Eucalyptus Online Book & Newsletter

ABTCP
Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

Celsius Degree / Grau Celsius

O Processo de Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento

Celso Foelkel

www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

Maio 2009

Empresas patrocinadoras:

BOTNIA

INTERNATIONAL PAPER

KSH CRA

KSH-CRA ENGENHARIA LTDA.

SUZANO
PAPEL E CELULOSE

VCP
Votorantim

O Processo de Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento

Celso Foelkel

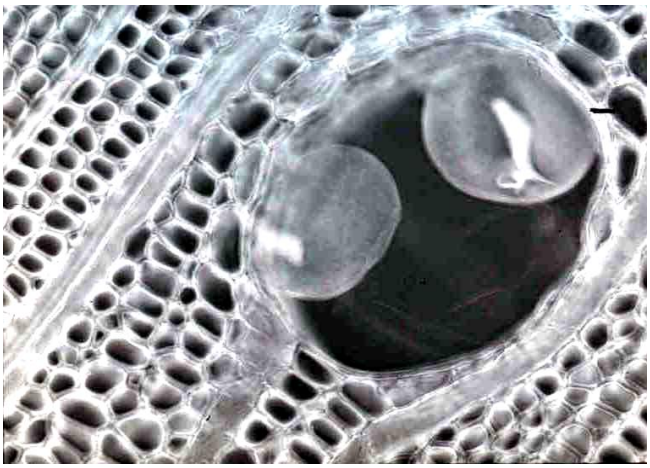
CONTEÚDO

- INTRODUÇÃO SOBRE O PROCESSO KRAFT
- ALGUNS CONCEITOS PRELIMINARES E BÁSICOS SOBRE A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS DE EUCALIPTO
- OS CAVACOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO E SUA MAIS EFICIENTE IMPREGNAÇÃO PELO LICOR KRAFT DE COZIMENTO
- O LICOR DE COZIMENTO E SEU IMPACTO NA IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS DE MADEIRA
- A ANATOMIA DA MADEIRA DOS EUCALIPTOS AFETANDO A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS
- PRÉ-VAPORIZAÇÃO DOS CAVACOS COMO EFICIENTE MANEIRA DE MELHORAR IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS
- RESUMINDO E REFORÇANDO OS CONCEITOS APRENDIDOS SOBRE A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS
- MODELANDO O PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS
- NOVAS OPORTUNIDADES PARA A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS
- CONSIDERAÇÕES FINAIS
- REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

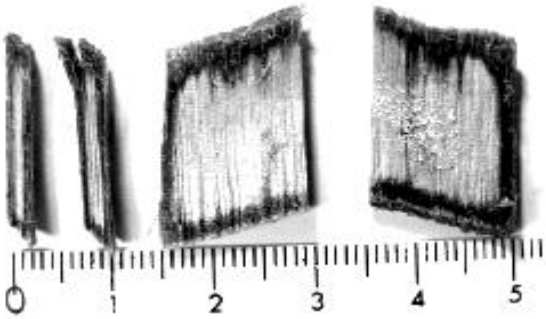
O Processo de Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento

Celso Foelkel
www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

INTRODUÇÃO SOBRE O PROCESSO KRAFT



Madeira de eucalipto: uma das principais matérias-primas para a fabricação de celulose kraft – existe muita tecnologia para se atingir o necessário e adequado sucesso – uma delas é a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento



Cavacos parcialmente penetrados pelo licor de cozimento.
Fonte: Inalbon et al., 2009

Os eucaliptos conseguiram, nas últimas décadas, a notável posição de uma das mais importantes matérias-primas para a fabricação de celulose kraft branqueada a nível global. De uma madeira usada marginalmente para essa finalidade na década dos 60's, em poucos anos, as fábricas de celulose kraft de mercado foram surgindo vencedoras em países como Portugal, Espanha, Brasil, África do Sul, Marrocos, Chile, etc. Sua utilização na fabricação de papel foi-se difundindo especialmente em fábricas não integradas compradoras de celulose de mercado. Também, a nível de produção integrada, seu sucesso é grande, mais especialmente na fabricação de papéis do tipo impressão e escrita (papéis para copiadoras reprográficas e de computadores, papéis base para revestimento, papel para cadernos, etc.). Tão rápido e importante foi a adequação e o desenvolvimento tecnológico que esse tipo de produção de celulose kraft branqueada a partir de florestas plantadas e melhoradas de eucaliptos tem sido considerado por alguns autores (Lehtonen, Lindqvist) como sendo uma mudança tecnológica revolucionária e disruptiva ("disruptive technology"), conforme o conceito preconizado por Clayton Christensen.

Por <u>inovação tecnológica disruptiva</u> entenda-se qualquer inovação nas tecnologias de processo ou de produto que aumente o valor percebido pelo cliente conforme uma das seguintes maneiras:

- Pela introdução de uma nova dimensão de performance ao produto, e por isso, criando mercados novos ainda não conhecidos ou explorados;
- Por providenciar uma solução muito menos custosa para melhorar a performance de clientes que tenham dificuldades de conviver com a tecnologia anterior pelos altos custos da mesma ou pela sua mais difícil e menos eficiente performance.

Os eucaliptos passaram a ser grandes fornecedores de madeira para a produção de fibras celulósicas para a indústria do papel, exatamente por essas vantagens para os fabricantes de celulose e para os de papel. O principal processo utilizado para a individualização dessas fibras e produção de celulose tem sido o processo kraft, até o momento. Existem também novos caminhos sendo construídos em pastas de alto rendimento para os eucaliptos, mas isso será tema de outro capítulo de nosso **Eucalyptus Online Book**. Estaremos nesse capítulo lhes falando sobre o processo kraft aplicado aos eucaliptos. Discorreremos brevemente sobre ele, não temos aqui o objetivo de lhes oferecer um tratado sobre o processo kraft de produção de celulose. Afinal, esse é um livro sobre os eucaliptos e não sobre a química dos processos de produção de celulose e papel. Nosso objetivo com o presente capítulo (impregnação dos cavacos) e com o que se seguirá (individualização das fibras e dissolução de constituintes da madeira pelo processo kraft na fabricação de celulose) é o de lhes mostrar fatores importantes na transformação da madeira de eucalipto em celulose kraft. Apresentaremos a vocês duas importantes fases desse processo de conversão, cada qual compondo um capítulo de nosso livro. Mais tarde,

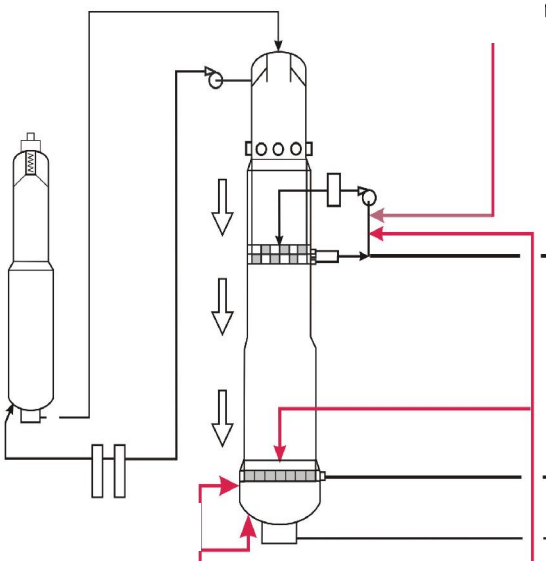
voltaremos ao tema com outras considerações tecnológicas, mas no momento nos fixaremos em aspectos fundamentais da polpação kraft dos eucaliptos. Nesse presente capítulo falaremos sobre a "Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento"" fase importantíssima e vital desse processamento industrial. O próximo capítulo será sobre "Mecanismos de Individualização das Fibras da Madeira de Eucalipto e Dissolução de seus Constituintes Químicos na Conversão a Celulose Kraft". Acredito que esses temas fundamentais serão de grande valia para aqueles que produzem celulose de eucalipto, muitas vezes se esquecendo de aspectos teóricos e científicos relevantes e que possuem alto impacto nas operações práticas e industriais.

Nesse atual capítulo lhes falaremos brevemente sobre o processo kraft e seus últimos e recentes avanços tecnológicos. Falaremos também o que deve ser cuidado e otimizado para que tenhamos uma eficiente impregnação dos cavacos de madeira de eucalipto para máxima efetividade do processo kraft de polpação.

Os processos químicos de produção de celulose se baseiam em reações de dissolução dos agentes cimentantes das fibras. Para assegurar uma reação eficaz, eficiente e uniforme faz-se necessário que todos os elementos anatômicos da madeira sejam postos em contato com o licor de cozimento. Em resumo, a fase crítica e importante para o início da produção de celulose kraft é exatamente a entrada e ocupação da madeira pelo licor kraft de cozimento.

O primeiro passo para se conseguir a entrada desse licor na madeira é aumentar a superfície de contato da madeira com o licor. Isso é conseguido pela transformação das toras de madeira em cavacos. Quanto menores forem os cavacos, maior a superfície para entrada do licor. Entretanto, a produção de cavacos de dimensões muito pequenas não é totalmente favorável, pois gera-se muita serragem ("pó" de madeira), que é muito atacada pelo licor alcalino e se trazem muitos danos mecânicos às fibras. Material de dimensão muita pequena não é qualificado para a produção de celulose, pois consome muito licor alcalino, sofre extrema degradação no digestor e, com isso, prejudica-se o rendimento na conversão em celulose. Por isso, os cavacos são em geral produzidos de forma a terem dimensões que minimizem a geração de serragem e de mini-cavaquinhos e também de cavacos espessos e de lascas de madeira. Objetiva-se um meio termo favorável ao processo. Quando os cavacos são adequadamente preparados e os operadores industriais cuidam para que isso aconteça, teremos conseguido cumprir bem uma importante etapa na produção de celulose kraft.

O processo kraft se baseia na utilização de uma solução alcalina forte para atacar e dissolver a lignina da madeira em vasos sob temperatura e pressão denominados digestores.



Digestor contínuo tipo Lo-solids - Fonte: Valdebenito, 2009

Os íons químicos ativos e dominantes no licor de cozimento kraft para produção de celulose são: OH^- (hidroxila) e HS^- ou SH^- (hidrosulfeto - http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidrossulfeto_de_s%C3%B3dio). Além deles, também existem em quantidades significativas: $[CO_3]^{2-}$ e Na^+. O íon sulfeto S^{2-}, apesar de presente no licor, está sempre em processo de dissolução em condições alcalinas, gerando OH^- e HS^-. O sulfeto em si não tem papel importante na deslignificação, apenas se constitui na fonte contínua de íons ativos capazes de atuar na deslignificação que são a hidroxila e o hidrosulfeto.

O processo kraft é um processo bastante popular, sendo responsável por mais de 95% de toda a produção mundial de celulose química. No caso da celulose de eucalipto, ele é o processo quase absoluto. Existe, como já mencionamos, uma tendência do eucalipto ser utilizado também com muito sucesso na fabricação de pastas de alto rendimento pelos processos CTMP (pasta quimitermomecânica) e APMP (pasta mecânica ao peróxido alcalino). Outro bem sucedido processo sendo utilizado para a madeira dos eucaliptos é uma variação do processo kraft que serve para a produção de polpas solúveis: processo pré-hidrólise kraft.

O sucesso do processo kraft se deve a alguns fatores imbatíveis para sua aplicação, quais sejam:

- Sua versatilidade - pode ser aplicado em praticamente qualquer material vegetal fibroso;

- A altíssima recuperação e de forma muito simples dos reagentes químicos;
- A etapa de recuperação é também fonte de geração térmica (biomassa combustível do licor preto residual do cozimento);
- Rápida e eficiente despolimerização e dissolução alcalina da lignina;
- A relativa estabilidade da celulose gerando fibras de boa qualidade;
- A fácil degradação dos extrativos da madeira;
- A possibilidade de se adotar processos de deslignificação modificados e extendidos, tanto em digestores contínuos, como em descontínuos - tipo "batch";
- A excelente qualidade da polpa produzida, o que lhe favorece muitas aplicações;
- A relativamente fácil e tecnologicamente viável branqueabilidade da polpa não branqueada, sendo possível levá-la a altíssimos graus de alvura.

Como desvantagens, o processo kraft apresenta as seguintes:

- Rendimento da conversão da madeira a celulose não é alto devido ao ataque aos carboidratos pelo licor de cozimento, fortemente alcalino;
- A tecnologia é capital intensiva e depende claramente da economia de escala;
- O odor gerado no processamento ainda não está completamente solucionado;
- As limitações na etapa de recuperação do licor são sempre obstáculos para o crescimento de produção em fábricas já instaladas.

O setor industrial de produção de celulose e papel é muito sensível às crises econômicas e às dificuldades que elas trazem. Em geral, o setor é sempre um dos primeiros a ser impactado pelas turbulências econômicas e financeiras. Isso porque existe uma fortíssima correlação entre o consumo de papel e as atividades econômicas e o consumo de bens pela Sociedade. Por essa razão, o setor de produção de celulose e papel está sempre obstinado na busca de soluções para continuada eficiência em suas operações e na redução de seus custos de produção. Um tipo de pressão constante tipo "bafo na nuca interminável". Isso se deve porque o setor antevê dias difíceis no futuro em função basicamente de:

- Custo crescente da madeira, especialmente agora que se vislumbram utilizações da mesma nas biorefinarias para produção de biocombustíveis;
- Preço real decrescente dos produtos de celulose e papel nos mercados;
- Restrições de cunho energético e ambiental.

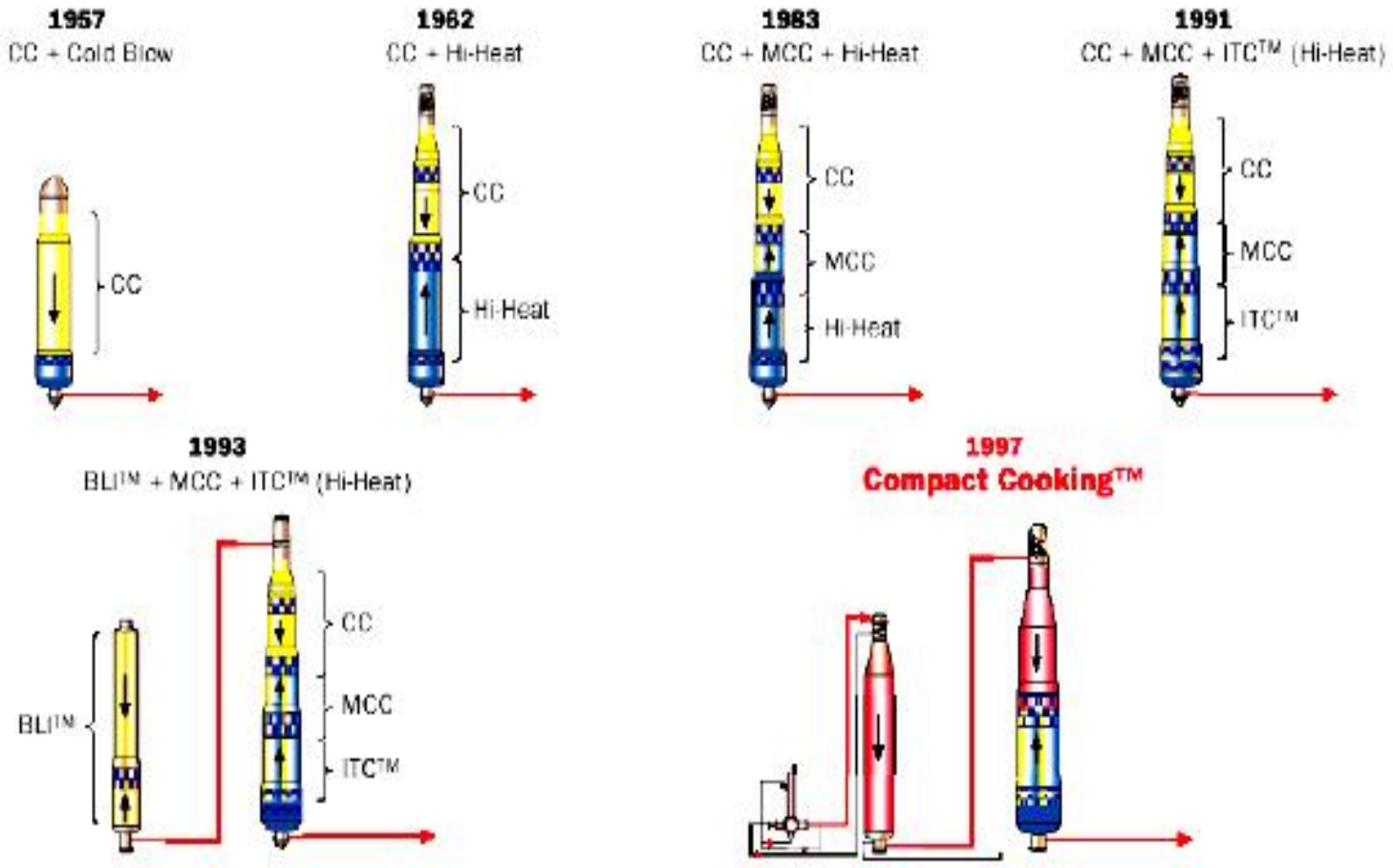
Devido a essas ameaças, as fábricas e os fabricantes de novas tecnologias estão sempre na busca de melhorar rendimentos e

produtividades, em reduzir consumos específicos de madeira, em reduzir perdas e desperdícios, em otimizar os consumos energéticos (térmico e elétrico) e em melhorar a continuidade ou eficiência operacional. Esses ganhos são buscados ao longo de todo o processamento industrial da celulose e do papel, e em especial na forma de se produzir a celulose kraft.

Ganhar eficiência e reduzir custos na etapa de polpação kraft se consegue por:

- Aumento do rendimento da conversão da madeira em celulose - ou seja, para cada tonelada absolutamente seca de madeira se produzirá um maior peso seco de celulose, reduzindo então a quantidade de material da madeira que se dissolveria para o licor. As fábricas de celulose até o momento são fábricas de polpas fibrosas e não de licor preto para enviar para a evaporação e depois caldeira de recuperação.
- Redução do consumo de álcali ativo ou efetivo por tonelada de madeira (quantidade de licor branco necessário para a polpação);
- Redução do consumo específico de madeira;
- Redução do consumo de energia térmica (calor) ou elétrica (para movimentações e fluxos);
- Ganho de produção na linha de fibras em relação ao originalmente projetado;
- Ganho de eficiência ou continuidade operacional no setor de produção de celulose (digestores e equipamentos da área de polpa não branqueada).

Os câmbios tecnológicos no setor têm sido significativos, graças às muitas pesquisas desenvolvidas tanto por fabricantes de equipamentos, universidades, institutos de pesquisa e empresas industriais.



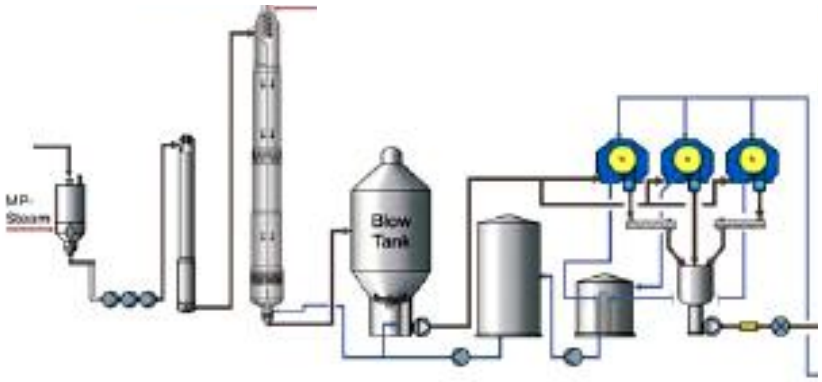
Mudanças conceituais em digestores contínuos (Outzen, Kvaerner, 2002)

Há portanto muito esforço sendo alocado pelos tecnologistas do setor na tentativa de melhorar a química e a performance do processo kraft. Os ganhos até que têm sido modestos, apesar das enormes mudanças tecnológicas que o processo tem sofrido nos anos mais recentes. Em geral, as modificações conceituais em digestores kraft e na forma de cozinhar a madeira têm elevado o rendimento em algo como 2 a 5% base madeira. Ganhos modestos, pelo tanto que se pesquisou e se modificou. Por isso, faz-se necessário estudar ainda mais para manter o processo kraft vencedor e competitivo.

Os ganhos modestos no rendimento do processo podem até certo ponto serem explicados pela interação não tão favorável entre a química do processo kraft e a físico-química da madeira. O licor kraft de cozimento é utilizado com a finalidade de deslignificar a madeira e promover a individualização das fibras. Entretanto, ele não é muito seletivo e causa

sérios efeitos deletérios em carboidratos dessa madeira. Seus íons químicos ativos, especialmente as hidroxilas, atacam os carboidratos da parede celular do vegetal, fragmentando-os, despolimerizando-os e solubilizando-os. Uma das formas de se ganhar rendimento é exatamente pela maior proteção contra a degradação das hemiceluloses e da celulose, reduzindo a degradação que se dá principalmente através da despolimerização terminal conhecida como "reação de peeling". Ao mesmo tempo que se protegem os carboidratos, devemos estar atentos para evitar a reprecipitação e condensação da lignina. Ou seja, temos tarefas altamente complicadas para serem ainda resolvidas pelos pesquisadores do processo kraft.

A soda cáustica, fonte das hidroxilas no processo kraft, é um reagente muito agressivo aos carboidratos da madeira, mesmo em condições de baixas temperaturas. Além disso, ela provoca o inchamento da parede celular, o que potencializa as reações de degradação por tornar os constituintes da parede celular ainda mais acessíveis. Por outro lado, também a lignina fica mais acessível pelo inchamento das paredes. Desafortunadamente, essas coisas acontecem concomitantemente. Da mesma forma que removemos lignina, removemos carboidratos. Ainda, as mesmas condições que favorecem a reprecipitação de xilanas no cozimento, também são boas para a reprecipitação de lignina. Ou seja, é um quebra-cabeças difícil de ser montado e resolvido.



Cozimento Lo-Solids na fábrica de Botnia, Uruguai (Fonte: Saarela et al., 2008)

A melhor maneira de melhorar o rendimento seria pelo bloqueio das reações de despolimerização terminal dos carboidratos, pela maior retenção de hemiceluloses e eventualmente, por alguma reprecipitação de xilanas ao término da polpação. Para que as hemiceluloses possam se reprecipitar sobre a polpa, elas não poderiam ser extraídas do digestor. Entretanto, os modernos digestores fazem exatamente isso: cuidam de extrair o licor preto residual de dentro do digestor para substitui-lo por licor menos concentrado,

com maior habilidade de sugar para a fase líquida os compostos dissolvidos da madeira. Com essa técnica, favorece-se a difusão de substâncias orgânicas dissolvidas de dentro dos cavacos para a fase líquida do sistema (licor). Os processos que repartem a carga alcalina total e a adicionam fracionadamente ao longo do cozimento, ao mesmo tempo que extraem licores concentrados e os substituem por outros menos, são denominados de processos alcalinos kraft modificados.

A missão dos tecnologistas tem sido buscar também usar os licores preto extraídos e ricos em compostos dissolvidos da madeira na etapa de impregnação dos cavacos. Isso tem permitido usar a alcalinidade residual ainda presente no licor preto, especialmente seus íons hidrosulfeto (abundantes) e hidroxilas (menos abundantes). Os HS^- são catalisadores das reações alcalinas e são considerados "protetores" dos carboidratos, sendo a causa do sucesso do processo kraft em relação ao processo soda (que não os dispõe em sua química). Mesmo que fragmentos maiores de xilanas venham a se reprecipitar nessa fase de impregnação dos cavacos, restará aos pesquisadores descobrir formas de evitar que esses fragmentos sejam removidos pelo cozimento kraft subsequente à impregnação. Algo nada fácil, concordam?

Os pesquisadores têm procurado se valer de outros compostos protetores, tais como: surfactantes, antraquinonas, boridreto, polisulfetos, etc.. O objetivo está sempre concentrado na prevenção da remoção de hemiceluloses e de glucanas (da celulose) da polpa. Com isso, aumentariam a efetividade e a seletividade da polpação kraft. Existem bons resultados reportados pelas pesquisas, mas em termos positivos e industriais, apenas a antraquinona tem tido relativo sucesso.

Atualmente, os pesquisadores e os engenheiros desenvolvedores de tecnologias estão buscando otimizar as adições de licor branco virgem, as concentrações alcalinas e as temperaturas de cozimento, visando tornar maior a remoção de lignina e menor a remoção de carboidratos (seletividade do cozimento). Buscam dominar mais o processo de deslignificação sem impactar tanto sobre os carboidratos. Busca-se na verdade, dominar o processo de "bulk delignification" (deslignificação massiva ou principal da lignina), minimizando o impacto nos carboidratos nas demais fases da polpação. Estamos também falando na fase da impregnação dos cavacos.

O processo alcalino kraft tem sido dividido teoricamente em 4 etapas magnas:

1. Impregnação dos cavacos a mais baixas temperaturas (100 a 110ºC), mas que já consome cerca de 20 a 25% do álcali efetivo em reações de neutralização dos grupos ácidos da madeira (grupos acetila e grupos urônicos). O consumo é basicamente de soda cáustica.

2. Aumento da temperatura até se atingir a temperatura de máxima velocidade de remoção de lignina (”bulk delignification” ou deslignificação principal). Nessa fase de aumento de temperatura até 135 a 145ºC se consomem adicionais 20 a 30% do álcali efetivo para degradar carboidratos, extrativos e alguma lignina.

Portanto, só para impregnar os cavacos e para elevar a temperatura dos mesmos até a temperatura de deslignificação massiva ou principal da lignina (135 – 145ºC), já se consomem cerca de 45 - 50% do álcali efetivo e se removem cerca de 25% do peso seco da madeira. Essas reações de degradação de carboidratos nessa fase 2 se caracterizam por reações de dissolução de ramificações das hemiceluloses e de despolimerização terminal, tanto de hemiceluloses como de celulose.

3. Fase de deslignificação principal ou massiva (”bulk delignification”), que corresponde ao início do que se chama de tempo de cozimento na máxima temperatura. Aqui se dá a maior remoção de lignina da madeira.

4. Fase de deslignificação residual (final do cozimento), que se caracteriza por baixa remoção de lignina dos cavacos, mas que é necessária para permitir a mais fácil individualização das fibras, especialmente aquelas de cavacos que foram mal impregnados anteriormente. As perdas de rendimento continuam por despolimerização terminal das cadeias principais (“backbones”).

Parte do sucesso dos processos e digestores atuais se deve às melhores condições na etapa de impregnação dos cavacos. Também se deve à difusão dos fragmentos de compostos dissolvidos da madeira para fora da estrutura dos cavacos, em contra-fluxo com os íons ativos de cozimento que continuam a penetrá-los. O transporte e remoção desses fragmentos dissolvidos de constituintes da madeira são feitos com trocas de licores.

Tudo indica que as velocidades de difusão dos íons ativos para o interior dos cavacos e a saída de constituintes dissolvidos de madeira (também por difusão) são mais vagarosas que as reações químicas que ocorrem (rapidíssimas). Isso é muito importante conhecer. O processo é definitivamente dinâmico. Isso precisa ser levado em conta nas otimizações e modelagens.

Hoje, acredita-se que:

- Os cavacos devem estar o máximo possível impregnados antes de se elevar a temperatura para atingir a fase de deslignificação principal ou massiva. Inclusive, deve-se evitar ter cavacos mal impregnados e se elevar a temperatura de cozimento acima de 140ºC.
- As baixas temperaturas e a boa impregnação favorecem a etapa de “bulk delignification” e a seletividade da polpação. Boa seletividade

significa alta deslignificação com baixa degradação de carboidratos. Pode ser medida tanto pela relação rendimento depurado/número kappa ou viscosidade da polpa/número kappa.

- A concentração alcalina deve ser mantida relativamente nivelada ao longo das diversas fases do cozimento. Isso se consegue fracionando as entradas de álcali no sistema, não se colocando todo de uma única vez no começo do cozimento, como era feito no passado.
- A concentração elevada de íons hidrosulfeto deve ser perseguida para prevenir a degradação mais intensa dos carboidratos, especialmente nas fases iniciais do cozimento. Em parte isso se consegue trabalhando com mais alta sulfidez e também pela impregnação dos cavacos com uso de licor preto contendo constituintes dissolvidos de madeira e alta concentração de íons HS^-. O uso de licor verde na impregnação dos cavacos foi intensamente estudado para fazer essa função, mas nunca conseguiu se firmar como uma operação industrial de sucesso. Em parte porque as fábricas sempre possuem limitações em suas áreas de caustificação e forno de cal. Ou ainda, pela ineficiência na filtração desse licor verde.
- As concentrações do íon hidroxila devem ser mantidas mais ou menos uniformes ao longo do cozimento, mas com uma concentração tal no licor que mantenha rápida a difusão desse íon para o interior dos cavacos pelo fenômeno de difusão (que é fortemente dependente das diferenças de concentrações).
- As concentrações de íons sódio e de fragmentos de lignina devem ser continuamente reduzidas por trocas de licor, para favorecer a migração de lignina fragmentada para fora dos cavacos ao longo do processo de cozimento.
- A temperatura do cozimento, em todas as suas fases deve ser a mais baixa possível, sem prejudicar o tempo de cozimento e a produtividade, em função das dimensões dos equipamentos desenhados e em uso na fábrica.

A quantidade de álcali ativo ou efetivo consumido ao longo do processo vai depender de:

- Madeira: em termos de sua constituição química, densidade básica, etc.;
- Dimensões e qualidade dos cavacos;
- Qualidade da impregnação dos cavacos;
- Temperatura máxima de cozimento (para baixas temperaturas em geral se demandam mais altas cargas alcalinas para evitar que o tempo de cozimento se torne demasiadamente longo. Uma desvantagem importante, pois representa mais investimentos no setor de preparação de licor branco);
- Grau de deslignificação almejado (número kappa objetivado);

- Interação entre as variáveis chave do processo (tempo, temperatura, carga alcalina, sulfidez, etc.).

A quantidade de álcali efetivo base madeira afeta tanto o rendimento como a qualidade da polpa. Também afeta a economicidade do processo, as dimensões da unidade de recuperação de licor (caldeira de recuperação para queimar sólidos secos), forno de cal, caustificadores). Portanto, não basta apenas se baixar a temperatura, pois em uma fábrica existente as demandas e ofertas de álcali podem ser críticas. A fábrica pode perder produção se quiser baixar mais do que pode a temperatura de cozimento, sem ter a requerida quantidade de álcali para compensar isso.

O álcali efetivo é consumido por reações com:

- extrativos da madeira;
- "acidez" natural da madeira, causada pelos grupos ácidos das ramificações das hemiceluloses (acetila e urônicos);
- degradação das hemiceluloses por despolimerização da cadeia principal;
- despolimerização terminal das moléculas de celulose;
- degradação da lignina;
- reação de carbonatação das hidroxilas pela presença de moléculas de dióxido de carbono (toda degradação de matéria orgânica leva à formação de gás carbônico em sua fase terminal);
- adsorção às fibras da polpa.

O consumo de álcali (hidroxilas) pela madeira já ocorre à temperatura ambiente e vai aumentando conforme aumenta a temperatura ou a concentração de hidroxilas. Quanto mas álcali efetivo a madeira consumir antes da fase de deslignificação, maior poderá ser a perda de rendimento que ela sofrerá. Uma parte das hemiceluloses são degradadas já na fase de impregnação dos cavacos e posteriormente, durante a fase de elevação da temperatura para se alcançar a temperatura de cozimento. Em geral para os eucaliptos, cerca de 25% da sua madeira é dissolvida até se atingir a temperatura de "bulk delignification" e praticamente a metade do álcali efetivo é consumido antes que as reações de intensa deslignificação tenham começado. O número kappa da polpa/madeira ainda é altíssimo (mais de 140) e já perdemos 25% em peso da madeira ao se atingir cerca de 140ºC. Só a fase de impregnação dos cavacos representa uma perda de rendimento entre 5 a 10% base madeira original. Essa perda de rendimento é tanto maior quanto maior for a temperatura de impregnação (por exemplo: 120ºC). São compostos que se perdem por causa das reações que acontecem com alguns componentes da madeira que são muito atacados pelas soluções alcalinas. Resta o consolo de saber que esses compostos são

tão sensíveis ao álcali que se não forem removidos na fase de impregnação, o serão em fases subsequentes do cozimento.

São eles:

- grupos acetila: praticamente todos são removidos (até a exaustão);
- grupos urônicos: cerca de 20% de remoção;
- mananas: cerca de 20 a 40%;
- xilanas ("backbone"): cerca de 4 a 8%;
- glucanas (da celulose): cerca de 1%;
- lignina: entre 4 a 6%.

As perdas são tão maiores quanto maiores forem as temperaturas utilizadas no processo de impregnação dos cavacos.

As xilanas do eucalipto (*O*-Acetil-4-*O*-Metilglucurono-Xilanas ou Acetato de 4-O Metil-Glucurono-Xilanas) são as mais importantes hemiceluloses das suas madeiras. Elas são muito sensíveis à degradação pelo licor de cozimento kraft. As xilanas podem representar 18% a 25% da madeira do eucalipto, especialmente quando se somam os grupos acetila e metil glucurônicos. Somente a remoção dos grupos acetila e metil glucurônicos podem representar perda de peso da madeira de 4 a 6%. Infelizmente, isso é praticamente inevitável - pela tecnologia kraft de hoje, são perdas irreversíveis essas das acetila principalmente. Resta aos pesquisadores encontrar então mecanismos para tentar estabilizar e impedir a degradação da cadeia principal da xilana do eucalipto (seu "backbone"). Caso contrário (e isso vem acontecendo), outros 4 a 8% serão removidos. Isso se deve à simples retirada de monômeros da cadeia principal ou então da quebra de fragmentos maiores, contendo diversos e variados graus de polimerização. Caso esses fragmentos maiores se mantiverem estabilizados ao longo do cozimento, eles poderão ser reprecipitados de forma mais cristalina (sem ramificações), quando o pH baixar em alguma fase do cozimento. O mais usual é acontecer ao final do cozimento ou ao término da fase de impregnação.

De forma mais ampla, o teor de hemiceluloses nas madeiras dos diferentes eucaliptos comerciais varia entre 20 a 30%, sendo os mais altos valores encontrados nas espécies *Eucalyptus globulus*, *E. nitens* e *E.dunnii*. São teores muito altos para não querer proteger ou aproveitar melhor, concordam?

Há por isso mesmo um enorme esforço colocado pelos pesquisadores para aumentar o rendimento do processo kraft. Para o caso dos eucaliptos, tem-se conseguido valores no rendimento kraft entre 49 a 57%, dependendo principalmente da espécie e da idade da tecnologia empregada. As espécies ou clones com alta relação siringil/guaiacil e mais baixo teor de lignina total (*Eucalyptus globulus*) possuem os melhores resultados para rendimentos.

Em função de todos os considerandos até o momento apresentados, podemos estabelecer 10 fatores chaves para serem perseguidos na busca do aumento do rendimento kraft para as madeiras dos eucaliptos:

1. composição química "ideal" da madeira: teor de extrativos, teor e tipo (relação siringil//guaiacil) de lignina, teor e tipo de hemiceluloses, teor de celulose, etc.;
2. anatomia da madeira: teor de fibras, vasos e parênquimas;
3. dimensões, frações e qualidade dos cavacos;
4. impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento;
5. química da polpação kraft (otimização das reações);
6. condições da operação da polpação kraft: variáveis de cozimento e gestão dos licores e filtrados;
7. entendimento das causas que afetam a seletividade do cozimento kraft, ou seja, da melhor remoção de lignina e menor ação sobre os carboidratos (quer sejam os carboidratos removidos ou os que permanecem na polpa refletidos por maiores ou menores comprimento de suas cadeia (relacionados portanto com a viscosidade da polpa);
8. otimização das relações rendimento depurado/número kappa e viscosidade da celulose/número kappa;
9. gestão dos componentes dissolvidos da madeira ("DWC – "Dissolved Wood Components");
10. qualidade da polpa que sai do digestor e que alimentará etapas subsequentes (branqueabilidade, teor de "pitch", resistência da fibra individual, capacidade de ligação entre fibras, etc.)

As novas tendências em termos de cozimento kraft têm buscado atuar nessas 10 vertentes tecnológicas, através de otimizações e modificações processuais. As principais alterações que têm sido adotadas são as seguintes:

- mais eficiente remoção do ar de dentro dos cavacos;
- mais efetiva impregnação dos cavacos;
- abaixamento das temperaturas;
- abaixamento das pressões hidrostáticas (tanto pela redução da pressão aplicada ao topo dos digestores como pela redução em altura dos digestores que hoje são menos esbeltos e mais encorpados);
- redução do ciclo do cozimento pelo aumento da carga alcalina;
- redistribuições das cargas alcalinas e otimização das mesmas em função das matérias-primas utilizadas.

Essas tendências estão sendo contempladas nos mais recentes desenvolvimentos de digestores apresentados pelos líderes na fabricação e

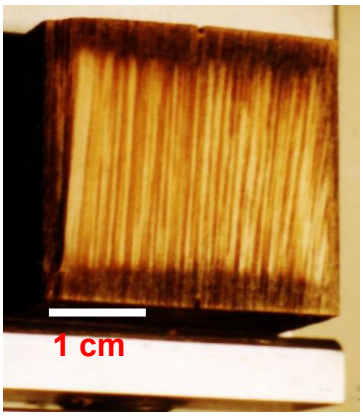
desenvolvimento de tecnologias para o processo kraft de polpação, como por exemplo:

- cozimento "Compact Cooking" (Metso, ex-Kvaerner);
- cozimento "Kobudo Mari" (representação Metso);
- cozimento "Lo Solids" (Andritz);
- Cozimentos "Super Batch " e "Rapid Displacement Heating (RDH)" – menor populares para os eucaliptos.

Essas novas tecnologias têm conseguido aumentar a seletividade do cozimento kraft para os eucaliptos, melhorando a remoção de lignina e oferecendo polpas não branqueadas praticamente "isentas" de rejeitos de cozimento (incozidos) e com pouquíssimo palitos ("shives"). Apesar disso, como já mencionado, os ganhos até que foram modestos pelos enormes esforços colocados por tantos pesquisadores, tanto em laboratórios, protótipos e instalações industriais. Mas existe ainda espaço para mais a se fazer, todos acreditam nisso. E há ainda muita gente se esforçando para encontrar novos caminhos para a tecnologia kraft, ainda a considerando como a melhor das alternativas tecnológicas disponíveis para se produzir celulose.

==========

ALGUNS CONCEITOS PRELIMINARES E BÁSICOS SOBRE A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS DE EUCALIPTO



Cavaco de eucalipto sendo impregnado pelo licor kraft
Fonte: Inalbon et all, 2004

A grande verdade em toda essa história é que os processos de cozimento da madeira foram sendo alterados ao longo da história sem que cuidados maiores fossem colocados na fase de impregnação dos cavacos. Até o final dos anos 60's, praticamente toda a celulose kraft era produzida em digestores tipo "batch", ou em bateladas. Nesses digestores, existe um ciclo de carga de cavacos para o interior dos digestores ajudado por uso de vapor, seguido de carga de licor preto e branco conjuntamente. O licor preto tinha a finalidade de fornecer calor aos cavacos e alguma alcalinidade residual. Durante toda a carga dos digestores, os cavacos eram intimamente vaporizados com vapor saturado para melhorar a acomodação dos mesmos no interior do digestor. Isso os aquecia e ajudava na expulsão do ar e no umedecimento com água.

A seguir, o licor que havia sido adicionado era paulatinamente aquecido (ou por injeção direta de vapor, ou por aquecimento externo via circulação forçada). Com isso, os cavacos iam sendo impregnados gradualmente antes que a temperatura de "bulk delignification" fosse atingida. A temperatura de cozimento em geral era acima da temperatura de deslignificação principal ou massiva ("bulk delignification") por razões de velocidade de reação (velocidade relativa de reação preconizada por Vroom para determinação do fator H). Quando a temperatura de cozimento era alcançada os cavacos estavam em sua maioria impregnados.

Quando surgiram os primeiros digestores contínuos em escala industrial (Kamyr, Esco) essa fase de impregnação foi praticamente suprimida. Os cavacos recebiam uma rápida vaporização em um vaso que se chamava erroneamente de vaso de impregnação. A temperatura de vaporização era de cerca de 115ºC e a pressão de vapor de aproximadamente 1,5 ATA. O tempo de vaporização era mínimo, poucos minutos. O objetivo era muito mais aquecer os cavacos para remover o ar do que impregnar com licor, até mesmo porque os cavacos não tinham algum contato com o licor de cozimento nesse vaso. Logo adiante, os cavacos encontravam o licor de cozimento que os levava ao topo do digestor a uma elevada temperatura (cerca de 160 a 170ºC). A carga alcalina era aplicada quase toda nesse momento. A seguir, continuavam nessas altas temperaturas em uma fase que se denominava, pasmem, de "zona de impregnação". Essa zona tinha uma temperatura em geral bem acima da temperatura onde se iniciava a deslignificação principal ou massiva.

Digestor contínuo da geração dos anos 70's. Foto: ex-Riocell – Anos 80's

Não precisamos dizer que os resultados desse tipo de má impregnação eram dramáticos, os piores possíveis. Os cavacos tinham regiões ainda não impregnadas pelo licor de cozimento e já estavam em altas temperaturas. Isso trazia alguma hidrólise como conseqüência, bem como a falta de álcali em algumas regiões dos cavacos podia provocar reprecipitação de lignina e altos teores de rejeitos. Essas polpas dos anos 70 até fins dos 80's consumiam muito mais cloro ativo total para serem branqueadas, numa clara demonstração de lignina reprecipitada e condensada nas fibras, além de fibras incozidas misturadas na polpa. Além disso, onde não havia álcali nas regiões superaquecidas dos cavacos, mas havia umidade, ocorria hidrólise ácida de carboidratos. Removiam-se hemiceluloses e se perdia viscosidade da polpa. Um filme de terror e quem sofria era definitivamente a seletividade da polpação, a qualidade da polpa e seus usuários.

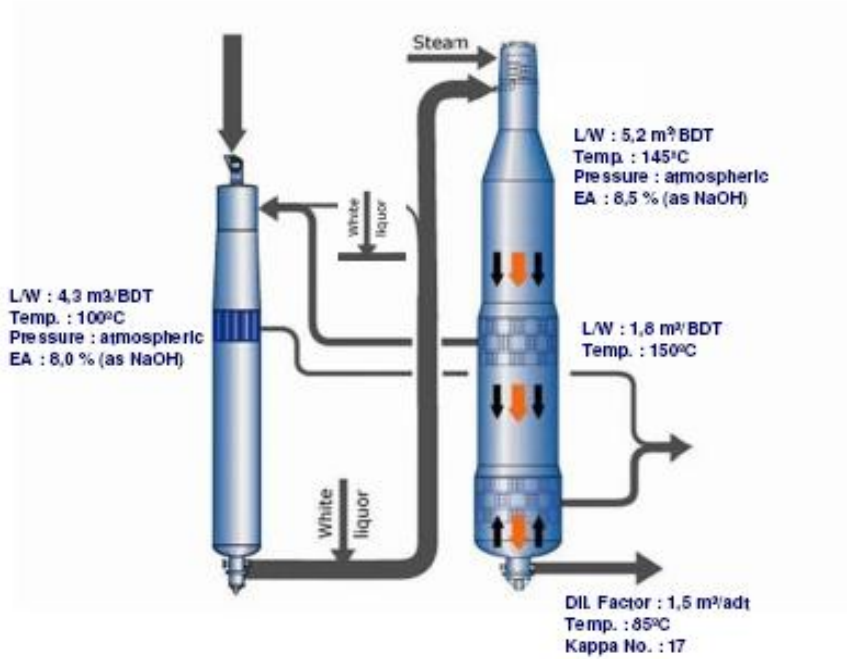
Os cavacos quando entravam na região de cozimento propriamente dita do digestor mostravam muitas desuniformidades: entre cavacos e no próprio cavaco individualmente. Essas desuniformidades se deviam às próprias irregularidades dos cavacos em suas dimensões, à presença de bolsas de ar em seus interiores, e principalmente, à muito má impregnação do licor de cozimento.

Como conseqüência, a polpa final produzida era muito mais irregular em termos de número kappa das diferentes fibras individuais. Tínhamos muitas fibras altamente deslignificadas e com baixos números kappa na saída do digestor (por volta de 10) e muitas fibras praticamente sem deslignificação (números kappa acima de 100). Mais uma película de terror que resultava em consumos de cloro ativo total acima de 50 kg/adt, mesmo após a deslignificação com oxigênio. Na verdade, a deslignificação com oxigênio ficava inclusive com a missão de reduzir o teor de feixes de fibras da polpa, por cozimento complementar desses palitos e feixes de fibras com

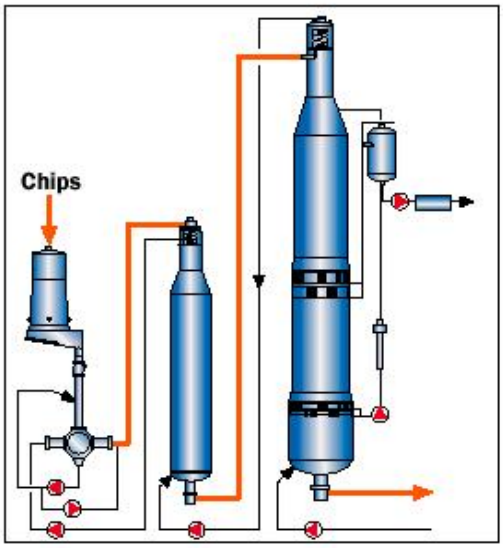
elevado número kappa. Mesmo sem terem sido desenhadas para essa função, tinham que acumulá-la. O próprio branqueamento ficava com a incumbência de deslignificar e individualizar fibras de feixes ("shives"); mas ao mesmo tempo, atacava outras com número kappa baixo.

Conforme o cozimento contínuo foi sendo aperfeiçoado e modificado pela divisão da carga alcalina e redução nas temperaturas das zonas de impregnação e cozimento, notaram-se ganhos que permitiram se continuar nessa linha de aperfeiçoamento tecnológico. Finalmente, isso acabou resultando em corpos adicionais, tanto para a impregnação dos cavacos a baixas temperaturas como também para mais eficiente lavagem dos cavacos/polpas ao final do cozimento.

O caminho do sucesso estava lançado: os investimentos podiam ser maiores em vasos adicionais para impregnação e lavagem, mas os benefícios eram tantos, que o "pay-back" era muito rápido.



Digestor "Compact Cooking" com vaso de pré-impregnação. Fonte: Silva, 2009



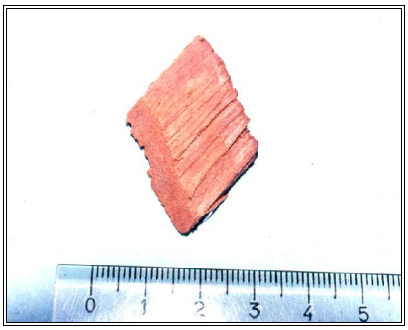
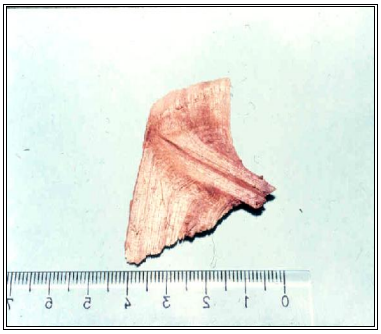
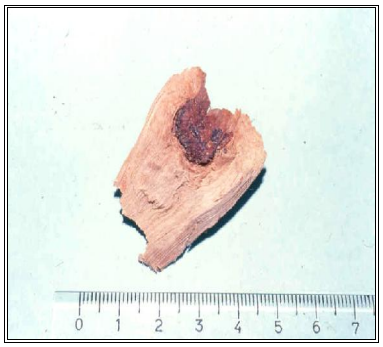
Digestor "Compact Cooking" com pré-vaporização e vaso auxiliar para impregnação dos cavacos. Fonte: Outzen, Kvaerner, 2002)

A boa impregnação dos cavacos e a eficiente remoção de ar por pré-vaporização conseguiram tornar os digestores mais simples e o branqueamento mais fácil e econômico. Observem que em passado recente necessitava-se de 40 a 50 kg de cloro ativo equivalente para se branquear uma polpa deslignificada com oxigênio de eucalipto com número kappa 10 a 11 até alvura 91% ISO. Agora isso é atingido com cerca de 30 kg/adt. Ou seja, melhorar o cozimento não melhora só o rendimento da polpação, mas toda a fábrica de celulose kraft. Menos cloro ativo, menos efluentes, menos água de lavagem, menos investimentos em estágios de branqueamento e em tratamento de efluentes, menores teores de organoclorados, melhor qualidade da polpa, menos desclassificações, menos repolpeamento, etc., etc. – enfim, esses são apenas parte dos muitos ganhos.

Relembrando então: a pré-vaporização e a impregnação de cavacos eficientes, a distribuição da carga alcalina, a extração e troca de licores "contaminados" com constituintes ou componentes dissolvidos da madeira, as baixas temperaturas ao longo do cozimento e as muito eficientes lavagens da polpa permitem: maior retenção de hemiceluloses, menor consumo energético de vapor, maiores rendimentos em produção de celulose, menores consumos específicos de madeira, melhor branqueabilidade e maior resistência da polpa branqueada de eucalipto. Esses são apenas alguns dos muitos ganhos, não queremos ficar repetindo para não sermos cansativos.

Entretanto, para fixar conceitos vamos relembrar que a mais eficiente impregnação dos cavacos favorece:

- Redução do teor de rejeitos incozidos e de feixes de fibras;
- Redução do número kappa;
- Maior uniformidade do número kappa entre as fibras da polpa;
- Menor consumo de álcali efetivo;
- Maior rendimento de polpação;
- Menor consumo unitário de madeira por tonelada de polpa seca;
- Menor tempo de cozimento;
- Menor necessidade de investimentos no branqueamento e planta química;
- Aumento de produção e de produtividade.

Cavacos e cavacos: cabe à impregnação do licor equalizar toda essa diversidade

Através da adequada impregnação dos cavacos poderemos colocar os reagentes alcalinos mais uniformemente na matriz lignocelulósica em condições de mínima drasticidade para os carboidratos. Os cavacos já impregnados com o licor de cozimento e com a quantidade de íons hidroxila adequada para a deslignificação, podem então atingir as temperaturas mais altas onde ocorrerá a deslignificação mais intensa e principal. A partir daí o número kappa cairá de cerca de 140 para 20 - 25 (muito rapidamente) e depois para 15 a 18 (mais lentamente na deslignificação residual). Importante que o cavaco não esteja apenas molhado ou impregnado de licor. Deve haver também suficientes hidroxilas e hidrosulfetos para a deslignificação. Se faltar álcali poderá haver inclusive reprecipitação de lignina já anteriormente dissolvida. Isso seria um desastre, pois ela será muito mais difícil de ser removida, inclusive no branqueamento.

O interesse é então de se ter cavacos com quantidades e qualidades de licor de cozimento adequadas, uniformes e suficientes dentro deles. Aquela desuniformidade de cavacos mal impregnados do passado é algo a ser banida de nossas fábricas e de nossas lembranças. Além disso, a impregnação dos cavacos permite melhor performance do cozimento em termos de transferências de massa e de calor nesses fragmentos de madeira.

Qualquer procedimento que pretenda otimizar o cozimento kraft deve iniciar pela otimização da impregnação dos cavacos, caso contrário, estará navegando às cegas. Isso poderá ser acompanhado pelas quantidades de

rejeitos gerados, pelas quantidades de aglomerados de fibras presentes nas polpas e pelas maiores exigências em reagentes químicos no branqueamento. Tudo isso reflete o fato de termos tido cozimento insuficiente para alguns ou muitos cavacos. Enquanto isso, outros cavacos poderão estar sobre-cozidos. A polpa final até que poderá ter um número kappa médio relativamente constante, mas estará com enormes variações em suas fibras: algumas muito cozidas e outras pouquíssimo deslignificadas. O número kappa médio pode até ser aparentemente adequado, mas existirá uma enorme variação que se refletirá na performance da polpa logo a seguir no branqueamento. Polpas que branqueiam mal, consumindo muito cloro ativo, ou estão mal lavadas ou mal cozidas. Ou ambos, o mais comum.

Devemos sempre ter em mente que a madeira dos eucaliptos é relativamente solúvel em soluções alcalinas, mesmo em condições suaves e a baixas temperaturas. Já falamos sobre isso, mas é bom reforçar. A solubilidade varia em função do tipo de álcali - NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ – da temperatura, da concentração e do tempo de reação. Em geral, a solubilidade em álcali da madeira do eucalipto varia entre 3 a 10%, mesmo à temperatura ambiente. A soda cáustica é o reagente alcalino mais eficiente para solubilizar esse tipo de madeira. Mesmo na temperatura amena de 20ºC, as maiores solubilizações da madeira do eucalipto ocorrem para concentrações de soda cáustica entre 6 a 10% (peso/peso). Isso eqüivale a cerca de 65 a 110 g NaOH/litro de solução e densidades de soluções de 1,07 a 1,09 g/cm³. Em condições usuais de polpação kraft, a concentração em álcali efetivo do licor de cozimento está bem abaixo dessas concentrações de máxima solubilização da madeira. Em geral, as concentrações em álcali efetivo no cozimento kraft estão entre 10 a 30 g NaOH/litro de licor. Entretanto, mesmo a água pura e ligeiramente aquecida remove entre 0,5 a 3% do peso da madeira.

Parte da alcalinidade consumida pela madeira se deve às reações com os grupos acetila, que são os principais grupos ácidos da madeira dos eucaliptos. A madeira dos eucaliptos possui cerca de 30 a 40 mg de grupos acetila por quilograma seco de madeira. Esses grupos são completamente destruídos e consumidos pelos íons hidroxila. O consumo estequeométrico de soda cáustica pelos grupos hidroxila é de 40 gramas de soda cáustica (NaOH) por 43 gramas de grupos acetila.

Conforme o álcali do licor de cozimento entra para o interior da madeira, ele vai sendo consumido pelas reações em que se envolve. Para tentar repor esse álcali consumido, mais íons hidroxila se deslocam por difusão para essa região mais pobre em hidroxilas (pois elas foram consumidas). Ocorre então uma difusão constante de íons hidroxila em contra-fluxo com os íons acetila que foram reagidos e se transformaram em acetatos solúveis no licor.

Portanto, a impregnação dos cavacos é algo de muito dinamismo e não ocorre de forma alguma passivamente. Não podemos imaginar que esteja apenas ocorrendo uma penetração laminar de líquido para dentro da madeira. Está isso sim, acontecendo reações químicas que vão alterando as concentrações nesse meio e as próprias velocidades de difusão. Além disso, gera-se calor por reações exotérmicas que também vão afetar a viscosidade a a fluidez do líquido. Tanto há consumo de reagentes químicos, como ocorre geração de novos compostos químicos devido às reações químicas rápidas e eficientes.

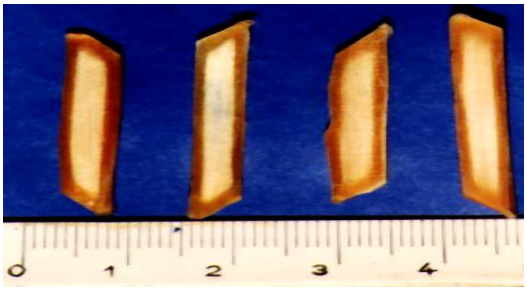
Quanto maior a concentração de soda cáustica no licor de cozimento, até cerca de 10 a 12% (difícil de ser verificada no processo kraft), maior será o consumo de soda pela madeira e maior será a degradação das hemiceluloses e dos extrativos.

As reações dos íons hidroxila e dos grupos acetila das hemiceluloses estabelecem gradientes de concentrações tanto de álcali (hidroxila), como de constituintes dissolvidos da madeira. Conforme o licor penetra a madeira e a impregna, os espaços vazios vão sendo ocupados. O cavaco fica molhado de licor. Imediatamente após essa penetração, onde o licor entra para dentro dos vazios da madeira por diferenças de pressão, passa a ocorrer um processo de difusão de íons na fase líquida. A difusão obedece a diferenças de concentrações, movendo-se os íons das regiões de maior concentração para as de menor.

Portanto, no processo de impregnação dos cavacos, temos basicamente dois fenômenos principais:

Penetração:
Entrada de licor nos vazios, na porosidade, na capilaridade da madeira. Essa penetração e fluxos ocorrem por gradientes de pressão. Quando a pressão externa é maior que a interna, o licor penetra para o interior dos cavacos. Essa pressão externa pode ser aumentada pela própria tecnologia em uso.

Difusão:
Entrada de íons hidroxila e hidrosulfeto para o interior de uma madeira já úmida (com licor ou umidade natural) e que ocorre graças às diferenças de concentrações desses íons.



Impregnação de cavacos. Fonte: Costa et al., 2004

A penetração é muito mais rápida do que a difusão. A difusão em cavacos encharcados e umedecidos é um fenômeno de baixa velocidade, mas ocorre em todas as direções da madeira. Para comparar as diferenças de velocidade da difusão, há que se ter bastante controle das concentrações dos íons hidroxila e hidrosulfeto no licor. Afinal, essa velocidade é função dessas concentrações. Se as concentrações se eqüivalem, a velocidade de difusão se anula. Por isso, se a concentração desses íons ficar baixa no licor mãe, aquele que alimenta os cavacos pelo lado externo, a difusão desses íons para dentro dos cavacos se reduz e pode até parar.

Conclusivamente: a difusão é muito sensível à concentração de íons no licor de cozimento, enquanto a penetração não é. Na verdade, a penetração consiste apenas em uma entrada física do licor, que se torna dinâmica pelas reações químicas que ocorrem. Mas ela ocorreria, mesmo se não tivéssemos íons alcalinos e apenas tivéssemos diferença de pressão. Por outro lado, a solução cáustica provoca um inchamento da madeira. Esse inchamento favorece tanto a penetração (menos) como a difusão (mais), que se aceleram com ele. Quanto maior o inchamento (função do maior pH), maior serão as velocidades de penetração e de difusão. O inchamento é dramaticamente afetado pelo pH do meio alcalino, é baixo a pH's 10 a 12 e muito alto a pH's 13 a 14.

Como a penetração é um fenômeno físico de entrada do licor através da porosidade e capilaridade, ela é mais efetiva e rápida em cavacos mais secos. Entretanto, quanto mais seco os cavacos, maior a quantidade de ar que eles contêm. Conforme o licor penetra o interior dos cavacos, ele vai empurrando o ar, que ficará cada vez mais aprisionado no centro dos mesmos. O ar que vai sendo pressionado em todas as direções, vai oferecendo uma contrapressão que reduz a diferença de pressão que promove a entrada do licor. Portanto, quanto mais o licor penetra, mais vai diminuindo a sua velocidade pela contrapressão exercida pelo ar aprisionado. Chega um momento em que a velocidade de penetração é anulada - isso ocorre quando a diferencial de pressão fica igual a zero. Nesse momento, só se consegue colocar de novo o licor para dentro dos cavacos se aumentarmos a pressão externa ou se tivermos uma forma de extrair o ar interno. Em parte, esse aumento de pressão é dado pela coluna de cavacos

que desce conforme ocorre a impregnação no vaso de impregnação. A coluna de cavacos faz uma pressão hidrostática que eleva a pressão, comprime e colapsa os cavacos inchados e com isso, ajuda a penetração do licor e a expulsão do ar. Outra forma do ar interno ser removido é pela difusão do ar através do próprio licor. O escape do ar é também muito afetado por micro-fissuras e micro-fraturas que os cavacos venham a ter em sua estrutura, em especial em sua espessura. Cavacos com danos mecânicos são indesejáveis no processo sulfito, mas são bem-vindos no processo kraft. Pelas micro-fissuras o ar escapa, já que se abrem outros capilares como via de transferência de massas. Por essa razão (presença de fissuras e danos) é que os cavacos industriais são mais facilmente impregnados que os cavacos de laboratório fabricados a mão.

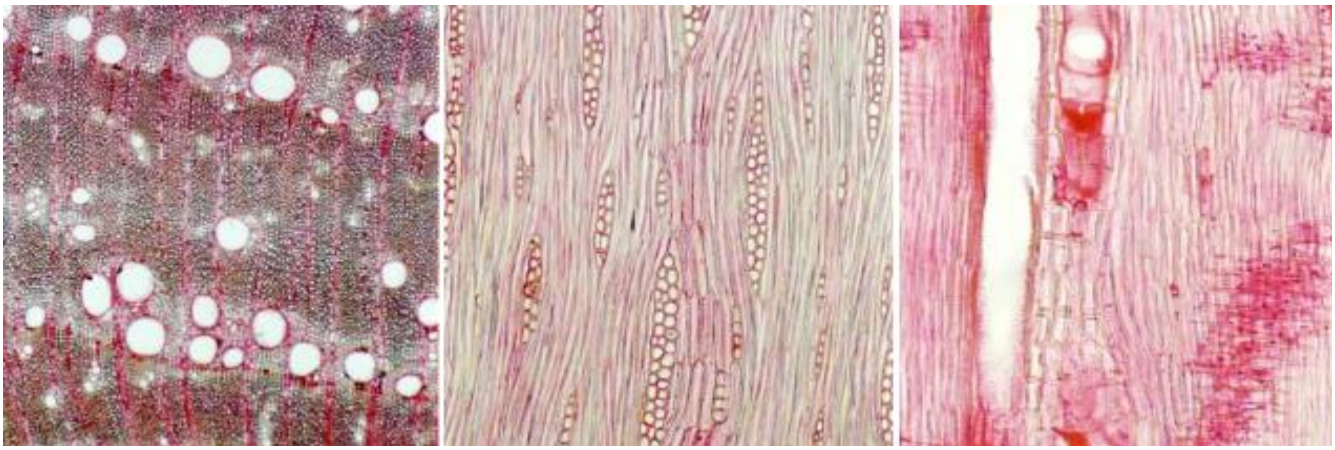
Já os cavacos muito secos, super secos, são mais difíceis de sofrerem inchamento de início. Isso devido ao fenômeno de histerese (dificuldades de rehidratação de material lignocelulósico devido à ação de secagem). Entretanto, essa dificuldade é temporária, pois a soda cáustica em pH elevado vence com o inchamento das paredes celulares as barreiras que a histerese provoca.

As altas pressões são pré-requisitos importantes para a eficiente penetração do licor. Quanto maior for a penetração do licor, melhor será a difusão de íons que ocorre também. Importante ressaltar que a penetração e a difusão ocorrem concomitantemente. Conforme o licor vai penetrando na madeira e os íons hidroxila vão sendo consumidos, novos íons hidroxila vão sendo deslocados para repor esses consumidos, graças aos gradientes de concentração que se formam. Muito dinamismo acontecendo ao mesmo tempo, concordam?

Muitos autores vem apresentando importantes estudos para modelar o processo de impregnação dos cavacos. Com isso, podem oferecer uma ferramenta simples e barata para o mais eficiente controle e otimização do processo kraft. Dentre esses magníficos autores, que têm levado muita ciência aos estudos de impregnação, destacamos nossos estimados amigos: Miguel Zanuttini e Panu Tikka e seus usuais co-pesquisadores: Sergey Malkov, Maria Cristina Inalbon e M. Määttänen.

A seguir um quadro resumo para lhes caracterizar melhor as diferenças entre Penetração e Difusão – os dois mecanismos fundamentais para a impregnação dos cavacos com líquidos e com íons ativos de polpação.

PENETRAÇÃO	DIFUSÃO
• Ocorre preferencialmente na direção longitudinal da madeira	• Ocorre em todas as direções (longitudinal, tangencial e radial)
• Ocorre em madeira seca	• Ocorre em madeira saturada com água (umidade) ou licor
• Ocorre por penetração física através capilares da madeira (lúmens de fibras, vasos, parênquima)	• Ocorre via fase líquida
• Bem mais rápida (5 a 15 vezes mais rápida)	• Bem mais lenta
• Consegue ser efetiva em distâncias longas, desde que haja diferencial de pressão	• É efetiva apenas em distâncias curtas e preferencialmente na espessura dos cavacos
• Tem dificuldades de ocorrer em madeiras com poros obstruídos por tiloses	• Não toma conhecimento das tiloses e ocorre em todas as direções
• Pouco sensível às concentrações do licor (até mesmo a água pura penetra a madeira pelas mesmas leis)	• Muito sensível às concentrações do licor
• Favorecida pelos diferenciais de pressão	• Favorecida pelos diferenciais de concentrações
• Não muito afetada pelo inchamento da madeira devido ao álcali	• Altamente afetada pelo inchamento das paredes celulares



Caminhos anatômicos para a impregnação da madeira. Fonte: Yang, 2006

Vaso industrial de pré-impregnação de cavacos. Fonte: Outzen, Kvaerner, 2002

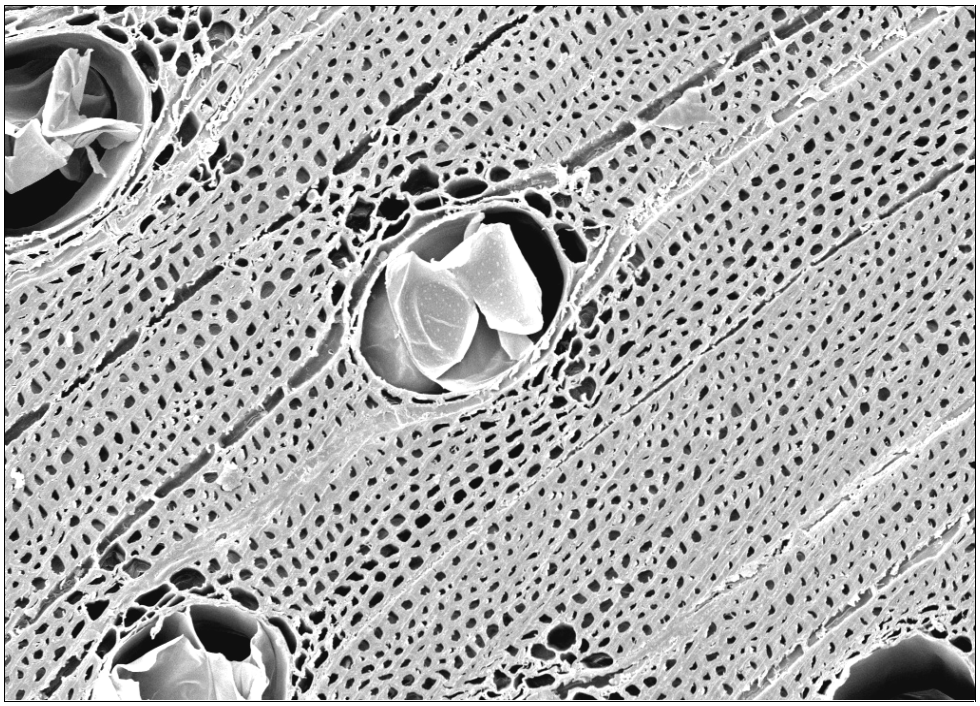
==========

OS CAVACOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO E SUA MAIS EFICIENTE IMPREGNAÇÃO PELO LICOR KRAFT DE COZIMENTO

A madeira do eucalipto é um material extremamente variável, como já vimos no capítulo 14 desse nosso **Eucalyptus Online Book**. Teremos mais capítulos em futuro não muito distante para lhes apresentar mais sobre a qualidade e anatomia da madeira dos eucaliptos e sobre os processos de produção de cavacos de excelente qualidade.

De qualquer forma, agora é importante saber que essa variabilidade ocorre dentro da própria árvore (sentido base/topo e medula/casca), entre árvores, entre espécies e entre gêneros do que se estipula chamar de eucaliptos (*Eucalyptus, Corymbia* e *Angophora*).

Nas árvores mais maduras, ainda temos a formação de um cerne mais impregnado de extrativos, o que acaba por causar uma variabilidade adicional em relação à impregnação. Esse cerne tem sua porosidade diminuída e isso afeta a entrada do licor de cozimento, pela dificuldade do licor penetrar pelos capilares (lúmens dos vasos, parênquimas e fibras). Os extrativos se acumulam nos lúmens dos vasos e em bolsas tipos vacúolos nas células de parênquima radial.



Tiloses obstruindo vasos na estrutura da madeira de eucalipto.
Elas reduzem a capilaridade e formam barreiras à penetração do licor que ficará retardada. O licor terá que degradar extrativos que entopem os lúmens para poder abrir caminho à sua penetração.

As principais características da madeira dos cavacos e que vão afetar a impregnação pelo licor são as seguintes:

- **Densidade básica da madeira**

Quanto mais densa a madeira, maior é a quantidade de paredes celulares e de "substância madeira" em um mesmo volume de madeira. Com isso, a porosidade e a capilaridade ficarão menores e isso tem relação direta com a impregnação. Madeiras mais densas possuem menor espaço para a entrada de líquidos (menos volume de vazios).

É muito fácil se calcular isso. Vejam os dois exemplos que forneceremos a seguir para uma determinada espécie de *Eucalyptus*. Vamos supor hipoteticamente que se trata de *E.saligna*. Sejam dois cavacos de *E.saligna*, cada um com uma grama seca de peso. Só que um cavaco é de uma região próxima à medula de uma árvore jovem e possui densidade básica 0,4 g/cm³. Já o outro, é de uma região próxima à casca de uma árvore mais velha. Por isso, é mais denso e tem densidade básica 0,55 g/cm³. Essa situação é totalmente possível de ser encontrada em nosso dia-a-dia fabril, não é de forma alguma algo inusitado.

Para fins de cálculo, vamos admitir a densidade da "substância madeira" ou "substância parede celular da árvore" como sendo igual a 1,53 g/cm³, como diz a literatura de forma clara e abundante. Admitiremos também que a densidade da água é igual a 1 g/cm³.

Ficaríamos então com as seguintes duas situações:

Caso 1: <u>Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,4 g/cm³</u>

Volume do cavaco = 1 g / 0,4 g/cm³ = 2,5 cm³

Volume de "substância madeira" ou de "100% paredes celulares" nesse cavaco = 1 g / 1,53 g/cm³ = 0,65 cm³

Volume de vazios desse cavaco = 2,5 - 0,65 = 1,85 cm³

Porosidade ou capilaridade nesse cavaco capaz de ser encharcada por licor = 1,85 x 100 / 2,5 = 74%

Máxima umidade que esse cavaco pode reter em sua condição de saturação plena = 1,85 g de H_2O/ (1 g madeira + 1,85 g de H2O) = 65%

Caso a densidade do licor de cozimento fosse 1,08 g/cm³, se não ocorresse inchamento algum devido à alcalinidade do licor, e se todo o licor estivesse saturado de licor em sua porosidade (sem água livre superficial), teríamos:

Peso seco de madeira = 1 grama
Peso total de licor ocupando vazios = 1,85 cm³ x 1,08 g/cm³ = 2 gramas
Relação Licor/Madeira = 2 : 1

Entretanto, graças ao inchamento da madeira, essa relação pode alcançar relações de 2,5 a 2,7 : 1.

Caso 2: <u>Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,55 g/cm³</u>

Volume do cavaco = 1 g / 0,55 g/cm³ = 1,82 cm³

Volume de "substância madeira" ou de "100% paredes celulares" nesse cavaco = 1 g / 1,53 g/cm³ = 0,65 cm³

Volume de vazios desse cavaco = 1,82 - 0,65 = 1,17 cm³

Porosidade ou capilaridade nesse cavaco capaz de ser encharcada por licor = 1,17 x 100 / 1,82 = 64,3%

Máxima umidade que esse cavaco pode reter em sua condição de saturação plena = 1,17 g de H_2O/ (1 g madeira + 1,17 g de H2O) = 54%

Caso a densidade do licor de cozimento fosse 1,08 g/cm³, se não ocorresse inchamento algum devido à alcalinidade do licor, e se todo o licor estivesse saturado de licor em sua porosidade (sem água livre superficial), teríamos:

Peso seco de madeira = 1 grama
Peso total de licor ocupando vazios = 1,17 cm³ x 1,08 g/cm³ = 1,26 gramas
Relação Licor/Madeira = 1,26 : 1

Entretanto, graças ao inchamento da madeira, essa relação pode alcançar relações de 1,6 a 2,0 : 1.

Observem amigos, o enorme efeito da densidade básica da madeira na acessibilidade e na capacidade de retenção de licor de cozimento pelo cavaco de madeira de eucalipto. Lembrem-se também da importante influência do inchamento alcalino da madeira.

A porosidade natural da madeira de eucalipto é constituída pela capilaridade dos lúmens de suas células (vasos, fibras libriformes, células parenquimatosas, etc.). Além desses macro-capilares que são os lúmens, existem os micro-capilares nas paredes, tais como as pontuações e os pequenos canais entre fibrilas. Esses últimos são mais freqüentes quando a madeira se resseca. São ainda comuns as chamadas micro-fissuras e micro-fraturas nas paredes e entre as células da madeira. Esses tipos de fissuras são comuns nos cavacos e menos comuns na madeira em toras. Isso porque a ação mecânica de picar a madeira é muito impactante sobre a estrutura da madeira.

O importante é estar sempre atento aos seguintes tipos de componentes na estrutura dos cavacos:

- Espaços ocupados por paredes celulares;
- Espaços vazios totais;
- Espaços vazios ou capilaridade ocupada por ar ocluso;
- Espaços vazios ou capilaridade ocupada por umidade (água).

A remoção do ar e sua substituição por água ou licor definitivamente melhora a impregnação dos cavacos, mesmo que o mecanismo de penetração seja desfavorecido. Isso porque a grande barreira na impregnação é o ar e não a água. Essa não oferece barreiras para a difusão, pelo contrário favorece por ter concentração nula em íons ativos. Mesmo com um pouco mais de tempo, acabaremos impregnando por difusão um cavaco que entra no vaso de impregnação totalmente umedecido com água. Já se ele entrar totalmente seco, será muito difícil a remoção do ar de seu interior.

Reforça-se assim a importância da pré-vaporização e aquecimento dos cavacos para expansão do ar e reumedecimento dos cavacos de madeira. Essa é uma etapa vital para a adequada polpação kraft. Quem não a estiver fazendo, deve estar pagando um preço caro. Ou então está usando madeira verde recém abatida, o que é muito interessante e desejável em algumas situações.

- **Integridade e danos mecânicos nos cavacos**

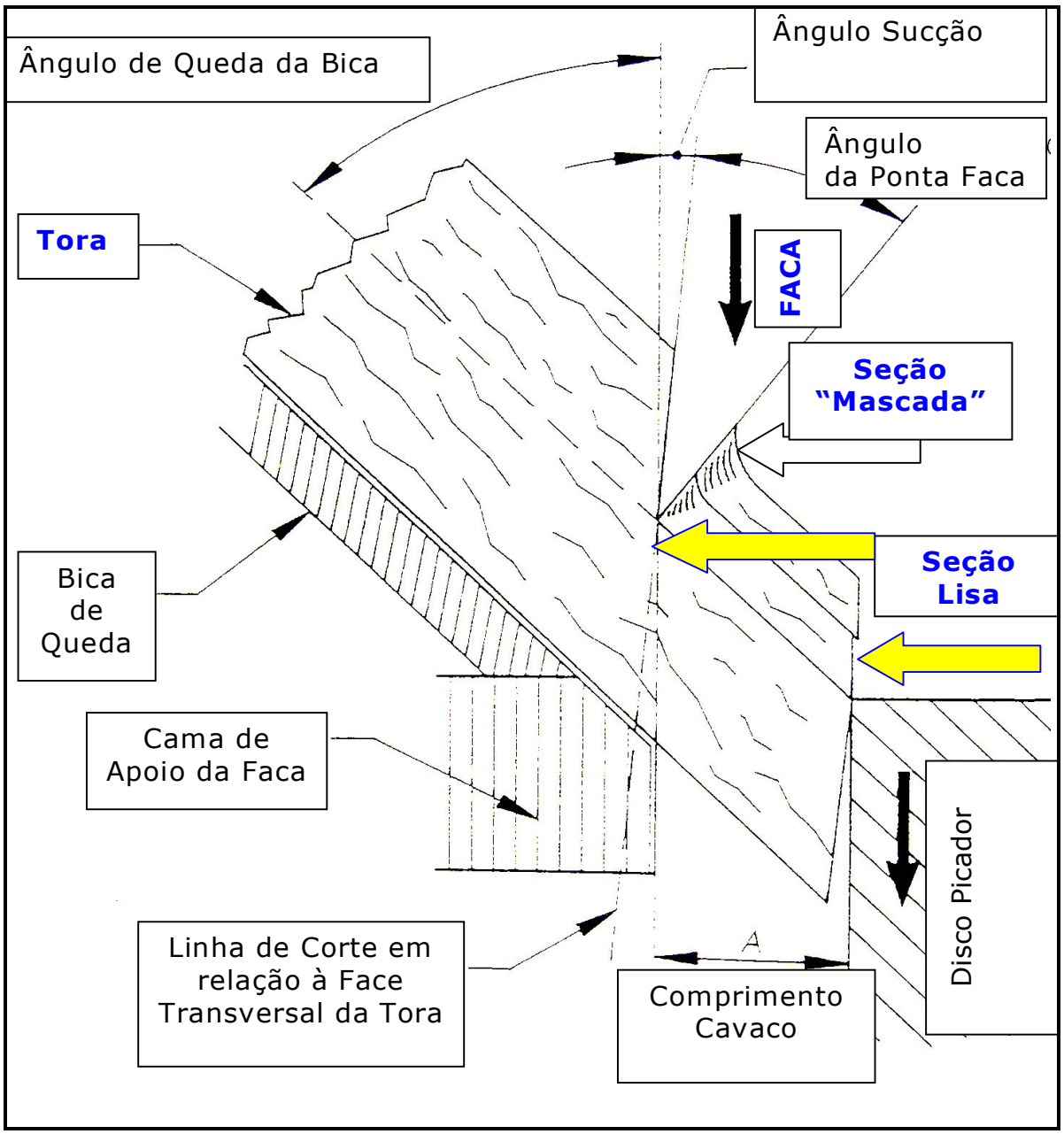
Os cavacos industriais são ricos em micro-fissuras que são muito valiosas para a impregnação pelo licor. Quanto mais fissurado estiver o cavaco, desde que não existam danos às fibras, maior será a facilidade do licor entrar dentro dele e de expulsar o ar interno. Essas micro-fissuras são muito comuns na espessura dos cavacos, já que é nessa direção que os cavacos sofrem danos devido ao próprio desenho das facas e dos picadores.

Cavacos feitos à mão em laboratório, que muitos acreditam que sejam os ideais, são bem mais difíceis de serem impregnados. Isso precisa ser conhecido pelos pesquisadores, que devem compensar com maior tempo de impregnação em suas pesquisas. Além disso, nos laboratórios, é comum secar os cavacos para evitar que se mofem no armazenamento. O resultado disso é também maior dificuldade na impregnação.

Voltando ao picador industrial, quando a faca corta uma fatia da tora de madeira, ela está cortando cavacos que possuem entre 1,5 a 2,5 cm de comprimento e largura e espessura de 1 a 8 mm. Os cavacos preferidos são os que possuem espessura entre 2 a 5 mm, e os acima de 8 mm são considerados sobre-espessos.

A curiosidade maior é a forma como essa fatia é retirada. O topo dos cavacos é sempre a seção transversal da madeira, ou seja, onde está a máxima capilaridade para ser penetrada. Isso na parte de cima e de baixo do cavaco. Acontece que existem diferenças gritantes entre a parte de cima e de baixo dos cavacos, quando considerados como tendo seu eixo na direção das fibras da madeira. Tudo se relaciona ao desenho das facas, que possuem um lado plano e outro em ângulo. A fatia de madeira é empurrada contra esse ângulo e vai-se estilhaçando e se danificando com essa pressão. Essa seção de um lado de topo dos cavacos fica "mascada", com maiores danos que a outra seção, que se mantém mais lisa. No local onde o lado liso e plano da faca corta, a fatia fica bem lisa, quase sem danos mecânicos. Pelo que já vimos, fica claro que essa seção mais danificada tem maior capilaridade criada por danos mecânicos do que a seção absolutamente lisa. Logo, a seção lisa do topo dos cavacos tem penetração mais lenta do que a seção oposta mais danificada, com mais fissuras e fraturas. Isso apesar das duas corresponderem à seção transversal da madeira, com suas capilaridades anatômicas se oferecendo ao licor para que esse venha a penetrá-las.

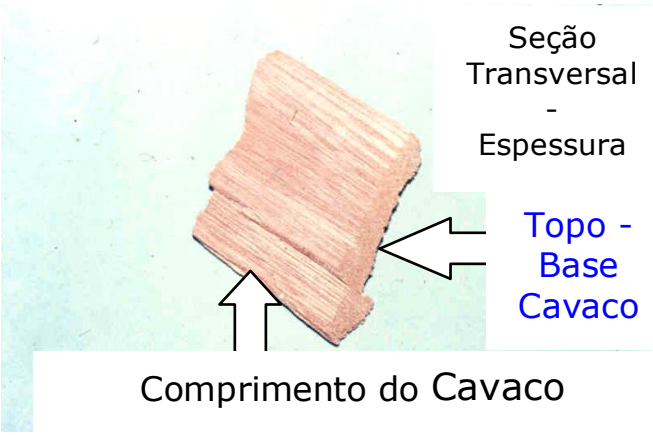
Observem o que dissemos na figura que está apresentada a seguir.



Corte do cavaco industrial mostrando que uma seção do topo dos cavacos ficará mais mascada que a outra que ficará mais lisa. Fonte: Smith, 1998

Fatia de madeira picada industrialmente mostrando a face lisa do corte

Mesma fatia de madeira cortada pelo picador antes de virar cavacos pela ação mecânica, mas vista do lado "mascado" e comprimido



Cavaco de madeira de eucalipto

- **Distribuição das dimensões dos cavacos**

Nas fábricas existe uma preocupação de se produzirem cavacos com espessuras variando entre 2 a no máximo 8 mm. Há uma concordância técnica entre todos de que os cavacos muito finos (palitos, "pin chips" e serragem) não são muito desejados pelo excesso de danos mecânicos e maiores consumos de químicos ativos na polpação. Por outro lado, os cavacos sobre-espessos, mais espessos que 8 mm, são muito difíceis para serem impregnados.

Os cavacos muito espessos são causados por madeiras de muito alta densidade básica ou então por defeitos da madeira (nós, madeira doente, etc.). Podem ainda serem resultados da má performance do picador, ou da ponta da tora quando a mesma toma o primeiro impacto com a faca do picador (para picadores com alimentação inclinada).

As madeiras mais densas resultam em geral a cavacos mais espessos, não temos dúvidas alguma sobre isso. Por essa razão, elas deveriam merecer picadores com ajustes de facas especiais para elas. Com a regulagem de facas para cavacos mais curtos, teremos cavacos menos espessos também. Algo muito simples, mas quase sempre esquecido nas fábricas. Com cavacos espessos, as dificuldades de impregnação serão inevitáveis. Aumentarão: o teor de rejeitos e o consumo de álcali efetivo. Reduzirá: o rendimento em conversão da madeira a celulose.

Nas nossas fábricas não é muito comum o ajuste do comprimento dos cavacos em função da qualidade da madeira. Isso é feito só para situações mais extremas. Como há forte correlação entre o comprimento e a espessura dos cavacos, o ajuste é simples e poderia se mais praticado. Por conseqüência disso, os cavacos mais compridos são também mais espessos, para uma mesma densidade básica da madeira.

Os operadores dos picadores não são muito motivados a reduzir o comprimento dos cavacos porque podem perder produção e gastam mais energia para picar o mesmo comprimento linear de toras. Isso porque uma mesma tora terá que ser fatiada mais vezes quando convertida a cavacos de menor comprimento.

Acontece que o comprimento dos cavacos é a dimensão mais importante para a penetração do licor via diferencial de pressão. Lembrem-se que o licor penetra preferencialmente pela seção transversal da madeira e que ela está nas duas extremidades do cavaco (em seu topo superior e inferior, quando olhado no sentido das fibras da madeira). A seção transversal é a seção de máxima capilaridade da madeira disponível para penetração. Nessa seção, temos entre 40 a 45% de porosidade ou poros livres (lúmens) para penetração, muito maior que nas outras seções (tangencial e radial). É por isso que a penetração é tão rápida pelo topo e pela base dos cavacos.

Quando a penetração deixar de ser importante e cessar, a impregnação só continuará acontecendo pela difusão. É nesse momento que a espessura dos cavacos ganha muita importância. As regiões do cavaco ainda não impregnadas terão que receber o licor via difusão, inclusive com a dissolução e posterior difusão de algum ar ocluso para a fase líquida. Como as velocidades de impregnação e difusão no sentido radial e tangencial são baixas, a menor dimensão agora e que se torna a mais importante é exatamente a espessura dos cavacos. Exatamente por ser a menor dimensão. Muito se fala na importância da espessura dos cavacos como sendo crítica para a impregnação. Acontece que tão importante como a espessura é exatamente o comprimento dos cavacos. Até mesmo porque elas são fortemente relacionadas como já vimos. Cavacos mais curtos e mais finos são definitivamente mais facilmente impregnados. Não há necessidade de muita sabedoria para enxergar isso.

Mesmo que os cavacos demandem mais energia e mais tempo de picagem para serem produzidos mais curtos (e mais finos como resultado imediato), isso é definitivamente favorável para o cozimento kraft, dentro de certos limites. Não estamos advogando produção de palitos. Apenas ao invés de cortar fatias de madeira com 2,6 mm para o comprimento de cavacos, fazer com 2,2 - por exemplo. Vale a pena se avaliar em termos de ganhos em redução de rejeitos, de aumento de rendimento, de produtividade do digestor, de número kappa, de consumo de químicos no branqueamento, etc., etc. Recomendo sempre esse tipo de avaliação tão simples. À vezes um investimento no setor de preparação de cavacos se paga em pouquíssimo tempo pela alta taxa de retorno que possa apresentar. Muitas vezes, o operador dos picadores acredita que está fazendo uma economia de energia aumentando "um pouco" o tamanho dos cavacos, mas na realidade ele está trazendo inúmeros problemas para as áreas de processo seguintes.

As dimensões dos cavacos são controladas pelo operador dos picadores, mas também pelo estágio tecnológico dessas máquinas. Investir na modernização dos equipamentos da área de preparo de madeira é infelizmente algo não muito comum nas fábricas existentes. Parece que todos os gestores estão sempre motivados a investir na modernização das caldeiras de recuperação, digestores, branqueamento, máquinas de secagem, etc. Fica então a missão aos picadores de continuar quebrando a madeira em pedaços, sem que as pessoas se apercebam que exatamente ali nos cavacos é que começa a polpação. Só pela redução do teor de rejeitos se pode aumentar o rendimento em cerca de 1 a 2% base madeira. Isso significa cerca do dobro base polpa.

Os cavacos mais adequados facilitam a penetração e a difusão do licor e conduzem a polpações mais seletivas e eficientes. Pena que muitos gestores teimam em não ver essas vantagens.

Bom, de qualquer maneira, mesmo que não consigamos modernizar nossos picadores, é importante manter seu estado de manutenção, ajustes e controles em condições otimizadas. Isso significa ter atenção para:

- Facas afiadas;
- Contra-facas e blocos em bom estado;
- Adequados ângulos das facas;
- Diâmetros de toras relativamente selecionados para não se picar toras de diâmetros muito diferentes;
- Idem para a densidade básica da madeira.

- **Umidade dos cavacos**

Os cavacos mais úmidos, que se originam de árvores com menor tempo pós-colheita, possuem maior facilidade de serem impregnados, apesar de menores velocidades de penetração de licor. Quanto mais úmido o cavaco, menor é a velocidade inicial de penetração do licor de cozimento. Esse excesso de água torna-se uma barreira à livre entrada do licor para dentro do cavaco. Entretanto, esses cavacos vão possuir muito menos ar em seu interior, que é mais rico em água da umidade. Por isso, mesmo com uma menor velocidade de penetração inicial, a penetração não é tão prejudicada pois ela pode continuar por mais tempo, já que a contrapressão pelo ar interno é menor. Adicionalmente, a "madeira verde" favorece a difusão dos íons do licor de cozimento. Mais uma vez, é importante reforçar que o ar e não a água é a maior e pior barreira à impregnação dos cavacos. Por essa razão que é preferível se terem cavacos mais úmidos e com menos ar dentro deles, mesmo que a penetração inicial seja mais lenta.

- **Variabilidade no tipo de madeira**

Já vimos que é muito importante se controlar ao máximo a variabilidade da qualidade da madeira e não apenas as dimensões dos cavacos. No caso da impregnação pelo licor, é vital a densidade básica da madeira, pois ela se relaciona diretamente com o volume de vazios (porosidade) da madeira, como já descrito.

Além da densidade básica temos outras características não anatômicas que são importantes nas madeiras:

- Teor de extrativos;
- Teor de cerne e idade fisiológica desse cerne;
- Teor de grupos acetila e grupos urônicos;
- Permeabilidade da madeira;

- Hidrofilicidade e molhabilidade da perede celular;
- Presença de madeiras defeituosas;
- Presença de casca.

A polpação kraft é muito afetada pela presença de madeiras defeituosas e pela presença de casca das árvores. Dentre as madeiras com defeitos destacam-se: nós (regiões de inserção de ramos), madeiras doentes (cancro, insetos perfuradores, etc.), madeiras de florestas queimadas, madeira de reação, etc. Esses defeitos impactam na impregnação e prejudicam a polpação. Além disso, costumam resultar em cavacos mais irregulares, que se somam à sua constituição química diferenciada para pior.

==========

O LICOR DE COZIMENTO E SEU IMPACTO NA IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS DE MADEIRA

As características do líquido a impregnar a madeira são também muito importantes. Nos laboratórios de pesquisa, os cozimentos são em geral feitos a partir de licor branco sintético em água. Já nas fábricas, o licor de cozimento sempre é uma mistura de licor preto residual e licor branco. Esse último também não é totalmente ativo, já que contem bastante carbonato de sódio e outros sais de cálcio, magnésio, etc. Por outro lado, o licor preto residual contem altas quantidades de componentes dissolvidos da madeira, possui ainda residuais dos químicos ativos da polpação kraft (hidroxila e hidrosulfeto) e outros constituintes que se formam por reações no cozimento (especialmente alto teor de carbonato de sódio).

As razões para se usar o licor preto para se ajustar a relação Licor/Madeira na impregnação e depois no cozimento são as seguintes:

- Aproveitamento da alcalinidade ativa residual
- Aproveitamento da alta relação iônica HS^- / OH^-
- Valer-se do efeito benéfico e protetor dos íons hidrosulfeto;
- Fechar o máximo possível o ciclo de licores usados no processo, reduzindo perdas e diminuindo poluição;
- Enriquecer ainda mais o licor preto residual em sólidos antes de se enviar o mesmo à evaporação;
- Aproveitar o calor residual do licor preto.

Um cuidado especial que deve ser tomado nessa reutilização do licor preto é o de evitar condições que possam provocar a precipitação de lignina. Em condições de altas temperaturas e baixa alcalinidade, as chances de se

ter condensação e reprecipitação de alguma lignina presente no licor preto são altas. Portanto, muita atenção na alcalinidade residual e no pH desse licor de cozimento, quer ele esteja livre ou penetrado nos cavacos.

As principais características a serem controladas no licor de cozimento usado na impregnação dos cavacos são:

- Composição em termos de seus componentes ativos;
- pH;
- Tensão superficial;
- Viscosidade do licor;
- Capacidade de provocar inchamento na madeira (que é função de seu pH e do teor de soda cáustica);
- Solubilidade e saturação em ar do líquido (capacidade de absorver ou de reter o ar em solução);
- Capacidade de reagir com o oxigênio presente nos cavacos, reduzindo assim o volume de ar ocluso e que é barreira à penetração do licor.

São inúmeros os trabalhos de pesquisa na literatura que mostram que a impregnação dos cavacos com licor contendo licor preto é melhorada. Os ganhos principais são aqueles relacionados ao aumento do rendimento e às melhores propriedades da polpa kraft resultante (especialmente uma melhor proteção aos carboidratos). Esses ganhos se devem à maior seletividade do cozimento, principalmente pela alta concentração de íons protetores hidrosulfeto do licor preto residual.

Entretanto, a penetração do licor preto para o interior dos cavacos é bem mais vagarosa do que uma solução alcalina preparada só com água. Isso se deve à maior viscosidade do licor preto, maior densidade e maior concentração em componentes dissolvidos da madeira.

Para favorecer a mais rápida penetração dever-se-iam adotar temperaturas mais elevadas. Mas elas não são compatíveis com essa fase de impregnação. Já vimos que as melhores condições para impregnação estão nas temperaturas de 100 a 110ºC. Como as reações que ocorrem na impregnação são exotérmicas, a temperatura acaba se elevando alguns graus ao longo da fase de impregnação.

Existem alguns procedimentos que são adotados na prática industrial para acelerar a penetração do licor para o interior dos cavacos. São eles:

- <u>Armazenamento do licor preto a temperaturas altas</u>, próximas a 100ºC. Isso provoca perda de sua viscosidade pela despolimerização adicional da lignina. Entretanto, a estocagem provoca a redução da alcalinidade do licor preto e isso precisa ser controlado pela adequada adição de licor branco. Sem isso, o perigo de reprecipitação de lignina nos cavacos torna-se eminente.

- Adição de alcalinidade ativa ao licor preto. Quanto maior for a concentração de álcali efetivo no licor, mais rápida a penetração e a difusão na impregnação dos cavacos. A alcalinidade efetiva melhora a viscosidade do licor e provoca maior inchamento da madeira. Com isso, melhora-se o fluxo do licor de cozimento para o interior dos cavacos.
- Utilização de aditivos para alterar a viscosidade, a fluidez e a tensão superficial do licor de impregnação. Acontece que a mudança de tensão superficial pode ser favorável ao escoamento do líquido mas pode alterar a elevação capilar do licor nos lúmens. Isso precisa ser bem estudado a nível científico também.
- Utilização de tensoativos (surfactantes) para remoção de extrativos que estão prejudicando a impregnação. Pela ação dos surfactantes ocorre a desobstrução de espaços ocupados pelos extrativos (por exemplo, liberando os lúmens dos elementos de vasos). Os surfactantes são usados também para melhorar a molhabilidade das paredes celulares, tornando-as mais hidrofílicas. Eles também ajudam a dissolver ou emulsificar extrativos hidrófobos que prejudicam a molhabilidade das paredes celulares pelo licor.

O uso de surfactantes para acelerar a impregnação é muito contraditório. Nem todos os surfactantes possuem efeitos positivos. Os que têm mostrado melhores resultados para o caso dos eucaliptos têm sido os baseados em álcoois etoxilados, com outros componentes misturados para potencializar seu efeito. Os álcoois etoxilados umectam as células e solubilizam extrativos, lixiviando-os para fora dos cavacos. Como os vasos e os raios medulares (parênquima radial) são exatamente os constituintes anatômicos mais ricos em extrativos e são eles os principais canais para a penetração do licor, essa desobstrução é muito bem-vinda. Em alguns casos, utiliza-se associado o óxido de eteno, que tem a capacidade de reduzir a tensão superficial do licor de cozimento. Isso aumenta sua capacidade de fluxo, mas as quantidades precisam ser otimizadas. Há sempre o risco de se gastar com o produto, não melhorar nada, e às vezes, até piorar a operação. Cada caso é um caso a ser estudado e otimizado.

Os surfactantes/tensoativos são recomendados em situações mais extremas, quando a fábrica está em forte gargalo operacional na área de polpação. Eles são mais eficientes em casos de se trabalhar com cavacos secos, pois dependem de acesso mais livre aos cavacos.

Os surfactantes podem estar associados ou não à adição de antraquinona ao cozimento kraft. O objetivo do uso híbrido é potencializar ganhos. Há diversas situações de sucesso técnico e econômico, mas sempre se deve otimizar as dosagens caso-a-caso.

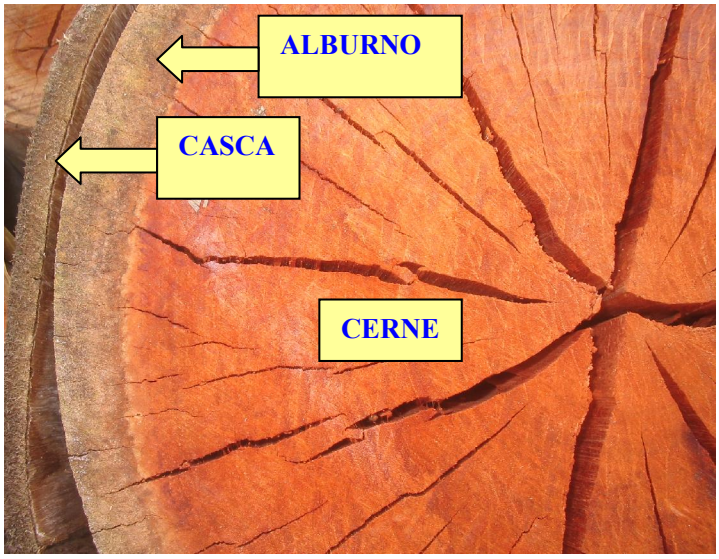
==========

A ANATOMIA DA MADEIRA DOS EUCALIPTOS AFETANDO A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Qualquer madeira de eucalipto é estruturada de forma tal que oferece resistência para suportar a copa e para manter a árvore vigorosamente em pé. Também é engenheirada em seus constituintes anatômicos de forma a oferecer capacidade para o transporte da seiva bruta mineral das raízes até a copa. Para isso, usa preferencialmente os elementos de vaso, que formam canais fantásticos de transporte dentro do xilema. Finalmente, a árvore também coloca em sua estrutura canais para o transporte da seiva orgânica elaborada pelas folhas. A maioria está na casca para o transporte vertical da seiva elaborada. Já na madeira temos os raios medulares, que são as principais células para transporte de alimentos às células ativas e vivas do xilema (madeira).

Em resumo, a árvore do eucalipto constrói uma sólida estrutura de paredes celulares cimentadas entre si pelas lamelas médias, ricas e concentradas em lignina. Essa estrutura, além de dar resistência à árvore, tem a missão de favorecer o fluxo de líquidos aquosos dentro da árvore. Existe portanto uma fabulosa e engenheirada rede de capilares no xilema. Isso pode ser notado quando se observam as diversas seções em corte das madeiras dos eucaliptos. Na seção transversal podem-se ver os lúmens das células que se interligam entre si por placas crivadas (entre elementos de vaso) ou por pontuações ou pontoações (entre vasos/parênquima, fibras/fibras e fibras/parênquimas). A rede de capilares da madeira visa atender principalmente o fluxo ascendente de seiva mineral (água e sais minerais absorvidos do solo). Lembrem-se que o fluxo principal de seiva elaborada ocorre em elementos crivosos no floema (casca da árvores). A seiva mineral circula principalmente no xilema ativo da árvore, que é a região do alburno mais próxima do câmbio.

O lenho inativo ou cerne, em geral, passa a receber a deposição de extrativos com a finalidade de protegê-lo contra ataque por saprófitas e para prevenir sua deterioração. O cerne é então mais rico em extrativos polifenólicos, que são hidrofóbicos. Eles obstruem a capilaridade, impregnam os vasos, deixando-os com barreiras à entrada de líquidos. Essas obstruções nos elementos de vaso são as já mencionadas tiloses. Também os raios medulares ou parênquima radial são ricos em extrativos, portanto tornando-se mais difícil a penetração de líquidos através deles. Os extrativos, além de causarem oclusão de capilares, também prejudicam a molhabilidade das paredes e com isso reduzem as forças capilares. Também prejudicam o inchamento, porque vão consumir alcalinidade e formar uma solução coloidal que se adere às paredes, prejudicando a capilaridade e o acesso dos íons alcalinos.



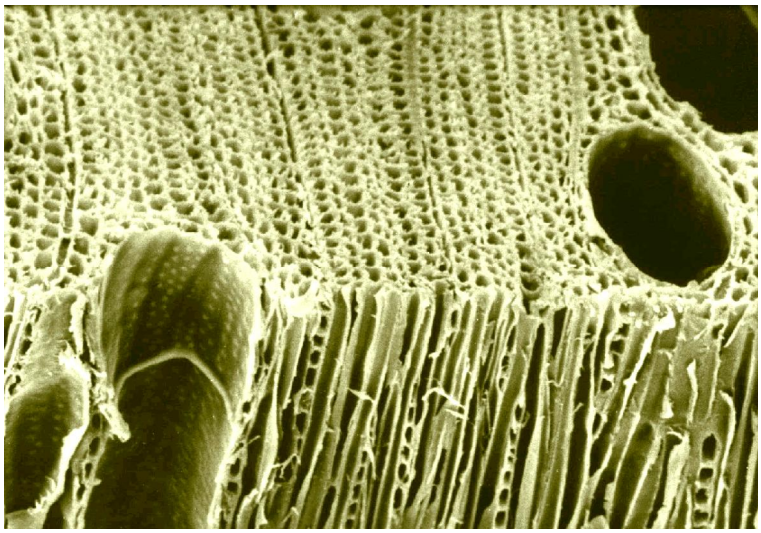
Seção transversal de uma tora de madeira de eucalipto

Em futuro próximo dedicaremos todo um capítulo de nosso **Eucalyptus Online Book** para lhes apresentar o processo de formação de madeira e sua anatomia. Nesse presente capítulo, só lhes traremos alguns conceitos e figuras para lhes mostrar como a anatomia pode favorecer ou prejudicar a impregnação do licor.

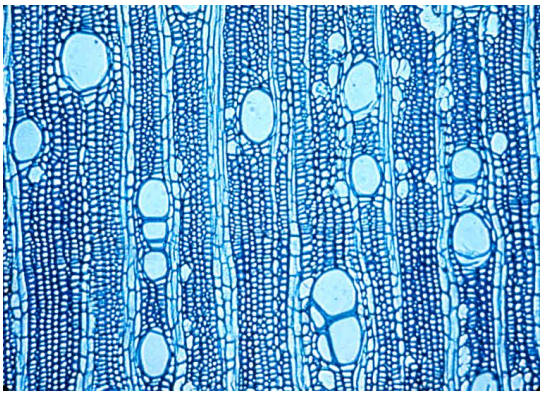
Importante que vocês saibam que o mais importante na madeira é a sua rede de capilares e que esses capilares estejam livres para acesso pelo licor. Importa então o tipo de capilares (lúmens de vasos, de fibras, de parênquimas) e sua distribuição na madeira. Não adianta termos boa freqüência de vasos, mas esses vasos estarem todos agrupados, deixando muita área da madeira sem chances de receber licor. Os vasos devem estar bem distribuídos, devem estar de preferência livres de tiloses e suas paredes devem ter boa molhabilidade.

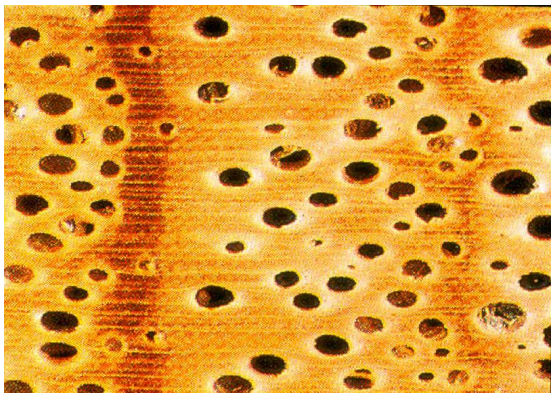
Já vimos que também importam as micro-fissuras produzidas na picagem e no manuseio dos cavacos. Enfim, todos os capilares, naturais ou não, são importantes.

Como os cavacos são irregulares em dimensões e no tipo de madeira podemos concluir que essa rede de capilares não é uniforme. Há cavacos que possuem uma rede bem favorável à impregnação e outros nem tanto. Isso para o mesmo lote de cavacos. Portanto, não podemos esperar mesmo comportamento dos cavacos frente à impregnação, mesmo que estejamos trabalhando com um único clone de eucalipto.



Madeira de eucalipto: uma notável malha de capilares



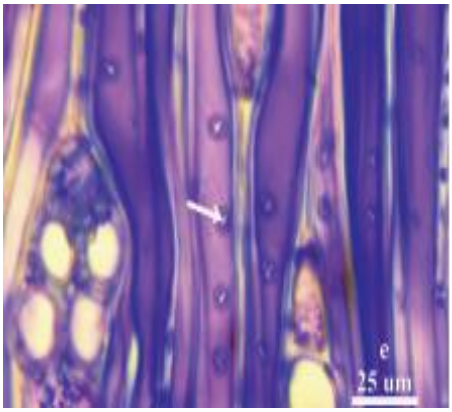


Elementos de vaso e parênquimas radiais muito bem distribuídos em madeiras, facilitando a impregnação dos cavacos

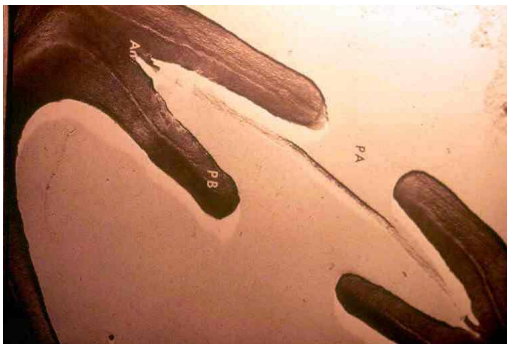
Vimos que a missão da impregnação é promover a melhor e mais eficiente entrada de licor de cozimento em todos os cavacos de forma a reduzir a quantidade de cavacos incozidos. A meta é colocar todos os elementos anatômicos da madeira em contato com o licor de cozimento. Se isso acontecesse e se houvesse alcalinidade ativa suficiente, todos os elementos anatômicos seriam perfeitamente individualizados e não sobrariam rejeitos no final do cozimento. Portanto, o sucesso da impregnação pode ser medida pelo teor de rejeitos e de palitos ("shives") na polpa na saída do digestor. Outra forma de se medi-la é pela variação do número kappa das fibras individuais e não pelo número kappa médio da polpa.

Feixe incozido contendo fibras e raios medulares

A rede de capilares da madeira forma a sua porosidade, que nada mais é que a quantidade de vazios. Nas madeiras de eucaliptos, os vazios podem representar entre 50 a 75% do volume da madeira, dependendo da sua densidade básica. Formando esses vazios, mas em menor proporção, temos as pontuações das paredes celulares. Elas são vitais para a movimentação do licor dos vasos para as outras células adjacentes. Portanto, colaboram em muito para a impregnação, mesmo sem serem muito estudadas no caso das fibras e parênquimas dos eucaliptos.

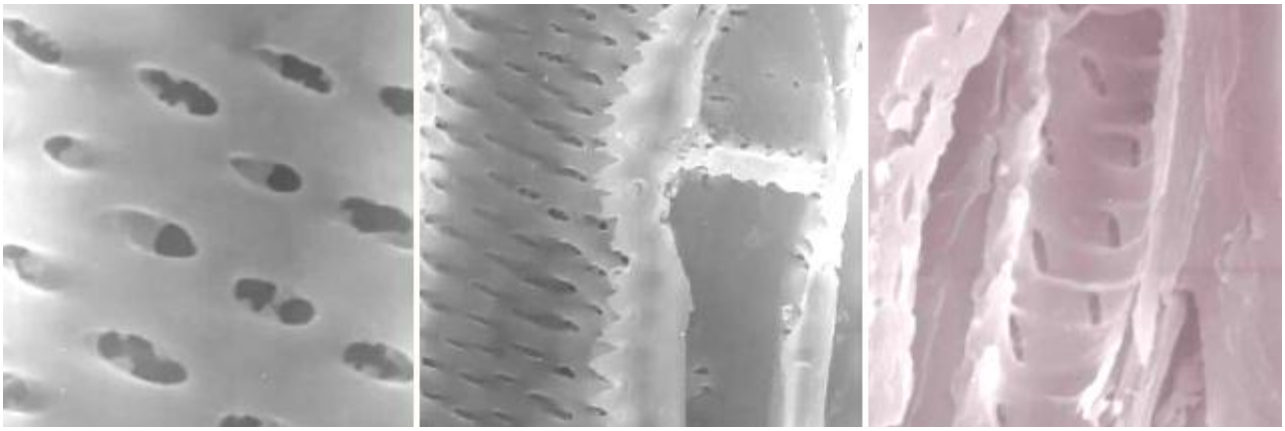


Pontuações em parede de fibra de eucalipto. Fonte: Washusen et al., 2005

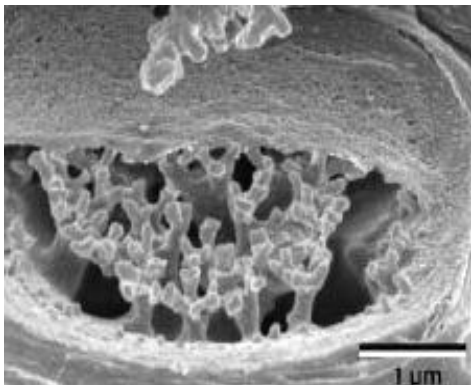


Pontuação areolada com membrana

Em geral, quando a célula do xilema ainda está viva, existe uma membrana que controla os fluxos de líquidos entre os citoplasmas de uma célula e outra adjacente. Já quando a célula morre, essa membrana seca e se perde. Ela pode também ficar mais ou menos rendilhada, dando a impressão de um buraquinho ornamentado ou "guarnecido". Essas rendas surgem da parede celular para evitar que a membrana da pontuação se feche. Isso está muito relacionado às pequenas aberturas que ocorrem nas paredes do vaso (pontuações guarnecidas ou "vestured pits", muito comuns em elementos de vaso de eucaliptos).



Pontuações em elementos de vaso. Fonte: Yang, 2006

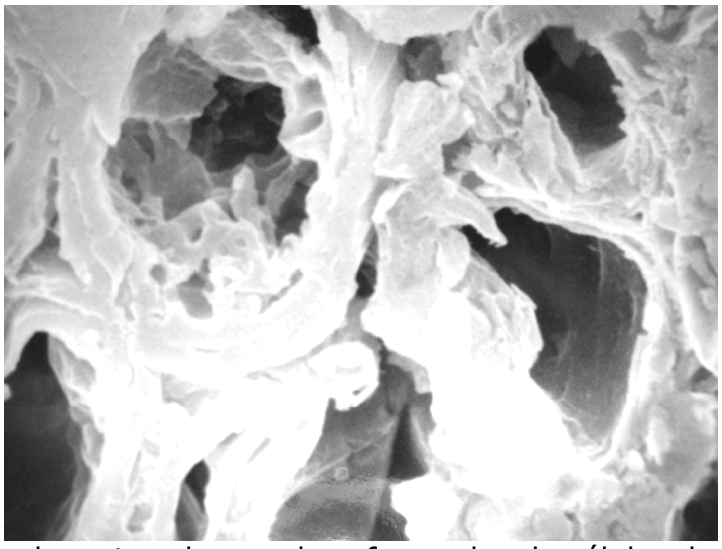


(A) (B)

Pontuações guarnecidas ou ornamentadas em elementos de vaso
Fontes: Jansen et al., 2008 (A) e Choat et al., 2008 (B)

Conforme o licor alcalino vai penetrando os cavacos e passando através dessas pontuações, ele vai dissolvendo essas membranas e os extrativos eventualmente presentes junto a elas. Vai também reagindo primeiramente com a camada S_3, que é e camada rica em hemiceluloses mais interna dos elementos anatômicos (em limite com o lúmen). Por outro

lado, a madeira vai inchando com a alcalinidade que chegou e abre espaços para que o licor atravesse a perede celular e se aproxime da lamela média (rica e concentrada em lignina). Nesse processo de impregnação, como já podemos imaginar, os principais componentes da madeira que vão sendo degradados são as hemiceluloses, os grupos acetila e urônicos e os extrativos.

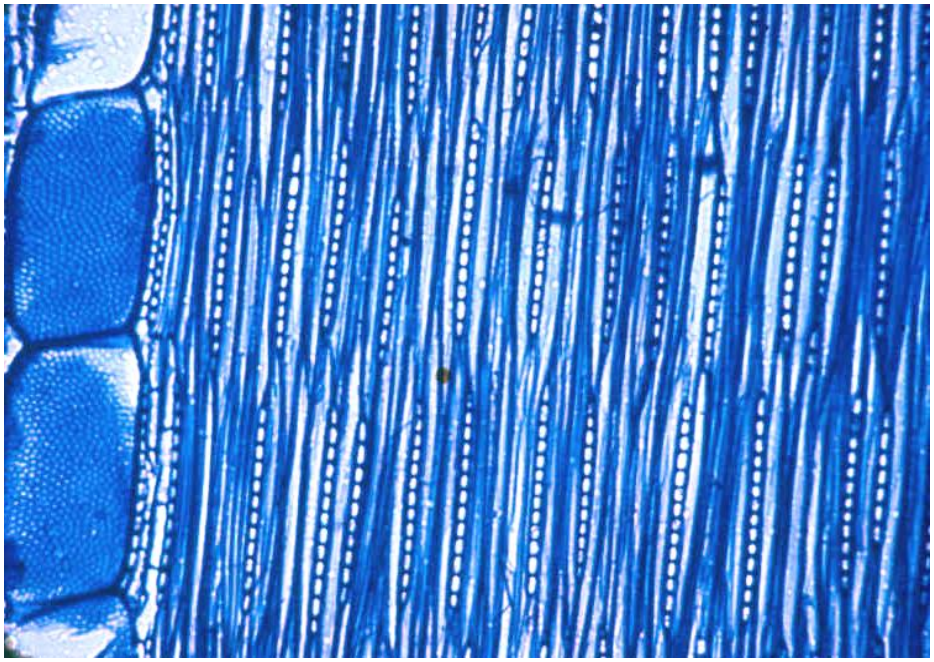


Corte transversal mostrando paredes afrouxadas de células da madeira e seu interior onde se nota a parede S3 disponível para a degradação pelo licor alcalino

A porosidade da madeira é de extrema relevância, tanto para facilitar a entrada de soluções para dentro da madeira, como também para reter essas soluções. Já vimos, nesse capítulo, que uma madeira de eucalipto com densidade básica 0,4 g/cm³ teria tecnicamente a capacidade de reter o dobro de seu peso seco em licor em seu estado de máxima saturação. Já uma madeira mais densa, de 0,55 g/cm³ consegue reter bem menos (somente 26% a mais que seu peso seco). Isso sem considerar os ganhos extras com o inchamento dessas madeiras. Significaria que para se levar a mesma carga alcalina para o interior de uma madeira mais densa teriamos que necessariamente trabalhar com licores mais concentrados em álcali efetivo, ou então aumentar significativamente o tempo de impregnação para favorecer a entrada de íons ativos por difusão. Isso é muitíssimo importante e precisa ser muito bem entendido por quem está produzindo celulose kraft de eucalipto. Os operadores da fábrica nem podem sobredosar álcali, e tampouco subdosar. O que normalmente acontece é que existem cavacos de muito diferentes densidades de madeira no mesmo meio. Alguns estarão sendo bem impregnados e outros não. O que o operador deve entender é que quando ele mudar o abastecimento de madeira, ele deve procurar saber muito bem que tipo de madeira será abastecida, para evitar magnificar esse problema de variabilidade que já existe pela própria natureza da madeira. Essa tem sido a maior razão do sucesso dos modernos digestores onde

existe uma fase de pré-impregnação dos cavacos. Ao se ter a chance de impregnar a baixas temperaturas (por exemplo, entre 100 a 110ºC) e em tempos variáveis de 30 a 60 minutos (o que a coluna descendente no vaso possibilita), pode-se minimizar a agressão aos cavacos de fácil acessibilidade e melhorar a impregnação dos cavacos de madeiras reconhecidamente de maior densidade básica.

Quando o licor começa a entrar na madeira ele começa primeiro a entrar pelo caminho mais fácil, que são os capilares dos elementos de vaso. Os vasos dos eucaliptos, ao contrário das fibras e das células de parênquima, são células abertas em suas extremidades inferiores e superiores (placas de perfuração total ou crivadas/escalariformes).

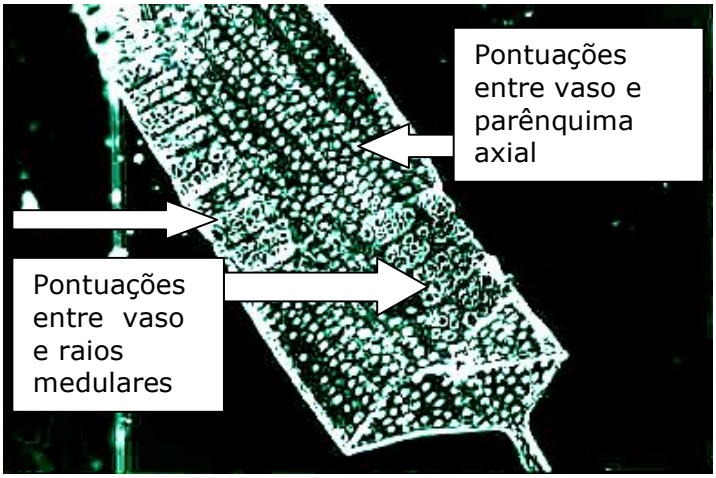


Típico arranjo de capilares para impregnação em madeiras de eucaliptos: tubulações axiais/longitudinais formadas pelos vasos e pelas fibras no comprimento do cavaco e raios medulares que percorrem tanto a espessura como a largura dos cavacos (conforme a maneira como é cortada a fatia de tora pelo picador)

A seguir, o licor começa a migrar para os elementos laterais (primeiro para o parênquima axial e depois para fibras e raios medulares) através das pontuações que interligam e formam uma interminável rede de porosidade micro-capilar na madeira. Lúmens de vasos, fibras, fibrotraqueídos, traqueídos vasicêntricos, e parênquimas vão sendo preenchidos e molhados, bem como suas paredes. A impregnação pelas pontuações (pequenas perfurações nas paredes) é mais lenta do que pelos elementos de vaso, algo perfeitamente compreensível. Portanto, o fluxo de licor entre fibras e entre fibras e células de parênquima é mais vagaroso. Já a entrada de licor para as células de parênquima axial e radial (raios medulares) é rápida e vigorosa.

Os elementos de vaso possuem uma enorme quantidade de pontuações para acelerar o fluxo para esses parênquimas.

Como a madeira de eucalipto é rica em elementos de vasos (cerca de 12 a 18% do volume da madeira é ocupado por vasos), a penetração em sua madeira é fácil, bem mais fácil e rápida do que nas madeiras de coníferas (*Pinus*, por exemplo, que não possui elementos de vaso).



Pontuações em elementos de vaso de eucalipto

Outra característica anatômica importante para a penetração do licor é a fração parede das fibras (relação percentual entre a espessura da perede celular e o raio da fibra). Quanto maior for a fração parede, menor será a proporção de lúmen e maior a de parede celular. Em casos assim, fica mais difícil a impregnação das madeiras. Esse é o caso de madeiras de mais altas densidades básicas. Nesses casos, lembrem-se, é fundamental se ter alcalinidade suficiente para um eficiente inchamento das paredes celulares para facilitar a difusão dos íons alcalinos ativos. É preciso saber também ter tempos de impregnação e concentrações em álcali compatíveis a essas madeiras.

Quando existir água no interior da madeira, ela é uma barreira à penetração, mas recebe avidamente os íons ativos por difusão. Entretanto, a impregnação não se completa quando todas as camadas e paredes estiverem molhadas pelo licor de cozimento. Ela só terminará quando os fluxos iônicos causados pela difusão se equilibrarem. Nesse momento, as concentrações dos íons ativos estarão iguais no licor que está dentro e no que está fora dos cavacos. No momento em que o cavaco atinge sua saturação a penetração deixa de ocorrer, só passando a existir a difusão. Essa por sua vez termina, quando as concentrações de íons se uniformizarem. Tudo isso pode levar tempo, mas é a forma correta de se entender a impregnação. Uma maravilha da química, que se dá em meio biológico natural.

Apenas recordando um fato importante já mencionado antes: quando a madeira está verde ou úmida, uma parte de seus vazios está ocupada com água. Quando está absolutamente verde, praticamente quase todos seus vazios estão preenchidos com água. As toras de eucalipto, ao serem colhidas têm uma umidade muito próxima ao máximo de água que podem conter, estão quase que saturadas em água. Pelas fotos da anatomia da madeira que vimos até agora, já conseguimos visualizar onde está essa água e como ela atrapalhará a penetração e facilitará a difusão. Como é bom se ter imagens para entender melhor o significado das coisas, não é mesmo?

Como gosto não apenas de imagens, mas também de números, vamos voltar àqueles nossos dois cavaquinhos de peso seco uma grama cada um. Lembrem-se que um deles era de uma madeira de eucalipto com densidade básica 0,4 g/cm³ e o outro 0.55. Vamos supor agora que eles tenham umidades de 30% e de 50%. Duas situações de umidade, para duas situações de densidade básica. Essas umidades significam que: uma delas está mais próxima ao ponto de saturação das fibras (paredes molhadas) e o outro ao ponto de máxima saturação das madeiras (madeira completamente preenchida de água em sua porosidade).

Veja como ficariam as ocupações de água e ar nesses cavacos exemplos:

Caso 1a: <u>Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,4 g/cm³ e umidade de 30%</u>

Peso seco do cavaco = 1 grama seca absoluta
Peso úmido do cavaco a 30% umidade = 1,43 gramas
Volume de vazios totais = 1,85 cm³
Porosidade ocupada com água = 0,43 cm³
Porosidade ocupada com ar = 1,42 cm³

Caso 1b: <u>Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,4 g/cm³ e umidade de 50%</u>

Peso seco do cavaco = 1 grama seca absoluta
Peso úmido do cavaco a 50% umidade = 2 gramas
Volume de vazios totais = 1,85 cm³
Porosidade ocupada com água = 1 cm³
Porosidade ocupada com ar = 0,85 cm³

Caso 2a: <u>Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,55 g/cm³ e umidade de 30%</u>

Peso seco do cavaco = 1 grama seca absoluta

Peso úmido do cavaco a 30% umidade = 1,43 gramas
Volume de vazios totais = 1,17 cm³
Porosidade ocupada com água = 0,43 cm³
Porosidade ocupada com ar = 0,74 cm³

Caso 2b: Cavaco de uma grama seca absoluta com densidade de 0,55 g/cm³ e umidade de 50%

Peso seco do cavaco = 1 grama seca absoluta
Peso úmido do cavaco a 50% umidade = 2 gramas
Volume de vazios totais = 1,17 cm³
Porosidade ocupada com água = 1 cm³
Porosidade ocupada com ar = 0,17 cm³

Fica então muito claro do exposto nos cálculos acima que a madeira mais úmida tem muitos de seus vazios ocupados por água, mas ainda assim, quando não está completamente saturada, ainda conterá algo de ar. Quanto mais úmida e mais densa uma madeira, menor será a chance dela conter ar em seu interior. Ela poderá ser penetrada com maior dificuldade, mas a difusão acontecerá normalmente. Por isso que já lhes dissemos que em madeiras secas a penetração é mais efetiva; enquanto em madeiras úmidas, seria o caso da difusão a principal forma de impregnação.

De qualquer maneira, o fluxo mássico iônico sempre será mais rápido no sentido longitudinal da madeira, na direção das fibras, ou ainda, no sentido do comprimento dos cavacos. Isso porque a capilaridade é muito maior nessa direção da madeira. Fácil de se ver nas imagens já mostradas.

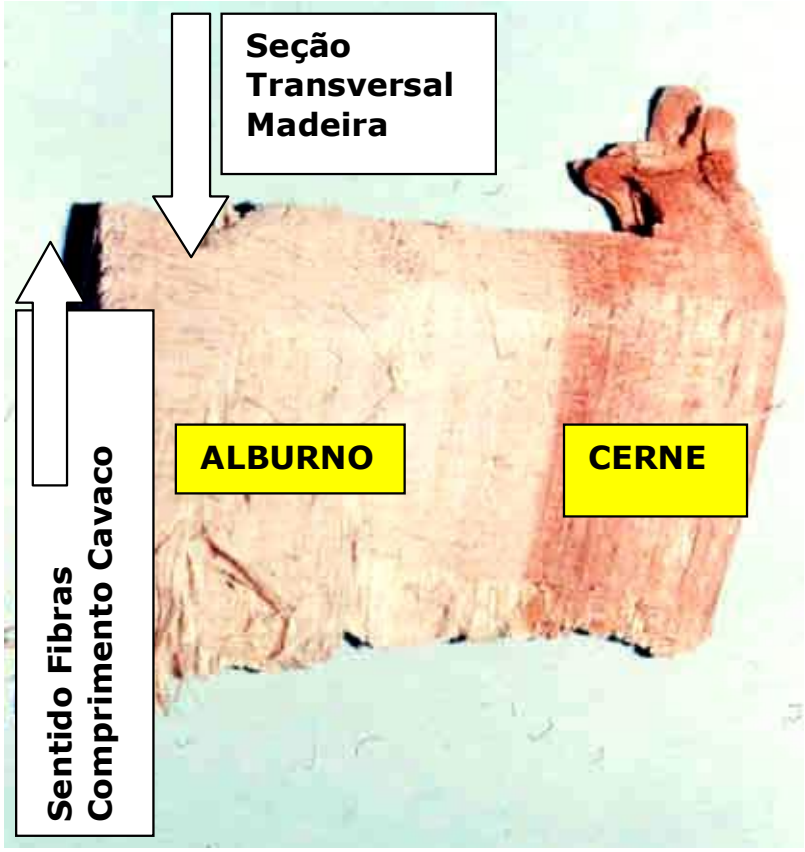
Existe um parâmetro de qualidade criado para se referir à essa capilaridade, que é válido também para a capilaridade para difusão de íons. Trata-se da ATEC- Área Transversal de Efetiva Capilaridade ("ECCSA – Effective Capillary Cross-Sectional Area"). A ATEC corresponde à área total de caminhos disponíveis para serem acessados por capilaridade. Quanto maior a capilaridade efetiva, ficará mais fácil também a difusão - os íons não perderão tanto tempo tendo que achar meios para cruzar as paredes das células. Quando temos uma madeira de eucalipto com densidade básica de 0,4 a 0,5 g/cm³, temos cerca de 40 a 45% da seção transversal da madeira que está disponível para impregnação via capilaridade (vazios). Desse total, cerca de 30 a 35% são capilares dos lúmens dos vasos e 55 a 60% são capilares dos lúmens das fibras. As direções radiais e tangenciais possuem muito menor área de capilaridade para que a impregnação ocorra. No caso da direção radial, via capilaridade dos raios medulares especialmente, a ATEC atinge 8 a 10%. Já na seção tangencial ela não passa de 4 a 6%. Esses valores são calculados para madeiras imersas e impregnadas em soluções neutras. Já se elas são impregnadas em soluções fortemente alcalinas, o

inchamento estufa os elementos anatômicos, afastando-os um dos outros. Em função do ângulo fibrilar das microfibrilas de celulose na parede celular, esse estufamento ou inchamento ocorre menos no comprimento das fibras e mais na sua largura. Logo, o inchamento é bem mais pronunciado nas direções radiais e tangenciais. Com isso, a ATEC quase não se altera na direção longitudinal, mas aumenta para até 25% na direção radial e até 20% na direção tangencial. Com isso, facilita-se e em muito a difusão de íons em madeiras inchadas em condições alcalinas. Os íons encontram capilares para se mover por difusão, sem necessidade de terem que cruzar as próprias paredes celuloses. Ainda assim, tanto a difusão como a penetração são mais rápidas na direção longitudinal que continua com valores mais altos de ATEC. O aumento da ATEC é função direta do pH do meio. Quanto maior o pH na faixa alcalina, maior o estufamento e maior a ATEC.

Portanto, para melhorar a impregnação vale manter o meio bem alcalino (pH entre 12,5 a 14 são os mais indicados) e ainda assim lembrar que os cavacos mais curtos são mais facilmente impregnados, mesmo com o aumento da ATEC na direção da espessura dos cavacos. Isso porque a direção longitudinal continua a ser a direção mais facilmente impregnada, tanto pela penetração, como pela difusão. Porém, a espessura do cavaco, sendo a menor de suas dimensões, passa a desempenhar papel fundamental para o mais eficiente intercâmbio de íons pela difusão e portanto, para a entrada de íons ativos para dentro dos cavacos.

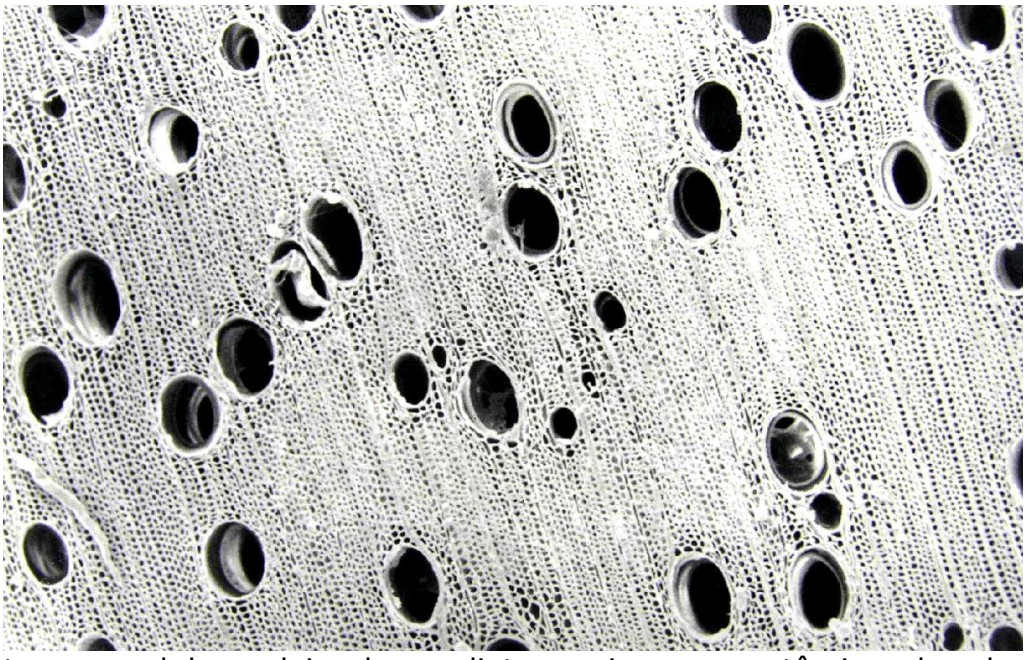
As velocidades de penetração são maiores (5 a 15 vezes mais rápidas) do que as de difusão, dependendo da fase em que se encontra a penetração (no início mais rápida). Já quando a difusão aumenta bastante sua velocidade no cavaco saturado, a espessura é a menor dimensão dos cavacos e o comprimento é a maior. Logo, em cavacos saturados é mais rápido para os íons atingirem o centro dos cavacos pela espessura do que pelo comprimento, Por isso, a tão proclamada importância da espessura do cavaco. Ela é vital por permitir menor tempo de difusão dos íons ativos para o centro dos cavacos, quando eles estão saturados de licor. Ficou claro isso? Eu repeti diversas vezes com o intuito de que se tornasse claro a vocês.

Como as soluções alcalinas fortes incham a madeira e facilitam a difusão dos íons ativos de cozimento em todas as direções da madeira, a impregnação dos cavacos por licor de cozimento kraft é muito mais efetiva do que pelos licores sulfito neutro (NSSC) ou sulfito ácido e bissulfito.

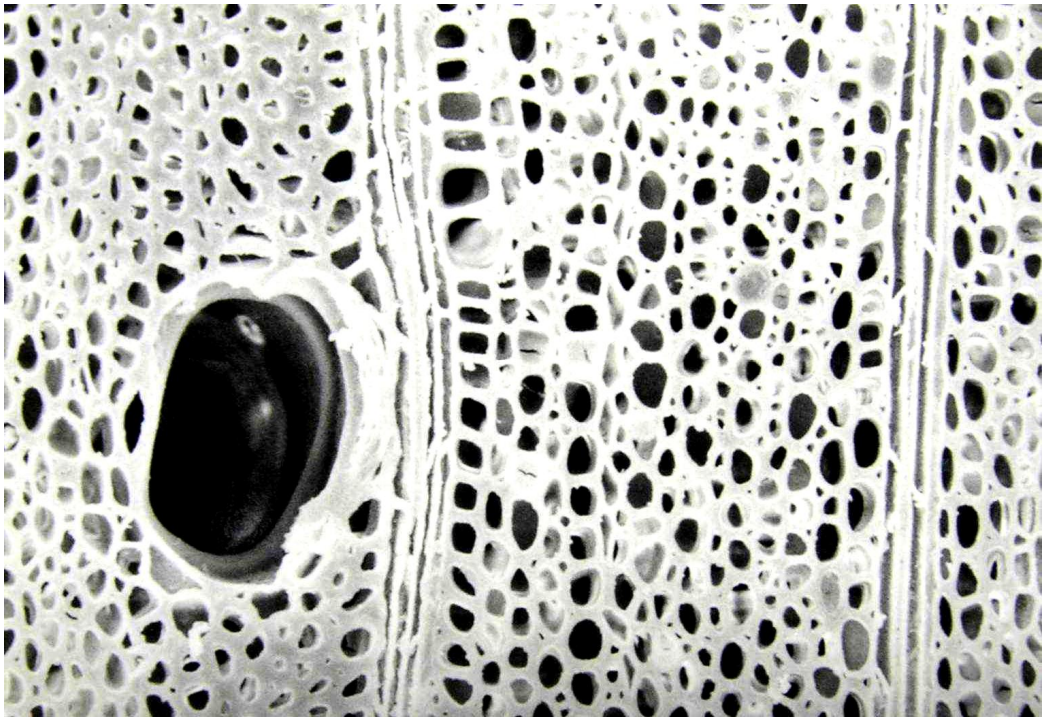


Cavaco de madeira de eucalipto

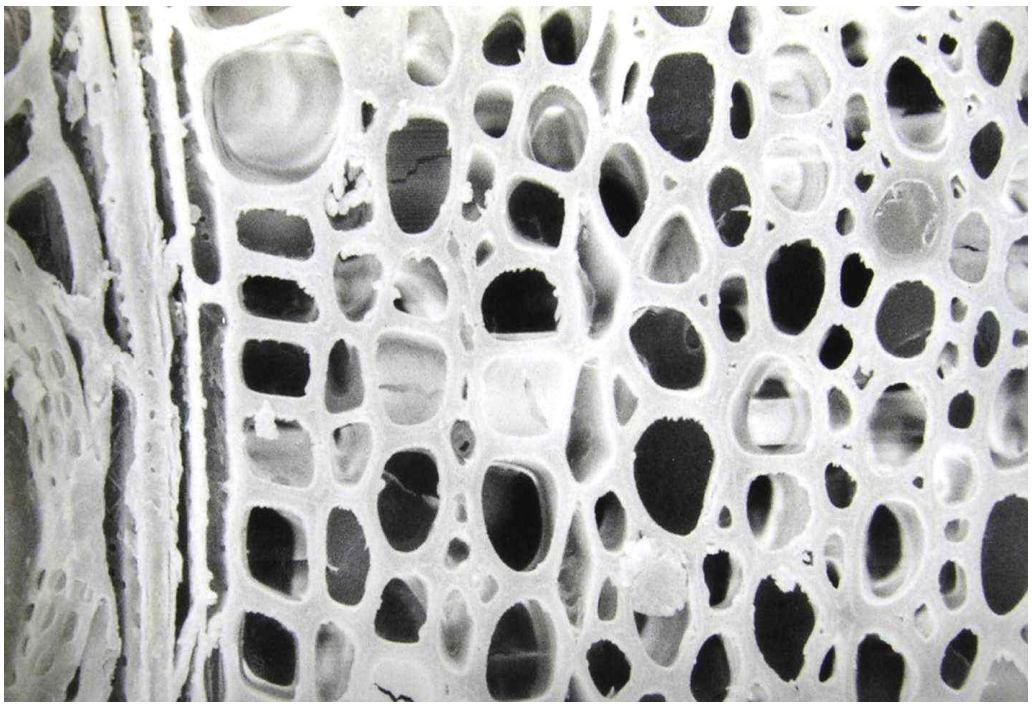
Como essa seção visa lhes apresentar algo de anatomia da madeira dos eucaliptos e sua inter-relação com a impregnação dos cavacos, decidi lhes oferecer mais algumas imagens relevantes para que entendam melhor a estrutura da madeira e os fenômenos associados à efetiva entrada de licor dentro delas. Lembrem ainda que o topo e a base do cavaco, quando olhado tendo seu comprimento no sentido das fibras, corresponde à seção transversal da madeira. É nela que é máxima a seção de capilares, recordam-se?



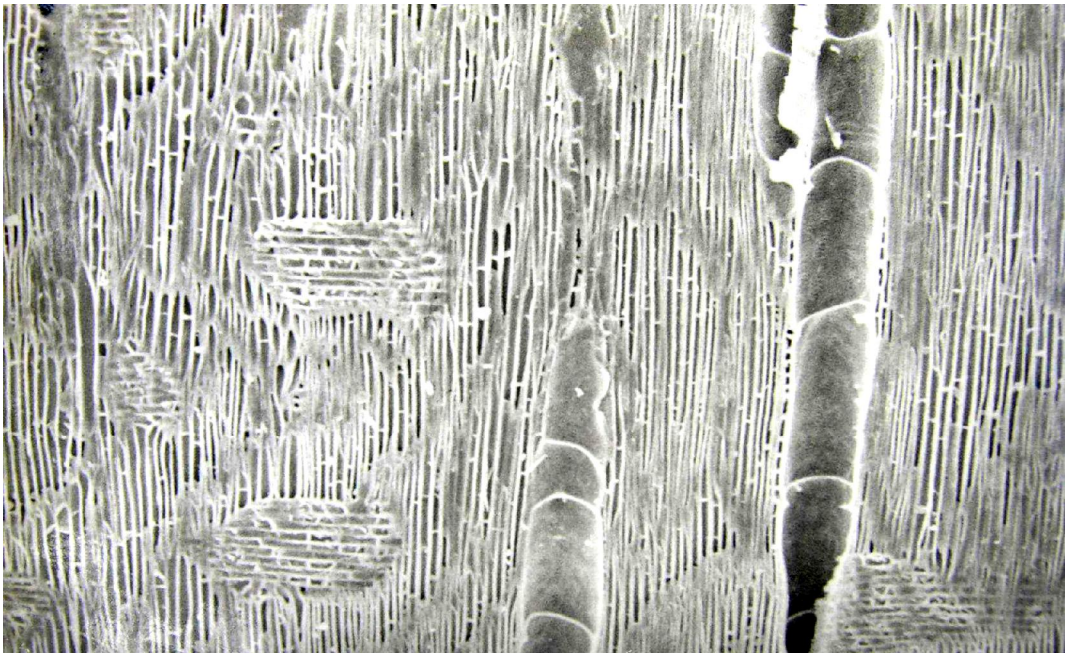
Seção transversal de madeira de eucalipto – paisagens anatômicas dos elementos de vaso, fibras e raios medulares. Observem o alinhamento das fibras (que engenharia da Natureza, fabulosa, não é mesmo?)
Observem ainda a boa distribuição dos elementos de vaso, únicos em sua maioria, pouquíssimos agrupados.



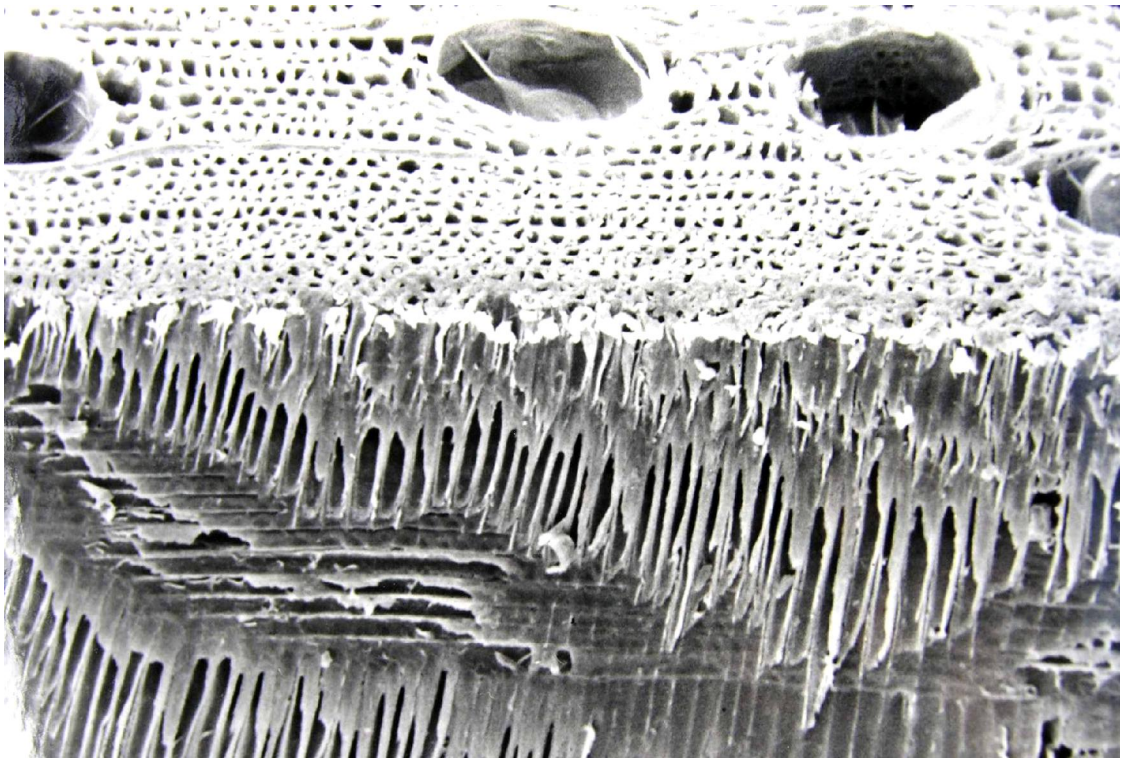
Fantástica seção transversal da madeira de eucalipto mostrando a capilaridade de vasos e fibras libriformes.
Observar ainda os cordões de raios medulares (ou parênquima radial).



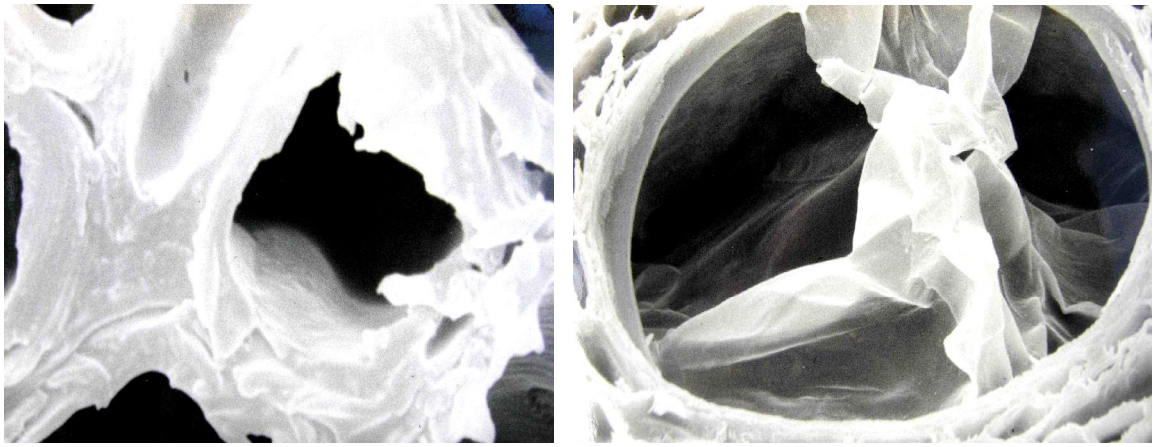
Seção transversal mostrando toda a capilaridade dos lúmens das fibras libriformes. Essas fibras possuem pontuações simples ou areoladas para se intercomunicarem entre si e com as células de parênquimas.
Bem ao lado esquerdo, a perede de um elemento de vaso e um raio medular secionado.



Seção longitudinal radial mostrando os canais de vasos para penetração do licor no sentido do comprimento dos cavacos e os parênquimas radiais que facilitam a movimentação do licor na espessura dos cavacos.



Cavaco de madeira de eucalipto mostrando seu topo com as aberturas dos vasos e fibras e sua face lateral onde se notam fibras alinhadas no comprimento do cavaco e raios medulares perpendiculares a elas, facilitando a movimentação do licor na espessura ou largura do cavaco



Visão de topo de lúmen e parede de fibras secionadas transversalmente e de vaso obstruído com extrativos (tilose)

==========

PRÉ-VAPORIZAÇÃO DOS CAVACOS COMO EFICIENTE MANEIRA DE MELHORAR IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

A indústria de celulose está sempre a consumir cavacos de madeira que possuem ar e água em seus interiores. Isso porque a madeira nunca está completamente seca ou úmida nas condições de utilização industrial. Já vimos que o ar é a mais séria barreira à impregnação, muito mais importante do que a umidade dos cavacos. Por essa razão, a indústria teve que desenvolver meios para remover, o melhor possível, o ar de dentro dos cavacos. Nos laboratórios, a forma mais usual de se fazer isso consiste em se mergulhar os cavacos em um recipiente com água ou licor e se aplicar sobre esse conjunto ciclos sucessivos de vácuo e de alívio. Por diferença de pressão o ar vai gradualmente saindo do interior dos cavacos e sendo substituído pelo líquido. Em função do nível de vácuo aplicado, o líquido pode até mesmo entrar em ebulição, o que ajuda ainda mais a remoção do ar.

Já nas fábricas existem formas mais práticas e rápidas para se tentar garantir mínimos teores de ar nos cavacos para o cozimento kraft ocorrer com maior eficiência. Entre elas podemos citar as seguintes:

- Adequação das operações da colheita florestal, transporte e estocagem da madeira para se ter madeira a mais "verde" possível alimentando os digestores. É relativamente comum essa prática, desde que a empresa esteja localizada próximo de suas florestas, pois elas não querem transportar água dentro de suas madeiras por longas distâncias.
- Umedecer os cavacos na pilha de cavacos com um líquido alcalino (em geral, condensado da evaporação), o qual é constantemente irrigado sobre a pilha. Os objetivos da operação são: encontrar um uso nobre para esse condensado que seria uma poluição industrial; aproveitar sua alcalinidade para ajudar a neutralizar a "acidez" natural da madeira; economizar álcali efetivo na polpação kraft e umedecer os cavacos para remover parte do ar e facilitar a difusão no processo de impregnação.
- Pré-vaporização dos cavacos em vasos ou silos desenhados para essa finalidade. Em geral, utiliza-se vapor recuperado da expansão ("flash") do licor preto que sai muito quente e sob pressão do digestor. Essa vaporização pode inclusive ser em ambiente não pressurizado, usando vapor saturado a cerca de 105ºC. Quanto mais tempo os cavacos receberem esse banho de vapor, melhor ficam: são aquecidos, umedecidos e perdem ar.

A pré-vaporização dos cavacos tem então os seguintes objetivos:

- Retirada de ar do interior dos cavacos por expansão térmica do ar e dos cavacos;

- Umedecer ligeiramente a madeira pela condensação do vapor;
- Aumentar a temperatura dos cavacos, já que eles serão seguidos de uma fase a maior temperatura do que estão na pilha de cavacos;
- Expandir e amolecer os cavacos de forma a torná-los mais frágeis e sofrerem algumas micro-fissuras e micro-fraturas no seu manuseio;
- Retirar alguma quantidade de extrativos da madeira e componentes voláteis da mesma;
- Retirar alguma quantidade de grupamentos acetila e grupos urônicos dos cavacos, já que o condensado dessa operação sai ligeiramente ácido (pH por volta de 4 a 4,5);
- Reduzir o teor de álcali efetivo na polpação, já que pela retirada desse condensado se remove alguma da "acidez natural" da madeira;
- Facilitar a impregnação dos cavacos pelo licor na operação imediatamente subsequente;
- Equalizar as diferenças de penetração de licor entre os diferentes cavacos.

Como a pré-vaporização favorece uma melhor impregnação dos cavacos, atribui-se a ela a alavancagem do processo de polpação e de todos os ganhos que uma mais eficiente impregnação dos cavacos pode conseguir, tais como:

- Maior regularidade na qualidade da polpa na saída do digestor;
- Redução no consumo de álcali efetivo;
- Diminuição do teor de rejeitos;
- Menor consumo específico de madeira por tonelada de celulose depurada;
- Maior eficiência energética;
- Menor geração de "pitch" pegajoso no produto e no processo;
- Etc., etc.

Até passado recente, a fase de pré-vaporização se dava em um vaso de pressão com vapor recuperado a 115 até 130°C, por apenas uns poucos minutos. Hoje, existem silos ou vasos especialmente desenhados para essa operação e com muito maior eficiência. A engenharia desses sistemas tem procurado evitar canais preferenciais de caminho do vapor, garantir maior uniformidade para vaporização de todos os cavacos, além de permitir variações no tempo de retenção para oferecer alternativas conforme a qualidade da madeira ou dos cavacos.

Os sistemas modernos de vaporização são realizados com pressão atmosférica no topo do silo e degaseificação na base, o que força o fluxo de gases e de vapor para acompanhar o fluxo de cavacos. Esses cavacos são alimentados pelo topo do silo e removidos pela base.

Existem porém expectativas muito grandes para se adotar pré-hidrólises com vapor mais rigorosas e não apenas um "banho de vapor" nos cavacos. A idéia vem sendo discutida a nível de implementação do conceito

de biorefinarias. A hidrólise removeria uma parte da acidez da madeira e também parte das xilanas que seriam necessariamente degradadas irreversivelmente pelo cozimento kraft. Essas xilanas poderia então ser utilizadas para produção de outros compostos valiosos, tais como xilitol, bio-combustíveis, etc.

Entretanto, essas mais altas temperaturas para pré-hidrolisar os cavacos precisam ser estudadas com cautela. A madeira perde hemiceluloses com muita facilidade nessas condições. Mesmo hidrólises curtas de cavacos, por 15 minutos a cerca de 130ºC já removem cerca de 2,5 a 3,5% do peso da madeira. São extraídos especialmente os grupos acetila, tanto que o pH do líquido chamado hidrolisado é baixo (cerca de 3,5 a 4,5).

Curiosamente, a quantidade de água absorvida pelos cavacos na operação de pré-vaporização não é alta. Talvez isso seja função da pouca aplicação de vapor e do curto tempo de vaporização. A maior parte do condensado da vaporização mais molha a superfície externa dos cavacos do que entra para seus interiores. O condensado extraído da pré-vaporização tem pH baixo e possui um teor de sólidos interessante (0,2 a 1 g/litro). Entretanto, parte dos sólidos e da demanda química de oxigênio desse líquido constitui-se de pó de madeira que foi removido dos cavacos.

A eficiência da pré-vaporização é função da pressão de vapor e do tempo do tratamento. Caso interesse controlar essas variáveis com a finalidade de se melhorar a vaporização, devem ser levadas em conta: umidade dos cavacos, densidade básica da madeira, dimensões e espessura dos cavacos.

Existe muito pouco na literatura em termos de estudos científicos ou tecnológicos sobre a pré-vaporização dos cavacos como fase introdutória da polpação kraft. Alguns recomendam não trabalhar com condições muito drásticas, pois podem trazer hidrólise forte, degradação de hemiceluloses e alguma condensação de lignina.

No processo pré-hidrólise kraft, muito comum para a produção de polpa solúvel com os eucaliptos, aplicam-se condições drásticas de hidrólise aquosa como temperaturas de 160 a 170ºC por tempos de 60 a 90 minutos. O rendimento dessa fase de hidrólise ácida corresponde a 80 a 85%. Significa que entre 15 a 20% do peso da madeira original é removido de forma muito simples. A remoção é especialmente de hemiceluloses. Alguma lignina solúvel em ácido é também extraída, bem como uma mínima fração de glucanas da celulose. Entretanto, o cozimento kraft subsequente nesse processo é muito simples e fácil. A madeira pré-hidrolisada é facilmente deslignificada, demonstrando que a lignina, que estava formando uma matriz com as hemiceluloses, tornou-se topo-quimicamente mais acessível e mais fácil de ser removida pelo licor kraft, ou até mesmo por um licor de pura soda cáustica.

==========

RESUMINDO E REFORÇANDO OS CONCEITOS APRENDIDOS SOBRE A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Esse tema da impregnação dos cavacos é tão importante como um capítulo que precede ao próximo, que será sobre a individualização das fibras e a conversão da madeira do eucalipto em celulose kraft, que decidi fazer uma breve condensação de tudo o que falamos até agora e lhes apresentar um resumo executivo sintetizado de poucas páginas. A idéia é que, ao ler tudo isso que lhes trazemos nesse capítulo, vocês possam realmente visualizar todas as etapas do processo kraft com muita propriedade e com capacidade de interferir nas decisões de suas empresas ou nas linhas de suas próximas pesquisas. Vamos lá então, sejam pacientes se ouvirem de novo o que já lhes disse anteriormente.

A missão vital da impregnação dos cavacos é a de assegurar que cada constituinte anatômico do cavaco receba sua quota de álcali ativo/efetivo e de calor para que possa ser individualizado de acordo com especificações pré-estabelecidas. Com isso, a deslignificação ficará mais eficiente, o cozimento renderá mais polpa, teremos menos rejeitos a administrar e reciclar e o consumo de reagentes químicos alcalinos diminuirá. A polpa será mais clara, mais fácil de ser branqueada, mais resistente e com maior viscosidade. Tudo o que nossos técnicos industriais e operadores de fábrica desejam ou sonham. Se isso é verdadeiro, então porque poucas são as fábricas de celulose kraft no mundo eucalíptico que se preocupam com essa fase de impregnação dos cavacos, seu controle e sua otimização? Parece que existe uma maldade programada e instituída nas fábricas, que é judiar da madeira para fazê-la cavacos de questionável qualidade e depois "dar pouca comida a eles" (licor), deixando-os com impregnação desuniforme.

Entretanto, vislumbram-se melhorias acontecendo, tanto com novas tecnologias sendo colocadas à disposição pelos fabricantes de digestores, bem como uma maior atenção por alguns produtores de celulose de eucalipto. Essas melhorias são interessantes, há até estudos de modelagem da impregnação para controle mais qualificado de suas condições operacionais nas fábricas. Beleza isso, veremos como evoluirá!

Para remover a lignina da madeira e individualizar as fibras acabamos atacando outros componentes da madeira como as hemiceluloses e a própria celulose. Precisamos com todo empenho minimizar essas perdas de carboidratos. Já existem propostas de biorefinarias para remover seletivamente essas hemiceluloses, que se perderiam "inevitavelmente" para o licor preto, e usá-las para a fabricação de outros produtos valiosos para a sociedade. Veremos como isso caminhará em poucos anos mais.

As perdas de carboidratos são muito importantes na polpação kraft. Imaginem que cerca de 50% do peso da madeira do eucalipto vai para a fase

licor residual e somente 50% sai como polpa (e ainda assim com alguma lignina residual a ser purificada na deslignificação com oxigênio e no branqueamento). Um desperdício? Ou uma verdade pouco conveniente?

Existem inúmeros trabalhos mostrando que cerca de 25% do peso da madeira se perde logo no início do cozimento, até o momento de se atingir a temperatura da deslignificação principal, entre 135 a 145ºC. Também, essa remoção de 25% do peso de madeira é responsável pelo consumo de quase 50% do álcali efetivo total aplicado base madeira. Uma enormidade!. Tudo isso significa perda de rendimento e maior uso de uma madeira cara para ser dissolvida em grande proporção para virar combustível de segunda categoria (muito úmido e rico em cinzas). Mas isso não é tudo, as hemiceluloses que se perdem são muito importantes não apenas como peso na polpa, mas também ajudam nas propriedades físico-mecânicas das celuloses e do papel. Elas afetam a ligação entre fibras, as resistências à tração e ao estouro e também a hidratação e o inchamento da polpa celulósica.

Mesmo na fase de impregnação dos cavacos, quando ela é bem executada e em condições de baixa agressividade, teremos perdas entre 5 a 10% do peso da madeira. Isso só para os cavacos se impregnarem bem com o licor. Ou seja, a química do processo kraft é definitivamente maldosa para os componentes químicos da madeira. Ou então, poder-se-ia dizer que a madeira do eucalipto é sensível à alcalinidade do licor. Ou mudamos o processo kraft, tornando-o mais seletivo; ou mudamos a lignina e os carboidratos da madeira, adequando-os a essa química kraft. Melhor trabalhar então nessas duas frentes. De qualquer maneira, não são apenas as madeiras de eucalipto que sofrem com a química da polpação kraft. As demais madeiras de folhosas também e mais ainda as de coníferas, onde os rendimentos do cozimento são ainda menores.

A impregnação dos cavacos, que por muito tempo era enxergada apenas como uma fase para por licor dentro dos cavacos, passou a ser encarada como uma etapa de alto dinamismo químico, onde ocorre dissolução de hemiceluloses, extrativos e de alguma celulose e de alguma lignina.

Já vimos que a intensidade da dissolução dos carboidratos depende da concentração alcalina e da temperatura com que se impregnam os cavacos.

No cozimento kraft propriamente dito, que é subsequente à impregnação, os mecanismos de reação e de transferência de massa são favorecidos quando os cavacos estiverem perfeitamente impregnados pelo licor de cozimento. Complementando essa boa impregnação, as trocas e as circulações de licor no interior dos digestores aceleram os processos de extração dos constituintes dissolvidos da madeira e oferecem novos íons alcalinos e ativos por difusão para o interior dos cavacos.

É muito importante se conhecer as condições que favorecem a impregnação dos cavacos e que esses cavacos contenham álcali suficiente em seu interior para que o cozimento kraft subsequente se realize com

sucesso. No exato momento em que o licor de cozimento atinge o centro do cavaco, deixando-o completamente saturado, temos 100% de impregnação líquida, mas não temos ainda um perfil adequado de íons hidroxila e hidrosulfeto nas diversas dimensões do cavaco. Existe um gradiente de concentração e não uma uniformidade. Temos um cavaco saturado de licor, mas ainda não impregnado. Considero que o cavaco somente estará impregnado, quando as concentrações de íons alcalinos ativos estiverem equilibradas. Isso se dá pela difusão desses íons da fase líquida externa para a fase líquida interna dos cavacos. Esse é o grande conhecimento que os recentes estudos sobre impregnação revelaram. É fundamental que a concentração de íons ativos esteja uniformizada e dentro das necessidades mínimas da fase seguinte do cozimento (e que demandará bastante álcali) para que tenhamos sucesso no processo de polpação kraft.

São por essas razões que recomendo aos técnicos de nossas fábricas que não fiquem brincando de mudar as distribuições de carga alcalina nas diversas fases do cozimento kraft. É comum isso acontecer, na base da tentativa erro/acerto. Há que se ter um conhecimento de consumos e disponibilidades de íons ativos para se promover uma boa e eficiente distribuição. É preciso conhecer a demanda por álcali da madeira nas distintas condições de processo para evitar que falte alcalinidade em alguma fase. Ou que exista alcalinidade excessiva que vá aumentar a degradação. Os cozimentos modificados existem, mas não é para serem modificados a esmo. Entendido?

Uma coisa é absolutamente certa. Se apenas na fase de impregnação consumimos entre 4 a 6% de soda cáustica (base madeira) do álcali disponível e perdemos entre 5 a 10% de rendimento, jamais poderemos começar a impregnação disponibilizando menos álcali efetivo do que essa quantidade de álcali que é consumida pelas madeiras de eucalipto. Sugere-se no mínimo entre 8 a 10% de álcali efetivo como NaOH para a fase de impregnação.

Se sabemos também que ao se atingir entre 135 a 145ºC de temperatura (eu disse atingir e não permanecer) já teremos um consumo de quase 50% do total de álcali efetivo (como NaOH) a ser aplicado, não podemos de forma alguma ter álcali distribuído até esse momento em quantidades menores do que essa demandada pela madeira.

Estou reforçando isso tudo porque tenho visto muitas coisas ingenuamente feitas em nossas fábricas, onde se tem colocado muito pouco álcali efetivo no início do cozimento. Resultado: faltará álcali efetivo no início do cozimento e os resultados serão terríveis. Quem conhece o fenômeno de reprecipitação de lignina e as conseqüentes dificuldades de branqueamento das polpas entenderá bem o que estou lhes escrevendo.

Nos digestores contínuos do passado, praticamente toda a carga alcalina efetiva (ou até cerca de 70% dela) era aplicada no topo do digestor, naquela etapa que denominavam de etapa de impregnação (mas realizada a alta temperatura). Havia álcali suficiente e a pressão e a temperatura

ajudavam a mais rápida expulsão do ar do interior dos cavacos. Entretanto, os danos aos carboidratos eram mais acentuados e os rendimentos finais, menores.

Hoje, temos digestores muito mais evoluídos, com vasos separados para impregnação dos cavacos. Mesmo os digestores que possuem a fase de impregnação no corpo principal do digestor já a realizam a mais baixas temperaturas. É muito importante que tanto a pré-vaporização dos cavacos como a impregnação dos cavacos por licor sejam realizadas em temperaturas que não excedam 125ºC. A pressão manométrica do topo do digestor mais a pressão hidrostática da coluna de cavacos pressionam os cavacos, comprimindo-os e ajudando a expulsar o ar interno, trocando-o por licor. As novas configurações de digestores melhoram a compactação dos cavacos e reduzem as prisões de coluna, melhorando a produtividade e a eficiência operacional. A engenharia mais sofisticada dos mesmos permite se realizarem as trocas e circulações de licores com muito maior efetividade.

A pressão a que estão submetidos os cavacos conforme se movimentam para baixo na coluna do digestor contínuo é muito importante. Trata-se de uma espremida gigantesca em um material que está perdendo grande quantidade de peso seco. Ao mesmo tempo, os cavacos perdem rigidez das paredes dos elementos anatômicos. O resultado é uma significativa compactação dos cavacos, que é definitivamente desfavorável à capilaridade na estrutura dos cavacos. Entretanto, os cavacos nesse momento estão inchados, alcalinos e impregnados. Os fluxos são governados pela difusão e não mais pela penetração.

Até recentemente, a grande maioria dos digestores possuíam fluxos de licor em contracorrente em relação ao fluxo dos cavacos, em alguma etapa da deslignificação no interior dos mesmos. Hoje, para simplificação e maior facilidade de transferência de massa, muitos digestores voltaram ao conceito de 100% fluxos concorrentes em seus interiores (mesma direção de fluxo para licores e cavacos).

Já vimos por diversas vezes nesse capítulo que a impregnação consiste basicamente em três fenômenos concorrentes e concomitantes em seus diversos momentos:

- Penetração do licor de cozimento pela capilaridade da madeira em função das diferenças de pressão;
- Difusão de íons ativos do licor através do líquido que molha e embebe os cavacos, graças às diferenças de concentrações;
- Extração por difusão dos componentes dissolvidos da madeira que migram de dentro para fora dos cavacos.

Como a difusão se deve à movimentação de íons em fase líquida, ela é bem mais vagarosa que a penetração. O que faz esses íons se movimentarem por difusão é a diferença de concentração entre dois exatos pontos. Não temos que nos preocupar apenas com as concentrações médias de íons dentro do digestor, mas com as concentrações entre diferentes e

definidos pontos, tais como: fase líquida externa aos cavacos, superfície externa dos cavacos, centro dos cavacos, etc.

Como as concentrações variam ponto a ponto dentro dos cavacos enquanto elas ainda não se estabilizaram, sempre teremos diferenças de concentrações, de fluxos e de velocidades iônicas. Uma confusão química de movimentações de um ponto para o outro, algo extremamente dinâmico e ativo.

A difusão é o fenômeno dominante quando os cavacos atingem a fase de deslignificação principal ("bulk delignification"). Isso considerando que já estarão bem impregnados ao alcançarem as condições para que essa deslignificação ocorra. Acredito que com as modernas tecnologias dos digestores de hoje, poucos serão os cavacos onde isso não ocorrerá. O mesmo não se pode dizer dos digestores mais antigos e trabalhando sobrecarregados e em fortes gargalos operacionais. Nesses casos, é comum serem encontrados na polpa final muitos cavacos que mostram seus interiores praticamente sem licor ou cozimento algum. São rejeitos que passearam e ocuparam espaço dentro do digestor para não resultar produção de polpa. Aumentam o teor de rejeitos, perde-se produtividade e qualidade. Reclamam os gestores, mas se conformam, pois não querem gastar em modernizações. Se eles passassem a valorar todas as perdas resultantes no consumo de madeira, produção e qualidade de celulose e consumos de químicos no branqueamento, talvez mudassem de idéia. Com certeza, a surpresa seria impactante. Afinal, um vaso auxiliar para impregnação dos cavacos não é algo assim tão dispendioso. O "pay-back" pode ser bastante rápido.

As difusões de íons e compostos (íons ativos do licor e de constituintes dissolvidos da madeira) que ocorrem dentro dos digestores são proporcionais não apenas às suas concentrações, mas são afetadas também pelas variáveis do processo, tais como:

- Pressão e diferencial de pressão;
- pH (o pH mais alto favorece a movimentação de íons pois eleva a ATEC – Área Transversal de Capilaridade Efetiva);
- Temperatura;
- Tempo;
- Relação Licor/Madeira.

Como as concentrações de íons ativos do licor de cozimento diminuem com o tempo, temos que buscar formas de compensar isso e reabastecer o licor com mais íons ativos. Caso contrário, podemos ter condições favoráveis à reprecipitação da lignina. É por essa razão que o controle dos digestores é feito com muita atenção sobre as concentrações dos licores em termos de álcali efetivo ou ativo.

A difusão na madeira é muito mais complexa do que uma difusão de íons em um sistema poroso inerte e estável. Já vimos que na madeira a

difusão ocorre paralelamente a rapidíssimas reações químicas entre as hidroxilas e alguns constituintes da madeira. A difusão na madeira também é influenciada pelo fenômeno de compactação dos cavacos que ocorre em gradiente crescente da base para o topo do digestor, não importa se contínuo ou "batch". Todos essas condições podem afetar a difusão e precisam ser entendidas.

Nos cavacos sobre-espessos as dificuldades de difusão são mais sérias. Para evitar a perda de qualidade na polpação kraft em razão dos sobre-espessos, temos as seguintes alternativas práticas:

- Reduzir o comprimento dos cavacos para reduzir a quantidade de sobre-espessos,.
- Melhorar a classificação dos cavacos;
- Repicar os cavacos sobre-espessos;
- Danificar mecanicamente os cavacos sobre-espessos ("chip crushing");
- Remover os cavacos sobre-espessos e impregná-los em separado em condições de maior tempo de impregnação;
- Queimar os cavacos sobre-espessos em caldeira de biomassa.

Apesar de ser viável o tratamento mecânico dos cavacos sobre-espessos para causar fraturas em sua espessura, ele deve ser cauteloso, pois pode prejudicar a qualidade da polpa. Isso se a quantidade de cavacos assim tratados for elevada. Entretanto, a quantidade de cavacos sobre-espessos raramente ultrapassa 4 a 6%, logo as fibras impactadas ficarão diluídas sem causar maiores problemas na qualidade final da celulose.

Já os cavacos mais finos são prontamente penetrados e impregnados. Também apresentam facilidades para a difusão em razão da espessura reduzida.

Em qualquer momento ao longo do processo kraft, a porção externa dos cavacos sempre estará submetida a cargas alcalinas maiores do que a região central. Essas cargas só se estabilização se a impregnação tiver tempo suficientemente longo e adequado para que as concentrações das fases líquidas externa e interna ao cavaco se estabilizarem. Porém, logo ou antes mesmo que isso aconteça, nova carga alcalina ativa é injetada ao digestor para que o cozimento kraft possa ser continuado na próxima de suas fases de polpação. Ao buscar entender e praticar esses conceitos e mecanismos todos, estaremos melhorando a físico-química do processo e as nossas operações industriais.

==========

MODELANDO O PROCESSO DE IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Diversos autores estão conseguindo com sucesso estabelecer modelagens para esse dinâmico processo que é a impregnação química e física dos cavacos pelo licor kraft de cozimento. As dificuldades não são poucas. Isso porque, na prática, temos um processo que combina penetração e difusão, além de reações químicas exotérmicas ou não. A penetração e a difusão são controladas por fenômenos distintos e são regidas por leis e teorias completamente diferentes.

Como explicação prática do fenômeno, pode-se dizer que temos uma frente móvel e reativa de impregnação, que está sempre no exato limite entre a parte do cavaco que está impregnada e inchada e a que não está (ainda intacta e não molhada pelo licor). Se os cavacos estiverem úmidos e com água em seu interior, essa frente móvel estará se movimentando por difusão. Se os cavacos estiverem secos, a frente móvel estará penetrando os cavacos por diferencial de pressão.

O movimento dessa frente móvel dependerá de todas as variáveis e conceitos que já discutimos até agora, tais como umidade e dimensões dos cavacos, densidade básica da madeira, concentrações de íons ativos, tempo, temperatura, pressões, etc.

Conforme a frente móvel e reativa avança na madeira, elas vão-se alterando em constituição e concentração. Alteram: o licor de cozimento e também a madeira. Essa frente alcalina estará sempre tendo seu álcali efetivo (especialmente as hidroxilas) consumido. Ela também estará introduzindo licor para o interior dos cavacos, inchando-os, impregnando-os, reagindo com eles. Os valores mais usuais para essas situações mostram relações Licor/Madeira dentro dos cavacos impregnados de 1,5 a 2.5 gramas de licor por cada grama absolutamente seca de madeira.

Ao mesmo tempo que essa frente móvel avança para as regiões ainda não impregnadas em álcali, ela vai recebendo novos íons alcalinos ativos que vêm caminhando por difusão da parte externa dos cavacos para a parte interna já impregnada. Isso ocorre tanto para madeiras secas, como úmidas. A frente móvel reativa não escolhe a madeira, ela apenas ocorrerá caminhando com maior ou menor velocidade. Na região limítrofe entre a fase cavaco com licor e a fase cavaco sem licor, na região mais externa dessa fase licor, teremos muito baixa concentração de íons hidroxilas e alta concentração de grupos acetila na madeira. Esses estarão começando a serem degradados e só não o são mais rapidamente porque a frente móvel está pobre em hidroxilas. Essa frente móvel vai recebendo hidroxilas que caminham por difusão das partes externas dos cavacos e vai degradando mais e mais os grupos acetila. Com isso, ela vai migrando para o interior dos cavacos, inchando-os, desacetilando-os e impregnando-os. Além da desacetilação também ocorrem reações com os grupos urônicos, xilanas, extrativos, lignina e celulose (em menor proporção).

O ar ocluso no interior dos cavacos prejudica a movimentação dessa frente móvel e reativa, mas não consegue impedir seu caminho. O líquido alcalino vai dissolvendo ou expulsando o ar, deixando aos poucos os cavacos só com licor. Para cada tipo de madeira (em função de sua anatomia e química) e das dimensões dos cavacos, teremos condições de ótimo para tempo, temperatura, concentrações e relação Licor/Madeira. É nisso que se baseiam os estudos de modelagem da impregnação. Ter fórmulas e softwares desenvolvidos com base em leis físico-químicas para permitir escolher as condições ótimas para mais eficiente impregnação, tanto técnica como economicamente. Com a impregnação otimizada, poder-se-á continuar o cozimento kraft com melhores resultados.

Meu estimado amigo e Amigo dos *Eucalyptus* Dr. Miguel A. Zanuttini é um dos grandes mestres da modelagem da impregnação de cavacos, com seus colaboradores do Instituto de Tecnología Celulósica, na Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral, na Argentina. Para nossa felicidade, seus estudos se concentram nas madeiras do eucalipto.

Uma das coisas que ele relata com muita propriedade é que o consumo de íons hidroxila e o teor de grupos acetila podem ser as principais variáveis controle na otimização e na modelagem. Esses íons e grupos mostram claramente o avanço da frente móvel e também a sua posterior estabilização em concentração em hidroxilas no interior dos cavacos.

É tão significativo o papel da desacetilação, que o teor de grupos acetila mostra onde o cavaco já recebeu licor de cozimento e onde ainda não. Isso é claro, se houver suficiente quantidade de íons hidroxila no licor.

A madeira de eucalipto tem entre 30 a 40 gramas de grupos acetila por quilograma de matéria absolutamente seca (entre 3 a 4% do peso em matéria seca). Bastante isso, não acham? Por isso mesmo, o interesse dos estudiosos das biorefinarias, que querem extrair isso antes da soda cáustica degradá-los. Se essa extração ocorrer, não vão consumir uma quantidade expressiva de soda cáustica cara e vão poder alimentar outros processos como matéria-prima.

O importante a ser relatado é que depois que a frente móvel reativa passa, os grupos acetila desaparecem naquele específico ponto do cavaco. Isso evidencia que os íons hidroxila desacetilam a madeira de eucalipto por completo. Para que isso aconteça são consumidos entre 4 a 6% de NaOH base madeira (não estou dizendo álcali efetivo e sim NaOH). Estequeometricamente, como já vimos, cerca de 40 gramas de NaOH são consumidos por cada 43 gramas de grupos acetila. Entretanto, o consumo de álcali efetivo é inclusive superior por duas razões: a álcali efetivo não engloba apenas soda cáustica e as reações que ocorrem na madeira não acontecem apenas com os grupos acetila.

A concentração de hidroxilas é muito baixa na zona limítrofe de reação, mas logo se recupera por difusão de íons OH^- das regiões mais concentradas do licor de cozimento. Isso é um atestado que não existem

muitas barreiras à transferência de massa em regiões impregnadas no interior dos cavacos de eucalipto.

O cavaco sendo impregnado apresenta então 4 zonas bem características:

- Região já bem impregnada: isenta de grupos acetila e com concentração de hidroxilas sendo reabastecida;
- Zona de reação: onde está ocorrendo forte e dinamicamente as reações entre as hidroxilas e os grupos acetila. Nessa zona, o teor de hidroxilas praticamente chega à exaustão;
- Zona limítrofe: é exatamente onde poderíamos chamas de "frente de batalha", quando o licor em baixas concentrações de íons hidroxila encontra pela primeira vez a parte não impregnada do cavaco. Nessa zona o teor de íons hidroxila é muito baixo porque foram quase que exauridos na zona de reação. Apesar disso, a zona limítrofe é muito ávida por álcali,, que vai reagindo o quanto conseguir com os grupos acetila encontrados.
- Zona externa superficial: é a zona superficial dos cavacos, onde o licor de cozimento livre e na fase líquida externa está passando a enviar íons hidroxila por difusão para o interior dos cavacos. É uma espécie de banco reabastecedor de hidroxilas para dentro do cavaco. Isso se o cavaco ainda estiver aceitando esse envio. Nessa região, é máxima a concentração de íons hidroxila. Por difusão, eles vão caminhando vagarosa e constantemente para a zona limítrofe para reabastecer a concentração de íons ativos alcalinos.

Conforme a alcalinidade do licor vai sendo consumida, a concentração dos íons hidroxila nessas diferentes zonas vai baixando, apesar de manter o mesmo tipo de gradiente. O vital nesse processo é se ter uma concentração de álcali suficientemente capaz de repor a concentração de hidroxilas sem que ela falte nas zonas de reação e limítrofe.

Ao mesmo tempo que isso tudo ocorre, os cavacos vão-se inchando e têm as paredes celulares espessadas pela alcalinidade, com as microfibrilas se afastando uma das outras graças à ação da solução alcalina. Graças a isso, conseguem absorver e reter muito mais licor do que aqueles cálculos que fizemos em relação à porosidade da madeira e quantidade de vazios para situações de saturação em água a pH's neutros. Esse inchamento da parede celular ocorre tanto para dentro como para fora da fibra. Com isso, cada fibra acaba por empurrar a outra através de forças e pressões inimagináveis. Isso tudo ajuda na expulsão do ar interno e na própria impregnação dos vazios por licor de cozimento. Portanto, o licor vai ocupando todos os vazios que vai encontrando, sendo reconcentrado por processo de migração de íons hidroxilas por difusão. Os íons hidrosulfeto, como são menos reativos com os constituintes da madeira, apenas

acompanham o processo, eventualmente sofrendo algum tipo de reação e consumo.

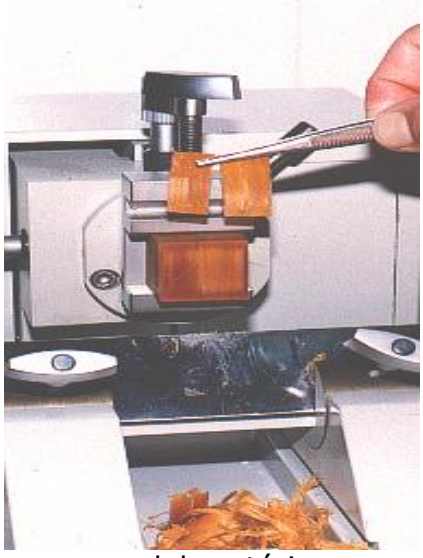
Desses conhecimentos todos apresentados é possível se detectar alguns fundamentos básicos que têm servido de base para o desenvolvimento de modelos por autores como Malkov, Inalbon, Tikka, Zanuttini, etc. São eles os seguintes:

- A madeira é um material natural poroso e muito reativo em condições alcalinas. A densidade da "substância madeira" ou "parede celular" tem sido encontrada próxima a 1,53 g/cm³ e esse valor tem sido utilizado nas modelagens.
- A madeira sofre enorme inchamento de suas paredes celulares em condições de alta alcalinidade, especialmente devido à soda cáustica;
- O movimento de líquidos alcalinos para o interior de madeiras com relativo grau de secagem se deve a diferenças de pressão;
- O licor alcalino a quente ao penetrar na madeira causa complexos fenômenos físico-químicos tais como: inchamento das paredes celulares, despolimerização terminal de carboidratos, desacetilação, meniscos de tensão superficial, liberação exotérmica de temperatura por reações químicas, dissolução de fragmentos e constituintes da madeira (da parede celular, tiloses, bolsas de resina, amido, membranas de pontuações, etc.), dissolução e difusão do ar que estava nos capilares da madeira, etc.;
- A penetração do licor ocorre preferencialmente no sentido longitudinal o que significa no comprimento dos cavacos. A penetração nos sentidos radial e tangencial é mínima.
- O licor alcalino que penetra a madeira é dinâmica e rapidamente afetado em sua composição. Conforme a impregnação vai ocorrendo, os íons hidroxila vão sendo consumidos pela madeira, mas a difusão através do cavaco tende a procurar reabastecer sua concentração em novos níveis de equilíbrio.
- Existe sempre uma frente móvel e reativa de baixa concentração em hidroxilas que vai entrando para o interior da madeira, até que ela esteja totalmente impregnada e as concentrações equalizadas em hidroxilas.
- A frente móvel reativa vai encontrando regiões ainda virgens e intactas dos cavacos, que são ricas em grupos acetila. De imediato, a reação de desacetilação passa a acontecer e ela dura enquanto existir íons hidroxilas ou até a exaustão dos grupos acetila.
- Existe uma quantidade de compostos orgânicos no meio que são componentes dissolvidos de madeira. Eles precisam sair do interior dos cavacos e migram no sentido oposto ao que migram os íons hidroxila. Enquanto íons hidroxila migram para o interior dos cavacos, os

componentes dissolvidos de madeira querem sair de dentro dos mesmos.

- A impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento se completa quando os grupos acetila desaparecem e quando a concentração em íons hidroxila se restabelece e se estabiliza no patamar que for possível em função das concentrações presentes de álcali no licor mãe na fase líquida externa aos cavacos.

Conhecidos esses fundamentos, nossos amigos que estudam a modelagem da impregnação dos cavacos estabelecem seus modelos matemáticos. Mas eles não se esquecem de aplicar as leis da físico-química que governam fenômenos de difusão e a penetração, tais como as leis de Donnan, de Fick, de Arrhenius, de Fourier, de Stoke, as cinéticas de reações, etc., etc. Muito bom isso tudo, usar a ciência e a tecnologia para converter em aplicações práticas conhecimentos extremamente necessários para nossas fábricas. Se quiserem saber mais sobre toda essa teoria, visitem e naveguem nas indicações de artigos que lhes apresentamos na seção Referências da Literatura e Sugestões para Leitura.



Impregnando cavacos em laboratório para modelar bem o processo
Fonte: Inalbon et al., 2004

==========

NOVAS OPORTUNIDADES PARA A IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Hoje, não existem dúvidas entre aqueles que estudam o processo kraft de polpação de madeiras de eucalipto, que persistem interessantes oportunidades para otimizações e para tornar o mesmo mais eficiente e promissor. Essas oportunidades estão em diversas áreas, mas nos concentraremos em apresentar apenas aquelas ligadas às fases iniciais do processo de conversão da madeira em celulose. Podemos resumir as mesmas em:

- Uniformizar a qualidade da madeira que entra nos picadores;
- Melhorar a qualidade, dimensões e densidade a granel dos cavacos;
- Otimizar a impregnação dos cavacos;
- Minimizar as ações drásticas sobre os carboidratos, tanto no cozimento kraft como na deslignificação com oxigênio;
- Aumentar rendimentos por otimizações, controles de variáveis chaves e modelagem.

Nossos técnicos já optaram por algumas alternativas, tais como as de selecionar melhor a qualidade da madeira, orientando tipos diferentes de madeiras a linhas distintas de picagem, ajustadas cada uma ao material entrante. Outra alternativa tem sido o melhoramento genético da qualidade da madeira, com notáveis ganhos na uniformidade maior da densidade básica e de alterações no teor e tipo de lignina (relação siringil/guaiacil).

Nas fábricas, os técnicos estão mais atentos às regulagens dos picadores, à melhor pré-vaporização dos cavacos a temperaturas não muito altas e por mais longo tempo. Já temos também muitas unidades industriais com vasos especiais de pré-impregnação dos cavacos, precedendo a entrada dos cavacos aos digestores. Todas essas ações são vitais para provocar uma melhor polpação e resultar em ganhos tanto para os produtores de celulose, como para os de papel.

Existe ainda forte ênfase na busca da proteção dos carboidratos da madeira através de maiores estudos acerca da cinética química do cozimento kraft e das reações químicas envolvidas no mesmo. Isso para diferentes tipos de madeiras, o que mostra que já se sabe muito bem que a madeira de eucalipto não é uma "commodity". Em nosso próximo capítulo sobre individualização das fibras via processamento kraft lhes mostraremos mais dados sobre isso tudo.

Há ainda uma necessidade maior de se conhecer a química da madeira dos eucaliptos, para diferentes espécies, diferentes idades e diferentes ambientes e tratos silviculturais. Pouco se conhece muito sobre suas hemiceluloses, lignina, extrativos, etc. Também são reduzidos os

conhecimentos sobre a solubilização e extração desses constituintes da madeira pelo licor kraft em diferentes condições de processo.

Há que se buscar mais conhecimentos sobre a mais eficiente gestão dos ácidos hexenurônicos, os quais são abundantes na celulose kraft não branqueada de eucalipto. Importa muito conhecer mais sobre sua geração, extração, destruição, modificação, etc. Os objetivos serão ao mesmo tempo não perder rendimentos, pelo contrário, averiguar onde será possível melhorar o mesmo. Os efeitos de compostos gerados na polpação e afetando a branqueabilidade e o amarelecimento da polpa branqueada também serão focados pelos cientistas, com vem acontecendo com intensidade.

Outro tipo de conhecimento pouco desenvolvido para os eucaliptos é aquele relativo à reprecipitação da lignina e das xilanas. Isso pode e deve oferecer novas oportunidades aos fabricantes de celulose kraft. Há necessidade de maiores estudos sobre a química e sobre o aproveitamento dos componentes dissolvidos da madeira presentes no licor preto residual. Como aproveitar os mesmos de forma mais econômica e sustentável, sem que seus destinos seja apenas arder como biomassas energéticas na caldeira de recuperação. Em função disso, está havendo forte evolução em tudo que esteja relacionado ao conceito de biorefinarias associadas às fábricas de celulose kraft. Através de extrações seletivas, essas biorefinarias visam aproveitar componentes das madeiras que hoje são pouco interessantes para fins industriais: grupos acetila, grupos urônicos, xilanas, glucanas, mananas, extrativos polifenólicos, etc. A própria lignina e o processo de lignificação para a madeira do eucalipto precisam ser mais conhecidos e dominados. Há muitas expectativas com a engenharia genética e biotecnologia para facilitar a deslignificação da madeira e se ter a lignina disponível para outros usos industriais.

Concomitantemente, o processo kraft está sendo constantemente aperfeiçoado, bem como os digestores para produção de celulose. A busca para aumentar os rendimentos é incessante, pois isso significa economia de madeira, aumento de produtividade e de produção e reduções significativas de custos.

A busca do crescimento da escala de produção para redução de custos parece estar chegando ao seu limite, sendo substituída por diversificação da produção, associando a celulose kraft com outros produtos originários da madeira do eucalipto.

Dentre algumas tecnologias sendo propostas estão os tratamentos ácidos dos cavacos de madeira para remoção de alguma fração das hemiceluloses antes do cozimento kraft. Esse tratamento suave pode ser feito com vapor que removerá grupos acetila, grupos urônicos e alguma

fração das hemiceluloses. Espera-se que topo-quimicamente a matriz de lignina/carboidratos fique mais fácil de ser processada pela polpação kraft subsequente. As biorefinarias estão apostando nisso, mas elas não podem ser muito gulosas. Essa extração de hemiceluloses não pode ser demasiada, caso contrário afetará a qualidade da polpa kraft.

Uma pré-hidrólise severa pode remover até 20% do peso da madeira do eucalipto, principalmente suas hemiceluloses. Uma polpa pré-hidrólise kraft de eucalipto para fins de dissolução e derivados de celulose pode ser produzida com rendimentos entre 35 a 40%. Entretanto, elas são pouco indicadas para se fabricar papéis, pela baixíssima resistência desses papéis fabricados com elas. Há inclusive apostas entre os cientistas de que as hemiceluloses podem ser extraídas, separadas e parte delas utilizadas nas biorefinarias. Outra parte poderia ser reintroduzida de volta à celulose kraft nas quantidades e qualidades necessárias para dar a qualidade desejada para a fabricação de papel (processo "tailor made").

Outras oportunidades estão na linha de picagem e seleção de cavacos. Cavacos mais adequados seriam destinados para a produção de celulose e os demais para as biorefinarias. Os que sonham com biocombustíveis de madeira estão esperançosos com isso. Também os picadores e repicadores deverão ser mais qualificados para produzir cavacos de maior qualidade. Como sabemos que as micro-fissuras e micro-fraturas são bem-vindas, estudos de máquinas para se produzi-las sem danos às fibras deverão surgir em futuro próximo. Os cavacos sobre-espessos separados na classificação poderão ser fragmentados e fissurados por ação de repicadores ou de esmagadores de cavacos. Com isso, estarão mais aptos para retornar ao processo kraft, sendo melhor impregnados pelo licor. Outra alternativa boa seria se ter um vaso especial para impregnação de cavacos defeituosos previamente trabalhados para facilitar a impregnação dos mesmos.

Os estudos de modelagem para otimização da impregnação dos cavacos estão atravessando um momento especial. Existe competência e conhecimentos para que eles possam ser melhor utilizados pelas empresas fabricadoras de digestores, melhorando com isso os resultados do cozimento. Nossos amigos Zanuttini, Inalbon, Malkov, Tikka e outros mais estão esperançosos de que suas descobertas possam ser de muita utilidade para o setor de celulose kraft. Eles merecem, e muito, terem seus conhecimentos científicos convertidos em ganhos industriais expressivos.

Finalmente, existem outras interessantes linhas de pesquisa que poderão afetar a impregnação dos cavacos, tais como:

- <u>Lavagem ácida dos cavacos por algum filtrado ácido do branqueamento para lixiviação de íons metálicos</u>. Essas condições ácidas poderão ser adequadas para também removerem alguma

hemicelulose para as biorefinarias. Também poderão encharcar os capilares da madeira com água ácida, prejudicando a penetração do licor de cozimento, mas expulsando o ar e facilitando a difusão. Dessa forma, caso isso venha a ser praticado, a fase de impregnação seria mais dependente do fenômeno de difusão do que de penetração. As reações químicas rápidas e enérgicas continuariam, não tenham dúvidas, agora envolvendo neutralização de ácidos também. Essas condições de preponderância da difusão facilitariam muito a modelagem e o controle da impregnação alcalina dos cavacos de madeira.

- Biotratamento dos cavacos com microrganismos capazes de degradar extrativos, membranas de pontuações e até mesmo alguma lignina. Essa ação microbiológica reduziria o teor de ar nos cavacos, "amoleceria" ou "afrouxaria" as paredes celulares e favoreceria a impregnação e o inchamento ainda maior e mais rápido das paredes das células da madeira.

Finalmente, há aqueles que acreditam em uma mudança radical na própria forma de realizar o cozimento kraft. Essas novas esperanças se baseiam no seguinte conceito:

- Quando temos os cavacos totalmente impregnados em condições de baixas temperaturas (entre 100 e 110ºC) e os mantemos por longos períodos de tempo nessas condições para equalizar muito bem os íons ativos de cozimento em seu interior, todos os cavacos poderiam ser deslignificados muito bem, sem problemas de geração de qualquer rejeito de cozimento. A fase de deslignificação principal seria muito favorecida. Em temperaturas baixas de até 140ºC, por exemplo, seria possível se realizar o cozimento kraft a qualquer nível de número kappa entre 15 a 40, sendo que as fibras poderiam ser facilmente individualizadas, com mínima ação mecânica. Isso porque não teríamos parte central de cavacos ainda sem ter sofrido deslignificação. Poder-se-ia produzir polpa até mesmo semi-química kraft com muita facilidade, com mínimos teores de feixes de fibras, rejeitos ou contaminantes. Essa esperada nova realidade permitiria se encerrar o cozimento kraft em números kappa mais altos, praticamente no nível que se desejar. Espera-se com isso melhorar rendimentos, resistências e seletividade. A deslignificação subsequente para se baixar o número kappa a outros valores desejados poderia ser feita em condições menos agressivas do que aquela da deslignificação residual, que é muito agressiva aos carboidratos. A idéia parece boa, com forte esperança para que a impregnação dos cavacos cumpra um papel cada vez mais vital na polpação.

Bem amigos, algumas oportunidades estão ai. Basta refletir sobre elas. Não são todas, afinal esse processo é de altíssimo dinamismo, Uma coisa porém é muito certa. Agora que aprendemos o valor da impregnação dos cavacos, mais colocaremos essa fase da polpação kraft nos novos desenvolvimentos tecnológicos que se seguirão.

==========

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quando idealizei esse capítulo sabia que iria me entusiasmar muito para lhes contar um pouco sobre essa importantíssima etapa da produção de celulose kraft, que é a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento. Ela é vital para que nossas celuloses de eucalipto possam ser inclusive de melhor qualidade. Há enormes oportunidades para que essa fase de impregnação dos cavacos de eucalipto possa ser feita com melhor qualidade e efetividade. Ela pode ser otimizada em conjunto com a otimização das qualidades da madeira e dos cavacos. Ou seja, para cada tipo de madeira teríamos uma qualidade ótima de cavacos por ajustes nos picadores e na fase de impregnação do licor. Nada difícil nos dias de hoje, basta se querer estudar e planejar as necessárias pesquisas e otimizações para tal. Os laboratórios de pesquisa têm condições e os fabricantes e desenvolvedores de tecnologias também.

Amigos, existe portanto um fantástico caminho de ricas oportunidades, elas estão nos aguardando para serem cultivadas. Encontrem-nas e ganhem as recompensas em melhores rendimentos em produção de celulose, menores gerações de desperdícios, menores custos de produção e maior sustentabilidade.

Boa sorte, mas por favor apressem-se e não dispensem da ajuda dos excelentes pesquisadores que já vem trabalhando nesse tema.

Linha de fibras CMPC Santa Fé. Fonte: Valdebenito, 2009

==========

REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

Meus amigos, estou, a seguir, disponibilizando textos que guardam relação direta com o que apresentamos nesse capítulo. Muitos desses textos são altamente relevantes e podem ser obtidos para leitura ou downloading (total ou resumo) via Web. Outros, mais antigos, ainda da era pré-Internet, só mesmo em bibliografias como revistas, livros ou palestras encontrados em bibliotecas especializadas. Muitos dos textos apresentados estão nos idiomas Português ou Espanhol, devido às muitas pesquisas com os eucaliptos realizadas no Brasil, Argentina e Portugal. A maioria porém possui um sumário no idioma Inglês, para aqueles não familiarizados com o Português ou Espanhol.

De qualquer maneira, temos a seguir praticamente cerca de 130 referências de alto valor para quem quiser aprender sobre o processo de impregnação dos cavacos de madeira de eucalipto e suas interfaces como uma fase importantíssima ao processo kraft de produção de celulose.

Ahmed, A.; Kokta, B.V.; Carrasco, F. **Ultra high-yield pulping of *Eucalyptus globulus*: influence of impregnation chemicals**. Cellulose Chemistry and Technology 29(6): 725 – 735. (1995)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2559200

Almeida, J.M. **Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* em processo kraft contínuo**. Tese de Doutorado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 140 pp. (1999)

Almeida, J.M.; Gomide, J.L. **Monitoramento da remoção dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* e consumo de reagentes em processo kraft contínuo modificado**. 32º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 17 pp. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Remo%E7%E3o%20constituintes%20madeira%20eucalipto%20processo%20kraft.pdf

Almeida, J.M.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Silva, D.J. **Estudo de alternativas técnicas para aumento de rendimento na polpação kraft contínua de *Eucalyptus***. Revista Árvore 24(3): 333 – 340. (2000)

Almeida, J.M.; Gomide, J.L.; Silva, D.J. **Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado**. Revista Árvore 24(2): 215 – 222. (2000)
Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=6XWaAAAAIAAJ&pg=PA121&lpg=PA121&dq=%22Dissolu%C3%A7%C3%A3o+dos+constituintes+da+madeira+de+eucalipto+ao+longo+dos+processos+kraft+cont%C3%ADnuo+convencional+e+aditivado%22&source=bl&ots=GHv0UW3jhX&sig=wULxsBI3rodfyo6KEDKScjfzm6U&hl=pt-BR&ei=qtcRSo6DD4aEtwfWqfSJCA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1

Almeida, J.M.; Silva, D.J. **Efeito da quantidade de extrativos e da accessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus***. 34º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 13 pp. (2001)
Disponível em:

http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc053.pdf

Alves, E.F. **Interação de fibras e elementos de vasos de polpa kraft de eucalipto com tintas de impressão offset**. Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 117 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc420.pdf

Andritz. **Atmospheric pre-steaming**. Website especializado. Acesso em 19.05.2009
Disponível em:
http://www.andritz.com/ANONIDZ86D2111629649F6B/ppp-processes-chemicalfiber-atmospheric-pre-steaming

Axegard, P.; Backlund, B.; Tomani, P. **The pulp mill based biorefinery**. PulPaper Conference. Apresentação em PowerPoint: 43 slides. (2007)
Disponível em:
http://www.lignoboost.com/upload/Lignoboost/Biorefinery%20PulPaper%20H-fors%202007.pdf

Bamber, R.K. **The wood anatomy of eucalypts and papermaking**. Appita 38(3): 210 – 216. (1985)

Bonner, L.D.; Thomas, R.J. **The ultrastructure of intercellular passageways in vessels of yellow poplar (*Liriodendrum tulipifera*). Part I: Vessel pitting**. Wood Science & Technology 6: 196 – 203. (1972)
Disponível resumo em:
http://www.springerlink.com/content/l151x70777933529/fulltext.pdf?page=1

Brelid, H.; Axegard, P. **Removal of inorganic elements from wood chips**. US Patent 7303649. 08 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.google.com.br/patents/download/Removal_of_inorganic_elements_from_wood_.pdf?id=q-GfAAAAEBAJ&output=pdf&sig=ACfU3U1F6UeST_wp9sKNFoH6Gk-9yzADYg

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B. **Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento. I – Penetração**. 12º Congresso Anual da ABCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 pp. (1979)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1979.%20Impregna%E7%E3o%20cavacos.%20Penetra%E7%E3o.pdf

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B.; Regazzi, A.J. **Deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft. I. Alterações na composição da madeira/"polpa".** XV Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 19 pp. (1982)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1982.%20Tese%20Busnardo%20parte%201.pdf

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B.; Regazzi, A.J. **Deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft. II. Variações na composição física e química do licor residual.** XV Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 28 pp. (1982)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1982.%20Tese%20busnardo%20parte%202.pdf

Butterfield, B.G.; Meylan, B.A. **Three-dimensional structure of wood: an ultrastructural approach**. Taylor&Francis. 103 pp. (1980)
Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=m8MOAAAAQAAJ&printsec=frontcover

Carvalho, M.G.V.S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra. 269 pp. (1999)
Disponível resumo em:
http://estudogeral.sib.uc.pt:8080/dspace/handle/10316/2024

Choat, B.; Cobb, A.R.; Jansen, S. **Structure and function of bordered pits: new discoveries and impacts on whole-plant hydraulic function**. New Phytologist 177: 608 – 626. (2008)
Disponível em:
http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/119394668/PDFSTART

Costa, M.M.; Gomide, J.L.; Zanuttini, M.; Souza, E.; Brum Neto, M. **Estudos sobre a impregnação de cavacos de *Eucalyptus spp*.** 37º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Impregna%E7%E3o%20paper%20marcelo%20costa%20abtcp2004.pdf

Costa, M.M.; Gomide, J.L.; Zanuttini, M.; Souza, E.; Brum Neto, M. **Mecanismo de impregnação alcalina dos cavacos de *Eucalyptus spp*.**

37º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/ABTCP%202004%20-%20M%20Costa%20%20Impregnaci%F3n%20astllas%20eucaliptos.pdf

Costa, M.M.; Gomide, J.L.; Zanuttini, M.; Souza, E.; Brum Neto, M. **Estudos sobre a impregnação de cavacos de *Eucalyptus spp*.** 37º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 45 slides. (2004)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Impregna%E7%E3o%20cavacos%20euca%20by%20Marcelo%20Costa%20PPT.pdf

Costa, M.M.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Lucia, L.A.; Mutje, P. **An empirical mathematical model for the predictive analysis of the chemical absorption of hydroxide in *Eucalyptus* wood**. Industrial & Engineering Chemistry 47(11): 3856 – 3869. (2008)
Disponível em:
http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071119k

Costanza, V.; Rossi, F.M.; Costanza, P.; Zanuttini, M. **Diffusion and reaction in isothermal pulping digesters**. Industrial & Engineering Chemistry Research 40(18): 3965 – 3972. (2001)
Disponível resumo em:
http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0004287

Costanza, V.; Zanuttini, M.A. **Optimal operating points in alkaline pulping**. Latin American Applied Research 34: 155 – 164. (2004)
Disponível em:
http://www.scielo.org.ar/pdf/laar/v34n3/v34n3a04.pdf

Courchene, C.E. **The tried, the true and the new. Getting more pulp from chips. Modifications to the kraft process for increased yield**. TAPPI Breaking the Pulp Yield Barrier Seminar. 14 pp. (1998)
Disponível em:
http://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/2087/1/tps-698.pdf

Cronshaw, J. **The fine structure of the pits of *Eucalyptus regnans* and their relation to the movement of liquids into the wood**. Australian Journal of Botany 85(1): 51 – 57. (1960)
Disponível resumo em:
http://www.publish.csiro.au/nid/65/paper/BT9600051.htm

Dahllöf, H.; Leite, M.M.; Andtbacka, S. **Latest *Eucalyptus* fiberlines**. Kvaerner Pulping AB. 08 pp. (s/d = sem referência de data)

Engström, J.; Lönnberg, B.; Pekkala, O. **Black liquor pretreatment in kraft cooking**. Paperi ja Puu Paper and Timber 76(1/2): 59 – 66. (1994)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3902043

Enqvist, E. **Impregnation, vapor phase and methanol as means of intensifying the softwood kraft pulping process**. Tese de Doutorado. Helsinki University of Technology. 151 pp. (2006)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2006/isbn9512284073/isbn9512284073.pdf

Fadum, O-K. **A computer-controlled vapor-phase digester with a preimpregnation vessel**. TAPPI Journal 63(7): 49 – 52. (1980)

Foelkel, C.E.B. **A penetração de licores de cozimento no interior da madeira**. In "Química dos Processos de Produção de Celulose – TEC 331: T-7". CENIBRA UFV. 04 pp. (1977)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufv/03.%20Qu%EDmica%20dos%20Processos%20de%20Produ%E7ao%20de%20Celulose.%201977.1979.pdf

Foelkel, C.E.B.; Marengo, J.V.; C.A. Mendonça; C.A. Braga; F.R.B. Dilélio **Acerca da solubilidade em álcalis de materiais celulósicos. I. Madeiras de eucalipto e de acácia negra e polpas comerciais de fibras curtas.** ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (1980)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1980.%20Acerca%20solubilidade%20%E1lcalis%20I.pdf

Foelkel, C.E.B.; Lobato, R.M.; Cabrera, A.C.A.; Marengo, J.V. **Acerca da solubilidade em álcalis de materiais celulósicos. III. Efeito de soluções alcalinas diversas sobre a madeira do eucalipto**. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 22 pp. (1981)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1981.%20Acerca%20solubilidade%20%E1lcalis%20III.pdf

Gomide, J.L.; Fantuzzi Neto, H. **Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus***. O Papel 61(3): 62-68. (2000)

Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Dissolu%E7%E3o%20constituintes%20madeira%20eucalipto%20cozimento%20kraf.pdf

Green, J.W.; Pearl, I.A.; Hardacker, K.W.; Andrews, B.D.; Haigh, F.C. **The peeling reaction in alkaline pulping**. TAPPI Journal 60(10): 120 – 125. (1977)

Gullichsen, J. **Pulp mill technologies in the future?** Helsinki University of Technology. Apresentação em PowerPoint: 23 slides. (s/d)

Gullichsen, J.; Sundqvist, H. **On the importance of impregnation and chip dimensions on the homogeneity of kraft pulping**. 1995 TAPPI Pulping Conference. p. 227 – 234. (1995)

Gustafson, R.R. **The role of diffusion during initial delignification of alkaline pulping**. TAPPI Journal 71(4): 145 – 147. (1988)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=7751608

Gustavsson, L.; Engstrom, J.; Skekkeness, V. **System and method for treatment of cellulose-containing material prior to pulp digestion**. U.S. Patent nº 6280567. 06 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.google.com.br/patents/download/System_and_method_for_treatment_of_cellu.pdf?id=bqcHAAAAEBAJ&output=pdf&sig=ACfU3U1VK41QGS8rqTIJ3phz_AlBwgdlig

Gustavsson, M. **The significance of liquor to wood ratio on the reaction kinetics of spruce sulphate pulping**. Tese de Mestrado. Karstads Universitet. 47 pp. (2007)
Disponível em:
http://kau.diva-portal.org/smash/get/diva2:6539/FULLTEXT01

Hattula, T. **Effect of kraft cooking on the ultrastructure of wood cellulose**. Paperi ja Puu Papper och Trä 12: 926 – 931. (1986)

Headley, R.L. **Pulp cooking developments focus on fiber yield, lower chemical use.** Pulp & Paper (October): 49 – 57. (1996)

Henricson, K.O.; Vilpponen, A.H.; Ramark, H.O.; Kettunen, A.K.; Stromberg, B.C. **Preteatment of chips before cooking**. U.S. Patent nº 6544384. (2003)
Disponível em:
http://www.freepatentsonline.com/6544384.html?query=6544384+&stemming=on

Hillis, W.E. **Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry**. Appita Journal 26(2): 113 – 121. (1972)

Hirota, N. **Impacto de tecnologias novas (mudança revolucionária) na existência de uma empresa. Explanação de disruptive innovation de Clayton Christensen (97).** 12Manage. The Executive Fast Track. Acesso em 25.05.2009
Disponível em:
http://www.12manage.com/methods_christensen_disruptive_innovation_pt.html

Höglund, O.; Pehu-Lehtonen, K.; Hjort, A. **Kraft pulping with black liquor pretreatment**. 1994 TAPPI Pulping Conference. p. 1225 –1238. (1994)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/s_tappi/doc_bookstore.asp?CID=5543&DID=522792

Iglesias, F.; Sánchez, F.; Reinoso, E. **El vaporizado previo a la cocción**. Investigación y Técnica del Papel 79: 71 – 86. (1984)

Ilic, J. **Wood of *Eucalyptus*. Part 1 – Distinguishing three species from the ash group (*E. regnans, E. delegatensis* and *E.obliqua*).** IAWA Journal 18(1): 27 – 36. (1997)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/IAWA%20J%20pdf's/18.no.1-4.1997/18.1.27_36.pdf

Ilvessalo-Pfäffli, M.-S. **Fiber atlas: identification of papermaking fibers**. 400 pp. (1995)
Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=jVXarsglcXgC&pg=PA254&lpg=PA254&dq=fibers+pits+eucalyptus+rays+vessels&source=bl&ots=b8xzFgIRav&sig=dcXrzdpe24OfHIHK5B6l0j7xdvc&hl=pt-BR&ei=SyYPSoa-BtCLtgeM9cSNCA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1

Inalbon, M.C. **Mecanismo y velocidad de impregnación de maderas**. Tese de Doutorado. Universidad Nacional del Litoral. (2008)
Disponível em partes em:
http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/handle/1/102
http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/102/1/ca_ag_re_in.pdf
(Introdução – 10 pp.)
http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/102/2/cap14.pdf
(Capítulos 1 a 4 – 90 pp.)
http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/102/3/cap58.pdf
(Capítulos 5 a 8. 117 pp.)

Inalbon. M.C.; Zanuttini, M.A. **Rol de la difusión en la impregnación alcalina de latifoliadas**. III CIADICYP. 08 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2004/TR090.pdf

Inalbon, M.C.; Citroni, M.; Marzocchi, V.; Pieck, C.; Zanuttini, M.; **Impregnation of *Eucalyptus* and pine wood in alkaline pulping processes. Effects of steaming and pressurized impregnation.** 37º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 34 slides. (2004)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Alkaline%20Impregnation%20ABTCP%202004-Slides.pdf

Inalbon, M.C.; Zanuttini, M.; Marzocchi, V.; Citroni, M.; Pieck, C. **Impregnação de madeiras de eucalipto e pinho em processos de polpação alcalina. Efeitos da pré vaporização e da impregnação pressurizada**. O Papel 66(4): 77 – 82. (2005)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Impregna%E7%E3o%20cavacos%20eucalipto%20e%20pinus%20abtcp%20o%20papel%20com%20e.pdf

Inalbon, M.C.; Mussati, M.; Zanuttini, M. **Modelado de la impregnación alcalina de astillas de madera de alamo y *Eucalyptus***. IV CIADICYP. 08 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2006/02/06.pdf

Inalbon, M.C.; Zanuttini, M.; Mussati, M.; Marzocchi, V. **Modelado de la impregnación alcalina de chip de eucalipto. Reacciones y transporte iónico**. III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 09 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/4InalbonOral.pdf

Inalbon, M.C.; Zanuttini, M.; Mussati, M.; Marzocchi, V. **Modelling of the alkaline impregnation of *Eucalyptus* chips. Reactions and ion transport.** III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 68 slides. (2007)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Presentaci%F3n%203%20ICEP%202007%20Modelling%20impregnation.pdf

Inalbon, M.C.; Mussati, M.; Marzocchi, V.A.; Zanuttini, M.A. **Impregnación alcalina de latifoliadas en el pulpado kraft**. V CIADICYP. 10 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2008/07.pdf

Inalbon, M.C.; Zanuttini, M. **Dynamics of the effective capillary cross-sectional area during alkaline impregnation of *Eucalyptus* wood**. Holzforschung 62(4): 397 – 401. (2008)
Disponível resumo em:
http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/HF.2008.061

Inalbon, M.C.; Mocchiutti, P.; Zanuttini, M.A. **The deacetylation reaction in *Eucalyptus* wood: kinetics and effects on the effective diffusion**. Bioresource Technology 100(7): 2254 – 2258. (2009)
Disponível resumo em:
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V24-4V5GCRH-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=e7bbb65b07aecad208c6fe27f2a07f55

Inalbon, M.C.; Mussati, M.C.; Zanuttini, M.A. **Experimental and theoretical analysis of the alkali impregnation of *Eucalyptus* wood**. Industrial and Engineering Chemistry Research 48 (10): 4791–4795. (2009)
Disponível resumo em:
http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie801685a?prevSearch=Inalbon&searchHistoryKey

Inalbon, M.C.; Bernal, J.I.; Mussati, M.C.; Citroni, M.A.; Zanuttini, M.A. **Dinámica de la impregnación en el pulpado kraft de eucalipto**. IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 08 pp. (2009)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Din%E1mica%20de%20la%20impregnaci%F3n.pdf

Inalbon, M.C.; Bernal, J.I.; Mussati, M.C.; Citroni, M.A.; Zanuttini, M.A. **Dinámica de la impregnación en el pulpado kraft de eucalipto**. IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 76 slides (2009)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Presentaci%F3n%204th%20ICEP%20Din%E1mica%20de%20la%20impregnaci%F3n.pdf

Irvine, G.M.; Clark, N.B,; Recupero, C. **Extended delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 2: The effects of chip impregnation factors**. Appita Journal 49(5): 347 – 352. (1996)

Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3231677

Jacobson, A. **Diffusion of chemicals into green wood**. Dissertação. Georgia Institute of Technology. 132 pp. (2006)
Disponível em:
http://etd.gatech.edu/theses/available/etd-04062006-151453/unrestricted/jacobson_aaron_200605_phd.pdf

Jansen, S.; Pletsers, A.; Rabaey, D.; Lens, F. **Vestured pits: a diagnostic character in the secondary xylem of Myrtales**. Journal of Tropical Forest Science 20(4): 328 – 339. (2008)
Disponível em:
http://info.frim.gov.my/cfdocs/infocenter/Korporat/2003Publications/Links/JTFS%2020(4)/10.%20S.%20Jansen.pdf

Jiménez, G.; Chian, D-S.; McKean, W.T.; Gustafson, R.R. **Experimental and theoretical studies to improve pulp uniformity**. 1990 TAPPI Pulping Conference. p. 49 – 53. (1990)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/s_tappi/doc_bookstore.asp?CID=5751&DID=516739

Johnson, T.; Johnson, B.; Gleadow, P. **The fiberline of the future**. Pulp and Paper International. March. (2009)
Disponível em:
http://www.risiinfo.com/techchannels/pulping/The-fiberline-of-the-future.html

Kazi, K.M.F.; Chornet, E. **A diffusion model for the chemical impregnation of hardwoods and its significance for rapid steam treatments**. Paperi ja Puu Paper and Timber 80(1): 41 – 48. (1998)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2143775

Korpinen, R.I.; Hultholm, T.E.M.; Lönnberg, B.K.; Fardim, P.E. **Black liquor impregnation of Scots pine sawdust and chip screenings**. Appita 61(3): 220 – 227. (2008)
Disponível resumo em:
http://superficies.blogspot.com/2008/08/black-liquor-impregnation-of-scots-pine.html

Laakso, S. **Modeling of chip bed packing in a continuous kraft cooking digester**. TKK Reports. Tese de Doutorado. Helsinki University of Technology. 142 pp. (2008)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2008/isbn9789512296781/isbn9789512296781.pdf

Lehtonen, J. **Papermaking furnish: a story of disruptive innovations**. Pulp & Paper International (March). (2005)
Disponível em:
http://findarticles.com/p/articles/mi_qa5371/is_200503/ai_n21369266/
http://findarticles.com/p/articles/mi_qa5371/is_200503/ai_n21369266/pg_2/?tag=content;col1
http://findarticles.com/p/articles/mi_qa5371/is_200503/ai_n21369266/pg_3/?tag=content;col1

Lindqvist, M.; Ghazi, S.S. **Disrupt or become disrupt: A framework to identify and evaluate disruptive innovations on SCA AB**. Chalmers University of Technology. 109 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.sadreghazi.com/publications/thesis/MEI_thesis_Disruptive_Innovations.pdf

Lindström, L-A. **Evolución y futuro de la linea de fibra de pulpa química**. Celulosa y Papel 18(5): 14 – 21. (2002)

Lindström, L-A. **Is a single line mega mill for 5,000 adt/d the next step?**. Fiber & Paper 3. 04 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.metsopaper.com/MP/Marketing/mpv2store.nsf/BYWID/WID-071204-2256E-8F253/$File/Page38-41%20from%20307%20FIBER%20201107-10.pdf?openElement

Lundqvist, F.; Brelid, H.; Saltberg, A.; Gellerstedt, G.; Tomani, P. **Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking**. TAPPSA Technical Papers. 59th Appita Conference. (2005)
Disponível em:
http://www.tappsa.co.za/archive3/Journal_papers/Diagnostic_of_brownstock_washi/diagnostic_of_brownstock_washi.html

Määttänen, M.; Tikka, P. **Penetration of water into industrial softwood chips – Influence of physical properties**. Paperi ja Puu Paper and Timber 90(1): 41 – 46. (2008)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20134901

Määttänen, M.; Tikka, P. **Penetration of water and black liquor into overthick and treated wood chips**. Paperi ja Puu Paper and Timber 90(2): 34 – 39. (2008)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20169075

MacLeod, M. **The top ten factors in kraft pulp yield**. Paperi ja Puu Paper and Timber 89(7/8): 417 – 423. (2007)
Disponível em:
http://kraftpulpingcourse.knowledgefirstwebsites.com/f/Top_Ten.pdf

MacLeod, M.; Dort, A.; Young, J.; Smith, D.; Kreft, K.; Tremblay, M.A.; Bessette, P.A. **Crushing: is this any way to treat overthick softwood chips for kraft pulping**. Pulp & Paper Canada 106(2). 08 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.kraftpulpingcourse.knowledgefirstwebsites.com/f/Crushed_SW_Overs.pdf

MacLeod, M.; Dort, A. **Crushing: is this any way to treat overthick hardwood chips for kraft pulping**. Pulp & Paper Canada 109(9). 06 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.kraftpulpingcourse.knowledgefirstwebsites.com/f/Crushed_HW_Overs.pdf

Malcolm, E.W. **Pulping and bleaching. Continuous education short course**. IPST Institute of Paper Science and Technology. (1995)

Malkov, S. **Studies on liquid penetration into softwood chips – Experiments, models and applications**. Tese de Doutorado. Helsinki Universtity of Technology. 76 pp. (2002)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/isbn9512261944.pdf

Malkov, S.; Tikka, P.; Gullichsen, J. **Toward complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 1: A retrospective and critical evaluation of the penetration process**. Paperi ja Puu Paper and Timber 85(8): 460 - 466. (2003)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article1.pdf
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15352348 (Resumo)

Malkov, S.; Tikka, P.; Gullichsen, J. **Toward complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 2: Studies on water penetration into softwood chips**. Paperi ja Puu Paper and Timber 83(6) 468 - 473. (2001)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article2.pdf

Malkov, S.; Tikka, P.; Gullichsen, J. **Toward complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 3: Black liquor penetration into pine chips**. Paperi ja Puu Paper and Timber 83(8): 605 – 609. (2001)

Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article3.pdf

Malkov, S.; Tikka, P.; Gullichsen, J. **Toward complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 4: Effects of front-end modifications in displacement batch kraft pulping.** Paperi ja Puu Paper and Timber 84(8): 526 – 530. (2002)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article4.pdf

Malkov, S.; Tikka, P.; Gustafson, R.; Nuopponen, M.; Vuorinen, T. **Toward complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 5: Improving uniformity of displacement batch pulping**. Paperi ja Puu Paper and Pimber 85(4): 215 – 220. (2003)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article5.pdf

Malkov, S.; Kuzmin, V.; Baltakhinov, V.; Tikka, P. **Efficiency of chip presteaming – result of heating and air escape processes**. Nordic Pulp and Paper Research Journal 4. 13 pp. (2002)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article6.pdf

Malkov, S.; Kuzmin, V.; Baltakhinov, V.; Tikka, P. **Modelling the process of water penetration into softwood chips**. JPPS – Journal of Pulp and Paper Science 29(4): 137 – 143. (2003)
Disponível em:
http://lib.tkk.fi/Diss/2002/isbn9512261944/article7.pdf

Marengo, J.V.; Foelkel, C.E.B.; Braga, C.A. **Utilização do licor verde como estágio inicial no cozimento alcalino kraft**. III Congresso Latino Americano de Celulose e Papel. 17 pp. (1983)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1983.%20Uso%20licor%20verde.pdf

Metso. **Chip fill and impregnation**. Website especializado. Acesso em 19.05.2009
Disponível em:
http://www.metsopaper.com/paper/MPwHome.nsf/FR?ReadForm&ATL=/paper/MPwFiber.nsf/WebWID/WTB-041123-2256F-6718F

Mokfienski, A. **Polpação**. Curso Fabricação de Celulose. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 62 slides. (2004)

Moral, M.; Santrovicchi, R. **Importancia de la impregnación en el rendimiento de un digestor contínuo**. Alto Paraná. 09 pp. (s/d)

Moreira, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft**. Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 127 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/4/TDE-2007-03-08T134841Z-399/Publico/texto%20completo.pdf

Moura, M.J.C. **Caracterização morfológica da madeira de *Eucalyptus globulus.* Estudos de variabilidade numa árvore**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra. 149 pp. (1999)

Mudri, J.L. **Fabricação da pasta celulósica**. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel Documento M-95:09. Sem paginação. (1995)

Murtovaara, S.; Leiviska, K.; Juuso, E.; Sutinen, R. **Modelling of pulp characteristics in kraft cooking**. University of Oulu Infotec Report A nº 9. 24 pp. (1999)
Disponível em:
http://herkules.oulu.fi/isbn9514275047/isbn9514275047.pdf

Olivetti Neto, A. **Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose kraft**. II CIADICYP. 18 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc403.pdf

Olm, L.; Tistad, G. **Kinetics of the initial stage of kraft pulping**. Svensk Papperstidning 15: 458 – 464. (1979)

Outzen, P. **Kvaerner's continuous cooking systems – the flexible solution**. TECNICELPA. 12 pp. (2002)

Pimenta, L.R.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Shin, N.H. **Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids**. III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 14 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/2PimentaOral.pdf

Queiroz, S.C.S.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C**. Influência da densidade básica da madeira na qualidade de polpa kraft de clones**

híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Revista Árvore 28(6): 901 – 909. (2004)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/rarv/v28n6/23992.pdf

Ramirez, M.; Rodriguez, J.; Balocchi, C.; Peredo, M.; Elissetche, J.P.; Mendoza, R.; Velenzuela, S. **Chemical composition and wood anatomy of *Eucalyptus globulus* clones: variations and relationships with pulpability and handsheet properties**. Journal of Wood Chemistry and Technology 29(1): 43 – 58. (2009)
Disponível resumo em:
http://www.informaworld.com/smpp/content~content=a908031790~db=all~order=page

Ramos, L.P. **Steam pretreatment and enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus viminalis* chips**. Tese de Doutorado. University of Ottawa. 246 pp. (1992)
Disponível em:
https://www.ruor.uottawa.ca/fr/bitstream/handle/10393/7749/NN00565.PDF?sequence=1

Ramos, L.P. **The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials**. Química Nova 26(6): 863 – 871. (2003)
Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600015

Rantanen, R. **Modelling and control of cooking degree in conventional and modified continuous pulping processes**. Universitatis Ouluensis C 251. 144 pp. (2006)
Disponível em:
http://herkules.oulu.fi/isbn9514281500/isbn9514281500.pdf

Ratnieks, E.; Zanchin, R.; Sauer, M.; Foelkel, C. **Os efeitos da tecnologia e da capacidade da linha de fibras sobre o consumo de químicos no branqueamento. Estudo de casos**. 31º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p. 577 – 583. (1998)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1998.%20linha%20de%20fibras%20e%20consumo%20quimicos%20branqueamento.pdf

Robertsen, L.; Lönnberg, B. **Diffusion in wood. Part 1: Theory and apparatus**. Paperi ja Puu Paper and Timber 73(6): 532 – 535. (1991)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=19728095

Robertsen, L.; Lönnberg, B. **Diffusion in wood. Part 2: The effects of concentration and temperature**. Paperi ja Puu Paper and Timber 73(7): 635 – 639. (1991)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20169075

Robertsen, L.; Lönnberg, B.; Ebeling, K.; Henricson, K.; Laxen, T. **IDE pulping. The impregnation stage**. Paperi ja Puu Paper and Timber 78(3): 96 – 101. (1996)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3065463

Saarela, S.; Garcia, E.; Eulén, I.; Fernandez, V. **The first year of operation of the Botnia Fray Bentos pulp mill in Uruguay**. 41º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 22 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Botnia-Saarela-First%20year%20operation.pdf

Shin, N.H.; Stromberg, B. **Xylan's impact on *Eucalyptus* pulp yield and strength. Myth or reality?** III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 08 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/1ShinOral.pdf

Silva, D. J.; Gomide, J. L. ; Colodette, J. L. **Utilização de surfactantes na polpação kraft de madeira de *Eucalyptus sp.* como auxiliar na remoção de extrativos lipofílicos**. Revista Árvore 28(6): 911 – 917. (2004)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/rarv/v28n6/23993.pdf

Silva, D.S.; Gomide, J.L.; Almeida, J.M. **Uso de surfactantes como auxiliar na remoção de extrativos hidrófobos de madeira de *Eucalyptus* na etapa de polpação kraft**. 35º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Uso%20surfactante%20no%20cozimento%20kraft.pdf

Silva, F.J. **Suzano Pulp and Paper – Mucuri site**. IV ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 31 slides. (2009)

Silva, F.J.; Maciel, P.S.G.; Silva, M.R.; Peixoto, M.A.L. **Implementação de uma eficiente etapa de impregnação na polpação kraft de eucalipto**. 35º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 09 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc086.pdf

Silva Jr., F.G.; McDonough, T. **Polpação Lo Solids. Efeito do ritmo de produção**. 34º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 38 slides. (2001)

Silva Jr., F.G.; Hurga, R.; Vieira, O.; Zattoni, S. **Aditivos para processos alcalinos de polpação. Experiências industriais**. ExpocelpaSul ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 27 slides. (2004)

Simão, J.P.F.; Egas, A.P.V.; Carvalho, M.G.; Baptista, C.M.S.G.; Castro, J.A.M. **Heterogeneous studies in pulping of wood: modelling mass transfer of alkali**. Chemical Engineering Journal 139(3): 615 – 621. (2008)
Disponível em:
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFJ-4PNTWCR-3&_user=10&_coverDate=06%2F15%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=browse&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=fcb14856800b01e8db4069768c0a100d

Simões, R.; Amaral, M.E.; Duarte, A.P.; Bento, C.; Prina, J.; Costa, A.P. **2º Curso Intensivo de Introdução à Tecnologia de Produção de Pasta**. TECNICELPA & Universidade da Beira Interior. (sem numeração de páginas). (2006)

Sixta, H. **Handbook of pulp. Volume 1**. Wiley-VCH. 608 pp. (2006)
Disponível conteúdo, resenha e preview em:
http://media.wiley.com/product_data/excerpt/93/35273099/3527309993-1.pdf
http://media.wiley.com/product_data/excerpt/93/35273099/3527309993.pdf
http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol6/no2/17_Book_rev_pulp1.pdf

Sjödahl, R.G.; Axelsson, P.; Lindström, M.E. **Addition of dissolved wood components to improve the delignification rate and pulp yield in hardwood kraft pulping**. Appita Journal 59(4): 317 – 320. (2006)

Smith, D. **Chipping and chip quality**. 1998 TAPPI Chip Preparation and Quality Short Course. 65 pp. (1998)

Souza, M.C.H.; Reis, E.R.; Serafim, K.; Pedrazzi, C.; Oliveira, P.; Foelkel, C.E.B.; Frizzo, S.M.B. **Variação da densidade a granel de cavacos de *Eucalyptus saligna* em função de suas dimensões e da umidade**. 35º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 07 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/abtcp.%20para%20site%202002c.pdf

Stal, C.M.; Lindström, L-A. **Lineas de fibra para pulp kraft de *Eucalyptus* blanqueado – Impacto en la blanqueabilidad y propiedades de la pulpa**. X Jornadas Técnicas de la Celulosa y el Papel. ATCP Chile. Apresentação em PowerPoint: 31 slides. (2003)

Stein, F.R. **Avaliação técnica do tempo de estocagem da madeira**. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 36 pp. (2003)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Doutor%20Celulose/2003SteinFR.pdf

Stigsson, L.L. **Energy and environmental trends in chemical pulping and recovery**. 5th International Conference on New Available Techniques. SPCI Stockholm. p. 1103 - 1124. (1996)

Stoor, T. **Air in pulp and papermaking processes**. Acta Universitatis Ouluensis C 243. 72 pp. (2006)
Disponível em:
http://herkules.oulu.fi/isbn9514280784/isbn9514280784.pdf

Tesser, F. **Digestor contínuo – Práticas e melhorias para aumento de produção**. Seminário ABTCP "Celulose: Novas Práticas e Tecnologias". Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 26 slides. (2003)

Tischler, K. **Improvement of *Eucalyptus camaldulensis* wood**. Tese de Doutorado. Hebrew University of Jerusalem. 125 pp. (1976)

Tyree, M.T.; Zimmermann, M.H. **Xylem structure and the ascent of sap**. Springer. 283 pp. (2002)
Disponível em:
http://books.google.com/books?id=AhVON2aHJMcC&hl=pt-BR

Usta, I. **A review of the configuration of bordered pits to stimulate the fluid flow**. Maderas Ciencia y Tecnologia 7(2):121-132. (2005)

Disponível em:
http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2005000200006&lng=es&nrm=iso&tlng=en

Valdebenito, F. **Aditivos químicos para el pulpaje**. Celulosa y Papel 20(4): 22- 23. (2004)

Valdebenito, F. **Desempeño actual de la línea de fibra 2 en planta Santa Fé de CMPC S/A**. IV ICEP - International Colloquium in *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 27 slides. (2009)

Yang, S. **Ecological wood adaptation and horizontal variations of vessel element and fibre length of *Calligonum mongolicum***. Electronic Journal of Biology 2(2): 19 – 23. (2006)
Disponível em:
http://www.ejbio.com/pps/2006/19.pdf

Washusen, R.; Evans, R.; Southerton, S. **A study of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus globulus* branch wood structure**. IAWA Journal 26(2): 203 – 206. (2005)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/IAWA%20J%20pdf's/26.no.2.2005/203-210.pdf

Watanabe, Y.; Sano, Y.; Asada, T.; Funada, R. **Histochemical study of the chemical composition of vestured pits in two *Eucalyptus* species**. IAWA Journal 27(1): 33 – 43. (2006)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/IAWA%20J%20pdf's/27.no.1.2006/33-43.pdf

Zanuttini, M.; Citroni, M.; Marzocchi, V. **Patrón de la impregnación alcalina de madera de álamo en condiciones moderadas**. 32º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Impregna%E7%E3o%20%E1lamo%20zanuttini%20abtcp%201999.pdf

Zanuttini, M.; Marzocchi, V.; Citroni, M.; Espinós, D. **Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de madera de álamo**. I CIADICYP. 16 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.riadicyp.org.ar/downloads/varios/26.pdf

Zanuttini, M.; Marzocchi, V.; Citroni, M.; Mocchiutti, P. **Alkali impregnation of hardwoods. Part I: Moderate treatment of poplar wood**. JPPS – Journal of Pulp and Paper Science 29(9): 313 – 317. (2003)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15252370

Zanuttini, M.; Citroni, M.; Marzocchi, V.; Inalbon, C. **Alkali impregnation of hardwood chips**. TAPPI Journal 4(2): 28 – 30. (2005)
Disponível em:
http://tappi.micronexx.com/JOURNALS/PDFS/05FEB28.pdf