- são adicionados às estruturas quinoidais e outros intermediários, competindo com o ânion hidróxido.

Oxidação de estruturas enona com ânions hipoclorito

O ânion hipoclorito ClO^- é uma espécie fortemente nucleofílica, adicionando-se rapidamente a estruturas enona, em particular às quinoidais (Figura IX.65). Os produtos resultantes são do tipo ácidos carboxílicos.

Desta forma, os íons hipoclorito continuam a degradação oxidativa das ligninas durante o branqueamento convencional, pela degradação das estruturas enona geradas durante o estágio inicial da cloração.

Entretanto, a diferenciação dos reagentes de branqueamento que contêm cloro em espécies eletrofílicas (Cl^+ , ClH_2O^+) e nucleofílicas (ClO^-) é complicada pela decomposição homolítica do hipoclorito, com formação de radicais livres, Cl^\bullet e ClO^\bullet .

FIGURA IX.65 - Adição de ânions hipoclorito a estruturas enona seguida de rearranjos e degradação oxidativa⁶⁹

Oxidação de estruturas fenólicas pelo dióxido de cloro

O ataque eletrofilico inicial em unidades fenólicas da lignina, pelo radical dióxido de cloro, se dá pela abstração de hidrogênio dos grupos hidroxila fenólicos, gerando radicais fenoxi (Figura IX.66) e respectivas estruturas resultantes de tautomerização, que, pela adição de ClO_2 , formam estruturas quinoidais (a) ou sofrem fragmentação (b).

Contrastando com as reações dos íons clorônio que atacam os mesmos centros reativos e os núcleos aromáticos, as reações envolvendo dióxido de cloro resultam exclusivamente em estruturas fenólicas oxidadas sem formação final de produtos de substituição. Qualquer produto de substituição observado deve ser atribuído à ação do cloro elementar gerado pela decomposição parcial do dióxido de cloro. As vantagens do uso simultâneo ou seqüencial destes dois reagentes na degradação da lignina podem ser atribuídas às diferentes reações envolvidas e à sua natureza parcialmente complementar.

Além disso, o dióxido de cloro evita que estes oxidem grupos hidroxila alcoólicos da celulose e hemiceluloses.

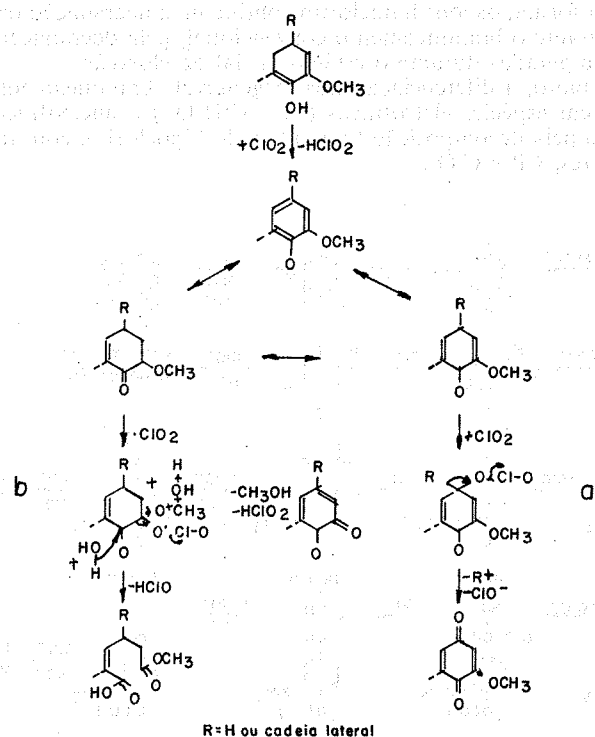


FIGURA IX.66 - Oxidação das estruturas fenólicas por dióxido de cloro⁶⁹

REAÇÕES DA LIGNINA COM OXIGÊNIO E COM PERÓXIDO EM MEIO ALCALINO

Oxidação de estruturas fenólicas e enólicas por oxigênio molecular

A auto-oxidação das unidades fenólicas e enólicas em meio alcalino também é o resultado de um ataque eletrofilico em posições ativadas por um radical. O oxigênio (duplo radical) remove o hidrogênio dos grupos hidroxila fenólicos ou subtrai um elétron de ânions fenolato, produzindo radical do tipo *quinona-metídeo*. Também nesta reação, a etapa inicial é seguida pela adição do oxidante a intermediários com natureza de radicais. Posterior ataque nucleofílico intramolecular e rearranjos levam à clivagem e fragmentação do núcleo aromático (Figura IX.67).

Durante o branqueamento com oxigênio molecular em meio alcalino, são formadas outras espécies que contêm oxigênio, e que também contribuem para o processo de degradação como, por exemplo, o ânion hidroperóxido HOO^- (Figura IX.68, p.508).

As formas de ataque eletrofilico inicial por O_2 , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$ são semelhantes às outras espécies radicais, Figuras IX.63 e IX.66.

Oxidação de estruturas enona por ânions hidroperóxido

O ânion hidroperóxido contribui para a degradação da lignina durante o branqueamento com oxigênio, como reagente eletrofilico. Entretanto, o pe-

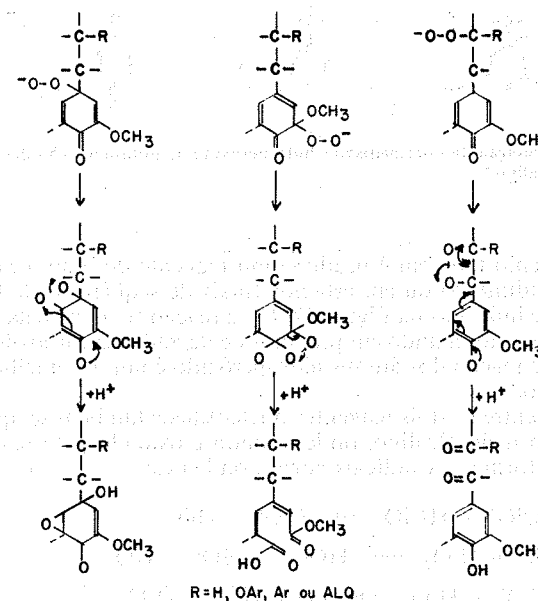


FIGURA IX.67 - Ataque nucleofílico intramolecular dos ânions hidroperóxido⁶⁹

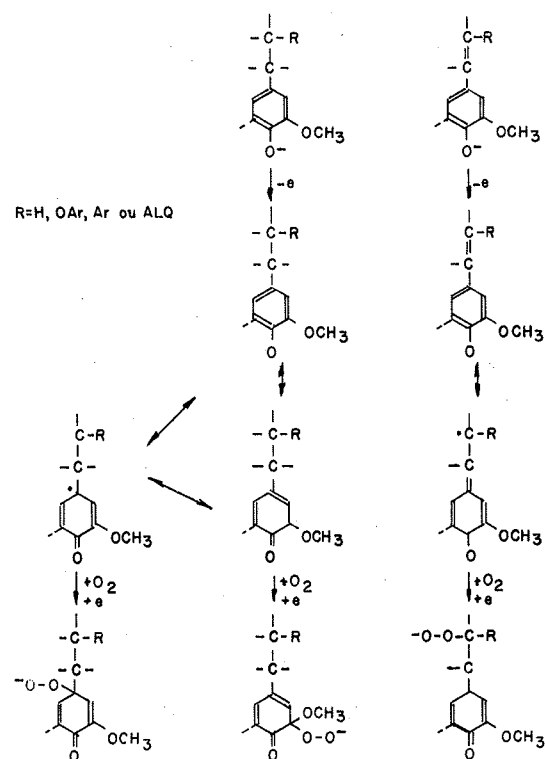
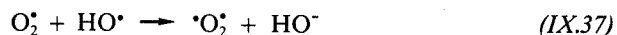
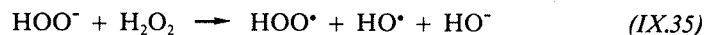
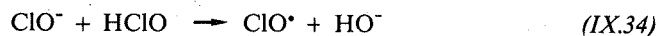


FIGURA IX.68 - Formação de intermediários hidroperóxido na auto-oxidação das unidades fenólicas, em meio alcalino⁶⁹

róxido de hidrogênio também é usado como reagente de branqueamento de pastas de alto rendimento ou em estágios finais de seqüências de branqueamento. Conforme indicado na Figura IX.67, a reação se inicia pela adição do ânion hidroperóxido, resultando em produtos de degradação carboxílicos. Deste modo, a forma de reação dos ânions hidroperóxido é muito semelhante à dos ânions hipoclorito.

A analogia entre os dois reagentes nucleofílicos também se aplica à sua decomposição em meio alcalino, onde o ânion é oxidado pelo reagente não dissociado, para formar os radicais correspondentes:



Os radicais, junto com o duplo radical oxigênio são responsáveis pela reação com substratos fenólicos e enólicos, via ataque eletrofílico inicial.

As espécies HO[•] e HOO[•] (ou O₂^{•-}) também são visualizadas como estando envolvidas na oxidação de grupos hidroxila e carbonila presentes na celulose e hemiceluloses, portanto, no início da degradação alcalina dos carboidratos por desfolhamento, durante o branqueamento com peróxido ou oxigênio (e também radicais de cloro).

Deve-se ressaltar que o ânion hidroperóxido não reage com estruturas fenólicas, pois é um nucleófilo forte.

A preservação do material lignocelulósico, desejável no branqueamento de pastas de alto rendimento, é conseguida pela ação de nucleófilos, tais como os ânions de hidroperóxido, sem ataque precedente de reagentes eletrofílicos. A ação de branqueamento será devida à remoção de cromóforos pela adição do nucleófilo ao sistema conjugado. A cisão homolítica do reagente nucleófilo deve ser evitada pelo controle do pH, temperatura, concentração do reagente e pelo uso de agentes estabilizadores que removam metais que catalisam esta decomposição.

Os conceitos aqui apresentados são válidos para reações com outros substratos, por exemplo, os carboidratos. Isto explica as analogias observadas entre as reações destes dois polímeros tão diferentes durante os tratamentos de polpação e branqueamento, e também a limitada seletividade de deslignificação nos processos tecnológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SINGH, R.P. *The bleaching of pulp*. 3.ed.rev. Atlanta, Tappi Press, 1979. 694p.
- REEVE, D.W. The future of bleaching. *Tappi J.*, 68(6):34-7, June, 1985.
- RYDHOLM, S.A. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965. 1 269p.
- SANTOS, I. *Curso de blanqueo*. Madrid, 1984. (Notas de aula).
- SILVA, O.F. *Propriedades ópticas de pastas celulósicas*. São Paulo, 1976. 12p. (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel, 1, São Paulo, 1986).
- BARROTTI, S.L.B. & BERGMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: D'ALMEIDA, M.L.O., coord. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel*. São Paulo, SENAI/IPT, 1982. v. 2, cap.7, p.293-96.
- REDKO, B.V.P. Aspectos do comportamento do eucalipto e da bétula frente aos agentes de branqueamento. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 11, São Paulo, 1978. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1978. p.221-32.
- RAPSON, W.H. Mechanisms of groundwood bleaching. *Appita*, 23(2):102-14, Sept. 1969.
- FOELKEL, C.E.B. et alii. Ensaios de laboratório para se otimizar a seqüência CE,HD,E₂D, no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. *O Papel*, 38:85-97, dez. 1977.
- FOELKEL, C.E.B.; CABRERA, A.C.A. & VESZ, J.B.V. Novas fórmulas para dosagem de cloro ativo e soda cáustica nos estágios C & E, do branqueamento de celulose kraft de eucalipto. *O Papel*, 44:43-7, jul. 1983.
- GIERTZ, H.W. *Bleaching of mechanical pulps*. São Paulo, 1986. (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel, 1, São Paulo, 1986).
- BARTON, R.W. Mill application of hidrosulfites for bleaching groundwood pulp. *Tappi*, 44(8):161A-64A, Aug. 1961.

13. BRITT, K.W., ed., *Handbook of pulp and paper technology*. 2.ed. rev. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970. 723p.
14. MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. *The pulping of wood*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1969. v.1. (Pulp and Paper Manufacture).
15. CROON, I. Chemimechanical pulp, the new fiber for papermaking. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 17, São Paulo, 1984. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1984. v.2, p.513-31.
16. CHEN, R.L.; KOKTA, B.V. & VALADE, J.L. Bleaching of very-high-yield sulphite pulps from hardwoods. *Pulp Pap. Can.*, 85(12):131-35, Dec. 1984.
17. DEFAYE, J. & GADELLE, A. Magnesium salts in the alkaline-oxygen degradation of cellulose. *Pulp Pap. Can.*, 75(11):50-3, Nov. 1974.
18. LUNDQVIST, M. Kinetics of hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. *Sven. Papperstidn.*, 82(1):16-21, Jan. 1979.
19. PERÓXIDOS do Brasil. *Peróxido de hidrogênio*: branqueamento da pasta de papel. São Paulo, s.d. n.p. (Boletim de Informações).
20. LORAS, V., CARLES, J. & PAPAGEORGES, G. Branqueamento de pasta termomecânica com peróxido de hidrogênio em refinador. *O Papel*, 38:89-95, nov. 1977.
21. BLACKBURN, J. et alii. Bleaching of sulphite chemimechanical pulps from mixtures of hardwoods. *Pulp Pap. Can.*, 84(10):63-8, Oct. 1983.
22. RAPSON, W.H.; WAYMAN, M. & ANDERSON, C.B. Hydrosulphite and peroxide bleaching of nine pure species groundwoods. *Pulp Pap. Mag. Can.*, 66(5):T255-71, May, 1965.
23. KOKTA, B.V. & DANEAU, C. Brightening ultra-high-yield hardwood pulps with hydrogen peroxide and sodium hydrosulfite. *Tappi J.*, 69(9):130-33, Sept. 1986.
24. GERMGÅRD, V. *Pre-bleaching of softwood kraft pulp with chlorine dioxide*. Stockholm, Swedish Forest Products Research Laboratory, 1982. Tese (PhD). Stockholm, SPRL - Department of Pulp Technology. Stockholm, s.d.
25. BEAUPRE, M. et alii. Control of the chlorination stage in a hardwood bleach plant by combined optical and chemical sensors. *Pulp Pap. Can.*, 84(12):108-11, Dec. 1983.
26. REEVE, D.W. & EARL, P.E. Mixing gases, water, and pulp in bleaching. *Tappi J.*, 69(7):84-8, July, 1986.
27. GERMGÅRD, V. & KARLSSON, R.M. Optimised charge of bleaching agents in the prebleaching of softwood kraft pulp at different chlorine dioxide levels. *Paperi Puu*, 66(11):627-34, Nov. 1984.
28. RAPSON, W.H. & ANDERSON, C.B. Mixtures of chlorine dioxide and chlorine in the chlorination stage of pulp bleaching. *Pulp Pap. Mag. Can.*, 67(1):T47-T55, Jan. 1966.
29. MARENGO, J.V. et alii. Cloração/dioxidação como estágio inicial do branqueamento de polpa kraft de eucalipto: um estudo de otimização. *O Papel*, 44:33-40, mar. 1983.
30. KUTNEY, G.W. et alii. A review of low versus high ClO₂ substitution in the C stage: Part I. Pulp quality. *Pulp Pap. Can.*, 85(4):46-52, Apr. 1984.
31. ————. A review of low versus high ClO₂ substitution in the C stage: Part II. Effluent properties. *Pulp Pap. Can.*, 85(5):29-32, 34-6, May, 1984.
32. BODENHEIMER, V.B. & ENLOE, J.O. Principles of pulp bleaching. I. *South. Pulp Manuf.*, 39(3):29-39, Mar. 1976.
33. GUEDES FILHO, E. A utilização do oxigênio na extração alcalina. *O Papel*, 85:46-56, maio, 1985.
34. MARTINS NETO, O.F. & GUEDES FILHO, E. Oxigênio na extração alcalina: aplicação industrial na seqüência CE/OHD. *O Papel*, 47:47-53, mar. 1986.
35. DANILAS, R.M.; BUGAJER, S. & CRUZ, J.A. Avaliação comparativa do peróxido de hidrogênio e oxigênio na extração alcalina. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 18, São Paulo, 1985. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1985. v.1, p.225-36.
36. COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 14, São Paulo, 1981. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1981. v.1, p.235-71.

37. PAPAGEORGES, G. et alii. Atuais aplicações industriais do peróxido de hidrogênio no branqueamento de pasta kraft. In: CONGRESSO ANUAL, 12, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.153-61.
38. STONIS, A. Branqueamento compacto (DCH). In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.181-92.
39. FOELKEL, C.E.B. et alii. Branqueamento em multiminiestágios. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 10, São Paulo, 1979. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1979. p.45-52.
40. MANFREDI, V.; MOREIRA, J.E. & CISCONETTI, J.A. Utilização de NaClO residual nos estágios iniciais do branqueamento. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 17, São Paulo, 1984. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1984. v.2, p.551-65.
41. BODENHEIMER, V.B. & ENLOE, J.O. Principles of pulp bleaching. II. *South. Pulp Pap. Manuf.*, 39(4):30-9, Apr. 1976.
42. COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Otimização das dosagens de hipoclorito e peróxido de hidrogênio, nas seqüências CEH₂P e CEH₂H₂ para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto. *O Papel*, 44:48-52, out. 1983.
43. BUTURE, N.S. et alii. Branqueamento de celulose kraft de eucalipto por seqüência CEH. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, São Paulo, 1983. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1978. v.4, p.1093-1000.
44. McDONOUGH, T.J. Oxygen bleaching processes: an overview. In: BLEACH PLANT OPERATING SEMINAR, Atlanta, 1983. *Proceedings*. Atlanta, TAPPI, 1983. p.33-41.
45. CORBETT, H.M. & THOMPSON, N.S. *A study of oxygen: peroxide bleaching processes*. Appleton, IPC, 1973. 78p. (Report, 1).
46. THOMPSON, N.S. *Topics on oxygen bleaching*. São Paulo, 1986. (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel, 1, São Paulo, 1986).
47. ROWLANDSON, G. Review of oxygen bleaching after 17 months of operation. *Pulp and Paper Canada*, 74(3):74-79, Mar. 1973.
48. NASMAN, L. & ANNERGREN, G. Medium-consistency oxygen bleaching. *Tappi*, 63(4):105-09, Apr. 1980.
49. STONIS, A. *Branqueamento da pasta química*. São Paulo, ABCP, s.d. n.p. (Apostila do Curso de Fabricação de Celulose, São Paulo).
50. LEON, A. *Equipamentos para produção de celulose*. São Paulo, ABCP, 1978. 118p. (Apostila do Curso de Fabricação de Celulose, São Paulo).
51. COLLIN, G. Branqueamento por deslocamento. *O Papel*, 40:37-44, mar. 1979.
52. IMPCO. *The evolution of continuous bleaching*. s.n.i.
53. MAISSA, R.E.B. & RETAMAL, M. Considerações sobre diversos sistemas de geração de dióxido de cloro. *O Papel*, 45:36-40, mar. 1984.
54. WORSTER, H.E. *Mechanical pulp and news print*. São Paulo, s.d. (Notas de aula).
55. FOELKEL, C.E. et alii. Novos relatos sobre seqüências exóticas para branqueamento de celulose kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 14, São Paulo, 1981. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1981. v.2, p.333-51.
56. COLOM PASTOR, J.F.; GARCIA HORTAL, J.A. & VIDAL LLUCIÁ, T. Modificaciones em procesos de blanqueo convencionales: utilizacion del peroxido de hidrogeno en el primer estadio o del dióxido de cloro en la cloracion. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, São Paulo, 1983. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1983. v.2, p.569-83.
57. COLODETTE, J.L. et alii. Avaliação estatística das características técnico-econômicas das seqüências de branqueamento CEDED, D/CEDED, CEDPD e D/CEDPD. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 14, São Paulo, 1981. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1981. v.3, p.995-1015.
58. ZVINAKEVICIUS, C. Aplicações práticas de várias seqüências de branqueamento no processo industrial. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 14, São Paulo, 1981. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1981. v.3, p.779-800.
59. SCHLEINKOFER, R.W. Short sequence bleaching with oxygen. *Pulp Pap. Can.*, 83(11):21-4, Nov. 1982.

60. _____. Short sequence bleaching with oxygen: Part II. In: 1982 PULPING CONFERENCE, Toronto, 1982. *Proceedings*. Atlanta, TAPPI, 1982. p.303-8.
61. ZEGARRA, J.R. Métodos para el blanqueo de pulpas de bagazo. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, São Paulo, 1983. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1983. v.2, p.509-26.
62. D'ALMEIDA, M.L.O.; PITOMBO, L.R.M. & MASSARO, S. Considerações sobre a cloração de efluentes de uma fábrica de celulose sulfato branqueada de eucalipto. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, São Paulo, 1983. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1983. v.3, p.919-34.
63. SJÖSTRÖM, L.; RÄDESTRÖM, R. & LINDSTRÖM, K. Determination of total organic chlorine in spent bleach liquors. *Sven. Papperstidn.*, 85(3):R7-R13, Mar. 1982.
64. HARDELL, H.L. & SOUZA, F. Characterization of spent bleaching liquors: Part I - Spent liquors from the chlorine and alkali extration stages in the prebleaching of pine kraft pulp. *Sven. Papperstidn.*, 80(4):110-20, Mar. 1977.
65. DONNINI, G.P. The effect of chlorine-dioxide substitution on bleaching effluent toxicity and mutagenicity. *Pulp Pap. Can.*, 84(3):74-8, 80, Mar. 1983.
66. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. *In-plant measures for sulphate pulping and recovery*. Moscow, 1981. cap. IV, 234p. (UNEP - Industry & Environment Manual Series, 1).
67. WARTIOVAARA, I. The chemical consumption of a closed D/CEDED bleachery. *Pap. Puu*, 62(5):319-20, 323-24, 327, May, 1980.
68. RAPSON, W.H. & REEVE, D.W. The effluent-free bleached kraft pulp mill. *Tappi*, 56(9):112-15, Sept. 1973.
69. GIERER, J. The chemistry of delignification. Part II. *Holzforchung*, 36(2):55-64, Mar./Apr. 1982.

Capítulo X

SUBPRODUTOS DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA

Maria Celina Santana Jordão

Na produção de pasta a partir de madeira, uma considerável quantidade de matéria-prima é dissolvida no licor, enquanto outra é volatilizada no digestor de cozimento.

A partir dos processos sulfito e sulfato para produção de pasta celulósica pode-se obter, de forma rentável, alguns subprodutos recuperados do licor ou dos materiais volatilizados:

- do processo sulfito: lignossulfonatos, vanilina, etanol e levedura;
- do processo sulfato: "tall-oil", ácidos graxos, ácidos resinosos, esteróis, terebintina sulfato e sulfeto de dimetila.

Na Europa, uma série de países recuperam grande parte destes subprodutos dos dois processos de polpação.

A indústria brasileira de pasta, que se baseia quase exclusivamente no processo kraft ou sulfato, tem possibilidade de recuperar "tall-oil" e terebintina sulfato. No entanto, a recuperação é bastante incipiente, restringindo-se apenas a indústrias de maior porte do setor. O "tall-oil" recuperado, em geral, passa por algum tratamento, para melhorar suas características, não sendo, ainda, separado em suas frações, a exemplo de como é feito em outros países. A terebintina sulfato também é recuperada em pequena escala; mas, devido ao seu odor (causado por derivados contendo enxofre), é de difícil comercialização e, por isso, é muitas vezes usada como combustível.

1 SUBPRODUTOS DO PROCESSO SULFITO

Na polpação química pelo processo sulfito, quase metade da substância da madeira é dissolvida, o que tem levado a despender consideráveis esforços para transformar, economicamente, alguns desses materiais em produtos úteis. Investigações sobre métodos econômicos para eliminar efluentes e recuperar carboidratos, bem como a lignina residual, foram objetos de estudo, principalmente em países mais desenvolvidos. Apesar de algum progresso, a indústria de celulose sulfito não conseguiu estabelecer um mercado que absorvesse a totalidade de açúcares contidos no licor residual, a preço competitivo e que pudesse comportar o elevado custo da recuperação.

No processo sulfito ácido, a lignina é separada da madeira na forma de lignossulfonato, enquanto que as hemiceluloses são hidrolisadas e solubilizadas em forma de açúcares que, por sua vez, são degradadas a monossacarídeos durante o cozimento. Estes açúcares são fermentáveis e formam a base do processo de produção de etanol e de levedura².

Na Figura X.1 estão ilustrados os principais produtos que são obtidos, atualmente, do licor sulfito.

A recuperação dos carboidratos contidos no licor negro sulfito tem sido tradicionalmente baseada em processos de fermentação, onde os açúcares são convertidos em produtos mais facilmente separados de soluções diluídas. Alguns destes produtos, que podem ser obtidos via fermentação, são, entre outros: ácido láctico, ácido fumárico, ácido butírico, ácido propiônico, ácido acético, metanol, acetona e butanol. No entanto, comercialmente, apenas se fabricam álcool etílico e leveduras^{1,2}.

LIGNOSSULFONATOS

Os lignossulfonatos são os principais subprodutos químicos do processo sulfito de polpação. Somente de fábricas sulfito à base de amônia ou cálcio se recuperam e se processam os lignossulfonatos, enquanto fábricas com processo sulfito à base de sódio recuperam o licor, por ser mais econômico.

O licor negro sulfito contém o ácido lignossulfônico na forma do sal que corresponde à base empregada (lignossulfonato de cálcio, magnésio etc.), além de carboidratos derivados de madeira, ou seja, açúcares redutores livres.

A formação dos lignossulfonatos é influenciada pelas condições de cozimento. Estes se apresentam em uma ampla série de massa molecular diferente e com uma apreciável variação quanto ao número de radicais sulfônicos, metoxilas e hidroxilas^{2,5}.

Os produtos comerciais se diferem em pureza, tipo e quantidade de cátion, pelo grau de sulfonação e massa molecular média. Os lignossulfonatos, assim definidos quimicamente, são solúveis em água, aniônicos e tensoativos. Como ilustração, as Tabelas X.1 e X.2 apresentam os valores das principais propriedades de três lignossulfonatos comerciais da American Can Company, dos Estados Unidos⁵.

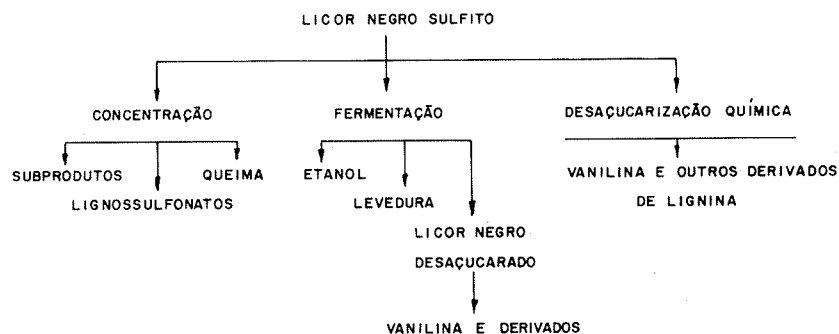


FIGURA X.1 - Principais subprodutos do licor residual sulfito

TABELA X.1 - Características de lignossulfonatos comerciais — Análise típica (base seca)

| CARACTERÍSTICA | PRODUTO 1 | PRODUTO 2 | PRODUTO 3 |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| pH (solução a 3%) | 7,0 - 8,2 | 8,5 - 9,2 | 7,5 - 8,5 |
| Enxofre total, como S (%) | 6,8 | 2,6 | 7,3 |
| Sulfatos, como S (%) | 0,3 | 0,1 | 1,0 |
| Sulfitos, como S (%) | 0,09 | 0 | 0,12 |
| CaO (%) | 5,2 | 0,03 | 0,55 |
| MgO (%) | 0,3 | traços | 0,3 |
| Na ₂ O (%) | 6,1 | 9,9 | 13,2 |
| Açúcares redutores (%) | 1,5 | 0 | 0,8 |
| OCH ₃ (%) | 7,9 | 12,7 | 7,7 |

TABELA X.2 - Propriedades físico-químicas de lignossulfonatos comerciais

| CARACTERÍSTICA | PRODUTO 1 | PRODUTO 2 | PRODUTO 3 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Forma | pó | pó | pó |
| Umidade (máx. % H ₂ O) | 7,5 | 8,0 | 7,0 |
| Cor | marrom | preto | marrom |
| Solubilidade em água (%) | 100 | 100 | 100 |
| Solubilidade em óleos e solventes orgânicos | 0 | 0 | 0 |
| Tensão superficial, solução a 1% (N/m) | 4,9 | 5,1 | 5,2 |

A comercialização dos lignossulfonatos teve um considerável avanço após Howard*, que desenvolveu o processo de separação do lignossulfonato de cálcio dos açúcares contidos no licor negro residual. A partir daí, desenvolveram-se novas aplicações para os lignossulfonatos melhores purificados e isentos de açúcares. No processo Howard, o ácido lignossulfônico é precipitado como um sal básico de cálcio, o que possibilita a sua separação dos açúcares. Neste processo, o licor negro é tratado inicialmente com leite de cal ou cal hidratada, a um pH em torno de 10,5, o que leva a uma precipitação preferencial do sulfito de cálcio; este é separado e reutilizado no processo de cozimento. A seguir, adiciona-se mais cal à solução já isenta do sulfito de cálcio, até atingir o pH 12,0, onde ocorre a precipitação do lignossulfonato de cálcio, na forma de um precipitado amarelo flocoso. Este material, praticamente isento de açúcares, é separado por filtração a vácuo, podendo ser comercializado, desta forma, em solução com concentração de cerca de 50%. Pode, também, ser secado em secadores tipo "spray". Devido à ausência de açúcares, o lignossulfonato de cálcio em pó pode ser armazenado por longos períodos de tempo, sem risco de absorver umidade ou de fermentar. Entretanto, os lignossulfonatos contendo açúcares são higroscópicos e facilmente fermentam.

(*) HOWARD, G.C. U.S. Patent 1, 856, 558, 1932.

O lignossulfonato de cálcio pode ser transformado em outros tipos como, por exemplo, em lignossulfonato de sódio, de amônia, de cromo, de ferro, através de procedimentos cobertos por patentes. A Figura X.2 ilustra o fluxograma para a fabricação de lignossulfonato de cálcio.

A utilização dos lignossulfonatos é atribuída a três propriedades principais: dispersante, aglomerante e sequestrante. Podem ser aplicados tanto em sistemas aquosos, quanto em emulsões de óleo/água⁵.

Os produtos não purificados encontram aplicação, em razão de suas propriedades adesivas, na fabricação de certos tipos de colas, na confecção de briquetes de carvão, na aglomeração de minérios e de machos para fundição^{1,4}.

Em função das propriedades tenso-ativas, ou coloidais, os lignossulfonatos podem ser usados como dispersantes (inseticidas, fungicidas e herbicidas). Encontram aplicações, também, em emulsões asfálticas, sobretudo as do tipo aniônicas, conferindo estabilidade às mesmas. Na fabricação de detergentes, para a indústria têxtil e limpeza industrial, os lignossulfonatos são bastante empregados, em função de suas propriedades dispersantes e emulsionantes. Em tingimento de têxteis, estes produtos funcionam como dispersantes de corantes e pigmentos, permitindo sua distribuição uniforme nas fibras. Na fabricação de concreto preparado com cimento tipo Portland, os lignossulfonatos melhoram a resistência mecânica e tornam o cimento mais facilmente trabalhável⁵. Na indústria cerâmica e de refratário, os lignossulfonatos não processados são usados como aglomerantes.

Os lignossulfonatos purificados apresentam uma ampla gama de aplicação industrial. Alguns tipos são bastante eficientes no controle da fluidez

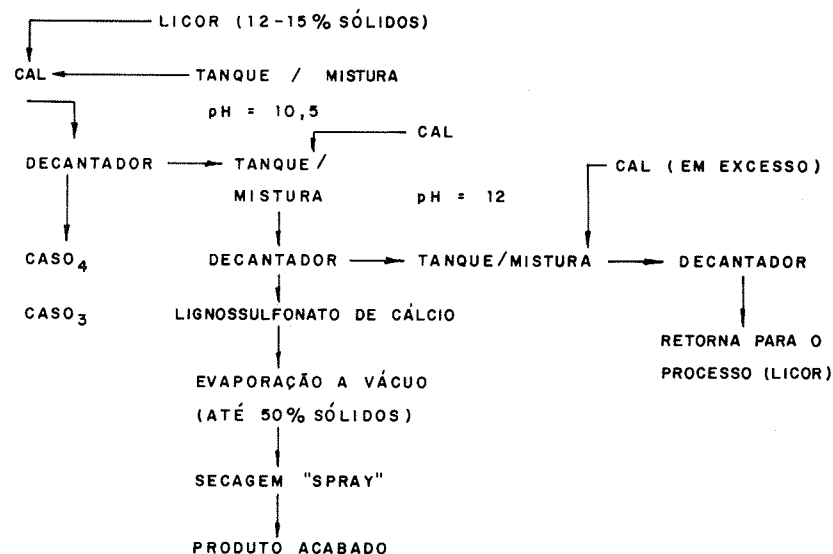


FIGURA X.2 - Fluxograma esquemático da fabricação do lignossulfonato de cálcio em pó

de lamas de perfuração de poços de petróleo. São empregados como dispersantes para negro de fumo e, também, em alguns tipos de borrachas.

Na defloculação de argilas, na indústria cerâmica de fabricação de louças, destacam-se os lignossulfonatos de sódio, onde, aplicados mesmo em pequena quantidade à massa (barbotina), permitem reduzir a quantidade de água necessária para ajuste da viscosidade. Desta forma, consegue-se um aumento na resistência a seco das peças cerâmicas, o que diminui as perdas, devido à formação de trincas no manuseio antes da queima.

Na flotação de minérios, os lignossulfonatos purificados mostraram-se muito mais eficazes do que os não purificados.

Na agricultura, os lignossulfonatos são aplicados como sequestrantes de elementos indesejados do solo.

Os ácidos lignossulfônico e os lignossulfonatos de amônio formam produtos de condensação com resinas fenol-formaldeído, com propriedades similares aos fenoplásticos de alto custo. Podem ser utilizados como aglutinantes para aglomerados, papelão e na fabricação de laminados.

Água pura de caldeira de alta pressão tem sido tratada com lignossulfonatos de sódio, o que visa inibir a formação de incrustações em tubulações, injetores, linhas e nos economizadores, onde mantêm em suspensão carbonatos e fosfatos.

Os lignossulfonatos purificados também são usados para auxiliar, em suas funções, taninos vegetais ou sintéticos; no entanto, devido à pequena quantidade de grupos fenólicos nos lignossulfonatos (0,3 por monômero), sua combinação com a pele é feita através dos grupos sulfonatos e, portanto, não contribuem, por si só, como agentes tanantes à prova d'água. A purificação, consistindo na remoção de cálcio e ferro, é necessária, pois estes íons reagem com os taninos vegetais e açúcares, o que acentua a higroscopicidade do couro².

ETANOL

Considerações gerais

A fabricação de álcool etílico pela fermentação dos açúcares contidos no licor residual sulfito iniciou-se em 1909, na Suécia, e atingiu maior importância durante a segunda guerra mundial, em virtude da escassez de matérias-primas. Atualmente, apenas fábricas sulfito de grande porte produzem etanol a partir do licor residual. Para a fermentação, usa-se o *Sacharomyces cerevisiae*, que fermenta diretamente glucoses e manoses, permanecendo inalteradas as pentoses².

Nos Estados Unidos, uma única fábrica (a Bellingham, Wash.) está produzindo etanol a partir do licor sulfito, cuja produção anual é cerca de 5,5 milhões de galões, com um rendimento de 25 galões/t de pasta. Este álcool compete em preço e qualidade com o álcool fabricado a partir de etileno. No Canadá, apenas a Ontario Paper Co. produz etanol, cerca de 1 milhão de galões por ano¹.

No processo de cozimento, cerca de 1/3 dos açúcares são transformados em ácidos aldônicos, o que leva à redução de açúcares disponíveis para fermentação, cujo montante é de 100 kg/t de madeira. Perde-se cerca de 2% dos açúcares fermentáveis na neutralização do licor, antes da fermentação, 5% não

fermentam e 8% se perdem em reações paralelas². O rendimento estequiométrico em álcool, a partir dos hexoses, é de cerca de 51%. A quantidade total de etanol é de 50-100 litros a 95% por tonelada de pasta seca produzida.

Fermentação

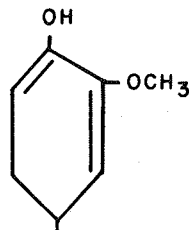
A fermentação deve-se processar em um pH em torno de 5,0, neutralizando o licor pela adição de carbonato de cálcio, comumente na forma de lama de cal. Após a neutralização, por processo contínuo ou batelada, deixa-se decantar o sulfeto de cálcio formado em tanques, onde se adicionam sais nutrientes (cerca 10 kg de sulfato de amônio e 25 kg de superfosfato para cada tonelada de álcool a ser produzido). A temperatura ideal para fermentação do licor é de 33°C. Após a fermentação, as leveduras utilizadas são separadas por centrifugação, e recicladas para serem novamente usadas no processo.

O licor clarificado, separado das leveduras, contendo cerca de 1% em volume de etanol, é destilado geralmente em duas colunas, uma para "stripping" e outra de retificação. Nesta última, o produto principal (etanol a 95%) é retirado logo abaixo do topo da coluna. No topo são retirados aldeídos e metanol que, por sua vez, são enviados para serem reciclados aos tanques de fermentação. Como produto de fundo da coluna, obtém-se óleo fúsel em uma proporção de 0,2% em relação ao etanol, contendo álcoois com C₃-C₅ entre outros, juntamente com borneol e cimeno. O etanol, para ser comercializado, deve ser separado do metanol em colunas especiais. Para obtenção do etanol absoluto, usam-se colunas para desidratação e destilação azeotrópica com benzeno ou tricloroetileno, ou sistemas que sequestram água, como acetato de sódio ou de potássio, ou sulfato de cálcio.

Além do processo descrito para fermentação do licor sulfito, têm sido estudados outros métodos para obtenção de produtos, tais como butanol, acetona, ácido láctico, ácido acético, porém com menor sucesso comercial. O microrganismo estudado tem sido o *Torulopsis retilis*, que consome igualmente hexoses e pentoses.

VANILINA

A vanilina é um composto cíclico orgânico, cuja principal fonte no passado foi um tipo de baga denominada "Vanilla", originando o nome do produto.



VANILINA

O mercado para a vanilina está se expandindo, não somente pelo emprego deste produto como fragrância ou aromatizante, mas também por constituir valiosa matéria-prima para a indústria química fina. Atualmente, é a fonte principal para fabricação de "l-dopa", uma droga amplamente empregada no tratamento da doença de Parkinson¹. O maior consumidor da vanilina é a indústria alimentícia, onde é popularmente conhecida como *baunilha*.

A vanilina pode ser obtida tanto da lignina do licor kraft, como da lignina do licor sulfito desaçucarado, por aquecimento com álcali. O rendimento é da ordem de 5% com relação à lignina². Após o tratamento com álcali, a vanilina pode ser obtida extraíndo-se a mistura com butanol; ou pode ser obtida através de extração com benzeno, após acidulação da mistura. Apenas a lignina proveniente do cozimento de madeiras de resinosas é apropriada para a produção de vanilina.

2 SUBPRODUTOS DO PROCESSO SULFATO

Os principais subprodutos do processo sulfato de madeiras de resinosas constituem o "tall-oil" e a terebintina sulfato. Além destes, recupera-se o sulfeto de dimetila, cujo derivado, o sulfóxido de dimetila, tem um grande potencial como solvente industrial. Obtém-se, também em menor grau, a lignina alcalina, cuja sulfonação origina uma espécie de lignossulfonato que compete com os derivados da lignina do processo sulfito.

"TALL-OIL"

Considerações gerais

O "tall-oil" é uma mistura de ácidos resinosos (colofônia), ácidos graxos e insaponificáveis. É obtido pela acidulação dos sabões de sódio recuperados do licor negro sulfato concentrado.

No processo sulfato ou kraft, os cavacos de madeira reagem com uma solução de sulfeto de sódio (Na₂S), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). A solução fortemente alcalina, ou como é chamada *licor branco*, usada para a digestão, forma sais de sódio solúveis, a partir da lignina, dos ácidos resinosos e dos materiais gordurosos, originalmente presentes. Os sabões e o licor residual são separados da pasta por lavagem com água.

O licor negro restante, juntamente com os sabões, é concentrado em evaporadores de múltiplo efeito, de 15 a 50% de sólidos. À medida que o teor de sólidos aumenta, os sabões sobem à superfície do licor, de onde são retirados mecanicamente. No estágio da evaporação, onde se faz esta retirada, o licor possui cerca de 21-28% de sólidos. A operação de retirada do sabão é executada entre o 3º e o 4º efeito dos evaporadores e o licor é retornado ao 3º efeito. Pela remoção do licor negro, minimizam-se os problemas de incrustação e tornam-se possíveis operações de evaporação mais eficientes⁸.

A espuma de sabão contém cerca de 55% de ácidos graxos e resinosos, na forma de sabão de sódio, 35% de água e 10% de sólidos do licor negro. O poder calorífico está na faixa de 18,6 a 20,9 kcal/kg, para o caso deste material ser queimado nas unidades de recuperação.

A recuperação do "tall-oil" cru é feita através de fervura dos sabões de

sódio com ácido sulfúrico, para remover, entre outros, impurezas, como sais de sódio e lignina.

O "tall-oil" cru recuperado contém cerca de 95% de colofônia e ácidos graxos, ao lado de 5% de esteróis, álcoois e outros materiais. O "tall-oil" pode ser refinado por tratamento com ácido, o que melhora a cor e o odor, mas não separa os componentes; isto, por sua vez, é conseguido através do fracionamento. Como ilustração, citam-se as seguintes maiores e principais companhias norte-americanas que processam o "tall-oil": Arizona Chemicals; Hercules Inc.; Union Camp Corp.; Reichhold Chemicals Inc.; Silva Chem. Corp.; Monsanto — Emery e Georgia Pacific Corp.¹.

Nas décadas de 1950 e 1960, o principal uso do "tall-oil" era em coberturas superficiais, devido aos ácidos graxos nele contidos.

Com um potencial estimado em 4 000 t/mês de "tall-oil", a situação brasileira, quanto à sua recuperação, difere daquela dos Estados Unidos. Apenas algumas indústrias de maior porte que utilizam *Pinus* em polpação sulfato recuperam o "tall-oil", principalmente na forma de espuma. A acidulação para tratamento e produção do "tall-oil" bruto é raramente feita pela própria indústria de celulose, sendo, via de regra, vendida a terceiros.

O sabão de "tall-oil" é acidulado, dando origem ao "tall-oil" bruto que, por sua vez, é destilado em sistemas que operam a 2 mm de Hg e 200°C. Como produto da destilação, obtém-se o "tall-oil" refinado com menor teor em materiais insaponificáveis e em resíduo (piche). O "tall-oil" refinado é comercializado para terceiros, onde é usado, principalmente, como agente de flotação de minérios, fabricação de resinas alquídicas, poliamídicas, emulsificantes e detergentes. O piche é usado como combustível ou como matéria-prima na produção de abrasivos.

Dentre as indústrias brasileiras que utilizam o "tall-oil", destacam-se as indústrias químicas, principalmente as de tintas, indústrias ligadas à mineração, onde o "tall-oil" é utilizado como agente de flotação, e a indústria de fertilizantes.

Composição química

Os principais componentes do "tall-oil" são os ácidos graxos, os ácidos resinosos e os materiais insaponificáveis, que compreendem esteróis, álcoois e hidrocarbonetos, encontrados nos extrativos solúveis em éter etílico da madeira de origem.

Ácidos graxos

Os ácidos graxos de "tall-oil" diferenciam-se de outros ácidos graxos, por apresentarem composição homogênea e constante. Consistem em uma mistura de ácidos dienóicos, monoenóicos e alguns saturados. A composição média encontrada para diversos tipos foi: linoleico 48%, ácidos dienóicos conjugados 11%, oleico 45% e ácidos saturados 45%, principalmente o palmítico⁸.

A Tabela X.3 apresenta a composição química média dos ácidos graxos de "tall-oil"; a Tabela X.4, as fórmulas dos principais constituintes; a Tabela X.5, algumas de suas propriedades.

TABELA X.3 - Composição química de ácidos graxos de "tall-oil"

| ÁCIDOS GRAXOS | "TALL-OIL" (%) |
|---------------------------|-------------------|
| Palmitico | 6 |
| Palmitoleico | 1 |
| Estearico | 1 |
| Oleico | 41 |
| Linoleico (não-conjugado) | 34 |
| Linoleico (conjugado) | 6 |
| Desconhecidos | 11 |

TABELA X.4 - Fórmulas dos principais ácidos graxos de "tall-oil"

| ÁCIDO GRAXO | FÓRMULA |
|---------------------|--|
| Estearico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ |
| Oleico | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |
| Linoleico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |
| Linoleico conjugado | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ |
| Linolênico | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH})_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ |

TABELA X.5 - Propriedades de ácidos graxos de "tall-oil"

| Nome comum | Nomenclatura geral | Nº de átomos de carbono | Massa molecular | Ponto de fusão (°C) | Ponto de ebulição (°C/mm) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|
| Palmitico | hexadecanóico | 16 | 256,4 | 62,9 | 352/760 |
| Palmitoleico | 9-hexadecenóico | 16 | 254,4 | -1,5 | — |
| Estearico | octadecanóico | 18 | 284,5 | 69,9 | 376/760 |
| Oleico | cis-9-octadecenóico | 18 | 282,5 | 13,4 | 250/30 |
| Linoleico | cis-9, cis-12-octadecadienóico | 18 | 280,4 | -6,5 | 202/1,4 |

Ácidos resinosos

Os ácidos resinosos presentes em "tall-oil" constituem-se, principalmente, nos seguintes: abiético, dehidroabiético e pequenas quantidades de neoabiético, palústrico, pimárico e isopimárico (Figura X.3). Estes ácidos têm a tendência para isomerizar-se na presença de ácidos minerais. Por ocasião da acidulação dos sabões, que visa sua separação do licor negro, ocorre, por isso, isomerização e oxidação dos ácidos, principalmente do levopimárico, palústrico e neoabiético.

A Tabela X.7 mostra a composição da fração de ácidos resinosos de "tall-oil", sabão, goma resina e colofônia obtida de goma resina. A Tabela X.8 mostra a composição destes ácidos^{8,10}.

Matéria neutra

A matéria neutra é formada por álcoois de alto peso molecular, como os fitoesteróis e álcoois terpênicos. Estes componentes ocorrem parcialmente esterificados com ácidos graxos de elevada massa molecular.

| COMPOSTO | ESTRUTURA |
|-----------------------|-----------|
| ÁCIDO ABIÉTICO | |
| ÁCIDO DEHIDROABIÉTICO | |
| ÁCIDO NEOABIÉTICO | |
| ÁCIDO PALÚSTRICO | |
| ÁCIDO PIMÁRICO | |
| ÁCIDO ISOPIMÁRICO | |

FIGURA X.3 - Principais ácidos resinosos de "tall-oil"

TABELA X.7 - Composição química de ácidos resinosos de diversas fontes

| FONTE | Palústrico (%) | Levopimárico (%) | Abiético (%) | Neoabiético (%) | Dehidroabiético (%) |
|----------------------|----------------|------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| Goma resina | 10 | 24 | 10 | 12 | 3 |
| Colofônia | 17 | — | 20 | 17 | 5 |
| Sabão do licor negro | 7 | — | 27 | 9 | 6 |
| Breu de "tall-oil" | 7 | — | 39 | 4 | 17 |

TABELA X.8 - Distribuição de ácidos resinosos no "tall-oil"

| ÁCIDO RESINOSO | % |
|--------------------|---------|
| Abiético | 30 - 40 |
| Neoabiético | 10 - 20 |
| Dihidroabiético | 14 |
| Tetrahidroabiético | 14 |
| Dehidroabiético | 5 |
| Dextropimárico | 8 |
| Isodextropimárico | 8 |

Os fitoesteróis são misturas de esteróis (álcoois secundários cíclicos e insaturados). Os fitoesteróis (esteróis da planta) mais conhecidos são os sitosteróis, de fórmula geral $C_{29}H_{50}O$, com uma dupla ligação, o estigmasterol $C_{29}H_{48}O$, com duas duplas ligações e o ergosterol $C_{28}H_{44}O$, com três duplas ligações¹¹. Esteróis derivados de *Pinus*, em geral, apresentam em sua composição, além do β -sitosterol, pequenas quantidades de campesterol.

Os esteróis são sólidos cristalinos, que fundem entre 100 e 200°C com grupos característicos de álcoois secundários C_{27} a C_{29} . A estrutura geral dos esteróis presentes ainda não foi totalmente identificada.

O "tall-oil" proveniente de *Pinus* finlandês, analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, apresentou a seguinte composição para a fração neutra: β -sitosterol como principal componente, pequenas quantidades de campesterol, de β -sitosterol e de α -sitosterol. Cerca de um terço

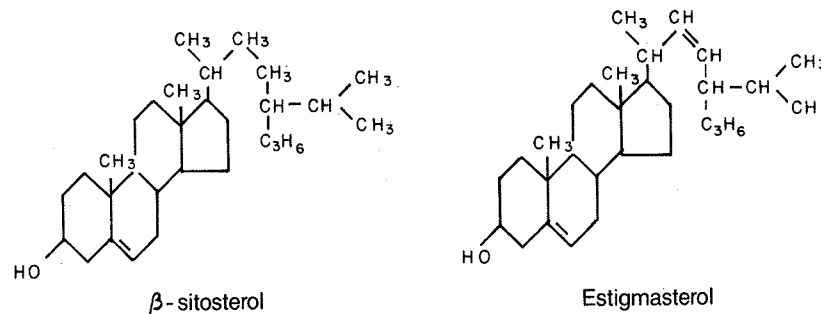


TABELA X.9 - Composição de "tall-oil" de diferentes *Pinus*

| COMPONENTE | NORTE DOS ESTADOS UNIDOS (%) | SUL DOS ESTADOS UNIDOS (%) | CANADÁ (%) |
|------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Ácidos graxos | 45 - 55 | 40 - 55 | 44 - 54 |
| Ácidos resinosos | 20 - 35 | 40 - 50 | 12 - 36 |
| Insaponificáveis | 6 - 9 | 5 - 10 | 7 - 10 |

dos insaponificáveis estava presente na forma de álcoois diterpênicos e aldeídos.

Outros dados (da Rússia) informam que o teor de fitosteróis variou entre 3,9 e 6,9%, em relação ao "tall-oil", dependendo da natureza da matéria-prima processada, das condições de polpação, da evaporação dos licores e do procedimento utilizado para recuperar a fração de esteróis. O teor de β -sitosterol variou entre 1,0 e 3,9%.

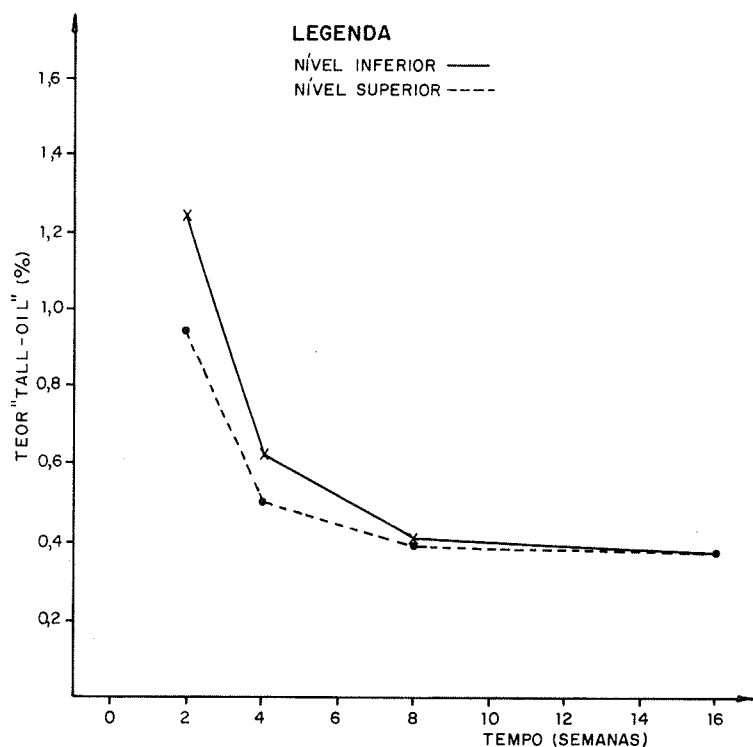


FIGURA X.4 - Variação do teor de "tall-oil" da madeira em função do tempo de estocagem

Recuperação do "tall-oil"

Fatores que afetam a recuperação do sabão de "tall-oil"

Entre os fatores que afetam a quantidade e a qualidade de "tall-oil", destacam-se: o tipo de matéria-prima, o modo de estocagem, o processo de polpação (digestor, concentração de reagentes, manuseio do licor) e o processo de recuperação.

Matéria-prima

A origem da matéria-prima tem influência direta na composição química do "tall-oil". A Tabela X.9 mostra a variação dessa composição com *Pinus* de diferentes origens¹⁶.

Certas espécies de *Pinus* do sudeste dos Estados Unidos são muito ricas em extrativos e podem dar rendimento em "tall-oil" até 120 kg/t de pasta seca. Por outro lado, na Suécia, o rendimento máximo observado foi de 90 kg/t de pasta, e na Finlândia, cerca de 70 kg/t de pasta. A quantidade relativa dos ácidos presentes influencia a separação do "tall-oil" do licor negro.

Estocagem

A madeira para fabricação de celulose é geralmente estocada em toras ou em cavacos. A estocagem de cavacos em pilha ao ar livre apresenta certas vantagens, como menor área para estocagem, maior uniformidade e garantia de fornecimento. Algumas desvantagens, no entanto, podem ocorrer, pelo aumento da temperatura no interior da pilha e desencadeamento de reações químicas e biológicas que acarretam oxidação e perda dos materiais constituintes do "tall-oil". A perda de "tall-oil" por estocagem durante três meses, na forma de cavacos, pode passar de 60%, enquanto que a estocagem na forma de toras não passa de 11%^{13, 14}.

Um outro estudo realizado no Brasil¹⁴ sobre a estocagem de cavacos de *Pinus elliottii*, na forma de pilhas, acusou uma perda de quase 70% do "tall-oil", após oito semanas de estocagem (Figura X.4).

Processo de polpação

Nos digestores da unidade de fabricação de pasta, os triglicerídeos contendo ácidos graxos são saponificados e convertidos a sais de sódio, como os ácidos resinosos livres. O grau de conversão de ácidos graxos e resinosos em sais de sódio solúveis em água limita a recuperação nos estágios de lavagem. Geralmente, quanto maior o tamanho dos cavacos, menor é a penetração do licor de cozimento nos cavacos e menor é o grau de recuperação de "tall-oil". A recuperação pode ser melhorada por vários aditivos que aumentam a penetração do licor de cozimento. Os sais de sódio de "tall-oil" e sais de sódio inorgânicos são separados da pasta nos lavadores de massa marrom.

Separação do sabão do licor negro

São vários os fatores que influenciam a separação do sabão do licor; entre os mais significativos, citam-se: o teor de sólidos no licor, a temperatura e o álcali ativo residual, sendo este último mais crítico. Cerca de 5 a 8% de álcali ativo residual, em óxido de sódio, resulta em uma melhor separação. O efeito do teor de sólidos no licor sobre uma boa separação do sabão varia de fábrica para fábrica, mas este teor de sólidos se situa, geralmente, entre 25 e 28%.

A Figura X.5 representa, esquematicamente, parte do ciclo de recuperação do "tall-oil" em uma fábrica de pasta kraft¹⁵.

O parâmetro mais importante que deve ser considerado na eficiência de remoção do sabão é a velocidade com a qual o sabão se move através do licor, também chamada de velocidade de flutuação do sabão, depende do tamanho das partículas do sabão, da diferença das densidades entre licor e sabão, da velocidade do licor, da temperatura e da viscosidade.

Para uma eficaz separação do sabão, a velocidade do licor, descendente no tanque de espuma, deve ser menor que a velocidade de flutuação do sabão. A relação L/D (relação entre altura e diâmetro) do tanque deve ser a mais baixa possível, o que leva a uma baixa velocidade do licor e maior tempo de residência.

Tanque de espuma

A configuração do tanque de espuma é responsável para uma eficiência máxima. Devem ser considerados os seguintes aspectos:

- presença de defletores no tanque de separação para garantir um tempo de retenção do licor mais uniforme;
- conservação de uma camada de sabão de 30 a 60 cm de espuma no topo

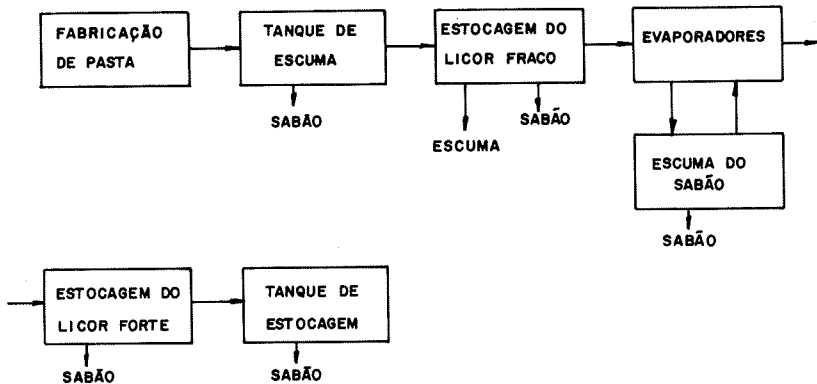


FIGURA X.5 - Fluxograma esquemático do processo de recuperação do "tall-oil"

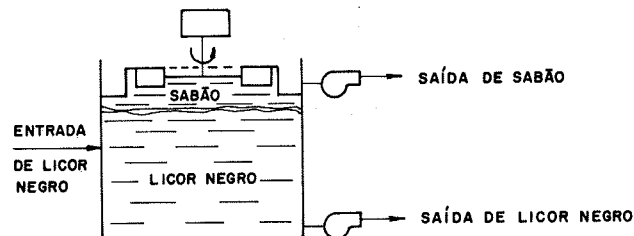


FIGURA X.6 - Tanque de espuma

do tanque para minimizar correntes de convecção natural, no sentido de cima para baixo;

- minimização da distância que o sabão deve percorrer para alcançar a superfície de coleta (razão baixa entre altura do tanque e diâmetro: tal razão depende do espaço disponível e é, geralmente, de 1:1);
- minimização da turbulência;
- a experiência mostra que o melhor lugar para se remover o sabão dos evaporadores é onde a temperatura é um pouco menor que o ponto de evaporação, cerca de 30 a 35°C, e um teor de sólidos de 25 a 28%. Geralmente, isso ocorre entre o 3º e o 4º efeito dos evaporadores, dependendo, porém, do número de efeitos da concentração e da temperatura do licor de alimentação.

Um projeto convencional (Figura X.6) consiste em um tanque cilíndrico, com uma calha interna ao redor da circunferência para remoção e coleta do sabão, além de uma pá de rotação. A pá retira continuamente o acúmulo de sabão dentro da calha. O sabão passa, por gravidade, para um reservatório, e depois é bombeado para a estocagem. O licor negro passa para um tanque reservatório, de onde é bombeado para o efeito seguinte do evaporador¹⁵.

Melhorias na recuperação do sabão

Têm sido avaliados alguns processos no sentido de otimizar a recuperação do sabão disponível no licor. São descritos, a seguir, algumas das propostas e estudos referentes a estes processos¹³.

- **Complexação:** extração de sabão do licor negro por complexação com ácidos graxos ou equivalentes. Os fatores controladores são: tipo de ácido graxo utilizado; razão de ácido graxo para o "tall-oil" requerido para complexação ótima; condições de reação, tais como tempo, temperatura e grau de mistura.
- **Centrifugação:** o "tall-oil" não recuperado pode ser reduzido de 40%, centrifugando-se o licor negro; porém, o custo do equipamento parece fora de proporção em relação aos benefícios.
- **Adição de sulfito e sulfato de sódio:** adicionando-se sulfito ou sulfato de sódio ao licor negro no tanque de espuma, aparentemente melhora-se a produção de sabão do licor. Um estudo indicou que a redução no potencial de "tall-oil" residual no licor da escumadeira estava na faixa de 32 a 35% com o uso de sulfito de sódio e na faixa de 23 a 45% com o uso de sulfato de sódio. A quantidade de sal adicionada era entre 7 e 14 g/L.
- **Campo elétrico:** foi proposto um aparelho eletro-mecânico para aumentar a separação de sabão do licor negro, pela *Unica Machine Company*. O aparelho é conhecido como separador "Uniflox", que permite a separação de partículas minúsculas de sabão do licor negro por efeito eletro-mecânico.
- **Adição de solvente:** o sucesso desta técnica está em se utilizar um líquido orgânico essencialmente imiscível tanto com o licor quente, quanto com a fase do sabão quente. O líquido orgânico tende a formar um filme líquido sobre a superfície das partículas de sabão. Quando duas ou mais dessas partículas de sabão encapsuladas pelo solvente colidem, tendem a formar maiores aglomerações, que são mantidas juntas por forças de tensão superficial. A agitação dessa mistura na presença de ar provoca ligação das aglomerações de partículas de sabão às bolhas de ar, que sobem para a superfície do tanque de espuma muito rapidamente¹⁶.

Processo de recuperação do "tall-oil" cru

Basicamente, o processo de recuperação consiste na separação dos sabões, seguido de um tratamento ácido para regeneração dos ácidos presentes; a Figura X.7 mostra o esquema simplificado deste processo⁷. A espuma separada neste processo contém cerca de 55% de sais de sódio de ácidos resinosos e graxos, 35% de água e 10% de sólidos do licor negro⁸.

Acidulação do sabão

Existem quatro processos de acidulação de sabão, a saber: acidulação e decantação por batelada, usando um único recipiente para ambas as operações; acidulação contínua, seguida por separação centrífuga contínua; acidulação contínua, seguida por separação gravimétrica contínua e acidulação por batelada, seguida por separação gravimétrica contínua.

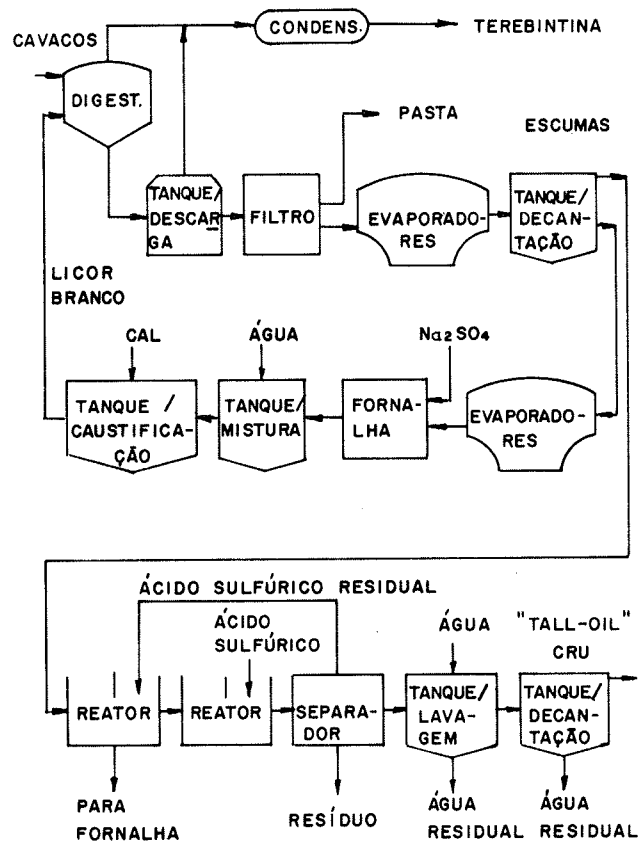


FIGURA X.7 - Processo de produção de "tall-oil" cru

Processamento do "tall-oil" cru

Refinação ácida

É um processo descontínuo (Figura X.8), onde, inicialmente, o "tall-oil" é dissolvido em nafta, sendo, em seguida, tratado com ácido sulfúrico à concentração superior a 88%¹⁸.

A temperatura e a proporção entre solvente e "tall-oil" cru são os fatores que influem na cor final do produto. Durante a adição e tratamento com ácido sulfúrico, a temperatura deve ser mantida entre 0 e 20°C⁸. Com a adição do ácido sulfúrico, uma mistura de lodo negro e ácido deposita-se no fundo do tanque, de onde é drenada. Esta mistura carrega a maior parte das substâncias que são responsáveis pela cor e o mal cheiro do "tall-oil".

A solução restante é lavada com água e com uma solução ligeiramente alcalina, a fim de remover o ácido sulfúrico residual. Após esta operação, evapora-se a nafta, a qual é reconduzida ao início do processo. A remoção do solvente é necessária, a fim de que a cor do "tall-oil" não se deteriore.

A proporção entre os ácidos graxos e resinosos do "tall-oil" cru não é sensivelmente alterada pela refinação ácida. Como já mencionado, remove antes as substâncias responsáveis pelo odor do produto, tais como mercaptanas e dissulfetos, além dos compostos coloridos representados, principalmente, pelos ácidos resinosos oxidados. Há também a dimerização de uma pequena parte dos ácidos graxos e resinosos, o que impede a cristalização do breu no "tall-oil" cru⁷.

A composição e as propriedades de um "tall-oil" refinado por este processo encontram-se na Tabela X.10.

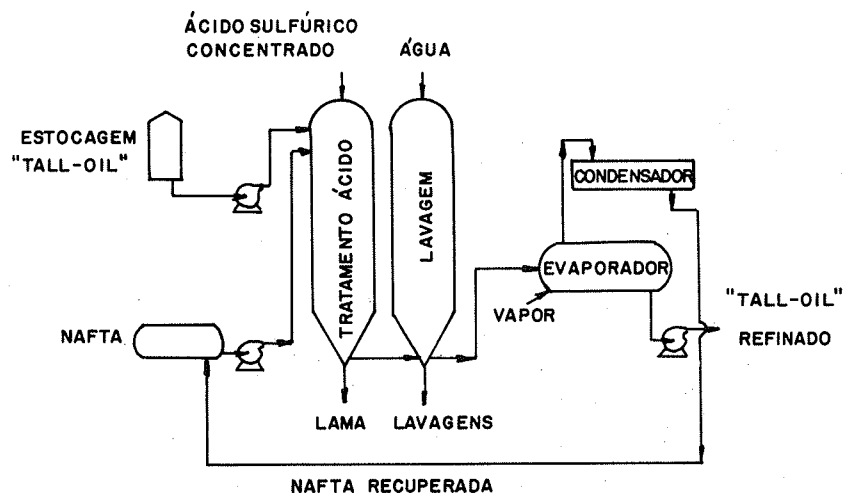


FIGURA X.8 - Processo de refinação ácida do "tall-oil" cru

TABELA X.10 - Características de "tall-oil" obtido por refino ácido

| COMPOSIÇÃO MÉDIA | PROPRIEDADE |
|----------------------------|------------------------------------|
| Ácidos graxos: 50 - 70% | Cor Gardner: 8 - 12% |
| Ácidos resinosos: 25 - 42% | Número de ácido: 155 - 170 |
| Matérias neutras: 5 - 8% | Número de saponificação: 160 - 175 |
| | "Flash point": 204 - 206°C |

Fracionamento

O fracionamento do "tall-oil" visa a separação em suas frações: ácidos graxos, ácidos resinosos e materiais insaponificáveis, além da remoção das impurezas.

Como os componentes do "tall-oil" cru, em sua maioria, são decompostos e transformados quando sujeitos à alta temperatura, a destilação é feita ao alto vácuo e na presença de vapor superaquecido. A Figura X.9 mostra, esquematicamente, um processo típico para o fracionamento do "tall-oil" cru.

O "tall-oil" cru é primeiro desidratado, passando, a seguir, através de um trocador de calor para aumentar a temperatura. É removido o piche do fundo da torre de purificação de condensado; os ácidos graxos, resinosos e

"TALL-OIL" CRU

ÁCIDOS GRAXOS: 40-50%

ÁCIDOS RESINOSOS: 52-40%

INSAPONIFICÁVEIS: 7-9%

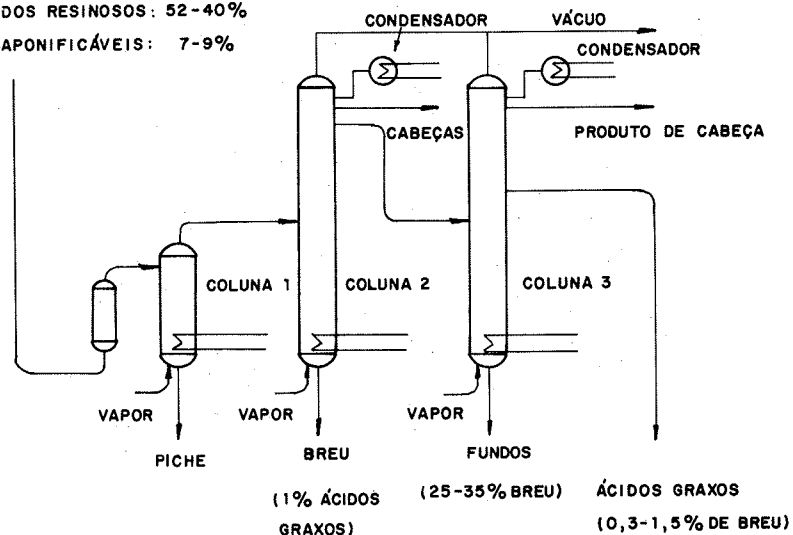


FIGURA X.9 - Destilação fracionada de "tall-oil"

TABELA X.11 - Características de ácidos graxos e resinosos, obtidos por destilação fracionada

| CARACTERÍSTICA | PRODUTO | |
|--|-------------|----------------|
| | Ácido graxo | Ácido resinoso |
| Ácidos graxos (%) | 99,2 | 1,5 |
| Ácidos resinosos (%) | 0,5 | 98,3 |
| Insaponificáveis (%) | 0,6 | 3,5 |
| Umidade | 0 | - |
| Número de ácido | 199 | 165 |
| Número de saponificação | 200 | 173 |
| Cor, Gardner | 3 | X - R |
| Viscosidade, SSU a 100°F (s) | 105 | - |
| Massa específica, 62/60°F (g/cm ³) | 0,9048 | - |
| "Flash point" (°F) | 375 | - |
| Número de iodo | 375 | - |
| Ponto de amolecimento (°C) | | 78 |

os materiais neutros são obtidos na parte de cima da torre de fracionamento. Nesta primeira torre de fracionamento, uma resina pura é obtida no fundo, um material contaminado com gases no alto e um ácido graxo intermediário perto do topo.

O ácido graxo intermediário é alimentado em outra torre de fracionamento ou na mesma torre: ácido graxo de alta pureza é retirado da seção média, material contaminado do topo e "tall-oil" destilado do fundo¹⁹.

A Tabela X.11 ilustra os dados obtidos para a fração de ácidos graxos e a de ácidos resinosos, obtidos no fracionamento^{20, 21}.

Utilização do "tall-oil"

O "tall-oil" é amplamente usado nos Estados Unidos, principalmente devido ao seu baixo custo e à sua disponibilidade. Diferentemente dos óleos vegetais industriais, a produção de "tall-oil" não está relacionada a óleos comestíveis e a outros produtos agrícolas que sofrem flutuação freqüente do mercado, sendo mais usado como um produto químico.

São descritos, a seguir, os principais campos de aplicação do "tall-oil".

- **Revestimento de superfície:** inicialmente, os ácidos graxos do "tall-oil" e o "tall-oil" destilado foram utilizados para revestimento de superfície, por sua disponibilidade e seu baixo custo. Mais recentemente, devido à melhoria em cor, pureza, estabilidade no aquecimento e uniformidade, os produtos de destilação têm sido usados a níveis competitivos com outros materiais. A ocorrência natural de ácidos graxos de dezoito átomos de carbono e insaturados permite sua utilização como secantes para resinas alquídicas modificadas.

Os ácidos resinosos do "tall-oil" contêm os mesmos isômeros que os ácidos da goma e da madeira, porém em proporções diferentes. O breu de

- “tall-oil” é utilizado em resinas alquídicas, gomas de éter e resinas sintéticas duras para revestimento de superfície.
- **Plastificantes:** com o desenvolvimento da eficiência da destilação fracionada, tornou-se viável obter ácidos graxos e resinosos de boa qualidade, incluindo os de cor clara e de fraco odor. Diversos ésteres de ácidos graxos de “tall-oil” têm sido comercializados como diluentes de plastificantes, que são usados em resinas de cloreto de polivinila. Os ácidos graxos de “tall-oil” altamente refinados são transformados em ésteres de epoxi para serem usados como plastificantes e estabilizantes.
 - **Produtos de asfalto:** a mistura de alguns materiais com asfalto tem aumentado muito sua utilidade através da modificação de algumas de suas propriedades menos desejadas. Assim, sua dureza, fusibilidade e solubilidade podem ser ajustadas, bem como sua compatibilidade com outros asfaltos, resinas, piches, ceras e elastômeros. Atualmente, os produtos de “tall-oil” fazem parte do desenvolvimento desses materiais.
 - **Sabões líquidos:** ácidos graxos de “tall-oil” contendo 5% ou menos de ácidos resinosos são, comumente, usados na preparação de sabão líquido de potassa para limpeza geral. A predominância de ácidos graxos insaturados de “tall-oil” produz a solubilidade requerida em soluções concentradas. Sabões preparados de ácidos graxos de “tall-oil” são praticamente equivalentes em detergência aos sabões de vários óleos vegetais insaturados e apreciavelmente superiores a sabões similares de ácidos graxos mais saturados de sebo.
 - **Desinfetantes:** a fabricação de desinfetantes à base de óleo de pinho requer quantidades substanciais de sabão de potassa como agente emulsificante ou solubilizante. Os ácidos graxos de “tall-oil” são ideais para se usar na preparação desses sabões de potassa, pois conferem excelentes propriedades de solubilização e limpeza.
 - **Detergentes sintéticos:** produtos de “tall-oil” de todos os tipos entram na fabricação de uma grande variedade de detergentes sintéticos. “Tall-oil” destilado, “tall-oil” refinado, “tall-oil” cru, frações de ácidos graxos e resinosos, todos são ingredientes importantes. As necessidades para detergentes são, com frequência, altamente especializadas e os processadores de “tall-oil” têm-se preocupado em encontrar as necessidades específicas para esta importante indústria.
 - **Flotação:** a separação de minerais de seus minérios por flotação é um processo importante na indústria metalúrgica. Para se alcançar uma boa separação por flotação, é necessário o emprego de um coletor, que é um reagente adicionado ao sistema de flotação, o qual ataca um mineral específico e confere uma superfície hidrofóbica à partícula. A nova superfície, repelente de água, adere a uma bolha de ar e pode ser flotada dos outros minerais que não foram envolvidos pelo coletor. Os coletores podem ser aniônicos ou catiônicos. Os ácidos graxos destilados, as frações de baixo ponto de ebulição, obtidas pela destilação fracionada e o “tall-oil” cru são usados como coletores aniônicos. As aminas derivadas dos ácidos graxos de “tall-oil” e seus sais de acetato são usados como coletores catiônicos, na flotação, para a remoção de sílica e outros materiais de silício do mineral desejado.
 - **Espuma de borracha:** os ácidos graxos de “tall-oil” são utilizados na produção de espuma de borracha para se obter um produto resiliente e leve. Na

composição da espuma de borracha, os ácidos graxos de “tall-oil” e um agente, tal como bicarbonato de sódio, são acrescentados à mistura látex. Os ácidos graxos de “tall-oil” funcionam como agentes umectantes para aumentar a formação de espuma da mistura. Os ácidos graxos têm excelentes características espumantes e não interferem na coagulação do látex.

- **Cola para papel:** por mais de 100 anos, a goma-resina foi a única resina disponível para fabricação de cola para papel. Nos últimos 15 anos, o breu de “tall-oil” tem sido utilizado, devido à cor pálida e capacidade de produzir uma cola relativamente não-espumante²².
- **Cosméticos e em medicina:** a fração de esterol apresenta atividade estrogênica, que, aliada às excelentes propriedades emulsificantes do “tall-oil”, constitui uma base recomendável para ser usada em cosméticos; e para tratamento da arteriosclerose, como agente inibidor da deposição de colesterol e na produção de hormônios e de vitamina D.

TEREBINTINA SULFATO

A terebintina sulfato, uma mistura de materiais terpênicos e compostos de enxofre, é recuperada dos condensados dos gases de exaustão do digestor de cozimento kraft. Os terpenos provêm da madeira de origem (*Pinus*), cujas características e teor dependem de variáveis da matéria-prima, como região geográfica, idade de corte e, especialmente, do processo de estocagem. Em uma fábrica kraft convencional, pode-se obter um rendimento de cerca de 10 kg/t de pasta seca².

A produção de terebintina sulfato nos Estados Unidos tem aumentado, à medida que outras fontes, como as da goma-resina, têm ficado bastante escassas. O mercado para este produto, como matéria-prima para a indústria química, tem crescido continuamente, em virtude do desenvolvimento do método de refino.

No Brasil, a recuperação da terebintina sulfato é, ainda, muito incipiente. O odor, devido à presença de compostos de enxofre, constitui um dos maiores empecilhos à recuperação deste material. Em vista dos altos custos de refino, as fábricas brasileiras não têm se interessado em processar a terebintina sulfato, a qual é, via de regra, usada apenas como combustível ou solvente.

Composição

A terebintina sulfato contém, predominantemente, uma mistura de hidrocarbonetos monoterpênicos, $C_{10}H_{16}$, insaturados e bicíclicos. Contém, também, pequenas quantidades de compostos de enxofre, que se formam durante o cozimento sulfato, conferindo à terebintina o odor desagradável. Seus principais componentes são: α -pineno, (p.e., 156°C), β -pineno (p.e., 165°C), canfeno (p.e., 158°C) e 3-careno (p.e., 170°C), além de outros, em pequenas quantidades; a Figura X.10 (p.534) reproduz as estruturas destes componentes⁸.

A composição varia de espécie para espécie, mas, em geral, 60 a 70% é de α -pineno, 20 a 25% é de β -pineno e 6 a 12% é de outros terpenos⁶. Os compostos de enxofre são, via de regra, sulfeto de dimetila, $(CH_3)_2S$, disulfeto de dimetila, $(CH_3)_2S_2$, metilmercaptana, $(CH_3)SH$, sulfeto de hidro-

gênio, H₂S, além de outros compostos de enxofre com pontos de ebulição mais altos.

Utilização

Desde a década de 1960, a terebintina sulfato tem sido usada como matéria-prima na indústria química, afastando-se do seu tradicional mercado que é o de solvente para tintas, especialmente em função do desenvolvimento de processos de refino. A terebintina, na forma como é recuperada do sistema de polpação kraft, apresenta impurezas, em pequenas quantidades. A remoção destas impurezas pode ser feita por destilação fracionada, aliada a tratamentos químicos que oneram o custo de recuperação.

O principal uso da terebintina é na síntese do óleo de pinho, que envolve a conversão de α -pineno e/ou β -pineno, com ácidos minerais. Este produto é largamente utilizado em flotação de minérios, processamento de têxteis, solventes, agentes odorizantes e bactericidas.

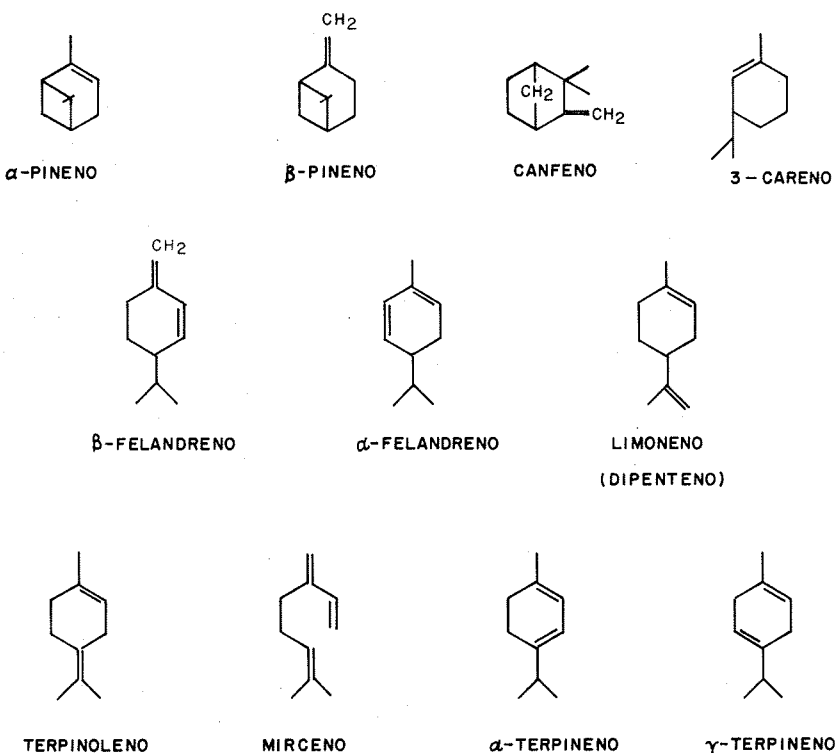


FIGURA X.10 - Estrutura química dos principais terpenos encontrados na terebintina

TABELA X.12 - Composição da terebintina sulfato proveniente de algumas espécies de coníferas

| COMPOSIÇÃO | <i>P. caribaea</i> | <i>P. taeda</i> | <i>P. palustris</i> | <i>P. elliottii</i> |
|--|--------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| α -pineno | 40,0 | 64,0 | 71,2 | 62,6 |
| Canfeno | 2,0 | 1,3 | 0,7 | 1,4 |
| β -pineno | 2,5 | 28,0 | 20,7 | 20,6 |
| Mirceno, Δ^2 -careno | 3,0 | 2,0 | 0,7 | 1,7 |
| α -terpineno, α -felandreno | 0,3 | — | — | — |
| Limoneno, dipenteno | 0,8 | 1,5 | 2,1 | 1,7 |
| β -felandreno, cis- β -ocimeno | 45,4 | 0,5 | 0,3 | 8,1 |
| σ -terpineno, α -ocimeno, trans-ocimeno | 1,3 | — | — | — |
| ρ -cimeno | 0,8 | — | — | — |
| Terpinoleno | 0,3 | — | 0,3 | 0,4 |
| Terpineno-4-01 | 0,3 | — | — | — |
| Trans- β -terpineol, metil chavicol e isoborneol | 0,5 | 2,7 | 3,3 | 3,5 |
| α -terpineol, borneol | 0,5 | — | — | — |
| α -cariofileno | — | — | 0,7 | — |
| Não identificados | 2,3 | — | — | — |
| Rendimento (L/t madeira seca) | 4,56 | 4,06 | 17,0 | 5,86 |

O segundo maior uso da terebintina é na produção de resinas politerpênicas, que são usadas em adesivos, bases para goma de mascar, coberturas superficiais e formulações de recobrimento para papel.

Outro importante campo de utilização, mesmo em pequena escala, é a produção de aromas e de fragrâncias²⁴.

Variáveis que afetam a qualidade e a quantidade

Estocagem da matéria-prima

Durante a estocagem, ocorrem reações sob efeito de microrganismos, como decomposição enzimáticas, isomerizações e polimerizações, que levam a perdas em rendimento. As perdas são substanciais quando se armazena a madeira, na forma de cavacos, por períodos superiores a 6 semanas. A partir daí, o rendimento cai drasticamente, atingindo níveis de perda de até 80%, após cerca de 18 semanas²⁵.

Tipo de matéria-prima

A composição da terebintina sulfato depende da espécie e da região geográfica da matéria-prima. Os dados existentes não abrangem todo o universo, mas indicam, por si, uma variação muito grande na composição das terebintinas. A Tabela X.12 ilustra essa variação em algumas matérias-primas^{25,26}.

Tipo de digestor de cozimento

O tipo de digestor que se usa para o cozimento influencia diretamente o rendimento em terebintina. A sua recuperação em digestores contínuos difere pouco do sistema descontínuo. No entanto, ocorrem diferenças no processo de cozimento, que torna mais difícil a recuperação da terebintina nesses processos contínuos de digestão²⁵. O rendimento em terebintina, quando se utiliza digestor contínuo do tipo Kamyr, pode chegar a cerca de 50% do rendimento se fosse utilizado digestor descontínuo^{27, 28, 29}.

OUTROS SUBPRODUTOS DO PROCESSO SULFATO

Sulfeto de dimetila

O sulfeto de dimetila é produzido, tratando-se o licor negro com enxofre, à pressão e temperatura elevadas, que favorecem a máxima demetilação da lignina contida no licor. O processo original é baseado no desenvolvimento feito por Haglund e Enkvist*. Neste processo, adiciona-se sulfeto de sódio ao licor negro concentrado. A mistura é aquecida a 570°F e mantida nesta temperatura por algumas horas. O rendimento total é de cerca de 30 kg/t de pasta³⁰.

O sulfeto de dimetila é usado para preparar sulfóxido de dimetila (DMSO), por oxidação, produto este que tem um grande potencial como solvente industrial e para preparar formulações farmacêuticas. No entanto, os custos destes processamentos ainda são elevados, não podendo competir com o produto fabricado pela indústria petroquímica³¹.

Lignina sódica

A empresa Westwaco, dos Estados Unidos, produz lignina alcalina por acidulação do licor negro. A sulfonação desta lignina dá origem a uma série de lignossulfonatos, que têm-se revelado competitivos com os derivados do processo sulfito. Tais compostos podem ser usados como dispersantes, umectantes, auxiliares de moagem, emulsificantes, detergentes, seqüestrantes, além de outros intermediários¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SMITH, K.E. Silvichemical review: wood based chemical production in U. S., Canadá. *Pulp and Paper*, 56(11):73-7, Nov. 1982.
- RYDHOLM, S.V. *Pulping processes*. New York, Interscience, 1965. 1 269p.
- ANTHONY, B.; ROSQVIST, E. & SIHTOLA, H. Monosaccharides in technical sulphite cooking liquor. *Paperi Puu*, 40(10):493-94, 1958.
- WENZL, H.F.J. *The chemical technology of wood*. New York, Academic Press, 1970. p.494-97.
- AMERICAN CAN CO. Chemical Products American Lane. *Chemicals from wood*. Greenwich, s.d. 22p. (Bulletin, 131)

(*) HAGLUND, E. & ENKVIST, TU. U.S. Patent 2, 711, 430, June 21, 1955.

- MALE, J.R. *Recovery and use of by products in the pulp and paper industry: a development study*. Pretoria, CSIR, 1983. (CSIR Subject Survey O/HOUT, 48).
- ZACHARY, L.G.; BAJAK, H.W. & EVELINE, F.J., ed. *Tall-oil and its uses*. New York, Information and Training Services Division/McGraw-Hill, 1965. 136p.
- OTHMER, D.F. & KIRK, E. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1963. v.19, p.614-29; 803-37.
- ANDERSON, R.H. & WHEELER, D.H. Fatty acids of American tall-oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 22:137-41, 1945.
- LAWRENCE, R.V. Oxidation of resin acids in wood chips. *Tappi*, 42(10):867-68, Oct. 1959.
- NIKITIN, N.I. *The chemistry of cellulose and wood*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1966. 653p.
- BARNES, E.O. & TAYLOR, M.L. The naval stores and tall-oil industries. *Tappi*, 41(8):16A, 18A, 20A, 22A, Aug. 1958.
- LAKE, M.A. Increased value of CTO leads to greater pulp mill recovery efforts. *Pulp and Paper*, 54(2): 130-33, Feb. 1980.
- LIMA, A.F. et alii. *Efeito da estocagem de cavacos de Pinus elliottii sobre a polpação kraft e aproveitamento de subprodutos*. São Paulo, CTCP/IKPC, 1980. 30p.
- ELLERBE, R.W. Tall-oil soap skimming: the state of the art. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50(12):501-3, 1973.
- BOLZER, J.C. et alii. A new process for improved recovery of tall-oil from sulfate liquor. Part I. Development of process. *Tappi*, 50(5):231-37, May, 1967.
- LIBBY, C.E. *Pulp and paper science and technology*. New York, McGraw-Hill, 1962. v.1.
- AGNELLO, L.A. & BARNES, E.O. Tall-oil. *Ind. Eng. Chem.*, 52(9):726-31, 1960.
- LANDRY, G.C. A means of evaluating mill by-product recovery efficiency in kraft mills. In: 1977 ALKALINE PULPING / SECONDARY FIBERS CONFERENCE, Washington, 1977. *Proceedings*. Atlanta, TAPPI, 1977. p.337-39.
- SHEELY, M.L. Tall-oil a growing source of fatty acid and rosin. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 36:160, Apr. 1959.
- HERRLINGER, R. Tall-oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31:508-12, Nov. 1954.
- POLUIKO, E.G. et alii. Paper size from modified tall-oil rosin. *Bumazh. Prom.*, (5):11-12, May, 1972.
- ANGELAKOV, M. et alii. Application of Bulgarian tall-oil sterols in cosmetics. *Aromi, Sapuni, Cosmetic, Aerosol*, 56(7):410-13, 1974. *R. Italiana Essenze, Profumi Plante Officinali*, 56(3):147-50.
- DERFER, J.M. Flavor and perfume chemicals from sulfate turpentine. *Tappi*, 46(9):513-17, Sept. 1963.
- DREW, J.; RUSSELL, J. & BAJAK, H.W. *Sulfate turpentine recovery*. New York, Pulp Chemicals Association, 1971. 147p.
- ASSUMPTÃO, R.M. & JORDÃO, M.C.S. *Qualidade da resina de coníferas*. São Paulo, 1983. 15p. (Trabalho apresentado no Seminário sobre Resinas de Pinus Implantados no Brasil, 2, São Paulo, 1983).
- LANDRY, G.C.; ROCKWELL, J.N. & STELTENKAMP, M.S. Analysis of mill-recovered and laboratory recovery turpentine. *Tappi J.*, 68(4):98-102, Apr. 1985.
- TATE, D.C. Typical turpentine recovery system for batch digesters. *Tappi*, 50(4):110A-20A, Apr. 1967.
- LANDRY, G.C. & STILLWELL, C.D. Emphasis on turpentine recovery. *Pulp and Paper*, 58(11):144-46, Nov. 1984.
- MEYER, W.G. & COMA, J.G. Dimethyl sulfite production from kraft pulp mill black liquor. *Chem. Eng. Prog.*, 54(5):178-82, May, 1958.
- HALLER, A.K. Sulfur chemicals production at Bogalusa. *Tappi*, 45(8): 132A-33A, Aug. 1962.

Capítulo XI

FONTES DE POLUIÇÃO EM FÁBRICAS DE PASTA CÉLULÓSICA

Maria Luiza Otero D'Almeida

1 INTRODUÇÃO

A Terra é formada por três camadas principais: a atmosfera (ar), a hidrosfera (água) e a litosfera (solo). A junção destas três camadas resulta na ecosfera, que é o nosso sistema suporte de vida.

A ecosfera consiste em: uma camada fina (mais ou menos 12 km) de atmosfera usável; um suprimento limitado de água, formando rios, geleiras, lagos, oceanos e lençóis freáticos (água subterrânea); e, finalmente, uma crosta de solo, minerais e rochas, estendendo-se para o interior da Terra.

Todas as formas de vida e todos os suprimentos da Terra, tais como água, minerais, oxigênio, nitrogênio, carbono, fósforo e outros necessários para a manutenção da vida, são encontrados dentro dela. Tudo é interconectado e interdependente: o ar ajuda a purificar a água; a água, por sua vez, mantém as plantas e animais vivos; as plantas mantêm os animais vivos e ajudam a renovar o ar, e assim por diante. Devido ao fato de vivermos em um sistema fechado, tudo deve ser reciclado.

A fonte de energia que sustenta a vida da Terra provém do sol. Este aquece a Terra e fornece energia para as plantas realizarem fotossíntese, e estas, por sua vez, fornecem o alimento necessário à vida.

A porção de energia do espectro solar usada para manter a vida é a de uma faixa estreita do visível, que é capturada e usada unicamente pelas plantas que contêm clorofila.

Os raios de comprimentos de onda menores e, portanto, possuidores de maior energia (raios γ , raios-X e raios ultravioleta) são prejudiciais à vida; mas, felizmente, várias moléculas presentes em nossa atmosfera os absorvem quase que totalmente, impedindo, assim, que eles alcancem a superfície da Terra. Se isto não acontecesse, todas as formas de vida da flora e fauna de nosso planeta seriam destruídas.

A refletividade e a composição química da atmosfera determinam qual o comprimento de onda que será absorvido ou emitido e, conseqüentemente, o clima global. A adição de substâncias na atmosfera pode gerar, dependendo de sua natureza, tanto um aquecimento, como um esfriamento gradual da atmosfera, ambos com conseqüências drásticas.

Ecologia é o estudo científico do relacionamento dos organismos vivos entre si e destes com seu meio ambiente, e se preocupa, principalmente, com a interação entre apenas cinco dos níveis de organização da matéria: organismo, população, comunidade, ecossistema e ecosfera.

- **Organismo:** é qualquer ser organizado.
- **População:** é um grupo de organismos individuais da mesma espécie. Exemplo: cães, árvores etc.
- **Comunidade:** encontra-se, na natureza, populações de diferentes organismos vivendo juntos em uma área particular. Este grupo de populações (plantas e animais), ocupando e funcionando em uma determinada localidade, é chamado de comunidade.
- **Ecossistema:** qualquer organismo, população ou comunidade, também tem um meio ambiente que consiste em uma parte abiótica (sem vida) e uma parte biótica (com vida). Considerando o ambiente biótico e abiótico, juntamente com a população ou a comunidade, tem-se um ecossistema ou sistema ecológico. O ecossistema pode ser, portanto, um planeta, uma floresta, um jardim, enfim qualquer área limitada por uma fronteira, através da qual a entrada e a saída de energia e material podem ser medidas e relatadas em relação a um fator ambiental unificante. As fronteiras de um ecossistema são arbitrárias e selecionadas de acordo com a conveniência.

Um ecossistema funciona por dois processos principais: o fluxo de energia em apenas uma direção e a reciclagem química. Estes processos ligam as várias partes estruturais de um ecossistema, de maneira a manter a vida.

Um ecossistema pode ser visto como um sistema cibernético que mantém controle e adaptabilidade por meio da informação que volta ao sistema. Isto permite a ele mudar, a fim de manter ou alterar as condições necessárias ou desejáveis para sua sobrevivência.

Qualquer sistema cibernético pode ser sobrecarregado, mas quando condições ambientais excedem os valores limites de operação, ele sai fora de controle. A aclimação a fatores normalmente não aceitáveis é uma arma de proteção útil, porém também pode ser perigosa e ilusória. Muitas mudanças ocorrem tão gradualmente que são suportadas, mas quando se atinge o limite de tolerância, há o colapso do sistema.

- **Ecosfera:** todos os ecossistemas na Terra são conectados entre si. Deste modo, juntando-se os vários ecossistemas do planeta resulta a maior unidade de vida: o ecossistema planetário (a ecosfera).

A ecosfera pode, assim, ser visualizada como uma vasta graduação de diversos ecossistemas, todos interconectados em uma complexa fábrica de vida. Estas conexões ajudam a preservar a estabilidade global de um ecossistema. A ruptura ou pressão em um dado ponto de um ecossistema pode ter um efeito complexo, freqüentemente imprevisível e, às vezes, em outro lugar.

2 POLUIÇÃO

O termo *poluição*, como um vocábulo solto, é vago demais para se tentar uma definição; desta maneira, ele deve estar sempre referendado a um ou

tro. A leitura do item 1 deste capítulo ajuda a formar uma idéia do que seria poluição.

Os tipos de poluição podem ser classificados em: do ar, da água, do solo e sonora. Embora nas fábricas de celulose e papel encontram-se exemplos para os vários tipos, serão abordadas apenas a poluição do ar e a poluição da água, por serem de maior impacto.

A poluição sonora pode ser, de certa maneira, facilmente controlada, e a do solo ocorre principalmente como conseqüência da decantação de poluentes atmosféricos e emissão de gases danosos (especialmente SO₂), da irrigação do solo com efluente tendo alta salinidade e do despejo de lama.

POLUIÇÃO DO AR²

O termo *ar* é usado para definir uma mistura de gases que existe como uma camada relativamente fina em volta da Terra. A composição desta mistura não é absolutamente constante. A Tabela XI.1 mostra a composição do ar limpo e seco coletado na altura do nível do mar.

A *poluição do ar* pode ser definida como a presença na atmosfera de contaminantes, descarregados nesta pela natureza e pelo homem. Os contaminantes podem ser dispersados rapidamente ou acumulados em concentrações que variam conforme particularidades meteorológicas e topográficas. Os contaminantes podem interagir entre si ou com componentes da atmosfera e produzirem outros poluentes.

Diz-se haver um problema de poluição do ar quando a mistura de contaminantes produz um efeito prejudicial às pessoas, animais, plantas ou materiais.

Os poluentes podem ser classificados de acordo com:

- *o estado da matéria:* gás e partículas;
- *a composição química:* orgânicos e inorgânicos;
- *a origem:* poluentes primários, presentes na atmosfera na forma pela qual foram emitidos e poluentes secundários, produzidos pela reação de um ou mais poluentes primários e/ou componentes da atmosfera.

A refletividade e a composição da atmosfera determinam quais os comprimentos de onda que serão absorvidos ou emitidos. Isto, por sua vez, determina a temperatura média global; logo, mudanças na composição química ou

TABELA XI.1 - Composição do ar limpo e seco coletado no nível do mar²

| COMPONENTE GASOSO | SÍMBOLO | VOLUME % | PARTES DE MILHÃO |
|--------------------|-----------------|----------|------------------|
| Nitrogênio | N ₂ | 78,08 | 780 800 |
| Oxigênio | O ₂ | 20,95 | 209 500 |
| Argônio | Ar | 0,934 | 9 340 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 0,0314 | 314 |
| Neônio | Ne | 0,00182 | 18 |
| Hélio | He | 0,000524 | 5 |
| Metano | CH ₄ | 0,0002 | 2 |
| Criptônio | Kr | 0,000114 | 1 |

refletividade da atmosfera podem aumentar ou diminuir a temperatura média da Terra.

Um aumento de 2°C na temperatura média da atmosfera pode causar uma mudança nos padrões de temperatura, e um aumento de 3 a 6°C pode, eventualmente, derreter o gelo dos polos. A adição massiva de fuligem, pó e outras partículas de matéria na atmosfera pode causar um abaixamento da temperatura.

POLUIÇÃO DA ÁGUA²

Os principais usos da água são para: recreação e estética, abastecimento público, dessentação de animais, vida aquática/pesca, agricultura e indústria. Qualquer substância ou fator que impeça a água de ser usada para seu devido fim constitui um poluente.

As águas dos rios, lagos e mares possuem propriedades significativas para os organismos que nelas vivem. Exemplos destas propriedades são: densidade, viscosidade, calor específico, calor latente de fusão e evaporação, propriedades de solvente, tensão superficial, constante dielétrica e dissociação eletrolítica.

Tudo que venha mudar estas propriedades ou influenciar substâncias e organismos presentes na água, de maneira a modificar significativamente o equilíbrio existente, causa poluição.

Os principais poluentes da água podem ser classificados em:

- substâncias que causam demanda de oxigênio;
- sólidos;
- substâncias que dão cor à água;
- substâncias que mudam o pH da água;
- substâncias tóxicas;
- calor.

Substâncias que causam demanda de oxigênio

As águas dos rios, lagos e mares possuem uma determinada quantidade de oxigênio dissolvido, a qual varia de acordo com as condições climáticas da região, estando sempre dentro de uma determinada faixa. O oxigênio dissolvido é um constituinte indicador da qualidade da água. Concentração apropriada deste é essencial não apenas para manter organismos vivos, mas também para garantir a reprodução de espécies com o vigor e o desenvolvimento da população aquática.

Concentrações baixas de oxigênio na água, entre outros fatores, interferem com a população de peixes pelo aumento do período de incubação dos ovos; reduzem tamanho e vigor dos embriões; produzem deformidade nos filhotes presentes na água; interferem com a digestão de alimentos; levam à formação de coágulos no sangue; diminuem a tolerância a certos agentes tóxicos; reduzem a eficiência do alimento e velocidade de crescimento de organismos vivos; e reduzem a velocidade máxima de nado dos peixes.

A demanda de oxigênio pode ser exercida por:

- espécies químicas que exigem uma demanda imediata de oxigênio dissolvido na água (DIOD), sendo esta devido a reações químicas;

- certas substâncias orgânicas que indiretamente causam demanda de oxigênio. Esta demanda é efetuada por microrganismos que, ao utilizarem tais substâncias para se alimentarem e proliferarem, fazem uso do oxigênio dissolvido na água, para suas atividades respiratórias naturais. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é geralmente definida como sendo a quantidade de O₂ requerida pelas bactérias durante a decomposição da matéria orgânica em condições aeróbicas pré-fixadas. A DBO leva a uma diminuição do oxigênio dissolvido na água e, dependendo da situação, pode causar um esgotamento total dele. Quando isto acontece, as bactérias passam então a ter uma respiração anaeróbica, produzindo gases, tais como o sulfídrico (H₂S) e o metano (CH₄).

Sólidos

Os sólidos podem ser de natureza orgânica e inorgânica, e quanto ao estado, podem estar dissolvidos ou suspensos. Os sólidos suspensos podem ser decantáveis (depositam-se dentro de, mais ou menos, 1 h) ou não-decantáveis.

Os sólidos decantáveis afetam a flora e a fauna do fundo do rio, lago etc., assim como a desova dos peixes neste local.

A fração orgânica dos sólidos decantáveis, além dos efeitos mencionados:

- pode levar a uma demanda bioquímica de oxigênio e, em caso de esgotamento total deste, ao desenvolvimento de áreas escuras com evolução de gás;
- pode levar a um excesso de nutriente, causando, assim, um aumento de plantas aquáticas vasculares, o que interferirá no desenvolvimento de áreas de recreação e nas oportunidades recreativas.

A fração inorgânica dos sólidos decantáveis tem o impacto principal na concentração de materiais tóxicos. Por exemplo, caulim e outras partículas inorgânicas têm a habilidade de adsorver materiais e retê-los fortemente. Quando toxinas estão presentes, serão então adsorvidas pelos materiais inorgânicos.

Os sólidos não-decantáveis, ou seja, os suspensos, também servem como transportadores de substâncias que são imediatamente adsorvidas por eles. O efeito principal dos sólidos suspensos refere-se ao aumento da turbidez da água, levando a uma redução da penetração da luz e impedindo a atividade fotossintética das plantas aquáticas.

Substâncias que dão cor à água

A cor é definida como verdadeira ou aparente. Cor verdadeira da água é aquela que se verifica quando a turbidez é removida. Cor aparente inclui não apenas a cor devido a substâncias em solução, mas também devido a materiais suspensos.

Efluentes coloridos podem ter os seguintes efeitos sobre as águas receptoras:

- retardamento, ou até mesmo impedimento da transmissão da luz solar através da água, fato que interfere na fotossíntese de plantas aquáticas;
- retirada, por complexação, de íons metálicos indispensáveis ao metabolismo normal de organismos do rio;

- influência negativa na mobilidade e produtividade de peixes;
- elevação dos custos de tratamento de águas industriais e municipais;
- comprometimento do aspecto paisagístico e diminuição da possibilidade do uso da água para fins recreativos;
- a longo prazo, demanda bioquímica do oxigênio.

Substâncias que mudam o pH da água

O pH das águas de rios, lagos etc. deve estar geralmente entre 6 e 9. Dependendo da concentração de íon hidrogênio, o sabor da água pode ser afetado; além disso, o efeito bactericida do cloro é enfraquecido à medida que o pH aumenta.

Valores extremos de pH ou mudanças rápidas no pH podem exercer condições de "stress" ou matar a vida aquática. Mesmo mudanças moderadas em relação ao limite aceitável pode causar danos a algumas espécies.

A toxicidade de muitas substâncias aumenta com a mudança de pH. Por exemplo, a amônia é mais tóxica em pH alto.

Substâncias tóxicas

A descarga de substâncias tóxicas pode afetar a microfauna responsável pela maior parte da auto-purificação da água, além de afetar também os peixes e os organismos que servem de alimento para estes.

Substâncias tóxicas, no caso das fábricas de papel e celulose, englobam gases dissolvidos, tais como dióxido de enxofre e cloro, juntamente com ácidos resinosos e compostos orgânicos e inorgânicos de enxofre.

Calor

A temperatura é um fator físico que apresenta influência direta e indireta sobre a qualidade da água.

Diretamente, afeta a velocidade das reações químicas e causa alterações no comportamento e, eventualmente, na sobrevivência de algumas espécies que existem no corpo da água.

Indiretamente, a temperatura afeta a solubilidade de várias espécies químicas, que podem ser essenciais à vida, como o oxigênio dissolvido, cuja solubilidade diminui com o aumento da temperatura, e de outros constituintes que podem estar no estado sólido (particulado ou lodo) e vão para o estado solúvel (soluções ou colóides) afetando a vida aquática.

3 PARÂMETROS BÁSICOS PARA MEDIDA DA POLUIÇÃO

Muitos parâmetros podem ser medidos para informar a carga poluente de um efluente. Alguns são de caráter geral, outros são específicos para efluentes de determinadas origens.

A seguir, serão descritos alguns parâmetros básicos para caracterizar efluentes de fábricas de papel. Além destes, muitos outros podem ser determinados para uma caracterização mais completa.

DEMANDA BIOQUÍMICA DO OXIGÊNIO (DBO)

É a quantidade de oxigênio necessária para a biodecomposição, em condições aeróbicas, da matéria orgânica presente nas águas.

A metodologia de análise simula, em laboratório (a 20°C), o consumo do oxigênio dissolvido (OD) necessário para biodegradar a matéria orgânica existente em uma amostra. Mede-se o OD imediato e, após cinco dias (Brasil, Estados Unidos) ou sete dias (países da Europa), calcula-se a DBO neste período.

Este método permite a determinação do potencial poluidor, quanto ao consumo de oxigênio dissolvido em águas naturais.

DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO (DQO)

É uma medida do consumo de oxidante forte (dicromato de potássio em meio ácido), expresso em oxigênio necessário para oxidar material redutor (orgânico ou inorgânico) presente nas águas.

A metodologia de análise consiste, na oxidação, a quente, com dicromato de potássio, em meio fortemente ácido.

Este método permite uma medida rápida do teor de material redutor, principalmente do orgânico.

SÓLIDOS

Os sólidos podem ser classificados em:

- *sólidos totais*: resíduo obtido na evaporação da amostra a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$;
- *sólidos suspensos*: resíduo que é retido em uma membrana filtrante de porosidade de $1 \mu\text{m}$;
- *sólidos dissolvidos*: diferença obtida quando se subtrai dos sólidos totais os em suspensão;
- *sólidos sedimentáveis*: material sólido que se sedimenta, em condições pré-fixadas, no fundo de um cone transparente denominado *Cone de Imhoff*.

COR

A metodologia de análise consiste na comparação da cor do efluente (devidamente preparado) com soluções padrões de cloroplatinato de potássio. O resultado é expresso em unidades de cor, sendo que uma unidade de cor corresponde a 1 mg de Pt. O resultado também pode ser expresso em kg de Pt/t de pasta.

pH

A metodologia de análise mais recomendável é a que emprega o potenciômetro para determinação do pH.

TEMPERATURA

É medida com auxílio de um termômetro.

4 FONTES POLUIDORAS EM FÁBRICA DE CELULOSE

Para efeitos de apresentação didática do tema, pode-se dividir a obtenção de pastas celulósicas nas seguintes etapas:

- preparação da madeira;
- obtenção de pasta celulósica não-branqueada;
- obtenção de pasta celulósica branqueada.

PREPARAÇÃO DA MADEIRA³

A madeira, utilizada no processo de produção de pasta celulósica, deve ser devidamente preparada, sendo descascada, e depois reduzida a cavacos ou toretes.

Os despejos líquidos, gerados na preparação da madeira, apresentam baixa coloração, valores de pH em torno de 7, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.

Na preparação da madeira, a maior fonte de poluição é no seu descasamento. Este pode ser feito a seco ou a úmido, sendo que o último caso gera uma carga poluente maior, como exemplifica a Tabela XI.2. A casca removida da madeira é normalmente usada como combustível em caldeiras.

Com relação à quantidade de sólidos dissolvidos, vai depender da espécie de madeira, do tamanho das partículas de casca e do tempo de contato destas partículas com a água. Sólidos dissolvidos de coníferas são mais tóxicos do que os de folhosas, devido à presença de ácidos resinosos.

TABELA XI.2 - Despejos, em água, do descasamento de coníferas e folhosas da Escandinávia⁴

| DESCASCAMENTO | DBO | DQO | COR (Pt) | SÓLIDOS SUSPENSOS |
|--------------------|--------|---------|----------|-------------------|
| Conífera (a seco) | 0 - 3 | | | |
| Conífera (a úmido) | 4 - 10 | 10 - 25 | 5 - 10 | 5 - 15 |
| Folhosas (a úmido) | 5 - 12 | 20 - 40 | 5 - 15 | 5 - 20 |

(⁴) Resultados dados em kg por tonelada de madeira seca³.

OBTENÇÃO DE PASTA CELULÓSICA NÃO-BRANQUEADA

Os processos de obtenção de pasta celulósica podem ser classificados como mostra a Tabela XI.3.

TABELA XI.3 - Processos de obtenção de pasta celulósica¹

| PROCESSO | RENDIMENTO (%) |
|-----------------------|----------------|
| Mecânico | 90 - 97 |
| Químico | |
| pasta para papel | 40 - 60 |
| pasta para dissolução | 30 - 45 |
| Mecanoquímico | 85 - 95 |
| Semiquímico | 60 - 85 |

Processo mecânico³

Como o nome está dizendo, o processo mecânico de obtenção de pasta celulósica é aquele que utiliza, para o desfibramento da madeira, apenas a energia mecânica, não envolvendo agentes químicos. Deste modo, pastas celulósicas, provenientes deste processo, contêm praticamente a mesma composição da da madeira.

Existem três tipos de processo mecânico: o de pedra, o de discos refinadores e o termomecânico. Em todos esses processos, a poluição causada no ar é, em si, negligenciável e se resume em gases e partículas provenientes de unidades geradoras de energia e vapor.

As unidades que geram vapor e energia podem ser movidas a carvão, óleo, gás e rejeitos de madeira. Carvão e óleo contêm enxofre, o que leva à emissão de dióxido de enxofre. A emissão de partículas é mais significativa quando se usa carvão e rejeitos de madeira.

Nos processos mecânicos, a água é largamente empregada. Nos efluentes destes processos encontram-se, basicamente, substâncias orgânicas dissolvidas e, em suspensão, fibras, células radiais e partículas de madeira.

As substâncias orgânicas dissolvidas no efluente consistem, principalmente, em polissacarídeos de baixa massa molecular, em frações da molécula de lignina e em extrativos. No processo de pedra, estas frações estão entre 1 e 2%; no de discos refinadores, em torno de 2%; e no termomecânico, entre 2 e 5%.

O pH dos efluentes de pastas mecânicas está normalmente em torno da neutralidade, e a cor destes depende da madeira, embora seja geralmente de índice baixo.

A quantidade de substâncias descarregadas nos efluentes depende da matéria-prima e do processo usado, assim como de suas variáveis.

Processo químico

Nos processos químicos, utilizam-se soluções de agentes químicos específicos, para cozinhar, sob pressão, a madeira.

Os processos químicos podem ser divididos em ácidos (processo sulfito) e alcalinos (processo sulfato e processo soda).

Processo sulfito⁴

Neste processo é empregado um licor de cozimento, de pH em torno de 2, contendo ácido sulfuroso (H_2SO_3) e bissulfito ($XHSO_3$) de cálcio ($X = Ca$), ou de sódio ($X = Na$), ou de magnésio ($X = Mg$), ou de amônio ($X = NH_4$).

Estes licores são preparados em torre de absorção, onde o SO_2 , gerado pela queima do enxofre na presença de ar, é borbulhado em:

- uma suspensão aquosa de pedra calcária ($CaCO_3$): licor à base de cálcio;
- uma solução de carbonato de sódio: licor à base de sódio;
- uma suspensão de hidróxido de magnésio: licor à base de magnésio;
- água amoniacal ($NH_3 + \text{água}$): licor à base de amônia.

O processo sulfito ácido se resume no cozimento dos cavacos de madeira com o licor ácido, seguido da descarga dos cavacos cozidos e do licor em um tanque, e da lavagem a vácuo para separação da fração sólida (fibras de celulose) da líquida (licor ácido mais material dissolvido na operação de cozimento).

O licor obtido após o cozimento pode ser recuperado ou não. Quando a base é cálcio, o licor não é recuperado, devido a problemas inerentes à sua evaporação e recuperação química, associados com seu baixo custo de preparação. Já a recuperação se torna viável quando a base é sódio, magnésio ou amônio.

O licor obtido após o cozimento, quando não recuperado, pode ser descartado como tal ou, concentrado até uma consistência em torno de 60%, queimado e o resíduo descartado. Outra alternativa é aproveitá-lo para fins diversos, uma vez que são ricos em lignossulfonatos.

No processo sulfito ácido, a emissão atmosférica mais significativa é a de dióxido de enxofre (SO_2), sendo as fontes principais: a torre de absorção, o tanque de descarga dos cavacos cozidos mais o licor e, quando houver, o sistema de recuperação do licor.

Durante o processo de cozimento dos cavacos com o licor, há um aumento da pressão no digestor e necessidade de ventilações ocasionais. Os gases que saem contêm grande quantidade de SO_2 e são normalmente recuperados e reutilizados na preparação do licor de cozimento, não constituindo, deste modo, um problema de poluição atmosférica.

A emissão de SO_2 depende da base usada e pode variar em torno de 20 a 80 kg/t de pasta. Normalmente, as bases sódio, magnésio e amônio levam a emissões bem menores comparadas com a de cálcio. A emissão de partículas provém das unidades que geram energia e vapor e, também, da queima do licor obtido após o cozimento.

No processo sulfito ácido, a emissão de compostos malcheirosos não é tão problemática, como no caso do processo sulfato. Cozimentos com base de magnésio e amônia geram odores característicos. No caso da base magnésio, há a formação de furfurilmetilsulfetos e furfurilmercaptanas e, no caso da base amônio, a de pirimidinas.

No processo sulfito ácido, com base amônio, tem-se um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio. Óxidos de nitrogênio são formados durante todos os tipos de combustão térmica. Esta formação ocorre através da reação entre o nitrogênio presente no objeto da queima e o oxigênio da atmosfera. Preferencialmente, se forma o monóxido de nitrogênio, seguido do dióxido de nitrogênio.

TABELA XI.4 - Descargas típicas do processo sulfito ácido, para pasta de conífera destinada à fabricação de papel - DBO, em kg/t de pasta⁴

| DESCARGA | RECUPERAÇÃO DO LICOR | | |
|----------------|----------------------|-----|-----|
| | 0% | 85% | 95% |
| Licor residual | 300 | 45 | 15 |
| Condensado | — | 30 | 15 |
| Rejeitos | — | 15 | 5 |
| Total | 300 | 90 | 35 |

No processo sulfito ácido, o efluente líquido é formado pelos licores residuais, condensados e rejeitos acidentais. Este efluente é ácido, colorido e possui sólidos suspensos (fibras) e dissolvidos (lignossulfonatos, polissacarídeos de baixa massa molecular, metanol, ácido fórmico, ácido acético, furfural, extrativos e outros).

A cor do efluente do processo sulfito é atribuída a derivados da lignina e depende da eficiência da separação do licor da pasta celulósica, da existência ou não de um sistema de recuperação, do tipo de madeira usada e da base empregada. Valores mais baixos de cor se conseguem com a base magnésio os mais altos com o amônio.

A Tabela XI.4 mostra, em termos da demanda bioquímica do oxigênio em sete dias, descargas típicas do processo sulfito ácido para pasta de coníferas destinada à fabricação de papel.

A recuperação de 85% pode ser vista como a situação média de um processo que utiliza o cálcio como base, enquanto que a de 95%, como uma situação típica para as outras bases.

O processo sulfito pode ser empregado tanto para a fabricação de pastas para papel como para dissolução (destinadas à manufatura de derivados de celulose). No segundo caso, as condições de cozimento são mais drásticas do que no primeiro, o que gera uma carga poluente maior. Como exemplo, enquanto o valor da demanda bioquímica, de sete dias, para pasta para papel situa-se na faixa de 275 a 325 kg/t de pasta, para pastas destinadas à dissolução, é de 600 kg, para mais. Todos os parâmetros dados até agora referem-se somente a pastas destinadas à fabricação de papel.

Processos sulfato e soda^{5 a 8}

No processo sulfato, uma solução alcalina, contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, é usada para cozinhar a madeira. No processo soda, uma solução contendo apenas hidróxido de sódio é empregada. Em ambos os casos, a solução recebe a denominação de *licor branco*. O licor obtido após o cozimento — *licor negro* — é processado para recuperação dos reagentes.

Nestes processos, cavacos de madeira são cozidos, sob pressão e a temperatura alta, com a solução alcalina. Ao se completar o cozimento, os cava-

cos são despejados no tanque de descarga, onde se separam em fibras, as quais são lavadas, normalmente, em contracorrente.

O licor fraco, proveniente das lavagens, é inicialmente concentrado até em torno de 40% de sólidos e, depois, até em torno de 65%, quando então é queimado.

O material resultante da queima do licor concentrado consiste em carbonato de sódio e sulfeto de sódio, no caso do processo sulfato, e de apenas carbonato de sódio, no processo soda. Este material é dissolvido em água, dando origem ao *licor verde*.

O *licor verde* é clarificado e caustificado com hidróxido de cálcio, havendo a conversão do carbonato de sódio para hidróxido de sódio. O carbonato de cálcio, formado nesta operação, é decantado e filtrado da solução, agora designada *licor branco*. O carbonato de cálcio é queimado, transformando-se em óxido de cálcio, que, hidratado, se converte no hidróxido de cálcio, usado novamente na caustificação.

Devido aos processos sulfato e soda possuírem recuperação do licor de cozimento, a poluição causada pelos seus efluentes depende do grau de eficiência desta recuperação.

Os efluentes dos processos sulfato e soda possuem sólidos suspensos, material orgânico dissolvido, eletrólitos e íons inorgânicos ligados a compostos orgânicos.

A Tabela XI.5 mostra a composição orgânica do licor negro do processo sulfato de pinho.

Todos os componentes da Tabela XI.5 contribuem para a demanda química do oxigênio (DQO). A cor do licor negro é devida, principalmente, à fração de lignina de alta massa molecular. A fonte principal para a demanda bioquímica do oxigênio (DBO) é a fração de baixa massa molecular, isto é, os carboidratos degradados (preferencialmente para ácidos sacarínicos, além de para ácidos fórmico, acético, láctico e glicólico) e os produtos de degradação da lignina (fenóis, ácidos carboxílicos fenólicos, vanilina e derivados, metanol e etanol). No efluente do processo soda, basicamente, são encontrados os mesmos compostos do processo sulfato e quase nas mesmas concentrações.

No que se refere à poluição do ar, os poluentes principais dos processos em questão estão listados na Tabela XI.6. A diferença entre o processo sulfato e o processo soda é que, no último, a quantidade de compostos reduzidos de enxofre (gases malcheirosos) é bem menor do que no primeiro.

Se o licor de cozimento do processo soda pudesse ser mantido livre de compostos de enxofre, então não haveria problema da emissão de gases malcheirosos. Entretanto, o enxofre pode ser introduzido de várias maneiras no processo. Deste modo, mesmo fábricas que utilizam o processo soda emitem compostos odoríferos.

A emissão de compostos reduzidos de enxofre (gases malcheirosos) é o maior problema de poluição do ar no processo sulfato. Estes compostos são:

- sulfeto de hidrogênio (H_2S);
- metilmercaptana ($MeSH$);
- dimetilsulfeto (Me_2S);
- dimetildissulfeto (Me_2S_2).

A Tabela XI.7 mostra algumas características destes compostos.

A formação dos compostos reduzidos de enxofre tem início com o ataque dos íons hidrossulfetos e dos íons sulfetos nos grupos metoxilas da lignina (reações a e b). Em uma reação conseguinte, o íon metilmercaptana (reação c)

TABELA XI.5 - Composição orgânica do licor negro do processo sulfato de pinho⁴

| COMPONENTE | QUANTIDADE (kg/t) DE PASTA COM 90% DE TEOR SECO |
|-----------------------|---|
| Lignina | |
| alta massa molecular | 500 |
| baixa massa molecular | 30 |
| Carboidratos | |
| alta massa molecular | 20 |
| baixa massa molecular | 500 |
| Extrativos | 40 |
| Sulfetos orgânicos | 2 |

TABELA XI.6 - Emissões gasosas nas várias etapas dos processos sulfato e soda⁴

| FONTE DE EMISSÃO | COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE | DIÓXIDO DE ENXOFRE | ÓXIDO DE NITROGÊNIO | PARTÍCULAS |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|------------|
| Cozimento | S | NS | NS | NS |
| Lavagem | S | NS | NS | NS |
| Evaporação do licor | S | NS | NS | NS |
| Caldeira de recuperação | S | S | S | S |
| Caustificação | S | NS | NS | S |
| Forno de cal | S | S | S | S |

NOTA: S = Significativa; NS = Não significativa.

TABELA XI.7 - Características dos compostos malcheirosos formados durante a polpação sulfato⁴

| Composto | Ponto de ebulição (°C) | Calor de combustão (kcal/mol) | Faixa de concentração explosiva no ar (%) | Limite de odor no ar ambiente (ppb) | Constante de dissociação |
|----------|------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| H_2S | - 61,8 | 124 | 4,3 - 45,5 | 0,4 - 5 | $K_1 = 2,1 \times 10^{-7}$ $K_2 = 10 - 14$ |
| $MeSH$ | + 5,8 | 299 | 2,2 - 9,2 | 2 - 3 | $K = 4,3 \times 10^{11}$ |
| Me_2S | + 38 | 457 | 3,9 - 21,8 | 1,0 | não dissocia |
| $MeSSMe$ | + 118 | 530 | - | - | não dissocia |

ataca outro grupo metoxila da lignina, formando o dimetilsulfeto (reação d). Além disso, tem-se a oxidação da metilmercaptana a dimetildissulfeto, na presença de oxigênio e de meio alcalino (reação e), o desproporcionamento da metilmercaptana em dimetilsulfeto e sulfeto de hidrogênio (reação f), e o desproporcionamento do dimetilsulfeto, na presença de íons hidroxilas, em

| REAÇÕES | | | | | | |
|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-----------------------|
| LigOMe | + | HS ⁻ | → | MeSH | + | LigO ⁻ (a) |
| LigOMe | + | S ²⁻ | → | MeS ⁻ | + | LigO ⁻ (b) |
| MeSH | + | OH ⁻ | → | MeS ⁻ | + | H ₂ O (c) |
| LiOMe | + | MeS ⁻ | → | Me ₂ S | + | LigO ⁻ (d) |
| 2 MeSH | + | 1/2O ₂ | → | MeSSMe | + | H ₂ O (e) |
| | | 2 MeSH | → | Me ₂ S | + | H ₂ S (f) |
| Me ₂ S | + | OH ⁻ | → | MeS ⁻ | + | MeOH (g) |

tilmercaptana e metanol (reação g)^{6,7}. As reações c e d são as que preponderam^{4,5}.

No processo sulfato, os fatores que influenciam a formação de compostos malcheirosos são^{8,9}:

- **Matéria-prima:** a formação de compostos malcheirosos é proporcional à quantidade de grupos metoxilas presentes na lignina da matéria-prima. No cozimento sulfato de folhosas forma-se maior quantidade de compostos odoríferos do que no cozimento sulfato de coníferas. Este fato acontece porque nas ligninas de folhosas predominam grupos siringil, enquanto nas de coníferas, os grupos guaiacil (ver Capítulo III). A Figura XI.1 exemplifica este fato.
- **Condições de cozimento:** a formação de compostos malcheirosos depende da sulfidez do licor de cozimento, do tempo de cozimento, da temperatura de cozimento e do pH.

Um aumento da sulfidez significa um aumento da quantidade de íons sulfeto e hidrossulfeto no licor e, conseqüentemente, um aumento na formação de compostos malcheirosos. A formação de compostos malcheirosos aumenta com o tempo de cozimento.

As energias de ativação para a formação dos compostos MeSH e Me₂S são menores do que a energia de ativação para a reação de deslignificação, o que significa que estes compostos serão formados a temperaturas inferiores à temperatura de cozimento, que prevalece por mais tempo. Verifica-se, com o aumento da temperatura, uma formação mais intensa de compostos malcheirosos, fato mais pronunciado no caso de cozimento de folhosas.

Quanto maior o pH, menor a formação de metilmercaptana (MeSH). Por outro lado, um pH mais alto favorece a ionização deste composto e, conseqüentemente, sua conversão para dimetilsulfeto (Me₂S). A Tabela XI.8 exemplifica a formação de metilmercaptana e metilsulfeto em cozimentos experimentais.

Digestores contínuos apresentam certas vantagens em relação aos digestores descontínuos. A temperatura em um digestor contínuo pode ser elevada rapidamente à temperatura de cozimento e baixada rapidamente no final do cozimento. Em digestores descontínuos, estas operações são lentas e o processo de cozimento não é uniforme, resultando, provavelmente, na formação adicional de compostos malcheirosos⁷.

A Tabela XI.9 mostra emissões típicas de compostos reduzidos de enxofre, a partir das fontes principais dos processos sulfato e soda. As emissões

do processo soda correspondem, principalmente, aos valores mais baixos da tabela.

Assim como no caso do processo sulfito, os processos sulfato e soda também podem ser usados para a manufatura de pastas para dissolução. Neste caso, como as condições de cozimento são mais drásticas e o rendimento menor, a carga poluente lançada é maior do que no caso da fabricação de pastas para papel.

Processos mecanoquímicos e semiquímicos³

É comum diferenciar os processos mecanoquímicos dos semiquímicos, pela extensão do tratamento químico efetuado em cada um. No primeiro caso, as condições do tratamento químico são mais amenas do que no segundo.

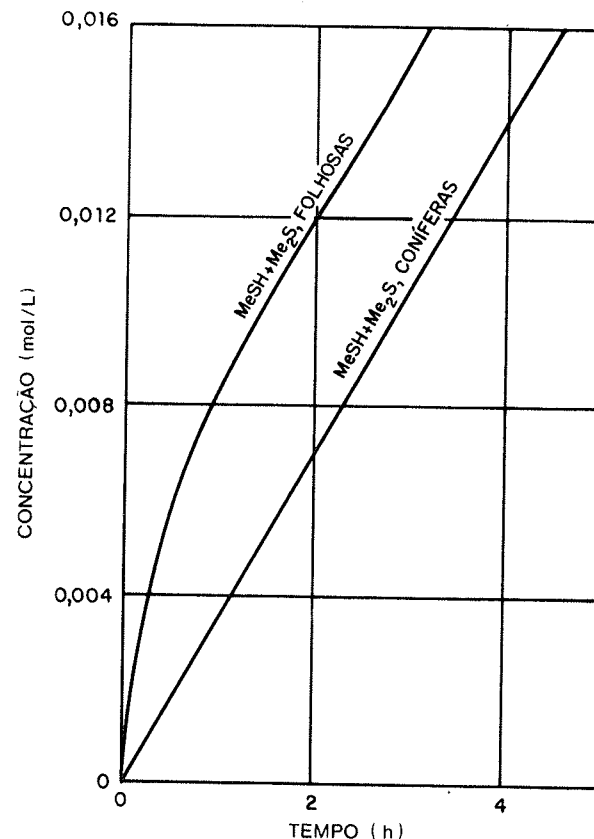


FIGURA XI.1 - Formação do metilmercaptana (MeSH) e dimetilsulfeto (Me₂S) em um cozimento sulfato a 30,5% de sulfidez e a 180°C⁸

TABELA XI.8 - Formação do metilmercaptana e metilsulfeto em cozimentos experimentais (em kg/t de pasta)^a

| CONDIÇÕES DA POLPAÇÃO E TIPOS DE MADEIRA | 2 h | | 3 h | | 4 h | |
|--|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|
| | MeSH | Me ₂ S | MeSH | Me ₂ S | MeSH | Me ₂ S |
| Sulfidez: 15% | | | | | | |
| Temperatura: 170°C | | | | | | |
| Coníferas | 0,48 | 0,31 | 0,70 | 0,58 | 0,83 | 0,98 |
| Folhosas | 1,22 | 0,90 | 1,40 | 1,34 | 1,46 | 1,84 |
| Sulfidez: 15% | | | | | | |
| Temperatura: 180°C | | | | | | |
| Coníferas | 0,92 | 0,94 | 1,16 | 1,52 | 1,28 | 2,22 |
| Folhosas | 1,61 | 1,70 | 1,49 | 2,50 | 1,50 | 3,20 |
| Sulfidez: 30% | | | | | | |
| Temperatura: 170°C | | | | | | |
| Coníferas | 1,24 | 0,58 | 1,60 | 1,00 | 1,88 | 1,38 |
| Folhosas | 2,32 | 1,26 | 2,60 | 1,85 | 2,58 | 2,34 |
| Sulfidez: 30% | | | | | | |
| Temperatura: 180°C | | | | | | |
| Coníferas | 1,88 | 1,56 | 2,30 | 2,50 | 2,54 | 3,02 |
| Folhosas | 2,60 | 2,50 | 2,84 | 3,92 | 2,90 | 5,00 |

TABELA XI.9 - Principais emissões de compostos reduzidos de enxofre, nos processos soda e sulfito^a

| FONTE DE EMISSÃO | EMIÇÃO, EM kg DE S/t DE PASTA COM TEOR SECO EM TORNO DE 90% | | | |
|---|---|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | H ₂ S | CH ₃ SH | CH ₃ SCH ₃ | CH ₃ SSCH ₃ |
| Digestor descontinuo | 0 - 0,15 | 0 - 1,3 | 0,05 - 3,3 | 0,05 - 2,0 |
| Digestor contínuo | 0 - 0,1 | 0,5 - 1,0 | 0,05 - 0,5 | 0,05 - 0,4 |
| Evaporador | 0,05 - 1,5 | 0,05 - 1,0 | 0,1 - 1,0 | 0,1 - 0,8 |
| Caldeira de recuperação (evaporação com contato direto) | 0 - 25 | 0 - 2 | 0 - 1 | 0 - 0,3 |
| Caldeira de recuperação (evaporação sem contato direto) | 0 - 1 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Tanque de dissolução da lama | 0 - 1 | 0 - 0,08 | 0 - 0,5 | 0 - 0,3 |
| Forno de cal | 0 - 0,5 | 0 - 0,1 | 0 - 0,1 | 0 - 0,1 |

No processo mecanoquímico, o tratamento químico pode ser feito com solução de hidróxido de sódio, com solução de sulfeto de sódio e álcali ou com solução de bissulfeto de sódio. Nos dois primeiros casos, o pH é em torno de 10 ou mais, e no último, em torno de 4.

TABELA XI.10 - DBO₇, DQO e cor do efluente do processo soda fria para *Gmelina arborea*¹

| MATERIAL | RENDIMENTO (%) | DBO ₇ | DQO | COR |
|------------------------|----------------|-----------------------------------|-----|-----|
| | | Pasta com 90% de teor seco (kg/t) | | |
| <i>Gmelina arborea</i> | 88 | 84 | 150 | 60 |
| | 84 | 98 | 212 | — |

TABELA XI.11 - DBO₇, DQO e cor do efluente dos processos sulfito/soda e bissulfito¹

| MATERIAL | PROCESSO | RENDIMENTO (%) | DBO ₇ | DQO | COR |
|-----------------------------|--------------|----------------|-----------------------------------|-----|-----|
| | | | Pasta com 90% de teor seco (kg/t) | | |
| <i>Gmelina arborea</i> | sulfito/soda | 87,4 | 77 | 162 | 32 |
| | | 86,7 | 93 | 186 | 42 |
| | | 85,5 | 101 | 202 | 44 |
| Mistura de folhosas da Ásia | bissulfito | 80,6 | 107 | 290 | — |
| | | 71,5 | 203 | 503 | — |

No processo mecanoquímico, os agentes químicos adicionados, mesmo sendo como um estágio de pré-tratamento, levam a rendimentos menores do que no processo mecânico e, portanto, a uma dissolução maior de substâncias orgânicas. Quanto maior a carga destes agentes, temperatura e duração do tratamento, maior é a quantidade de substâncias dissolvidas. A Tabela XI.10 mostra valores de DBO₇, DQO e cor para o processo soda fria, e a Tabela XI.11, para os processos sulfito/soda e bissulfito.

No processo semiquímico, o mais comum é usar para o tratamento químico uma solução neutra contendo sulfito e carbonato, ambos de sódio (processo "NSSC").

Todas as observações feitas para o processo mecanoquímico são válidas também no caso do semiquímico. Como exemplo, a obtenção de uma pasta "NSSC" de bétula com o rendimento de 80%, levou a um efluente com DBO₇ e DQO de 120 e 280 kg/t de pasta com teor seco de 90%, respectivamente.

Nos processos mecanoquímico e semiquímico, a natureza dos poluentes é basicamente igual a dos processos químicos, que usam os mesmos agentes, embora o grau de ataque seja diferente devido às diferenças nas condições do tratamento.

OBTENÇÃO DE PASTA CELULÓSICA BRANQUEADA

No caso de pastas de alto rendimento (mecânica, mecanoquímica e semiquímica), o objetivo do branqueamento é aumentar a alvura da pasta com

TABELA XI.12 - Branqueamento de pasta termomecânica

| MATERIAL | CARGA DO AGENTE EM kg/t ₉₀ de PASTA* | | DQO kg/t ₉₀ DE PASTA* | ALVURA SCAN (%) |
|-------------------------|--|--------|--|-----------------------|
| | Peróxido | Álcali | | |
| <i>Pinus densiflora</i> | 15 | 10 | 118 | 69,9 |
| | 21 | 13 | 137 | 70,9 |

(*) t₉₀ = Tonelada de pasta com teor seco igual a 90%.

um mínimo de dissolução de material, ou seja, apenas modificando os grupos cromóforos, responsáveis pela sua coloração.

No caso de pastas químicas, o objetivo é obter uma pasta livre de lignina e com alvura elevada. Para tal, os agentes químicos usados levam à dissolução da lignina.

Pastas de alto rendimento³

Os agentes químicos empregados no branqueamento de pastas de alto rendimento são os peróxidos e ditionitos, que podem aumentar a alvura da pasta de 10 a 18° GE.

Embora a função dos agentes químicos mencionados seja apenas de modificar os grupos cromóforos, sempre há, nesta operação, uma certa dissolução de material orgânico (que coopera para um aumento na DBO), uma perda de fibras e, ainda, quando se usa ditionito de zinco, introdução de um metal pesado, tóxico para a biota aquática.

As perdas no processo de branqueamento vão depender dos agentes químicos usados e das condições utilizadas nesta operação. A Tabela XI.12 exemplifica este fato.

Pastas químicas^{3, 4, 5, 10}

Os agentes alvejantes mais comumente empregados no branqueamento de pastas celulósicas químicas são: o cloro, o hipoclorito de sódio e o dióxido de cloro. Alcalis como soda cáustica e hidróxido de cálcio são usados para a extração de produtos clorados, de reação da pasta tratada. Algumas vezes, peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio ou ácido peracético são usados nos estágios finais do branqueamento e oxigênio nos iniciais.

Dióxido de enxofre e sulfito de sódio podem ser usados como neutralizantes e reagentes anti-cloro, servindo para estabilizar a alvura da pasta.

As operações técnicas do branqueamento consistem, essencialmente, na mistura da pasta com os reagentes químicos, na permanência da mistura em reatores convenientes e na lavagem da pasta para a remoção de substâncias orgânicas solubilizadas e também de substâncias inorgânicas. A seqüência: mistura, permanência e lavagem constitui um estágio do branqueamento. O alveamento da pasta celulósica química é feito através de um determinado número de estágios.

TABELA XI.13 - DBO₇ e cor para o efluente do branqueamento de pastas sulfito⁴

| FIBRA | PASTA PARA | NÚMERO KAPPA ^a | DBO ₇ | COR |
|----------|------------|---------------------------|------------------|---------|
| | | | kg/t de pasta | |
| Conífera | Papel | 30 | 15 | 100 |
| | Dissolução | 12 | 30 - 40 | 40 - 50 |

(^a) Ver Capítulo IV

TABELA XI.14 - DBO₇ e cor, em kg/t₉₀ de pasta^a, para estágios do branqueamento de pasta sulfito⁴

| ESTÁGIO | PASTA PARA PAPEL | |
|---------|------------------|-----|
| | DBO ₇ | Cor |
| C | 6 | 25 |
| E | 6 | 45 |
| Finais | 2 | 5 |

(^a) t₉₀ = Tonelada de pasta com teor seco de 90%.

No branqueamento de pastas químicas há dissolução de lignina, carboidratos e extrativos. Os fatores que mais contribuem para a descarga de poluentes são:

- teor de lignina na pasta não-branqueada;
- eficiência de lavagem da pasta não-branqueada, após o processo de polpação;
- condições do processo de branqueamento, tais como as seqüências de branqueamento, os tipos e quantidades de agentes químicos empregados, a temperatura e o pH dos vários estágios de branqueamento e a alvura e resistência que se quer chegar;
- extensão na qual o sistema de branqueamento é fechado (recirculação de filtrados).

No caso de pastas para papel, a maior dissolução de substâncias acontece nos dois primeiros estágios do processo de branqueamento (CE), para seqüências convencionais.

Pastas para dissolução exigem seqüências de branqueamento maiores do que as para papel; portanto, geram efluentes com carga poluente maior.

As tabelas XI.13 e XI.14 exemplificam a carga poluente em termos de DBO₇ e cor para efluentes do branqueamento de uma pasta sulfito e para os efluentes dos vários estágios do branqueamento.

Quando há recuperação do licor de cozimento no processo de polpação, a etapa de branqueamento se torna a grande responsável pela poluição da água.

A Tabela XI.15 mostra a contribuição (em volume) e a característica dos vários efluentes de uma fábrica nacional, com uma produção de 430 t/d de pasta celulósica branqueada sulfato de eucalipto, usando a seqüência de branqueamento CE_HHD.

TABELA XI.15 - Características dos efluentes de uma fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto¹⁰

| SETOR | CONTRIBUIÇÃO VOLUMÉTRICA (%) | CARACTERÍSTICAS |
|---|------------------------------|--|
| Preparação da madeira | 3 | pH = 10,80 ST ^a = 0,9 g/L STS ^b = 0,12 g/L DQO ^c = 616,4 mg/L COR = 194 unidades de cor |
| Polpação | 15 | |
| Sistema de recuperação | 12 | |
| Fabricação de papel e/ou fardos de celulose | 20 | |
| Branqueamento (CE _{II} HD) | 50 | pH = 6,10 ST = 5,8 g/L STS = 2,10 g/L DQO = 2 195,7 mg/L COR = 1 690 unidades de cor |
| Total | 100 | pH = 6,40 ST = 5,8 g/L STS = 2,10 g/L DQO = 2 195,7 mg/L COR = 1 270 unidades de cor |

(^a) Sólidos totais.

(^b) Sólidos suspensos totais.

(^c) Demanda química de oxigênio.

TABELA XI.16 - Características dos efluentes do branqueamento para uma fábrica de pasta sulfato¹⁰

| Seqüência de Branqueamento | Efluente | Vazão (m ³ /dia) | pH | Sólidos Totais (g/L) | Sólidos Suspensos (g/L) | DQO (mg/L) | Cor (unidade de cor) |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|----------------------|-------------------------|------------|----------------------|
| CE _{II} HD | C | 13 700 | 1,60 | 2,1 | 0,08 | 1 341 | 2 510 |
| | E _{II} | 890 | 7,25 | 4,7 | 0,14 | 1 743 | 10 500 |
| | H | 3 300 | 6,20 | 8,3 | 0,05 | 1 181 | 380 |
| | D | 5 900 | — | 4,8 | 0,09 | 534 | 255 |
| | Total | 23 790 | 1,80 | 3,7 | 0,08 | 1 131 | 2 416 |
| CH _I H _{II} D | C | 13 700 | 1,70 | 1,6 | 0,02 | 1 738 | 1 000 |
| | H _I | 890 | 7,05 | 4,8 | 0,08 | 1 907 | 1 670 |
| | H _{II} | 3 300 | 6,60 | 5,3 | 0,06 | 2 560 | 232 |
| | D | 5 900 | — | 4,3 | 0,09 | 1 046 | 145 |
| | Total | 23 700 | 2,05 | 2,7 | 0,04 | 1 615 | 920 |

Para a mesma fábrica mencionada, a Tabela XI.16 mostra as características dos efluentes do branqueamento para a seqüência CE_{II}HD e para CH_IH_{II}D.

No branqueamento de pastas químicas, a dissolução da lignina, carboidratos e extrativos, pela ação dos agentes alvejantes, geram derivados, mui-

tos dos quais tóxicos (como os organoclorados). Os efluentes do branqueamento, além da matéria orgânica, também possuem sais inorgânicos. No branqueamento, o problema de poluição atmosférica é irrelevante perante a carga poluente presente nos seus efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. *Notas de aulas*. Appleton, IPC, 1977.
2. STOCKER, H.S. & SEAGER, S.L. *Environment chemistry: air and water pollution*. London, Scott & Foresman, s.d.
3. UNEP. *Environmental management in the pulp and paper industry*. Moscow, UNEP, 1980. v.1, part I and II. (Industry & Environmental Manual Series, 1).
4. ———. *Environmental management in the pulp and paper industry*. Moscow, UNEP, 1980. v.1, part I and III. (Industry & Environmental Manual Series, 1).
5. ———. *Environmental management in the pulp and paper industry*. Moscow, UNEP, 1980. v.1, part I and IV. (Industry & Environmental Manual Series, 1).
6. DOUGLASS, I.B. & PRICE, L. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfite formation in kraft pulping. *Tappi*, 49(8):335-42, 1966.
7. McKEAN JR., WT.; HRUTFIORD, B.F. & SARKANEN, K.V. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. *Tappi*, 48(12):699-704, 1965.
8. SARKANEN, K.V. et alii. Kraft odor. *Tappi*, 53(5):766-83, 1970.
9. McKEAN JR., WT. et alii. Effect of kraft pulping conditions on the formation of methyl mercaptan and dimethyl sulfite. *Tappi*, 50(8):400-5, 1967.
10. LAMARDO, M.L.O.A. *Considerações sobre a coloração de efluentes de fábrica de celulose e papel: fábrica de celulose sulfato branqueada de eucalipto*. São Paulo, 1982. 155p. (Dissertação de mestrado — Química Analítica, USP — Instituto de Química, São Paulo, 1982).