

O desafio do rendimento

MFN -0634

N CHAMADA:

TITULO: O desafio do rendimento

AUTOR(ES): REDKO, B.V.P.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 17

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 19-23.11.1984

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1984, ABTCP

PAG/VOLUME: p.471-490, v.2

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 17, 1984, São Paulo, v.2,

p.471-490

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

O DESAFIO DO RENDIMENTO

Redko, B.V.P. - COMPANHIA FLORESTAL MONTE DOURADO- MONTE DOURADO
PARÁ - BRASIL.

0. Introdução.



De repente, madeira tornou-se escassa. Precisamos de florestas para respirar, de madeira para energia, de madeira para celulose. Não desperdiçar madeira é condição de sobrevivência.

A maior parte da celulose é produzida pelo processo sulfato kraft. Nesse processo, somente a metade da madeira (50%) é aproveitada no produto final. A outra metade é queimada para obtenção de energia e para a recuperação dos reagentes inorgânicos.

O processo é usado sem modificação desde 1879 (1): o aumento de seu rendimento é um desafio de mais de um século.

Com o processo sulfato produz-se celulose de excelente qualidade, a partir das mais variadas matérias primas.

Mesmo com a carência de celulose no Brasil e no mundo (6) e com a perspectiva de sua substituição por pastas mecânicas de alto rendimento (PAR), a troca não será possível na maioria dos casos devido ao desempenho diferente dos dois materiais. A carência de celulose continuará e aumentar seu rendimento continuará um desafio.

Na produção de celulose kraft a madeira é aquecida em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfato de sódio até a temperatura de cozimento, cerca de 170 °C, e então conservada a essa temperatura por uma ou duas horas. Com esse tratamento a maior parte da lignina é degradada e os produtos de degradação removidos para queima.

Para a remoção da lignina, parte dos carboidratos, especialmente as hemiceluloses, são também removidos.

Quando se fabrica celulose branqueada a lignina ainda contida na celulose é retirada no branqueamento. Outra parte das hemiceluloses então sai também, por arraste.

Como a madeira tem 25-30% de lignina, o rendimento do processo seria muito maior se parte das hemiceluloses fossem retidas na celulose durante o cozimento e o branqueamento.

Como o poder calorífico das hemiceluloses é só a terça parte do poder calorífico da lignina (2) o aumento de rendimento com pensaria a perda de poder calorífico.

No fim do cozimento sulfato as reações de remoção da lignina concorrem com as reações de condensação e com as de remoção de carboidratos. O rendimento baixa bastante (1,3,4). O branqueamento posterior também é mais difícil, com maior ataque a hemiceluloses e perda de rendimento.

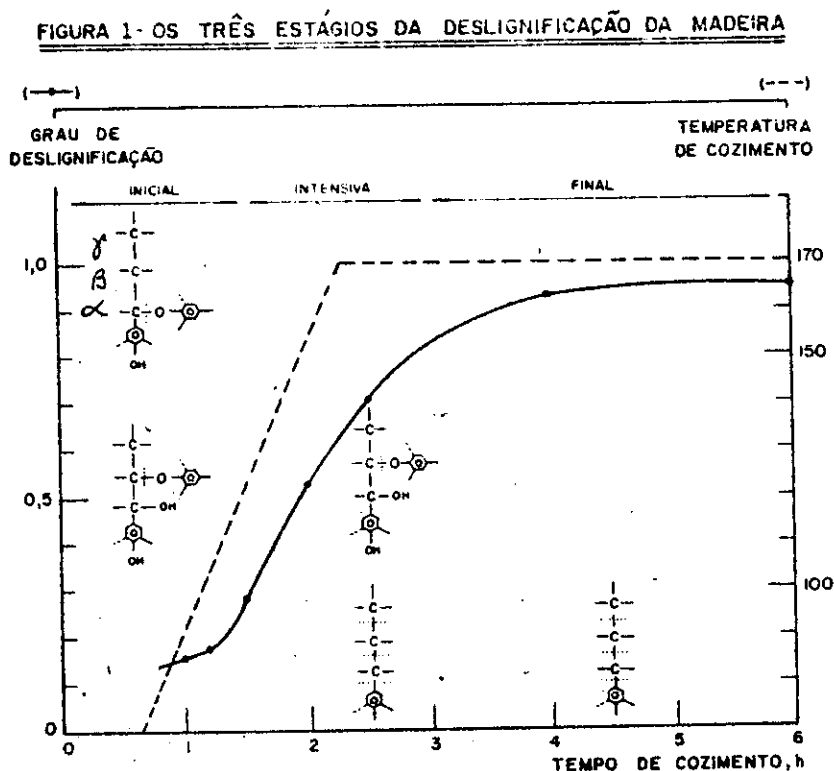
Neste trabalho são estudadas formas de aumentar o rendimento da produção de celulose sulfato branqueada de folhosas por meio

Trabalho apresentado no XVII Congresso Anual da ABCP-Semana do Papel, realizado em São Paulo- Brasil de 19 a 23 Novembro/1984.

de retenção de carboidratos no cozimento e branqueamento e de gradação controlada de lignina. As madeiras estudadas são Eucalyptus deglupta e Gmelina arborea, ambas plantadas na região do Jari, Pará.

1. Como diminui o rendimento.

A deslignificação é dividida em três estágios no cozimento sulfato kraft (1,3,4,5): estágio inicial, estágio intensivo e estágio final. A figura 1 descreve os três estágios (4).



No estágio inicial, que é o período de elevação de temperatura até 150°C, 20 a 25% de lignina são removidos, especialmente por quebra das ligações α aril e β aril eters nas unidades fenólicas da lignina. A remoção continua até atingir as unidades não fenólicas do tipo α ou β aril eter. Esse estágio é caracterizado por uma intensiva degradação de hemiceluloses, que resulta em perda de rendimento. Quanto mais rápido for este estágio, ou seja, quanto menos tempo durar a elevação de temperatura, menor será a degradação dos carboidratos, e, conseqüentemente, maior o rendimento do processo.

Após essa fase 80 % da madeira permanece sem alteração (1,4).

Na fase intensiva da deslignificação, entre 150 e 170°C, dá-se a remoção da maior parte da lignina. A etapa que determina a velocidade da reação em todo estágio é a quebra das ligações β aril nas unidade não fenólicas de lignina (1,4). As novas estruturas fenólicas liberadas por essa quebra podem iniciar uma quebra de ligações semelhante a do estágio inicial.

Na fase intensiva de deslignificação temos a dissolução de 0,1 - 1 unidades de carboidrato por cada ligação de lignina quebrada.

Começam a ocorrer nessa fase reações de condensação de fragmentos de lignina dando origem a um polímero maior e mais difícil de retirar. Começam também reações de quebra da cadeia carbônica da lignina (1).

As reações que ocorrem com os carboidratos neste estágio, hidrólise alcalina das ligações glicosídicas seguida de reações de descascamento e finalização, não são predominantes. A lignina é degradada preferencialmente nesta fase porque é mais polarizável que os açúcares, transporta elétrons e é mais facilmente ionizável que os grupos alifáticos. Além disso a degradação da lignina se dá devido a quebra com ajuda do enxofre das ligações β aril eter e pela quebra dos α aril eters, que não tem reações alternativas para competir, como no caso das reações de descascamento. (1)

No último estágio da deslignificação são removidos 10 a 15% da lignina. É um estágio muito lento e a deslignificação é menos seletiva do que no estágio intensivo. Pensa-se que haja fragmentação das ligações carbono-carbono, competindo com as reações de condensação na lignina. Competindo com ambas, tem-se a degradação dos carboidratos e quebra das suas ligações carbono-carbono.

As reações de condensação se tornam mais importantes no final do cozimento e retardam a dissolução da lignina.

Parte da lignina pode também se unir novamente a carboidratos, por graftização (9). Por causa da baixa seletividade desse estágio são dissolvidos 3 a 10 unidades de carboidratos para cada unidade de lignina solubilizada.

Devido a pouca seletividade dessa fase o rendimento decresce. A celulose fica mais fraca e mais difícil de branquear após um cozimento kraft prolongado.

Ao se tentar aumentar o rendimento, deve-se lembrar da "memória da lignina" na deslignificação, (10) que governa as reações da madeira durante o cozimento e o branqueamento.

Uma alta concentração de alcali na lixívia favorece a fragmentação da lignina e uma sulfidez elevada retarda a condensação. Então, cozinhando-se com alta concentração de alcali e sulfidez elevada sobrarão menos lignina para ser retirada na etapa residual e o rendimento aumentará.

É sugerido também que a concentração da lignina na lixívia na fase final do cozimento seja menor (10). Assim diminuem as chances de polimerização entre a lignina já dissolvida e a lignina da madeira, e o rendimento e a viscosidade sobem.

Sabe-se que o tamanho da macromolécula da lignina retirada da madeira varia com os poros da parede celular (11) e sabe-se a lixiviação dos fragmentos de lignina do interior da parede celular ocorre com mais eficiência a temperatura elevada. Assim, uma maior quantidade de água no cozimento ajudará a separação

da lignina sem a perda de viscosidade ou rendimento que caracterizam a fase final da deslignificação. Outro fator que colabora com a perda de rendimento é o tamanho dos cavacos (8).

Cavacos muito grandes tendem a ter menor rendimento depurado para o mesmo número kappa devido a degradação da celulose das camadas exteriores. Todavia, o rendimento total e a viscosidade serão maiores para o mesmo nº kappa quando as dimensões dos cavacos são maiores (13,14).

Outros acham que o conceito de tamanho de cavacos é relativo e que cavacos grandes tratados em condições suaves se comportam como cavacos pequenos (12).

A falta de uniformidade dos cavacos sempre colabora com a perda de rendimento.

Já que a penetração da lixívia nos cavacos ocorre a menos de 100 °C (16) uma forma de aumentar o rendimento poderá ser uma pré impregnação a temperatura baixa seguida de rápido aumento de temperatura. As hemiceluloses serão retidas e haverá mais alcali para a fase intensiva da deslignificação, onde a remoção da lignina é preferencial.

Pode-se controlar o branqueamento de forma a minimizar a perda de hemiceluloses (15), por exemplo diminuindo a temperatura do processo.

O branqueamento será mais fácil se a celulose tiver poucas estruturas de condensação de lignina, pois elas são menos polares e menos sujeitas a ataque dos reagentes que as estruturas não condensadas. A sua oxidação deve ser mais enérgica e é acompanhada de perda de rendimento.

Na tentativa de aumentar o rendimento do processo sulfato está sendo estudada a influência dos seguintes parâmetros:

- Impregnação
- Tempo de elevação da temperatura
- Temperatura máxima
- Tempo na temperatura máxima
- Alkali ativo
- Relação de lixívia/madeira
- Sulfitidez
- Branqueamento com o nº kappa variável.
- Branqueamento com temperaturas baixas.
- Tamanho de cavacos

Este trabalho apresenta os resultados preliminares do estudo.

Como em trabalhos anteriores notou-se que a perda de rendimento associada a degradação de carboidratos está também associada à rigidez de parede celular e a sua resistência intrínseca, este aspecto será também abordado.

2. Material e métodos.

Neste estudo foram usados cavacos provenientes das espécies:

- Eucalyptos deglupta 3.1/2 anos de idade, densidade média 0,380 g/cm³, plantado na região do Jari.
- Gmelina arborea 5 anos de idade, densidade média 0,392 g/cm³, plantada na região do Jari.

Os cavacos foram obtidos em picador industrial após descascamento.

Em alguns casos os troncos de Eucalyptus deglupta foram picados com casca e/ou folhas.

O estudo da influência da espessura foi feito com cavacos preparados manualmente.

Os cozimentos foram efetuados em digestor estacionário Haato de 20l de capacidade, com circulação forçada de lixívia e aquecimento com vapor indireto. A depuração foi feita em peneira plena vibratória de 0,2 mm de ranhura.

As determinações na madeira e na celulose foram feitas de acordo com os métodos recomendados pela TAPPI e pela ABCP.

As fotografias em microscópio ótico foram tiradas no microscópio do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisa Tecnológica S/A, IPT.

As fotografias em microscópio eletrônico foram feitas no microscópio de varredura Stereoscan Cambridge do IPT.

Os espectros no infra vermelho foram obtidos em espectrofotometro Pelkin Elmer, também do IPT.

3. Resultados Experimentais.

1. Aspectos morfológicos das madeiras.

As figuras 2 a 5 mostram cortes transversais e tangenciais das três madeiras em microscópio ótico, e as figuras 6 a 9, cortes transversais em microscópio eletrônico de varredura.

A tabela 1 contém as dimensões dos vários componentes estruturais das madeiras.

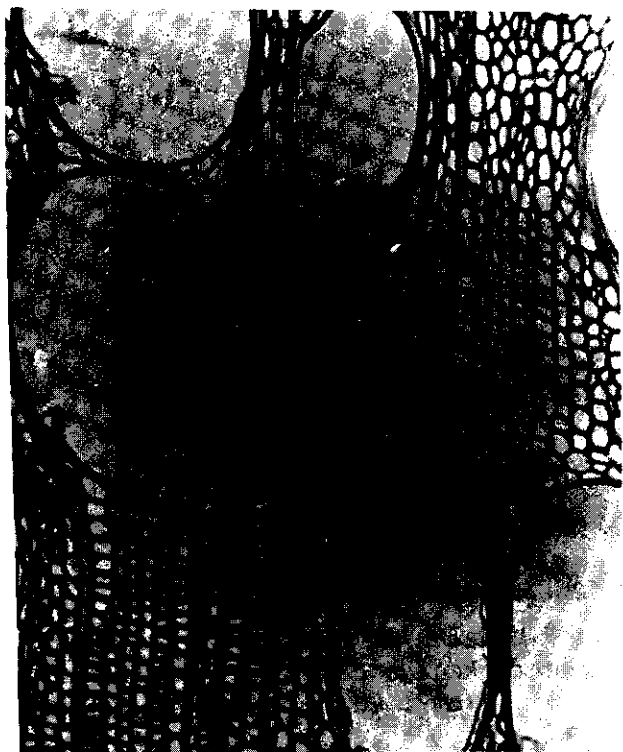


Figura 2-Eucalyptus deglupta
Corte transversal do lenho
100 X

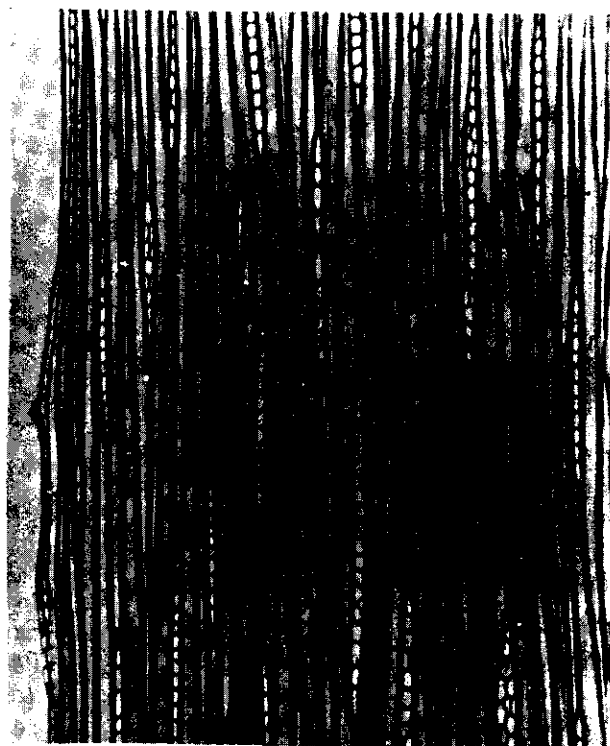


Figura 3-Eucalyptus deglupta
Corte longitudinal tangencial
100 X

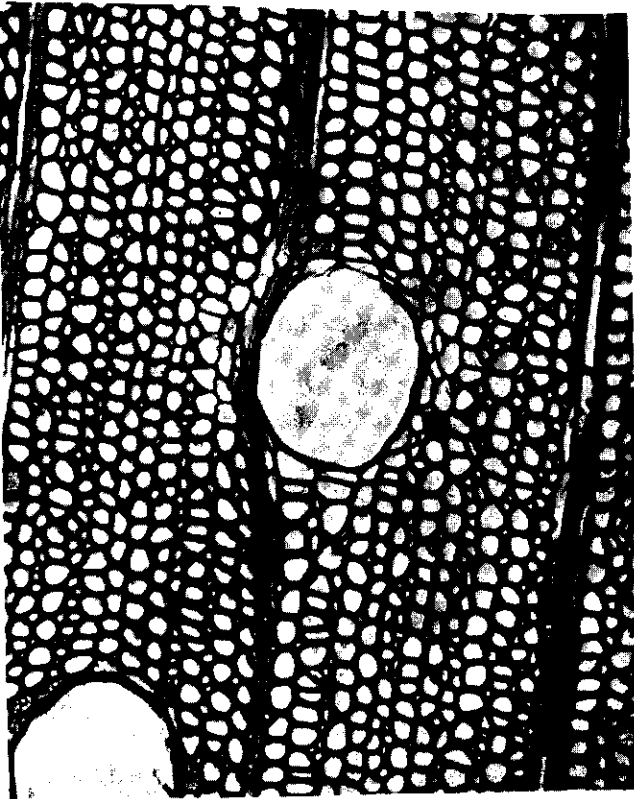


Figura 4-Gmelina arborea
Corte transversal do lenho - 100 X

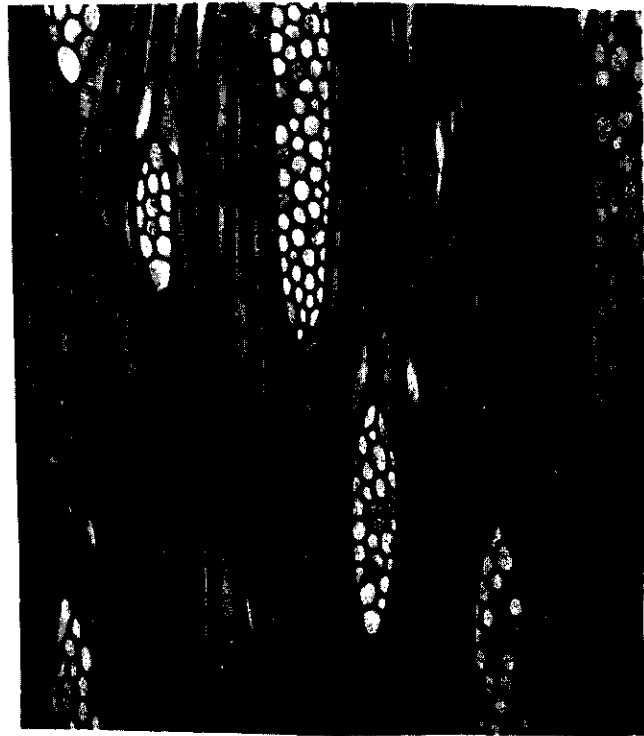


Figura 5- Gmelina arborea-Corte longitudinal tangencial 100 X

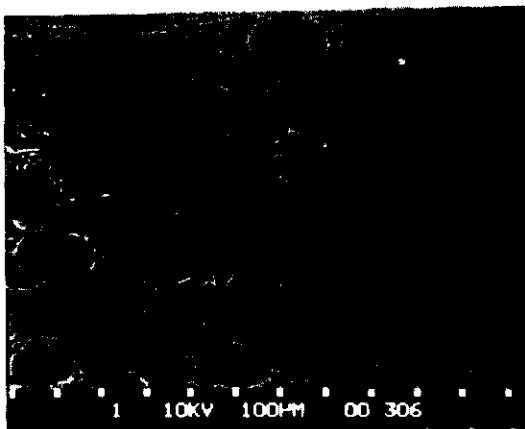


Figura 6-Madeira de Eucalyptus deglupta. Procedência: região Sul. Densidade 0,380 g/cm³ Corte tangencial do lenho.

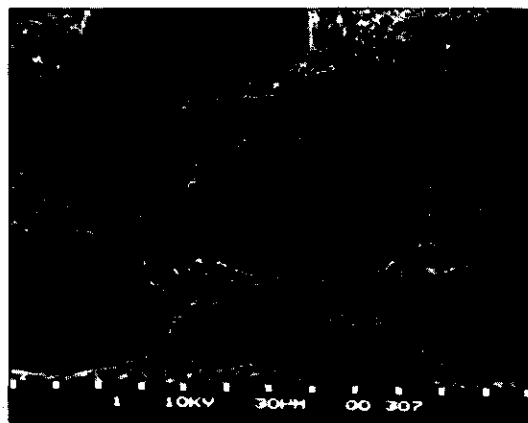


Figura 7-Madeira de Eucalyptus deglupta. Procedência: Região do Jari, Brasil. Densidade 0,380 g/cm³. Corte transversal do lenho.

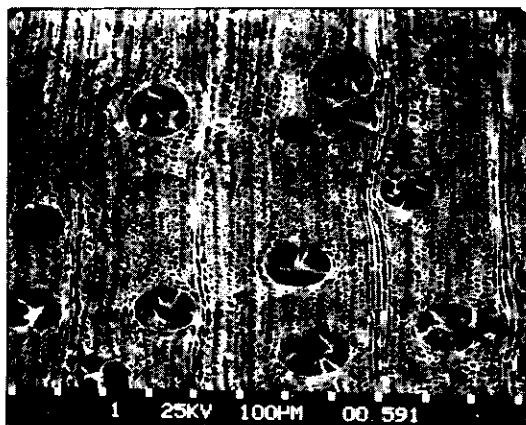


Figura 8-Madeira de *Gmelina arborea*
Procedência: Região do Jari, Brasil. Den-
sidade $0,392 \text{ g/cm}^3$. Corte transversal
do lenho.

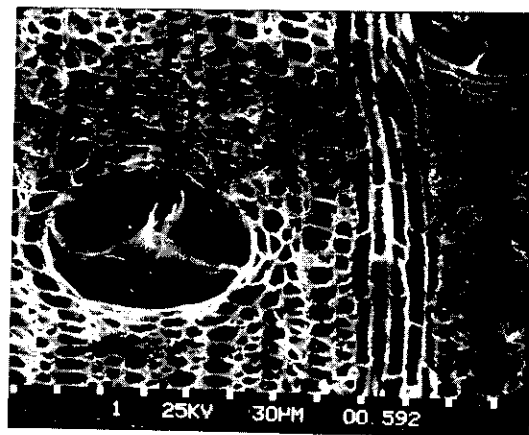
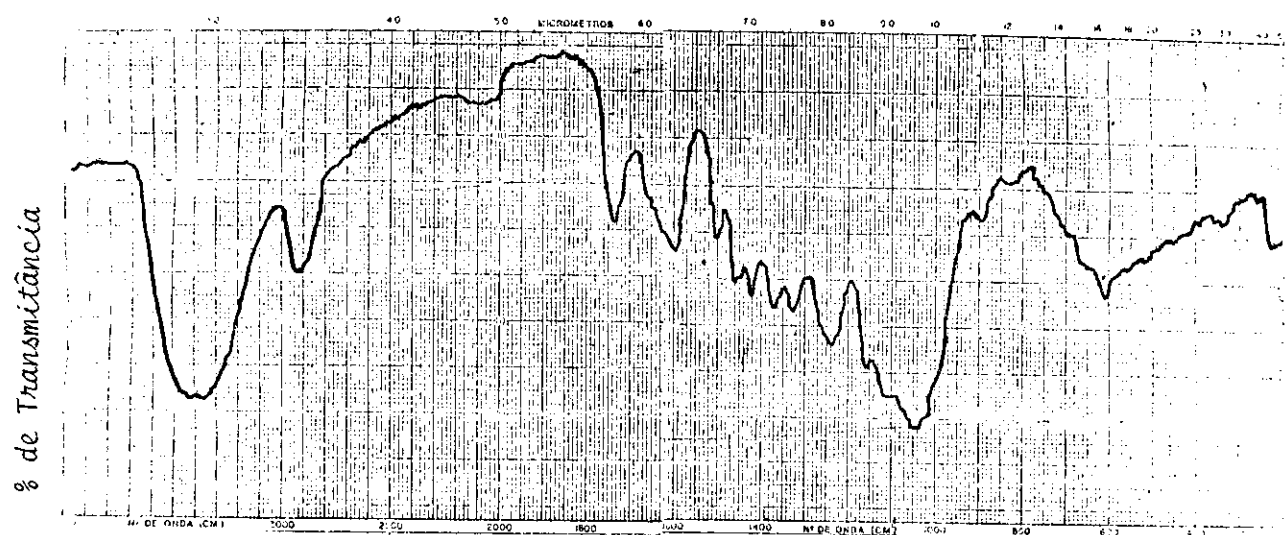
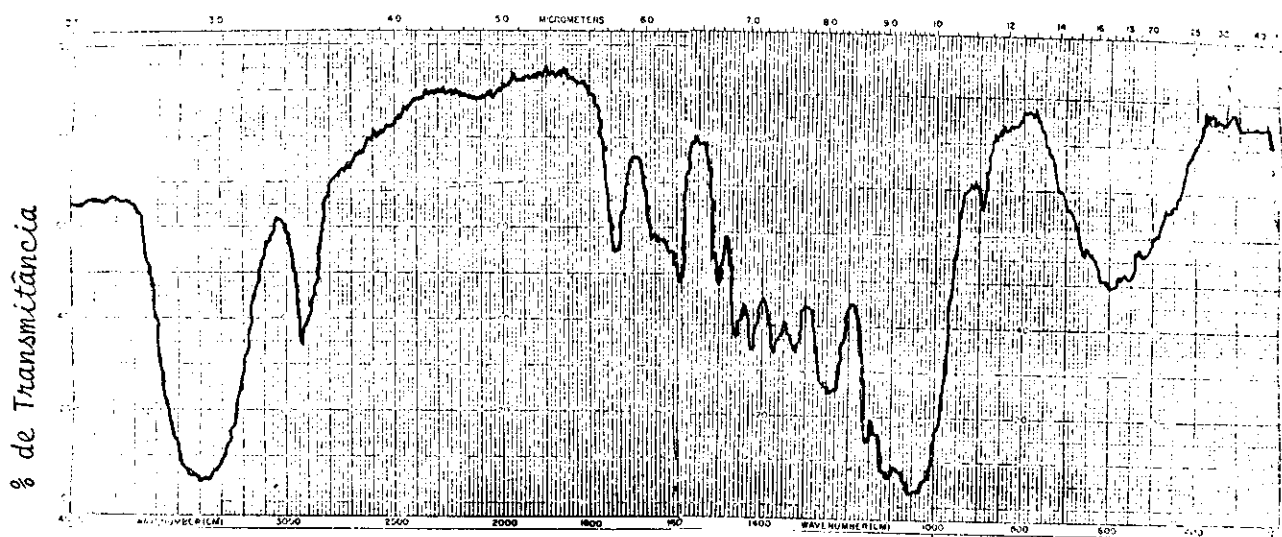


Figura 9-Madeira de *Gmelina arborea*. Pro-
cedência: Região do Jari, Brasil. Densida-
de $0,392 \text{ g/cm}^3$. Corte transversal do lenho.

FIGURA 10 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO.



Madeira de *Eucalyptus deglupta*-espectro no infravermelho.



Madeira de *Gmelina arborea*-espectro no infravermelho.

A figura 10 mostra os espectros no infravermelho da serragem obtida das duas madeiras, para análise química estrutural.

Nas tabelas 2, 3 e 4 estão resumidos os cozimentos efetuados com as duas madeiras e os cozimentos com cavacos de espessura diferente, preparados manualmente. São apresentados também resultados do branqueamento.

TABELA -1

DIMENSÕES DOS COMPONENTES DE EUCALYPTUS DEGLUPTA E DE GMELINA ARBÓREA

ESPÉCIE	EUCALYPTUS DEGLUPTA	GMELINA ARBÓREA
<u>COMPRIMENTO DA FIBRA (mm)</u>		
VALOR MÉDIO	0,94	1,16
VALOR MÍNIMO	0,55	0,71
VALOR MÁXIMO	1,35	1,77
DESVIO PADRÃO	0,16	-
<u>DIÂMETRO DA FIBRA (µm)</u>		
VALOR MÉDIO	19	25
VALOR MÍNIMO	8	19
VALOR MÁXIMO	35	32
DESVIO PADRÃO	4,3	-
<u>DIÂMETRO DO LUMEN (µm)</u>		
VALOR MÉDIO	11	18
VALOR MÍNIMO	3	12
VALOR MÁXIMO	28	27
DESVIO PADRÃO	3,9	-
<u>ESPESSURA DE PAREDE (µm)</u>		
VALOR MÉDIO	4	3
VALOR MÍNIMO	2	2
VALOR MÁXIMO	6	6
DESVIO PADRÃO	1,0	-
<u>COMPRIMENTO DOS VASOS (µm)</u>		
VALOR MÉDIO	500	380
VALOR MÍNIMO	270	200
VALOR MÁXIMO	800	510
DESVIO PADRÃO	130	-
<u>DIÂMETRO TANGENCIAL DOS VASOS (µm)</u>		
VALOR MÉDIO	146	166
VALOR MÍNIMO	79	71
VALOR MÁXIMO	217	317
DESVIO PADRÃO	32	517
<u>FREQUÊNCIA DOS POROS (poros/mm²)</u>		
MÉDIO	9	7
MÍNIMO	6	1
MÁXIMO	13	17

TABELA 3 COZIMENTOS DE GELINA ARBOREA

COZIMENTO	272	273	281*	282*	283*	284*
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	170	170	166	166	166	166
ÁLCALI ATIVO (%)	15,8	15,8	16	14	16	16
SULFIDEZ (%)	30,5	29,0	29,4	29,2	36,2	37,2
RELAÇÃO LIXÍVIA/MADEIRA	5:1	5:1	5:1	5:1	6:1	6:1
TEMPO ATÉ TEMP. MÁXIMA (MIN)	90	90	60	60	60	60
TEMPO NA TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60	60	60	60	60
Nº KAPPA	18,8	18,3	17,3	21,8	19,2	17,0
RENDIMENTO DEPURADO (%)	56,1	55,6	58,2	51,6	66,5	59,4
REJEITOS (%)	3,4	1,9	1,1	6,0	5,7	6,1
RENDIMENTO TOTAL (%)	59,5	57,5	59,0	57,0	72,2	65,6
VISCOSIDADE (cm ³ /g)	945	1085	1030	1150	1200	1240
ÁLCALI RESIDUAL (g/l)	10,5	9,3	12,1	8,1	7,4	9,3
% Cl ₂ NO D/C	2,6	2,5	-	-	2,8	2,5
VISCOSIDADE BRANQUEADA (cm ³ /g)	865	995	-	-	1140	945

* 30 MINUTOS DE IMPREGNAÇÃO A 85 °C, POR CIRCULAÇÃO FORÇADA DE LIXÍVIA.

COZIMENTO TIPO DE MATERIAL	302 TRONCO S/CAS-CA-A	294 TRONCO S/CAS-CA-A	296 TRONCO S/CAS-CA-A	291 TRONCO S/CAS-CA-A	220 TRONCO S/CAS-CA-B	271 TRONCO S/CAS-CA-B	286 TRONCO S/CAS-CA-A	300 TRONCO S/CAS-CA-A	261 TRONCO S/CAS-CA-B	266 TRONCO S/CAS-CA-B	266B TRONCO S/CAS-CA-B	262B TRONCO S/CAS-CA-B	260 TRONCO S/CAS-CA-B	262 TRONCO S/CAS-CA-B	293 TRONCO S/CAS-CA-A	292 TRONCO S/CAS-CA-A
TEMP. MÁXIMA (°C)	170	168	168	168	168	168	168	168	166	166	166	166	166	166	166	166
ALCALI ATIVO (%)	16	14	15	15	16	16	16	16	13,5	14	14	15	15	18,75	14	15
SULFIDEZ (%)	29,2	30,6	30,2	30	30,9	30,9	30,2	30,4	23,5	22	31,5	31,5	28,2	30,8	30,2	30,6
RELAÇÃO LIXÍVIA/MADEIRA	5:1	5:1	5:1	5:1	4:1	4:1	6:1	5:1	4,5:1	4:1	4:1	6:1	5:1	6:1	5:1	5:1
TEMPO ATÉ TEMP. MÁXIMA (MIN)	60*	60*	60*	60*	90	90	60*	90	60	60	60	60	60	60	60	60*
TEMPO NA TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Nº KAPPA	23,3	23,9	20,4	21,8	19,8	19,6	18,3	17,1	24,4	21,2	24,1	23,3	20,4	17,7	23,6	24,0
RENDIMENTO DEPURADO (%)	44,7	21,3	47,7	48,4	48,6	48,8	49,1	49	50	41	45,5	43,9	50,8	51	49	43
REJEITOS (%)	2,3	24	6,9	2,9	0,5	0,4	4,9	0,6	6,4	6,1	7,0	4,8	3,4	0,7	15	8,4
RENDIMENTO TOTAL (%)	47,0	45,3	54,3	51,3	49,1	49,2	54,0	49	56,4	47,1	52,5	48,7	54,2	51,7	64	51,4
VISCOSIDADE (cm ³ /g)	1360	1220	1270	1270	1245	1225	1215	990	1270	1270	1220	1235	1270	1230	1265	1315
ALCALI RESIDUAL (G/L)	2,3	8,7	8,4	4,8											6,2	6,2
% Cl ₂ NO D/C					2,5	2,5			3,5		3,2	2,9	2,9	2,5	2,6	2,5
VISCOS. BRANQ. (cm ³ /g)					1045	1035			1225	1215	1195	1260	1240	955	1155	1235

* 30 MINUTOS DE IMPREGNAÇÃO A 85°C POR CIRCULAÇÃO FORÇADA DE LIXÍVIA
 NOTA: OS TRONCOS "A" e "B" PROCEDEM DE DIFERENTES ÁREAS.

COZIMENTO TIPO DE MATERIAL	271 TRONCO S/CAS-CA-A	303 TRONCO C/CAS-CA	306 TRONCO C/CAS-CA	307 TRONCO C/CAS-CA	304 TRONCO C/CAS-CA	305 TRONCO C/CAS-CA	308 TRONCO C/CAS-CA	309 TRONCO C/CAS-CA	310 TRONCO C/CAS-CA	311 TRONCO C/CAS-CA	298 ÁRVORE DIFEREN-TE - C	299 ÁRVORE DIFEREN-TE - C	234 ÁRVORE DIFEREN-TE - D	325 ÁRVORE DIFEREN-TE - D
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	166	170	170	170	170	170	168	168	166	166	168	168	168	168
ALCALI ATIVO (%)	18	16	16	16	17,5	17,5	16	16	16	16	16	16	16	18
SULFIDEZ (%)	35,2	29,2	30	30	30,9	30,8	30,25	30,25	30,5	30,5	30,4	30,4	26,2	24
RELAÇÃO LIXÍVIA/MADEIRA	5:1	5,4:1	5:1	5:1	5,4:1	5,4:1	5:1	5:1	5:1	5:1	5,4:1	5,4:1	5:1	5:1
TEMPO ATÉ TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60*	90	60*	60*	90	90	60*	90	60*	60*	90	90	60
TEMPO NA TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60	60	60	60	65	60	60	70	70	60	60	60	60
Nº KAPPA	17,4	18,7	18,4	18,5	17,5	18,8	18,5	18	19,6	18,8	18,8	18,8	23	18
RENDIMENTO DEPURADO (%)	48,5	46,7	44,2	44,3	48	45,5	47,6	47,9	50,5	49,0	43,7	44,6	45,9	41,5
REJEITOS (%)	0,4	1,5	2,3	2,4	3,1	1,8	1,5	0,3	3,0	2,2	2,6	2,1	6	0,6
RENDIMENTO TOTAL (%)	49,9	48,2	46,5	46,5	51,1	47,3	49,1	48,2	53,5	51,2	46,3	46,7	51,9	42,1
VISCOSIDADE (cm ³ /g)	1115	1400	1250	1315	1310	1250	1326	1326	1326	1303	1270	1270	1040	1210
ALCALI RESIDUAL (g/L)	-	8,9	8,9	8,4	9,3	8,9	9,3	8,9	8,9	7,7	6,8	8,7		
% Cl ₂ NO D/C					2,3	2,3			2,3	2,3			2,8	2,6
VISCOSIDADE BRANQUEADA (cm ³ /g)					1060	1030			1240	1050			1175	1035

TABELA -4 - EUCALYPTUS DEGLUPTA E GMELINA ARBOREA
COZIMENTOS COM CAVACOS DE ESPESSURA VARIÁVEL.

COZIMENTO	314	312	313	328	327	326	285
MATERIAL	*	*	*	*	*	*	*
	EUCA. 3mm	EUCA. 6mm	EUCA 9mm	GME. 3mm	GME. 6mm	GME. 9mm	GME 3mm
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	168	168	168	168	168	168	168
ALCALI ATIVO (%)	16	16	16	16	16	16	16
SULFIDEZ (%)	30,5	30,2	30,2	30,3	30,3	30,3	29,2
RELAÇÃO LIXÍVIA/MADEIRA	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
TEMPO ATÉ TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60	60	60	60	60	60
TEMPO NA TEMP. MÁXIMA (MIN)	60	60	60	60	60	60	30
NO KAPPA	18,9	22,3	18,7	22,4	22,9	22,8	24,1
RENDIMENTO DEPURADO (%)	51,4	49,5	44,4	52,9	60,0	33,1	57,3
REJEITOS (%)	0,3	3,1	13,5	1,6	6,4	28,2	2,3
RENDIMENTO TOTAL (%)	51,7	52,6	57,9	54,5	66,4	61,3	59,2
VISCOSIDADE (cm ³ /g)	1210	1120	1210	1160	1121	995	780 **
ALCALI RESIDUAL (g/L)		7,4	8,4	10,8	11,1	10,1	5,4

* 30 MINUTOS DE IMPREGNAÇÃO A 85 °C, POR CIRCULAÇÃO FORÇADA DE LIXÍVIA.
** VALOR BAIXO POR INFLUÊNCIA DA LIGNINA EXISTENTE NA PAREDE CELULAR.

A sequência usada para o branqueamento foi D/C, E₁, D₁, E₂, D₂.
A quantidade de cloro usada no D/C está indicada.
No D₁ foi usado 10% a menos de cloro do que no D/C e no D₂, 20% do cloro usado no D/C.

Foi adicionada soda até pH 11 no E₁ e no E₂.
A temperatura do D/C foi 34 °C e a dos demais estágios 54 °C, com exceção do cozimento 284 onde a temperatura foi 60 °C em todos os estágios.

As figuras 11 a 16 mostram aspectos de celulose obtida a partir de alguns cozimentos típicos, para ilustrar a influência das condições de cozimento na estrutura da celulose.

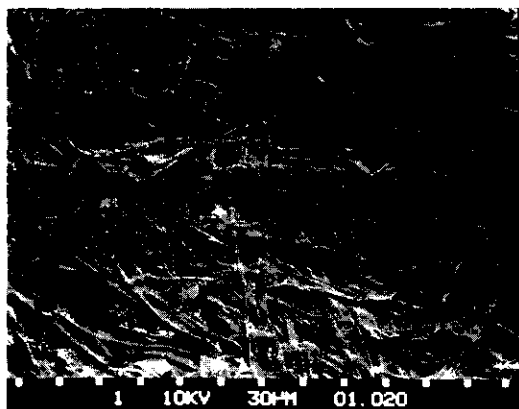


Figura 11-Celulose sulfato branqueada de Gmelina arborea-Viscosidade 800 cm³/g.

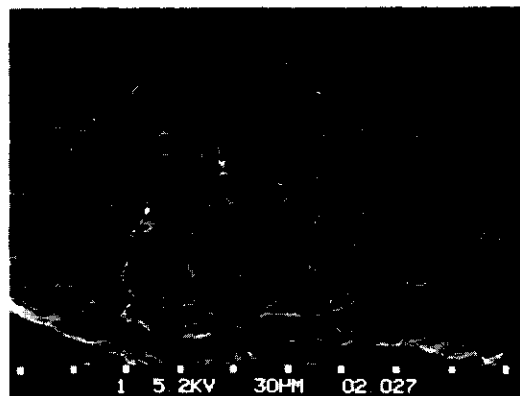


Figura 12-Celulose sulfato branqueada de Gmelina arborea. Viscosidade 1020 cm³/g.

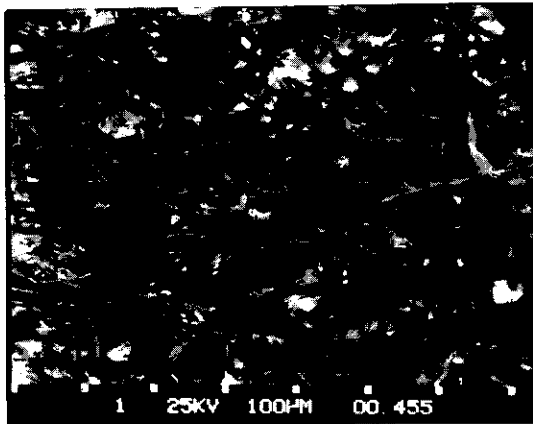


Figura 13-Celulose sulfato branqueada de Eucalyptus deglupta. Cozimento com 90 minutos de aquecimento. Viscosidade $1035 \text{ cm}^3/\text{g}$.

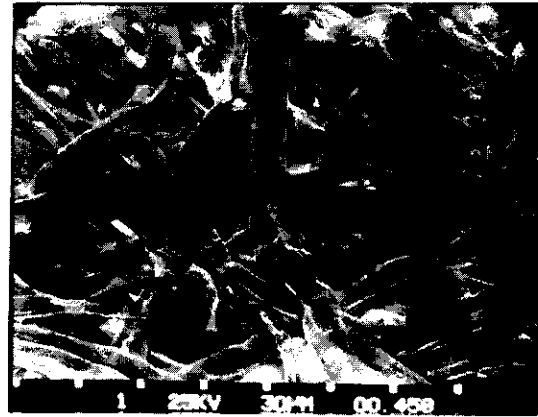


Figura 14-Celulose sulfato branqueada de Eucalyptus deglupta cozimento com 90 minutos de aquecimento. Viscosidade $1035 \text{ cm}^3/\text{g}$.

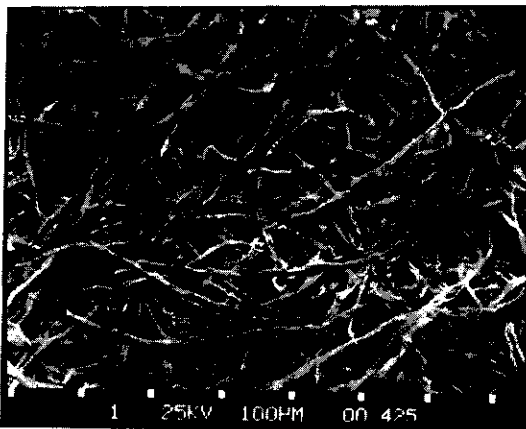


Figura 15-Celulose sulfato branqueada de Eucalyptus deglupta. Cozimento com 60 minutos de aquecimento. Viscosidade $1240 \text{ cm}^3/\text{g}$.

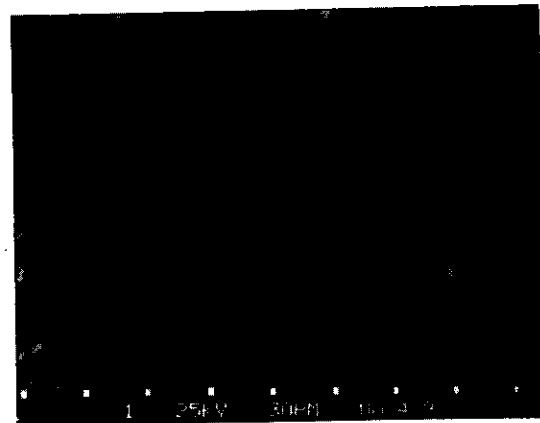


Figura 16-Celulose sulfato branqueada de Eucalyptus deglupta. Cozimento com 60 minutos de aquecimento. Viscosidade $1240 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A tabela 5 registra os resultados dos ensaios físicos mecânicos de duas amostras de celulose branqueada de gmelina, submetidas a ciclos diferentes de cozimento e branqueamento.

TABELA 5.

PROPRIEDADES FÍSICO MECÂNICAS DA CELULOSE BRANQUEADA DE GMELENA ARBOREA

REF.: AMOSTRA 284 BRANQUEADA-VISCOSIDADE 945 cm³/g.

QSR	TEMPO DE REFINAÇÃO (MIN)	ÍNDICE DE TRACÇÃO (gf/m/g)	ALONGAMENTO (%)	ÍNDICE DE RASGO (gf/m ² /100g)	ÍNDICE ESTOURO (gf/cm ²) g/m ²	DENSIDADE DE g/cm ³
0	19	916	1,5	28,6	7,6	0,33
30	31	8299	2,1	77,5	35,3	0,453
40	33	9534	2,4	83,9	50,9	0,481
45	41	9583	2,6	89,7	55,3	0,483

REF.: AMOSTRA 283 BRANQUEADA-VISCOSIDADE 1145 cm³/g.

0	19	1004	0,9	30,2	7,3	0,28
30	23	6443	1,9	66,5	39,8	0,41
40	37	8124	2,4	84,9	59,1	0,421
45	44	9079	2,7	89,3	63,9	0,43

REF.: AMOSTRA 283 BRANQUEADA VISCOSIDADE 1145 cm³/g COM DENSIDADE EQUIVALENTE À DA AMOSTRA 284 BRANQUEADA.

0	19	1183	-	35,5	8,6	0,33
30	23	7118	-	73,5	44,0	0,453
40	37	9281	-	97,0	67,5	0,481
45	44	10198	-	100,3	71,8	0,483

Discussão dos resultados.

Aspectos morfológicos e químicos das madeiras.

A penetração da lixívia é mais fácil na madeira de Eucalyptus deglupta do que na madeira de Gmelina arborea. O volume dos vasos e o volume dos raios são equivalentes, mas a madeira de gmelina tem vasos obstruídos por extrativos hidrofóbicos, que dificultam o transporte da lixívia para o interior dos cavacos (21). Usando-se o dispersante adequado a gmelina não apresenta problemas de impregnação.

A madeira de gmelina apresenta maior densidade que a de eucalipto mas a parede de suas fibras é menos espessa. As fibrilas estão mais compactadas no interior da parede celular da gmelina que na parede celular do eucalipto. A diferença na espessura da parede não é detectável no microscópio ótico devido ao método de preparação de amostra.

A lignina do eucalipto apresenta mais radicais siringil que a de gmelina. A lixívia deverá ser mais escura. A madeira de gmelina apresenta o maior teor de carboidratos que a de eucalipto. A deslignificação será semelhante para as duas madeiras. O eucalipto

tem maior quantidade de solúveis em soda e deverá ter menor rendimento no cozimento.

O eucalipto tem uma estrutura mais favorável à perda de rendimento que a gmelina. O volume dos raios e vasos das duas madeiras é igual mas no eucalipto os raios se comunicam com mais células que na gmelina, favorecendo a retirada dos produtos de reação e dos carboidratos durante o cozimento. Na gmelina os raios ficam aglomerados, o que pode contribuir para o aumento do rendimento, por que menor quantidade de material é transportada para fora da célula após a reação. Os carboidratos tem maior chance de reprecipitar no interior da fibra de gmelina.

Condições que favorecem o aumento de rendimento.

As condições estudadas variaram em torno do esquema básico de cozimento de celulose empregado industrialmente para Eucalyptus deglupta e Gmelina arborea (digestores descontínuos).

Alcali ativo - 15 - 16%

Relação lixívia, máxima 5:1.

Tempo até temperatura máxima - 90 minutos

Tempo na temperatura máxima - 60 minutos

Temperatura máxima 168 - 170 °C

O teor de rejeitos encontrado foi maior que o industrial porque o desfibramento não é eficiente nas instalações atuais do Laboratório.

-Impregnação/tempo de elevação de temperatura.

Foram examinadas três condições de impregnação.

-30 minutos a 85°C com circulação forçada de lixívia e 60 minutos até a temperatura máxima.

-90 minutos até a temperatura máxima

-60 minutos até a temperatura máxima.

Uma elevação rápida de temperatura sem pré impregnação resultou em maior rendimento, menor kappa, maior viscosidade e menos rejeitos para o eucalipto. Como sua impregnação é fácil, quando a subida de temperatura é rápida há menos hemiceluloses dissolvidas, restando mais alcali para dissolver a lignina e a deslignificação é maior na fase intensiva.

A pré impregnação a temperatura baixa deu melhores resultados para o eucalipto do que a impregnação longa a temperatura alta.

Na gmelina uma impregnação rápida aumenta o teor de rejeitos.

A impregnação a temperatura baixa seguida de rápida elevação de temperatura resulta em aumento de rendimento e de viscosidade em relação a elevação lenta de temperatura.

-Temperatura máxima.

Os maiores rendimentos e as maiores viscosidades foram os obtidos a temperaturas mais baixas (166 °C).

Os rejeitos aumentaram quando não houve alcali suficiente para a deslignificação.

Houve perda de rendimento e de viscosidade a 170 °C, sem que tenha havido diminuição dos rejeitos ou do nº kappa.

-Tempo na temperatura máxima (fator H).

30 minutos a mais na temperatura máxima representaram para a gmelina uma perda de 20% de rendimento, aumento de 2% de rejeitos e de 2,3 de número kappa. (cozimentos 325 e 285).

Como é mais econômico branquear com número kappa mais alto porque a lignina está menos polimerizada, deve-se procurar trabalhar com o mínimo de tempo possível à temperatura máxima. Cinco minutos a mais na temperatura máxima podem fazer decrescer sensivelmente o rendimento (3 a 5%).

Um tempo prolongado de cozimento significa uma longa fase final da deslignificação, quando a degradação dos carboidratos concorre com a remoção de lignina. Isto deve ser evitado e esta etapa reduzida ao mínimo para evitar perda de rendimento.

Alcali ativo.

Um excesso de alcali ativo levou sempre à dissolução de carboidratos e a perda de rendimento.

Em cozimentos com o mesmo fator H e diferentes alcali ativos, aqueles com maior alcali ativo resultaram em menor rendimento, menor nº kappa, menor viscosidade não branqueada e menor viscosidade após o branqueamento.

O alcali necessário para determinado kappa pôde ser reduzido quando a impregnação foi rápida e houve menos perda de alcali por reação com hemiceluloses.

Quando a concentração de alcali na lixívia foi aumentada com a diminuição da relação lixívia/madeira, diminuiu o rendimento e a viscosidade após o branqueamento, devido a excesso de deslignificação e degradação.

A relação lixívia/madeira sendo baixa, o tempo de cozimento deve ser diminuído para evitar a polimerização de lignina e a degradação dos carboidratos que ocorre na fase final do cozimento.

Relação lixívia-madeira.

Aumentando-se a relação lixívia madeira, conservando-se alcali ativo e fator H, aumentam o rendimento e a viscosidade para as duas madeiras.

Quando houve alcali suficiente para reagir com a lignina, diminuiu o número kappa.

Isto ocorreu por que na fase final do cozimento a lignina pode ser retirada por lixíviação através dos poros da parede celular. Ela encontra-se partida em pedaços pequenos e precisa apenas ser transportada pelos poros para fora da fibra. Quanto mais água houver para isso, melhor.

A relação lixívia/madeira alta diminui a probabilidade da lignina se auto polimerizar.

A degradação nos carboidratos na fase final do cozimento é menor, por que a concentração de alcali torna-se pequena.

Considerando-se o mesmo alcali ativo e fator H, quanto menor a relação lixívia madeira menor o rendimento e menor a viscosidade da celulose branqueada final.

Nas condições industriais, um aumento da relação lixívia/madeira de 5:1 para 5,4:1 representa um aumento de 3% no consumo de vapor por tonelada de celulose.

Se o aumento de rendimento for de 1,5%, haverá uma economia de madeira para celulose de 3% para a mesma produção, o que compensará a madeira gasta para queima.

Além do aumento do rendimento do cozimento, decorrente da maior relação lixívia/madeira temos um maior rendimento no branqueamento.

A lignina está menos polimerizada e em menor quantidade, exigindo menos reagentes para oxidar.

Assim, haverá menos perda de carboidratos e a celulose produzida será menos degradada e mais forte.

Sulfidez

Níveis mais altos de sulfidez corresponderam a rendimentos maiores, menores números kappa e menores teores de rejeitos.

Aumentos de 6% no rendimento do cozimento de Eucalyptus deglupta foram conseguidos com variação de sulfidez de 22 para 31,5%. Houve também aumento no rendimento do cozimento de gmelina com aumento de sulfidez.

Sulfidez elevada cisalha a lignina em pedaços pequenos, que podem ser retirados da parede celular com pequena perda de carboidratos. A influência da sulfidez no rendimento do cozimento de folhosas deve ser estudada detalhadamente.

A sulfidez elevada no cozimento aumenta também o rendimento e a viscosidade do branqueamento.

A celulose fica menos polimerizada, é necessário menos cloro no processo e a degradação é menor.

Branqueamento com número Kappa variável.

Foram branqueadas celuloses de eucalipto com número kappa variando de 17,5 até 24,4, tendo por meta uma alvura final de 90º ISO.

Verificou-se que a viscosidade da celulose branqueada dependeu mais do histórico do cozimento do que do número kappa da celulose.

Assim, entre dois cozimentos com o mesmo nº kappa, aquele que apresentou lignina mais polimerizada precisou de mais oxidante para atingir a 90º ISO. O que apresentou lignina menos polimerizada, isto é, teve a menor fase final de degradação, precisou de menos cloro para atingir a mesma alvura e apresentou a maior viscosidade e rendimento.

Celulose com lignina polimerizada apresenta um abaixamento de viscosidade no branqueamento.

Celulose com lignina não muito polimerizada, resultante de um tratamento moderado, pode ter até um aumento de viscosidade após branqueamento. Ver cozimentos 262 B, 260, 220, 221. Notar que a viscosidade é uma média ponderada do comprimento da cadeias dos polímeros presentes.

Quando há retirada dos componentes menores, a viscosidade pode subir.

A degradação da celulose e abaixamento do rendimento e viscosidade no branqueamento dependeram do grau de polimerização da lignina residual. Quando a lignina não estava muito polimerizada a celulose branqueada foi mais forte.

Branqueamento com temperaturas baixas.

A lignina de folhosas tem componentes com o radical siringil, que apresenta uma maior afinidade com cloro e dióxido de cloro que os componentes são com o radical guaiacil (15) e portanto seu branqueamento é mais fácil que o da lignina de resinosas e pode ser feito com temperatura menor.

Baseando-se nisso, todos os branqueamentos foram feitos a 54 ºC no D1, E1, D2, e E2, conseguindo-se alvura maior que 90º ISO.

Dois cozimentos de gmelina de histórico semelhante foram branqueados a temperaturas diferentes no D1, E1, D2 e E2.

O cozimento 284 branqueado a 60ºC, teve 300 pontos de queda de viscosidade (1245 a 945 cm³/g). O 283, branqueado a 54ºC, teve apenas 60 (1200 a 1140 cm³/g).

Tamanho dos cavacos.

O tamanho ideal do cavaco é o que permite a impregnação da lixívia e não permite perda dos carboidratos, mas os precipita na parede

celular.

Ele varia com a natureza da madeira e com as condições de tratamento empregadas.

Os resultados encontrados foram surpreendentes.

-O rendimento depurado decresceu com o aumento de espessura para o eucalipto e cresceu até 6 mm de espessura para a gmelina.

-O rendimento total aumentou com o aumento da espessura dos cavacos.

-O teor de rejeitos aumentou com a espessura de cavacos.

Notar que as condições usadas foram relativamente mais severas para o eucalipto do que para a gmelina.

Uma explicação seria que a precipitação de hemiceluloses na gmelina é favorecida pela estrutura morfológica da célula até uma certa espessura do cavaco.

Após a impregnação ocorre um inchamento na parede celular que favorece a retenção das hemiceluloses, especialmente nos cavacos mais espessos.

É possível esse inchamento porque a parede celular é formada de fibrilas compactas na madeira de gmelina.

Os raios multiseriados da gmelina dificultam também a saída da lixívia.

No eucalipto o inchamento da parede é menor, por que as fibrilas estão alinhadas mais frouxamente, e a perda de hemiceluloses será maior.

Os raios monoseriados facilitam a saída da lixívia.

O tamanho do cavaco afetou a duração das fases de deslignificação nas duas madeiras (8), até a espessura de 6mm.

Cavacos de maior espessura tiveram uma deslignificação intensiva mais prolongada e em igualdade de condições de alcali e tempo, tendem a degradar menos a celulose que cavacos de espessura menor.

Isso deve ser confirmado e pesquisada a relação espessura/fim de deslignificação intensiva/condição de cozimento para fixar a espessura ideal de cada madeira para o máximo rendimento.

Um maior tamanho de cavacos pode ser importante no aumento de rendimento em cozimentos contínuos, porque evita a perda de carboidratos por lixiviação.

6. O aspecto da viscosidade.

Celuloses da mesma matéria prima e viscosidades diferentes apresentam aspectos diferentes.

As fibras de gmelina de viscosidade $800 \text{ cm}^3/\text{g}$ apresentam maior grau de conformação e maior área de ligação que as de viscosidade $1050 \text{ cm}^3/\text{g}$.

As fibras de Eucalyptus deglupta, após 90 minutos de impregnação e branqueamento a viscosidade $1035 \text{ cm}^3/\text{g}$, apresentaram menor rigidez e maior compactação do que as fibras do mesmo Eucalyptus deglupta com 60 minutos de impregnação e branqueamento a viscosidade de $1240 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A viscosidade é importante fator na resistência estrutural da celulose e também no seu "bulk" (volume específico).

Comparando-se as refinações de celulose de gmelina com duas viscosidades diferentes, 945 e $1140 \text{ cm}^3/\text{g}$, a primeira vista parece que a de menor viscosidade é mais resistente devido a maior compactação entre as fibras.

Notar porém que a celulose de maior viscosidade tem densidade menor para o mesmo grau de refinação. Suas fibras são mais rígidas e tem menos ligações interfibras. Se a formação da folha for feita com maior pressão e a densidade final for equivalente, veremos que a celulose com maior viscosidade apresenta a maior resistência.

Conclusões.

Cem anos depois estamos conhecendo muito melhor os mecanismos de cozimento e branqueamento e mais aptos a enfrentar o desafio do aumento de seu rendimento.

Para as folhosas, os caminhos são:

- Estudo dos aspectos morfológicos de madeira que facilitam a deposição das hemiceluloses. Aprimoramento genético desses fatores.
- Adequação da impregnação à estrutura da madeira usada, visando diminuir a dissolução de hemiceluloses e o consumo de alcali.
- Reduzir o tempo de elevação da temperatura ao mínimo para diminuir as perdas de carboidratos.
- Usar sempre a temperatura máxima mais adequada para cada madeira, que pode variar de acordo com a sua estrutura e a de sua lignina.
- Usar o mínimo fator H possível para evitar a degradação aleatória do final do cozimento.
- Usar a quantidade de alcali ativo suficiente para a cisão da lignina sem perda de carboidrato.
- Verificar o efeito de um aumento da relação lixívia/madeira no balanço energético de fábrica. Verificar se o ganho em rendimento compensa o gasto em energia.
- Trabalhar com a maior sulfidez compatível com o equipamento e o meio ambiente.
- Subir gradativamente o número kappa. Eventualmente será necessário refinar ou separar o excesso de rejeitos.
- Baixar as temperaturas do D₁, E₁, D₂ e E₂ às mínimas possíveis.
- Modificar o tamanho do cavaco de acordo com a estrutura da madeira e economia do processo.

Procurar favorecer a retenção das hemiceluloses na parede celular, o que poderá implicar em cavacos maiores para algumas espécies.

Entre as condições atuais de cozimento e o outro extremo, lixiviação de lignina com água à temperatura ambiente, nosso desafio ainda é retirar físico-quimicamente a lignina da madeira, mas deixar os carboidratos na parede da fibra.

Já estamos vendo como chegaremos lá.

BIBLIOGRAFIA

1. J.GIERER -CHEMICAL ASPECTS OF KRAFT PULPING
WOOD SCIENCE TECHNOL - 14 :241-266 (1980)
2. E.SJOSTROM-THE BEHAVIOUR OF WOOD POLYSACCHARIDES
DURING ALKALINE PULPING PROCESSES
TAPPI - SEPTEMBER 1977 VOL. 60,Nº 9 PG 151-154.
3. O.PEKKALA -REACTIVITY OF KRAFT PULP COMPONENTS
IN SOME CHEMICAL TREATMENTS.PART 1 -THEORETICAL
ASPECTS AND PRELIMINARY EXPERIMENTS-PAPERI JA PUU
Nº 11, 1983 PG 706-717.
4. O.PEKKALA-ON THE EXTENDED DELIGNIFICATION USING
POLYSULPHIDE OR ANTRAQUINONA IN KRAFT PULPING
PAPERI JA PUU Nº 11, 1982 PG 735 A 742.
5. P.J.KLEPPE - KRAFT PULPING- TAPPI -JAN 1970
VOL. 53 Nº 1 PG 35 A 47.
6. A.F.PIRES-CARÊNCIA DE FIBRAS PAPELEIRAS NO BRASIL
ENFOQUE GERAL- GRUPO SIMÃO- 1984 S.PAULO
7. J.GIERER- THE CHEMISTRY OF DELIGNIFICATION -A GENERAL CONCEPT
PART I
HOLZFORCHUNG 36 (1982) 43-51.
8. A.F.M. AKHTARUZZAMAN, P.LUNABBA, N.E. VIRKOLA
INFLUENCE OF CHIP DIMENSIONS AND CHIP QUALITY ON THE
KINETICS OF KRAFT PULPING Nº 3, 1980 -PAPERI JA PUU (133-144)
9. R.MAC DONALD, J.N.FRANKLIN- THE PULPING OF WOOD
MC GRAW HILL BOOK COMPANY, 1969.
10. S.NORDEN, A.TEDER-MODIFIED KRAFT PROCESS FOR SOFTWOOD
BLEACHED KRAFT PULP - TAPPI JULHO 1979 VOL. 62 Nº 7. PAG.49 A 51.
11. D.A.I. GORING-THE ROLE OF ULTRASTRUCTURE IN THE
REMOVAL OF LIGNIN DURING PULP WASHING-PREPRINTS XXI
EUCEPA INTERNATIONAL CONFERENCE.
TORREMOLINDS, SPAIN , 1984 PG 63 A 71.
12. T.TYLER-PREDICTING REJECTS FROM KRAFT
COOKING OF OVERTHICK CHIPS SVENSK PAPERSTIONING
1982 R- 180 A 184.
13. A.F.M.AKHTARUZZAN,N.E.VIRKOLA-INFLUENCE
OF CHIP DIMENSIONS IN KRAFT PULPING PARTV.
EFFECT ON TOTAL YIELD AND SCREENING REJECTS,
PREDICTIVE MATHEMATICAL MODELS-PAPERI JA PUU
Nº 1, 1980 PG 15 A 25.
14. A.F.M. AKHTARUZZAMAN,N.E. VIRKOLA-INFLUENCE
OF CHIP DIMENSIONS IN KRAFT PULPING -PART VI
EFFECT ON THE VISCOSITY, FIBRE LENGHT AND
BAVER MC NETT CLASSIFICATION OF UNBLEACHED PULP;
PREDICTIVE MATHEMATICAL MODELS -PAPERI JA PUU.
Nº 2, 1980 - 70-78.

15. J.GIERER-THE CHEMISTRY OF DELIGNIFICATION
A GENERAL CONCEPT -PART II
HOLZFORCHUNG 36 (1982) 55-64
16. S.RYDHOLM -PULPING PROCESSES -INTERSCIENCE
PUBLISHERS- 1967.
17. CERTIFICADO Nº 697.742 DO INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS
DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A.
18. CERTIFICADO Nº 577.733 DO INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS
DO ESTADO DE SÃO PAULO.
19. K.SONDELL-OPTIMUM SULFIDITY IN A KRAFT MILL
PRODUCING FULLY BLEACHED PULP- TAPPI -MARÇO 1982.
VOL. 43 Nº 3 PG 111-112.
21. REDKO, B.V.P - OS VASOS DE FOLHOSAS XV CONGRESSO
ANUAL DA ABCP.
NOVEMBRO 1983 VOL. 4 .