Celsius Degree / Grau Celsius
Negócios em Gestão do Conhecimento

Apostilas Curso Mestrado
UFV – 1977 a 1979

Química dos Processos de Produção de Celulose

Celso Foelkel
1977 – 1979

CONTEÚDO

1. Histórico e evolução da fabricação da celulose e papel
2. A indústria de celulose e papel
3. Política governamental brasileira frente à produção de celulose e papel
4. O problema dos recursos fibrosos
5. Introdução à produção de celulose
6. Matérias primas fibrosas para celulose
7. A penetração dos licores de cozimento no interior da madeira
8. O processo de separação das fibras
9. Alguns dados sobre madeiras para produção de celulose
10. Custos da madeira na fabricação de celulose kraft
11. Alguns dados para o abastecimento de uma indústria de celulose
12. Processos alcalinos de produção de celulose: generalidades
13. Processo kraft
14. Outros processos alcalinos
15. Pastas mecânicas

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC - 331 Nº T.1

HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DA FABRICAÇÃO DA CELULOSE E PAPEL.-

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DA FABRICAÇÃO DA CELULOSE E PAPEL

Da mesma forma que muitos outros produtos que têm uso corrente na vida moderna, o papel foi também inventado pelos chineses. Entretanto, até se chegar a produzir papel o homem teve que manifestar a sua tendência' de preservar inscrito o que realizava em outros tipos de materiais. Assim durante séculos, foram a pedra e lápides de argila que receberam as primeiras impressões do homem primitivo que tentava deixar seu legado à história.

O verdadeiro precursor do papel apareceu no Egito, provavelmente há 2.500 anos antes da era Cristã. Foi o papiro, obtido da planta *Cyperus papirus*, que mais se assemelhava ao papel, dos documentos antigos. Sua preparação consistia na separação das fibras maiores da planta de papiro, deixando-as entrecruzadas sobre uma superfície lisa e dura, e, a seguir, por compressão, formava-se a folha. A folha era secada ao ar e a seguir era polida com pedras lisas e lustrada, para adquirir características para escrita. Usavam-se também gomas e amidos como adesivos.

Esta fabricação continuou até o século IX DC quando praticamente desapareceu, dando lugar a outros substitutos, como o pergaminho.

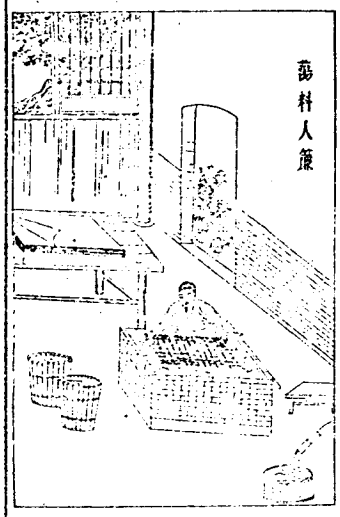
O pergaminho apareceu como consequência da escassez cada vez maior do papiro na Ásia e seu aparecimento se deu na cidade de Pérgamo, por volta do século II AC. Em virtude de sua grande resistência e da possibilidade de ser inscrito dos dois lados, o pergaminho passou ao tipo de material dominante para escrita. Teve importância até a Era Moderna, quando foi inventada a imprensa e o papel passaria a ocupar o lugar que mantem até hoje.

Existem muitas controvérsias sobre quem inventou o papel, porém admite-se que T'sai Lung, o ho

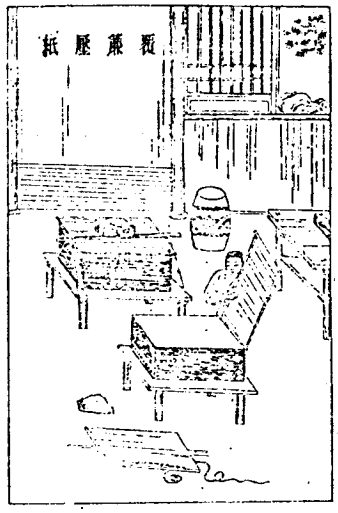
mem citado como seu inventor, apenas abriu as portas para a manufatura de um produto em larga escala, cuja confecção já era conhecida na antiga China. Em geral aceita-se a data de 150 DC como o ano em que ocorreu a primeira fabricação de papel por T'sai Lung. Os primeiros papéis parecem ter sido obtidos a partir da casca interna de *Browssonetia papyrifera* e de alguns bambus. O método de fabricação primitivo, descrito em alguns documentos chineses, guarda a mesma sequência de operações que atualmente. Os colmos de bambu eram cortados próximo ao solo, divididos em parcelas quanto a idade e picados em fragmentos . Quanto mais novo o bambu, melhor era a qualidade do papel resultante. Os pedaços de bambu eram colocados a amolecer em água quente e lama por algumas semanas e a seguir eram martelados em pilões. A massa semi-fluída era límpa e dela se removiam os pedaços maiores de material não desintegrado. A seguir esta massa era levada para um tubo onde se ia adicionando massa até se ter quantidade suficiente para formar uma folha. A folha era formada por uma tela cuja armação era de bambu ou madeira e que possuia uma rede de cordões onde as fibras eram retidas. A folha era secada num forno de argila. Após a secagem, a folha tinha sua superfície melhorada pelo pincelamento de amido ou goma de peixe sobre ela. Os papéis para escrita eram também polidos com pedras lisas.

MATERIA PRIMA

PREPARAÇÃO DA MASSA



FORMAÇÃO DA FOLHA

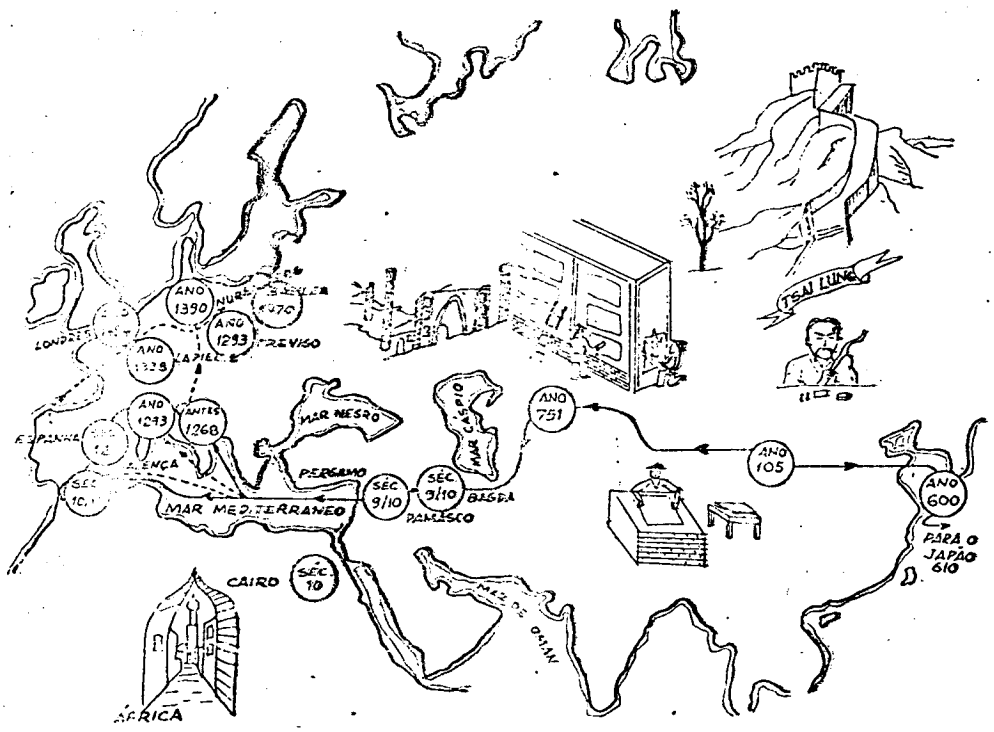


PRENSAGEM

SECAGEM

Os chineses estabeleceram por volta do século VI DC uma fábrica de papel em Samarkanda, na Ásia Central. Em 704 DC esta cidade foi capturada pelos arábes, que aprenderam a arte de fabricar o papel. Sob o domínio dos árabes, a indústria floresceu e Samarkanda foi reconhecida' como o maior centro papeleiro da época. Os árabes levaram também a tecnologia para suas próprias regiões, estabelecendo uma fábrica em Bagdá. A fabricação do papel era considerada um segredo de estado e os árabes monopolizaram o comércio por mais de 300 anos.

O papel começou a ser fabricado na Europa por volta dos séculos XI e XII. É provável que as cruzadas tenham levado para lá os conhecimentos adquiridos nas suas movimentações pela Ásia. O papel chegou primeiro à Espanha, onde em Toledo e mais tarde em Valência, foram instaladas fábricas e estas duas cidades se transformaram em grandes centros produtores. Logo o papel chegava à Itália, França, Alemanha, etc.

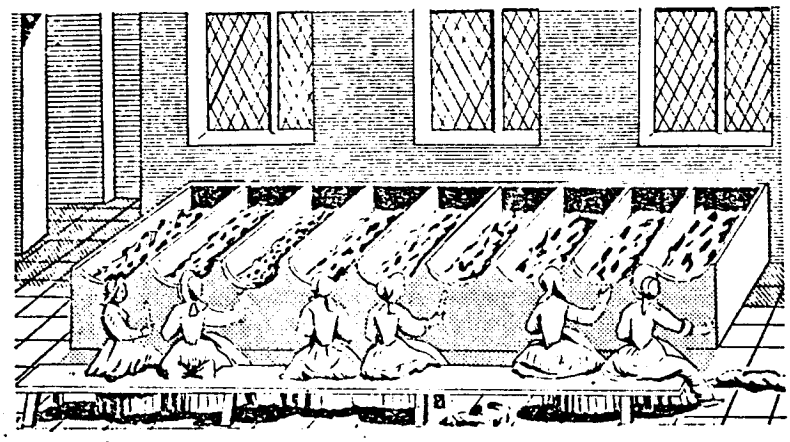


A ROTA DO PAPEL

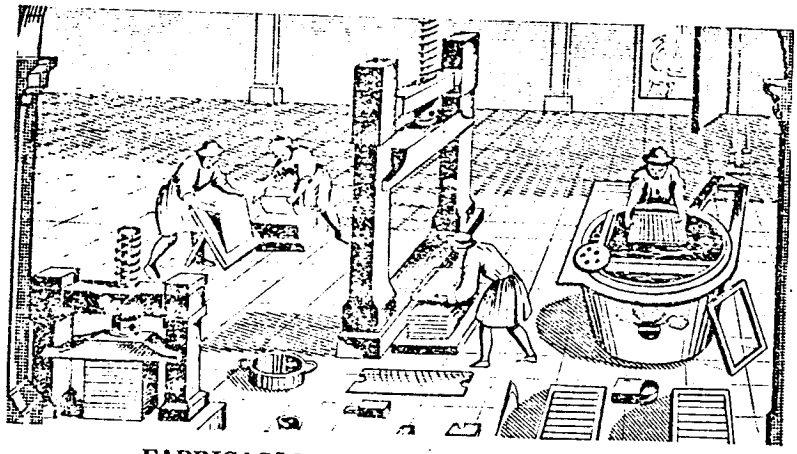
Após a invenção da imprensa por Gutemberg e da criação do livro, o papel passou a ser mais usado, porém ainda em pequenas quantidades pois poucos sabiam ler e escrever e as inúmeras outras aplicações para o papel eram desconhecidas. No século XVI as fábricas de papel difundiram-se pela Europa, no século XVII os holandeses inventaram o moinho tipo holandesa para triturar a matéria-prima o que acelerava a fabricação. Um impulso notável foi dado à indústria e à técnica de fabricar papel.

Nesta época a matéria-prima dominante eram os trapos de linho e algodão. Os trapos eram classificados, depurados, lavados e cortados em pedaços a mão, e a seguir macerados. O processo durava dependendo do tipo de trapo, de cinco a trinta dias para se amolecer o trapo em água ou em lixívia de potássio. Para papéis especiais, de melhor qualidade, o trapo precisava ser fermentado para eliminar compostos indesejáveis e para dar flexibilidade as fibras.

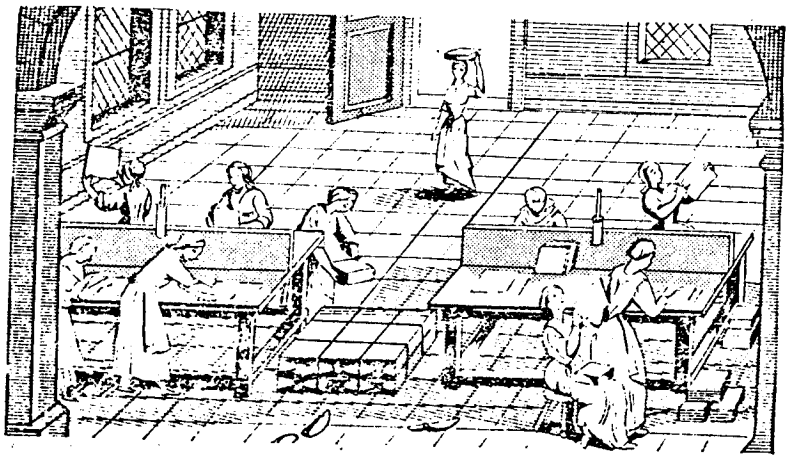
Os trapos amolecidos ou fermentados eram desintegrados em moinhos de martelo ou no moinho tipo holandesa. A seguir formava-se a folha e dava-se o acabamento final.



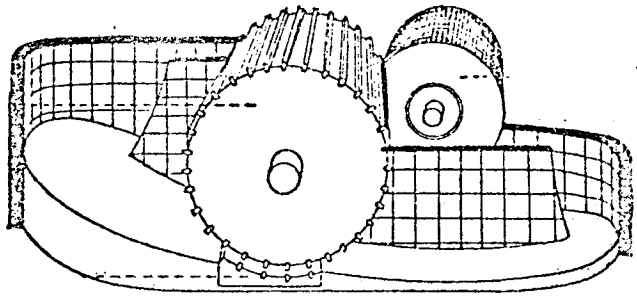
ESCOLHA DOS TRAPOS



FABRICAÇÃO DE PAPEL DE TRAPOS



ACABAMENTO



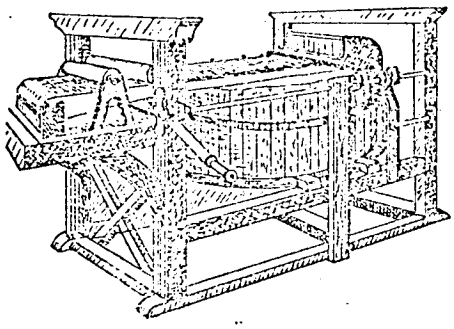
HOLANDEZA

A partir desta época o papel passou a ganhar grande aceitação e o seu uso crescente forçou o aperfeiçoamento da tecnologia.

Com a descoberta do efeito branqueador do cloro passou-se a produzir papéis alvos a partir de trapos e de palhas.

Um entrave que persistiu por longo tempo na fabricação do papel era que as máquinas manuais eram descontínuas e o tamanho das folhas era portanto limitado. No final do século XVIII passou-se a trabalhar no sentido de se desenvolver máquinas que formassem rolos de papel de comprimento praticamente ilimitado. As primeiras tentativas para isso ocorreram na França. Em 1798 Louis Robert inventou uma máquina que fabricava papel em comprimentos de 12 a 15 metros. Estando em dificuldades financeiras, Robert vendeu sua patente a um francês, fabricante de papel, Leger Didot. Didot entrou em entendimentos com dois ingleses, Henry e Sealy Fourdrinier, que se entusiasmaram com a idéia e para desenvolvê-la contrataram um engenheiro criativo, Bryan Donkin. Depois de muita experimentação e gastos, resultou em 1804 a primeira máquina contínua de papel. Entretanto, os irmãos Fourdrinier que supor-

taram os gastos todos, faliram e vieram a morrer na misé - ria.



MAQUINA DE TELA PLANA "FOURDRINIER"

A invenção da máquina fourdrinier foi sem dúvida o mais importante acontecimento da história da tecnologia do papel. Até hoje os princípios básicos daquela primitiva máquina são utilizados em modernas e rapidíssimas máquinas.

Ao mesmo tempo, em 1809 houvera sido inventada a máquina cilíndrica por John Dickinson, na In - glaterra. Tem-se documentado também a invenção nos EEUU de uma máquina similar, em 1807, por Charles Kinseeu.

A partir daí a indústria de papel e celulose floresceu rapidamente e hoje se constitui numa das maiores indústrias químicas do mundo.

Em nosso país, a primeira fábrica de papel se instalou na Bahia, por volta de 1843, porém a concorrência estrangeira levou-a à falência. A segunda tentativa foi fluminense e não teve melhor sorte. Esta fábrica,

fundada em 1851, esteve por 10 anos em funcionamento, usando trapos como matéria-prima.

A primeira fábrica bem sucedida foi instalada em Salto de Itu, em 1888 e está até hoje em atividades. Na mesma época, iniciava-se no Rio de Janeiro e transferia-se depois para São Paulo, a primeira fábrica de celulose que até hoje mantem posição de destaque no cenário papeleiro, a Cia Melhoramentos de Papel e Celulose.

A partir de 1920 a indústria brasileira de celulose e papel passou a se desenvolver rapidamente e hoje nos encontramos entre os maiores produtores do mundo. A par disso existe um programa de expansão muito grande desse setor, que se tornou prioritário pelo Governo Federal com a criação e implantação do Programa Nacional de Papel e Celulose.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331
		Nº T.2

A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel é uma das maiores do mundo. Ela produz uma grande quantidade de um produto que é largamente utilizado, a ponto do consumo per capita de papel ser considerado um índice de desenvolvimento de uma nação. Embora o papel seja basicamente um produto barato, a sua fabricação é uma arte que visa produzir um artigo que deve, na maioria dos casos, enquadrar-se em rígidas especificações.

Uma das principais características desta indústria é o alto capital de investimento necessário. Como consequência a produtividade é alta e os preços tendem a se manter geralmente estáveis.

A indústria é bastante eficiente porém a sua tecnologia é praticamente a mesma que foi criada há mais de um século atrás, quando as máquinas fourdrinier e cilíndrica e processos para produção de celulose de madeira foram inventados. Grandes avanços foram feitos desde então, porém a maior parte são avanços de engenharia de processo ao invés de inovações na tecnologia básica.

Em razão de suas características intrínsecas a indústria é orientada no sentido da produção e não no sentido do comércio. Assim, muitas vêzes novas utilizações para celulose e papel se devem mais a desenvolvimentos em pesquisas realizados fora da indústria celulósica-papeleira.

Embora o papel seja um dos produtos mais velhos da nossa civilização, a sua indústria costuma expandir-se a níveis iguais ou superiores ao crescimento médio da economia. O consumo de papel cresce assustadoramente conforme o homem desenvolve o seu ambiente. Por outro lado não se vislubram no momento, competidores de importância para substituir o papel.

A indústria é constituída de três divisões:

a) - celulose e sub-produtos

b) - papel e papelão básicos

c) - conversão de papel e papelão

A integração destas divisões é desejável pois implica em economia de custos operacionais e de investimentos.

2. SITUAÇÃO ATUAL DOS MAIORES PRODUTORES E CONSUMIDORES MUNDIAIS

É fato consumado que o momento atual não permite mais o empirismo. As metas a serem alcançadas dentro dos inúmeros planejamentos visando o desenvolvimento necessitam estatísticas corretas e atualizadas. Baseados portanto em dados recentes e de fontes idôneas é que serão apresentados alguns números visando ilustrar como está se desenvolvendo a indústria de celulose e papel.

A conceituação do Brasil como produtor de papel e celulose é boa, mas como consumidor é péssima. Em 1975 o Brasil produziu 1370 mil ton. de celulose e 1651 mil ton. de papel, colocando-se respectivamente em 11º e 13º lugares na classificação dos grandes produtores destes artigos. Entretanto quando necessitamos de uma medida de aferição do escoamento destes produtos no mercado interno, notamos que a situação brasileira é precária. O consumo "per capita" de papel no Brasil, ou seja, o consumo de papel por habitante no período de um ano, é baixíssimo. Em 1975 nosso consumo per capita foi de 17 kg, o que coloca o Brasil junto a nações das mais pobres como Malásia, Filipinas, Rodésia, Coréia do Sul, etc.

O maior produtor mundial de celulose e papel

são os Estados Unidos da América, que é da mesma forma o maior consumidor. O Japão, com carência de matéria-prima e situado em condição geográfica desfavorável vem logo a seguir na produção de papel e é somente superado pelos EEUU e Canadá na produção de celulose.

Na América Latina o Brasil mantem posição francamente favorável como país produtor. Como consumidor é superado por parte dos países latino-americanos.

A seguir são apresentados alguns quadros para permitir uma melhor visualização da posição brasileira frente à produção e consumo de celulose e papel.

QUADRO 1: Produção de celulose em 1975

Classificação	País	Produção (1000 ton. métricas)
1º	Estados Unidos	38.836
2º	Canadá	15.023
3º	Japão	8.630
4º	Suécia	8.344
5º	URSS	7.718
6º	Finlândia	5.174
7º	China	4.500
8º	França	1.760
9º	Noruega	1.735
10º	Alemanha Ocidental	1.530
11º	Brasil	1.370
12º	Espanha	1.145
13º	Itália	1.080
	América do Norte	53.859
	Europa	35.049
	Ásia	16.503
	América Latina	2.962
	África	1.129

QUADRO 2: Produção de papel e papelão em 1975

Classificação	País	Produção (1000 toneladas)
1º	Estados Unidos	47.419
2º	Japão	13.601
3º	Canadá	10.160
4º	URSS	8.600
5º	China	7.000
6º	Alemanha Ocidental	5.288
7º	Suécia	4.438
8º	França	4.101
9º	Finlândia	3.994
10º	Grã Bretanha	3.616
11º	Itália	3.496
12º	Espanha	1.770
13º	Brasil	1.651
	América do Norte	57.579
	Europa	46.689
	Ásia	25.991
	América Latina	4.850
	África	1.067
	Total mundial	136.176

QUADRO 3: Consumo "per-capita" de papelão e papel em 1975

Classificação	País	Consumo (kg/hab/ano)
1º	Estados Unidos	237,7
2º	Suécia	195,0
3º	Canadá	158,8
4º	Finlândia	135,8
5º	Noruega	135,0
6º	Dinamarca	134,0
7º	Holanda	124,0
8º	Nova Zelândia	123,0
9º	Japão	116,6
10º	Austrália	115,0
53º	Brasil	17,0

QUADRO 4: Maiores companhias celulósico-papeleiras do mundo

Classificação	Companhia	País	Vendas (1000 US$)
1º	International Paper	USA	3.080.800
2º	Bowater	Grã-Bretanha	2.576.116
3º	Reed International	Grã-Bretanha	2.473.488
4º	Weyer haeuser	USA	2.421.271
5º	Champion International	USA	2.399.258
6º	Georgia Pacific	USA	2.358.610
7º	Crown Zellerback	USA	1.758.120
8º	Kimberly Clark	USA	1.483.738
9º	Boise Cascade	USA	1.458.050
10º	St Regis Paper	USA	1.394.754
11º	Mac Millan Bloedel	Canadá	1.296.689
12º	Mead Corp	USA	1.244.637
13º	Scott Paper	USA	1.191.883
14º	Container Corp.	USA	953.308
15º	Union Camp	USA	835.931
16º	Svenska Cellulosa	Suécia	831.848
17º	Domtar	Canadá	801.416
18º	Béghin-Say	França	798.806
19º	Westvaco	USA	797.455
20º	Stora Kopparberg	Suécia	787.775

3. A REALIDADE BRASILEIRA

É fato bem sabido que grandes nações como URSS, China, Brasil, India, Indonésia aumentam satisfatoriamente sua produção mas não conseguem atingir um consumo interno ideal. Embora a situação do Brasil seja boa como produtor de celulose e papel, a realidade é que o mercado interno constitui-se numa das fontes potenciais para este consumo, pois é carente nestes produtos que são essenciais para o desenvolvimento.

Pensando nisso e nas possibilidades de exportação de um produto valioso é que o Governo Brasileiro incluiu os ítens celulose e papel no programa de desenvolvimento de insumos básicos.

A auto-suficiência em insumos básicos é uma das principais atitudes que o Brasil tem procurado atingir, principalmente nos seguintes setores: papel e celulose, fertilizantes, defensivos agrícolas, não-ferrosos, siderúrgico e petro-químico, ítens extremamente gravosos em nossa balança comercial.

O setor celulósico-papeleiro está atualmente recebendo grande impulso em virtude da colocação em marcha do PNPC - Programa Nacional de Papel e Celulose do Governo Federal, que estipula para 1980 a auto-suficiência em papel e celulose e a geração de 2 milhões de toneladas de celulose para exportação.

Em recente estudo sôbre expansões na indústria de celulose ao longo do mundo, o Brasil situou-se como o país melhor colocado com uma expansão a curto prazo de 3.652.000 toneladas de celulose. Para papel a expansão brasileira é de 688.000 toneladas, a quinta em andamento no mundo.

São apresentados a seguir, de uma forma simplificada, alguns dados sôbre a situação brasileira de forma global:

- População:	108.000.000	
- Consumo per capita:	17	kg/hab/ano
- Produção de celulose:	1 370 000	ton
- celulose:	1 190 000	ton
- pasta mecânica:	180 000	ton
- Produção de papel:	1 650 800	ton
- papel jornal	124 600	ton
- impressão/escrita	401 100	ton
- embalagem	739 400	ton
- Outros	171 400	ton
Total de papel	1.436 500	ton
Total de papelão	214 300	ton
- Papel reciclado	360 000	ton
- Importação		
- celulose	111 000	ton
- papel e papelão	222 000	ton
- Exportação		
- celulose	159 000	ton
- papel e papelão	13 000	ton

O Brasil exporta celulose principalmente para a Noruega e papel e papelão para outros países da América do Sul. Por outro lado, importa celulose dos EEUU, Chile, Suécia e Finlândia; e papel e papelão dos USA, Canadá, Chile, Suécia e Finlândia.

Alguns aspectos da realidade brasileira são de interesse ressaltar e apreciar, embora de maneira sucinta, a fim de melhor se situar à frente da situação.

a) - As regiões geo-econômicas brasileiras se diferenciam tremendamente com respeito à produção e consumo de papel e celulose;

b) - A organização atual da indústria nacional de papel e celulose demonstra nítida tendência de expansão na região leste e sul. Isso se justifica pelo apoio de uma infra-estrutura mais organizada em virtude de: fontes de matérias-primas, transporte e rodovias melhores, energia abundante, recursos monetários, etc. Existem alguns projetos com matérias-primas regionais no Nordeste e um projeto de destaque na Amazônia utilizando madeira de florestas homogêneas implantadas.

c) - A oferta de madeira está se tornando cada vez menor e o preço da madeira está se elevando rapidamente. Custo da madeira em pé e exploração florestal são fatores a serem ponderados no momento atual brasileiro.

d) - Existe um imenso potencial de fibras no Brasil no que concerne a bagaço de cana e a florestas tropicais mistras.

e) - As principais matérias-primas celulósicas atualmente em uso no Brasil são *Eucalyptus*, *Pinus* e *Araucaria*.

f) - Existe um amplo programa de ampliação no setor, principalmente no que diz respeito a celulose química.

4. ASPECTOS ECONÔMICOS-ESTATÍSTICOS DO SETOR CELULÓSICO PAPELEIRO NO BRASIL

Serão apresentados a seguir uma série de quadros com a finalidade de colocar o leitor à frente de

números que espelhem alguns aspectos do setor no Brasil.

Recentemente, com o programa de incentivo ao desenvolvimento tecnológico do setor, passou-se a atribuir características mais modernas ao mesmo, não só através de novas firmas de padrão internacional, como também através da sofisticação do produto final.

No momento há uma nítida predominância de empresas pequenas, com capacidade instalada inferior a 50 ton/dia, porém com os projetos em instalação e os programados, a tendência é de uma maior participação das unidades maiores.

QUADRO 5: Capacidade instalada de empresas de papel brasileiras em 1975

Capacidade (ton/dia)	Papel	
	Nº	%
1 a 10	30	20
11 a 20	46	31
21 a 50	40	27
51 a 100	20	13
100 a 150	5	3
> 150	8	6
Total	149	100

QUADRO 6: Capacidade instalada de empresas de celulose brasileiras em 1975

Capacidade (ton/dia)	Celulose Nº	Celulose %
1 a 10	15	32
11 a 50	11	23
51 a 150	12	26
151 a 300	4	8
> 300	5	11
Total	47	100

Relativamente aos tipos de papel e celulose temos a seguinte situação:

QUADRO 7: Capacidade nominal instalado em 1975 -Celulose, por tipos e por estados

Estados	Produção - ton/dia				
	Fibra longa		Fibra curta		Total
	Branq.	Não-branq.	Branq.	Não-branq.	
Bahia	-	45	-	-	45
Ceará	-	3	-	5	8
Minas Gerais	55	-	-	10	65
Paraíba	-	-	-	10	10
Paraná	79	202	21	133	435
Pernambuco	-	100	-	100	200
Rio de Janeiro	15	-	-	-	15
Rio Grande do Norte	-	-	-	10	10
Rio Grande do Sul	35	80	20	738	873
Santa Catarina	100	690	-	-	790
São Paulo	26	355	1694	314	2389

QUADRO 8: Capacidade nominal instalada em 1975 - Papel, por categorias e por estados

Estados	Produção - ton/dia				
	Impressão	Escrita	Embalagem	Cartões Cartolinas Industriais	Total
Bahia	-	-	57	20	77
Ceará	-	-	13	10	23
Espírito Santo	-	-	9	-	9
Minas Gerais	10	80	273	32	395
Paraíba	-	-	118	5	123
Paraná	350	-	644	162	1156
Pernambuco	13	-	258	-	271
Rio de Janeiro	81	35	190	154	470
Rio G^de^ do Norte	-	-	15	-	15
Rio " do Sul	16	12	73	81	182
Santa Catarina	25	-	608	67	700
São Paulo	608	531	1416	1271	3826
Total	1103	658	3674	1812	7247

QUADRO 9: Distribuição geográfica da prod.em 1975-Celulose

Estados	Produção (ton)	
	Fibra longa	Fibra curta
São Paulo	77.721	542.574
Rio Grande do Sul	30.439	203.995
Paraná	90.229	47.585
Santa Catarina	134.177	-
Pernambuco	8.130	19.594
Bahia	9.117	-
Minas Gerais	4.507	10.877
Rio de Janeiro	4.375	-
Paraíba	-	3.600

QUADRO 10: Distribuição geográfica da produção em 1975-Papel

Estados	Produção (ton)	Participação (%)
São Paulo	937.814	55,55
Paraná	303.554	17,98
Santa Catarina	137.118	8,12
Rio de Janeiro	106.284	6,30
Minas Gerais	83.589	4,95
Pernambuco	56.236	3,33
Rio Grande do Sul	33.627	1,99
Bahia	17.104	1,01
Ceará	3.866	0,23
Paraíba	3.800	0,23
Espírito Santo	3.097	0,18
Rio Grande do Norte	2.234	0,13
Total	1.688.323	100,0

QUADRO 11: Fabricantes mais representativos em 1975 - Celulose

Empresas	Produção (ton)
Rio Grande Cia Celulose do Sul	200.187
Cia Suzano de Papel e Celulose	165.471
Indústrias Klabin do Paraná de Celulose S.A.	118.910
Champion Papel e Celulose S.A.	101.069
Indústrias de Papel Simão S.A.	97.468
Ripasa S.A. Celulose e Papel	83.015
Papel e Celulose Catarinense	64.635
Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda	57.376
Olinkraf Celulose e Papel Ltda	53.671

QUADRO 12: Fabricantes mais representativos em 1975 - Papel

Empresas	Produção (ton)
Indústrias Klabin Paraná de Celulose S.A.	204.284
Indústrias de Papel Simão S.A.	93.741
Rigesa, Celulose, Papel e Embalagens Ltda	86.037
Champion Papel e Celulose S.A.	81.706
Cia Suzano de Papel e Celulose	78.366
Papel e Celulose Catarinense	55.826
Olinkraft Celulose e Papel Ltda	43.871
Cia Santista de Papel	37.746
Refinadora Paulista S.A.	36.553

QUADRO 13: Evolução do consumo de celulose no Brasil

Ano	Consumo per capita (kg/hab/ano)
1971	8,1
1972	9,3
1973	8,8
1974	11,1
1975	10,3

QUADRO 14: Evolução do consumo de papel e papelão no Brasil

Ano	Consumo per capita (kg/hab/ano)
1971	15,2
1972	16,1
1973	18,5
1974	21,7
1975	17,3

5. PROJEÇÕES FUTURAS

5.1 Estimativas internacionais

O último relatório da FAO sobre a capacidade mundial de produção de celulose e papel, no período 1975/1980, apresenta as seguintes avaliações:

A) - Prevê-se um aumento da capacidade mundial de produção de pasta para papel, que passará de 136 milhões de t em 1975 a 161 milhões de t em 1980. Esse aumento, de 25 milhões de t, representa 3,5 % em taxa de crescimento anual.

B) - Prevê-se um aumento de capacidade mundial de produção de papel e papelão, que passará de 175 milhões de t em 1975 a 206 milhões t em 1980 . Essas 31 milhões de toneladas de aumento representam uma taxa de crescimento de 3,3 % ano.

C) - Tanto o aumento de 25 milhões de t de pasta para papel como as 31 milhões de toneladas de papel e papelão são inferiores às elevadíssimas previsões da pesquisa anterior (para 1974/79), isso devido a modificações ocorridas nas cifras proporcionadas por 9 países, que naquela época haviam planejado uma considerável expansão.

D) - Do aumento de 17 milhões de t da capacidade mundial de produção de pasta química de madeira prevista entre 1975 e 80, os principais valores corresponderão à América do Norte (51 milhões de t) e América Latina (4 milhões de t). Somente no Brasil, a indústria calculou um aumento de 3,1 milhões de toneladas.

E) - A capacidade de produção de pasta de madeira dura kraft branqueada e semiquímica deverá registrar um considerável aumento, passando de 20,5 milhões t em 1975 para 26,4 milhões de t em 1980.

F) - Durante o período compreendido entre 1975/80, aguarda-se um aumento sem procedentes na capacidade de produção das outras pastas fibrosas, com um total de 2,6 milhões de t/ano(que equivale a 5 % a.a. de aumento) das quais 900 mil t serão produzidas com bagaço de cana.

G) - Ainda que 2/3 do aumento de 31 milhões de t na capacidade mundial de produção de papel e papelão deverá corresponder aos países desenvolvidos espera-se que as nações em desenvolvimento consigam uma rápida expansão de 5,5 milhões de t, aumentando assim a sua capacidade total de produção em 50 %. Nos países socialistas, prevê-se uma evolução equivalente.

H) - Entre 1975 e 1980, o aumento de capacidade de produção de papel e papelão para embalagens (indicada pela primeira vez este ano) deverá ascender a 15,5 milhões de t, que correpondem à metade do aumento total previsto para a categoria papel e papelão.

I) - A ligeira melhora, apresentada na relação entre a capacidade de produção de pasta e a correspondente ao papel e papelão, confirma as previsões da avaliação anterior. Não obstante, o coeficiente de crescimento continua sendo baixo.

Entre outras considerações, o relatório atribui:

a) - a pasta química será responsável pela maior fatia de crescimento na produção total de pasta para papel, com 16,6 milhões de t;

b) - aumentos significativos na produção de pastas semiquímicas de madeiras duras no Brasil;

c) - América do Norte, Japão e Europa Oriental, tradicionais abastecedores do mercado mundial de pasta, terão poucas disponibilidades adicionais. O Brasil deverá, com incremento de sua produção,

d) - a instalação de máquinas termomecânicas, em substituição aos tradicionais sistemas de trituração, provocou o incremento na produção de pasta, além de permitir produto de qualidade superior.

5.2 Estimativas nacionais

Em razão do reconhecimento da potencialidade e importância do setor pelo Governo Federal através do Programa Nacional de Papel e Celulose e em função da capacidade nominal instalada e dos projetos instalados e intenções de investimentos, tem-se como estimativas das capacidades de produção de celulose e papel os valores apresentados nos quadros 15 e 16.

QUADRO 15: Estimativas da capacidade de produção de celulose (Fonte APFPC)

Ano	Em 1000 ton				
	Fibra longa		Fibra curta		Total
	Branq.	Não-branq.	Branq.	Não-branq.	
1976	110	612	665	450	1.837
1977	174	666	961	457	2.258
1978	194	802	1.159	472	2.627
1979	194	851	1.610	500	3.225
1980	194	1.078	2.114	516	3.902
1981	194	1.610	2.204	516	4.524
1982	427	1.909	2.204	516	5.056
1983	534	2.006	2.204	516	5.260
1984	534	2.026	2.357	516	5.433
1985	534	2.259	2.582	516	5.891
1986	596	2.359	2.719	516	6.190

QUADRO 16: Estimativa da capacidade de produção de papel
(Fonte APFPC)

Ano	Em 1000 ton					
	Imprensa	Impressão e Escrita	Embalagem	Indústriais e outros	Cartões e Cartolinas	Total
1976	127	448	1.198	306	297	2.376
1977	127	499	1.280	371	318	2.595
1978	127	522	1.445	410	336	2.836
1979	138	522	1.538	423	332	2.953
1980	219	522	1.754	425	332	3.252
1981	288	552	1.940	443	332	3.555
1982	288	583	2.019	443	332	3.665
1983	288	583	2.114	450	332	3.767
1984	288	583	2.137	458	332	3.798
1985	288	613	2.199	458	332	3.890
1986	288	644	2.262	458	332	3.984

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC - 331 Nº T.3

POLÍTICA GOVERNAMENTAL BRASILEIRA FRENTE A PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.

Celso Edmundo B. Foelkel

Abril, 1977.

POLÍTICA GOVERNAMENTAL BRASILEIRA FRENTE A PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

As crises de matéria-prima e produtos industrializados que vêm afetando o mundo estão no momento atingindo também a indústria de celulose e papel. A tendência é o agravamento desta situação para proximamente. As projeções indicam que o mundo sofrerá falta de celulose e de papel em futuro próximo. O Brasil poderá contribuir com parcela importante para impedir a crise mundial de celulose e papel. Poucos países podem reunir tantas condições favoráveis para isso. Assegurada a auto-suficiência neste setor, o Brasil poderá exportar seus excedentes destes produtos e isso colaborará bastante no equilíbrio de sua balança comercial, principalmente em se tratando de produtos altamente valorizados como celulose e papel.

Com base nestes fatores, o Conselho de Desenvolvimento Econômico (CDE) aprovou em 04.12.1974 o Programa Nacional de Papel e Celulose, cujos objetivos básicos são o de assegurar o auto-abastecimento brasileiro de papel até 1980, possibilitando ao mesmo tempo, no caso da celulose, a produção de excedentes que permitam exportações mínimas de 2 milhões de toneladas naquele ano.

O programa define ainda como meta essencial e simultânea, a efetivação de investimentos em reflorestamento até atingir cerca de 25 milhões de hectares de área plantada. O plano governamental estima que serão necessários cerca de US$ 2,8 bilhões em investimentos fixos (exclusive reflorestamento) para o alcance dos objetivos definidos.

É o seguinte na íntegra, o Programa Nacional de Papel e Celulose:

I - O Programa Nacional de Papel e Celulose visa a preparar o País em médio prazo, para alcançar produção interna de papéis suficiente para o seu auto-abastecimento e, em relação à celulose, para garantir o suprimento interno e gerar excedentes exportáveis ao nível de, pelo menos, dois

milhões de toneladas em 1980.

II - Constituem metas físicas de produtos desses insumos, a serem alcançadas até 1980, as seguintes:

1 - Papéis

a. Para imprensa periódica 550

b. Para escrever e imprimir 950

c. Industriais e outros 1.300

2 - Celulose

a. Para o mercado interno. 2.200

b. Para o mercado externo 2.000

3 - Pasta mecânica. 650

III - Constitui, ainda, meta do programa a execução, concomitantemente, de investimentos em reflorestamento, de modo a permitir a manutenção de auto-suficiência na produção de celulose e pasta mecânica e a realização dos objetivos de exportação, para o que fica estabelecido o objetivo de atingir cerca de 2.500 mil hectares de área reflorestada até 1980.

IV - O objetivo de longo prazo, nas próximas décadas é aumentar o excedente de exportação de celulose, visando a cumprir o Programa Especial de Exportação - dois milhões de toneladas - em quantidades crescentes a partir de 1983.

V - O Ministérios da Indústria e do Comércio, em articulação com o Ministério da Agricultura, o Ministério das Minas e Energia, o BNDE e demais entidades ligadas ao

setor, estabelecerá o esquema de cooperação para aplicação coordenada das medidas a serem adotadas.

VI - O Ministério da Agricultura encarregar-se-á de prover ações destinadas a garantir matéria-prima para a auto-suficiência brasileira em papel e celulose e à geração de excedentes exportáveis. Estabelecerá, ainda, normas e diretrizes para que sejam implantados no País "distritos florestais", cobrindo área mínima de quatro milhões de hectares, com vistas a garantir metas de exportação de celulose, a longo prazo, em adição aos programas de reflorestamento que se prevêem necessários para assegurar a auto-suficiência do consumo interno.

VII - Os empreendimentos que se estabelecerem em decorrência do presente programa deverão observar os cuidados necessários à preservação do meio ambiente e ao controle da poluição".

A justificativa dos Ministérios do Planejamento, Fazenda, Interior, Indústria e Comércio, Agricultura e Minas e Energia, para a efetivação deste plano foi a seguinte:

"Não obstante o esforço que o empresariado vem desenvolvendo para dar dimensões apreciáveis ao setor de celulose e papel no Brasil, respondendo em anos recentes aos estímulos que lhe têm sido concedidos, há, ainda, excelentes oportunidades de investimento neste segmento da economia, dados não só o consumo interno em franca expansão, como também às possibilidades brasileiras de exportação, principalmente de celulose branqueada de fibra curta.

Com efeito, tendo em vista a estreita correlação entre o consumo de papéis e o PIB e, por consequência entre o PIB e o consumo de celulose, observa-se rápida expansão ocorrida no consumo aparente desses bens essenciais.

Consumo (1.000T)

Anos	Papéis	Celulose
1965	759	339
1969	1.109	562
1971	1.489	757
1973	1.891	903

As exportações de celulose, por sua parte, ganharam alguma expressão nos últimos anos, embora ainda permaneçam em níveis pouco adequados às nossas potencialidades (191 mil toneladas, gerando uma receita de US$ 23 milhões , em 1973).

Não obstante, o País vem realizando crescentes importações de papéis e celulose, acarretando dispêndios, em 1973, de cerca de US$140 milhões.

Importações

Ano	Papel		Celulose	
	1000 ton.	1000000 dólares	1000 ton.	1000000 dólares
1965	64	15,2	6	1,1
1969	157	38,6	22	3,5
1971	215	59,0	69	13,8
1973	346	111,6	123	30,0

Seria perfeitamente razoável fixar como metas a auto-suficiência brasileira em papéis e celulose e a exportação deste último produto, pois o País dispõe das bases reais de recursos para esse fim, ou seja, de áreas de terras'

a ocupar, condições ecológicas propícias ao crescimento de várias espécies e do mínimo tecnológico do setor, além de mão-de-obra relativamente abundante:

Tais considerações animam a propor, como meta de médio prazo, o alcance dos seguintes objetivos de produção física de celulose, papéis e pasta mecânica, em 1980:

	Meta física (1000 T)
Papéis	3.680
- para imprensa periódica	550
- para escrever e imprimir	950
- para embalagem	1.300
- para fins industriais e outros . . .	800
Celulose	4.200
- para o mercado interno	2.200
- para o mercado externo	2.000
Pasta mecânica	650

Os investimentos fixos (exclusive reflorestamento), necessários ao atingimento das metas propostas, podem ser estimados em US$ 2.760 milhões.

	milhões
Projetos em implantação . . .	1.641
- papéis	160
- celulose	1.480
- pasta mecânica	1
- necessidades adicionais de investimento	1.117
- papéis	360
- celulose	710
Total	2.758

Admitida a viabilidade dos projetos em implantação chegar-se-á, em 1980, à exportação de cerca de 1.200 mil toneladas de celulose. Estudar-se-ia a conveniência de realizar investimentos adicionais, para possibilitar a exportação no mesmo ano, de mais 800 mil toneladas de celulose. Isso implicaria, pela substituição de importação de papéis, na economia de US$ 500 milhões aos gastos em divisas, e no ingresso, aos níveis atuais de preços, de mais de US$ 250 milhões.

Como meta de longo prazo, incorporou-se ao Programa Nacional de Papel e Celulose, o Programa de Esportação, objetivando o excedente exportável de celulose, de forma a alcançar a casa dos 20 milhões de toneladas, em quantidades crescentes a partir de 1983. Para tanto, há que imediatamente definir as bases - e tomar as medidas necessárias - para a implantação gradativa de "distritos florestais", cobrindo uma área mínima de quatro milhões de hectares.

A realização desse programa especial implicaria em investimentos globais da ordem de US$ 17 bilhões, em período superior a duas décadas, podendo resultar numa receita acumulada de exportação de US$ 51 bilhões, no mesmo prazo.

A efetivação do Programa Especial de Exportação constituir-se-á em importante fator de interiorização do desenvolvimento, pois devido à escala de projetos, deverá ocorrer um natural deslocamento para áreas mais afastadas dos grandes núcleos urbanos. Por outro lado, como aspectos igualmente relevantes, o programa permitirá a criação de 150 mil e 50 mil novos empregos diretos, nas áreas florestal e industrial, respectivamente, e contribuirá, de modo significativo para o fortalecimento da indústria brasileira de bens de capital, em termos de aumento da produção e desenvolvimento da tecnologia.

Por fim, ressalte-se a elevada prioridade que se deve conferir ao cumprimento das seguintes recomendações, vi

sando à viabilização das metas propostas:

a. No setor florestal:

- Assegurar apoio do mecanismo de incentivos fiscais para reflorestamento, observando os requisitos de suficiência e adequação ao setor, realizando-se, para tanto, os devidos ajustamentos necessários ao atendimento das metas propostas;

- Determinar ao IBDF o estudo de medidas para manter os cuidados desejáveis com as florestas, após o prazo de manutenção permitido pela legislação vigente;

- Criação de mecanismo nacional adequado para financiar investimentos em reflorestamento, mediante créditos de longo prazo de carência e de amortização;

- Desenvolver pesquisas tecnológicas e econômicas, com vistas à produção de celulose, de espécies de florestas heterogêneas, exóticas e essências nativas (principalmente as espécies de floresta amozônica), culturas de curto ciclo e resíduos culturais da agricultura;

- Estimular a integração floresta-indústria, em termos especiais e empresariais, de modo a evitar a dispersão de recursos florestais e buscar a minimização dos custos de exploração, transporte e produção;

- Atribuir ao IBDF, em articulação com o CDI, o estudo de medidas para a criação de 12 "distritos florestais", até 1979, como parte do programa de 30 no mais longo prazo, e mais o que for necessário para garantir a auto suficiência brasileira no setor de celulose e papel;

- O IBDF e o INCRA elaborarão os projetos dos distritos florestais (*) especialmente no que diz respeito à obtenção de terras, ao seu sistema de funcionamento, estrutura de coordenação e apoio, fontes de recursos para a sua implantação, etc.;

- Estimular a pesquisa e experimentação florestal, tendo em vista alcançar resultados técnico-econômicos na racionalização das atividades de reflorestamento, introdução, seleção e melhoria de espécies, espaçamento, adubação, mecanização, exploração florestal e seu controle, defesa sanitária, etc.;

b. No setor industrial:

- Estimular a implantação de unidades produtoras de celulose e papel, inclusive à base de bagaço de cana , bambu, sisal e outras fibras;

- Estimular a pesquisa tecnológica e econômica destinada a buscar a maior utilização de celulose de fibras curtas, especialmente em papéis para imprensa periódica;

- Estimular o desenvolvimetno do setor de aproveitamento de aparas e papéis usados, destinados à reciclagem;

- Coordenar medidas, no âmbito das várias agências governamentais, que estimulem os investimentos no setor de celulose, papel e pasta mecânica, garantindo aos seus produtos níveis de preços que permitam adequada remuneração do capital e favoreçam a acumulação de poupanças ao nível das empresas, e que possibilitem a concessão de financiamentos adequados ao setor;

- Sem embargo da importância conferida à exportação de produtos do setor, conceder elevada prioridade ao abastecimento do mercado interno;

(*) Segundo Paulo Berutti, presidente do IBDF na época da elaboração do PNPC, o "distrito florestal se caracteriza como área geográfica dimensionada em função do desenvolvimento integrado dos empreendimentos florestais e industriais dentro do objetivo de alcançar a combinação ótima de todos os fatores produtivos envolvidos".

- Estimular o esforço gerencial tecnológico no sentido de evitarem-se os efeitos poluidores das unidades industriais;

- Estimular a compra de equipamento no mercado interno e a colocação de serviços de engenharia em empresas nacionais;

- Estimular as operações de fusão, incorporação ou outras formas de associação de empresas do setor;

- Incentivar o treinamento e a formação de mão-de-obra especializada para o setor;

- Coordenar medidas visando ao adequado suprimento de caolim, cloro e sulfato de sódio, sendo que, para esse produto e para o óleo combustível, enfatizar a necessidade de utilização de processos tecnológicos, que permitam sua utilização da forma mais econômica possível.

c. No campo da preservação do meio-ambiente

- Evitar, pela ação de todos os órgãos de governo, de um lado a continuação da agressão aos recursos naturais do País e, de outro lado, a intensificação da poluição em centros urbanos, adotando-se não apenas as técnicas indicadas para reduzir a um mínimo os efeitos poluidores dos projetos industriais, mas também rigoroso cuidado na localização dos projetos do setor".

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC-331 Nº T.4

O PROBLEMA DOS RECURSOS FIBROSOS

Celso Edmundo B. Foelkel

Maio, 1977

O PROBLEMA DOS RECURSOS FIBROSOS

1. INTRODUÇÃO

A capacidade mundial de produção de papel e papelão era destinada em 167,8 milhões de toneladas no ano de 1974, correspondendo a 4,5% mais que em 1973. Se a demanda mundial de papel e papelão continuar no nível atual, sem que, em contrapartida, se consiga aumentar consideravelmente o parque industrial especializado, teremos nos próximos anos uma propagação da crise do papel através de todo o mercado mundial e não apenas nas regiões em vias de desenvolvimento, nas quais, também, é preciso se concentrar esforços no sentido de maior produção nacional de papel e papelão, até ser alcançada a auto-suficiência.

Técnicos da FAO aconselham a implantação de novas fábricas de papel e celulose nos diversos países do mundo em que haja possibilidade para tal empreendimento, bem como o reaproveitamento e reciclagem de materiais susceptíveis de serem transformados em papel e papelão. Se não se conseguir mudar o atual estado de coisas no setor, teremos um deficit considerável de papel na produção mundial, uma vez mantida a tendência de crescimento mundial da demanda em torno de 5,5% ao ano, conforme verificado nos últimos 15 anos. O maior problema encontrado pelos especialistas do assunto é o fato de que a demanda é influenciada pelo crescimento da população mundial, do comércio, dos programas de comunicações e de educação, de um modo geral, ao passo que a implantação de uma nova fábrica leva pelo menos, três anos antes do início de sua produção. Nos Estados Unidos, os programas de ampliação de fábricas já existentes e novos investimentos em fábricas de celulose alcançam somas consideráveis, envolvendo os maiores grupos industriais do setor.

Estima-se em cerca de quatro bilhões de hectares o somatório das regiões do mundo inteiro cobertos com florestas

das quais aproximadamente a metade está situada em região tropical e, desta, 700 milhões de hectares são florestas tropicais úmidas, em altitude máxima de 1.300 mts. As regiões frias, como a península Escandinávia e o Canadá, são cobertas de florestas típicas até certa distância da região polar, notadamente de coníferas.

Acontece, entretanto que, a pouca incidência de luz solar e o longo período de inverno naquelas paragens retarda o crescimento vegetativo das árvores, que levam mais de um século para atingir o porte adulto.

Além das limitações climáticas rigorosas, no velho mundo, e mesmo no Canadá, a área florestal já não mais pode se expandir face ao constante avanço da urbanização e do crescimento industrial e agrícola dos países onde estão situadas tais florestas. Na Europa, o consumo milenar dos produtos florestais impediu que ficassem remanescentes de florestas virgens. As matas são todas artificiais e cuidadosamente protegidas pelos especialistas e por toda a população .

As crescentes necessidades industriais por produtos de origem florestal resultantes da expansão da demanda mundial, sobretudo por papel e celulose, começam a esbarrar na capacidade limitada das reservas florestais das zonas temperadas.

Assiste-se, atualmente ao gradativo deslocamento das zonas de produção mundial de madeiras para as zonas subtropicais e tropicais.

Depois que os árabes tradicionais fornecedores de matéria-prima de origem fóssil para o setor energético, sacudiram o mundo inteiro com a sua política de restrições ao fornecimento de petróleo ao mercado mundial, os países desenvolvidos sentiram a necessidade de reformular suas políticas para se garantirem futuramente dos produtos indispensáveis à pró -

pria sobrevivência. A madeira é um dos ítens de preocupação dos grandes grupos econômicos e dos próprios governos, levando-se em conta a consequente elevação dos preços de seus derivados, particularmente a celulose e o papel.

2. CONSUMO FUTURO DE PAPEL E PAPELÃO

Embora as previsões sobre demandas futuras de qualquer produto sejam bastante afetadas por situações novas oriundas de crises, é possível se estabelecer com relativa segurança estimativas de consumo futuro de ítens como papel e papelão.

As previsões mais comumente feitas neste campo são pela Food and Agriculture Organization (FAO); e outras associações como a Technical Association of the Pulp and Paper Industry e American Paper Institute. Estas indicam que o consumo mundial de papel e papelão deverá sofrer um acréscimo de 123 milhões de toneladas em 1969 para 272 milhões em 1985, o que é mais que o dobro em dezesseis anos. Em países como Estados Unidos e Canadá a produção deverá dobrar neste período, enquanto em países como Japão e URSS os níveis de consumo e produção são esperados triplicar.

Em países em desenvolvimento que colocam ênfase especial ao desenvolvimento da indústria de celulose e papel, este crescimento pode chegar a dez vezes, no mesmo período.

No ano 2.000 o mundo deverá estar consumindo 4 a 5 vezes a quantidade atual e no ano 2.020 este consumo atingirá 10 a 15 vezes o consumo de hoje. No ano 2020 o consumo per capita médio mundial deverá ser da ordem de 182 kg/hab/ano.

As previsões mostram valores assustadores a partir do ano 2.000, conforme se pode observar na figura 1.

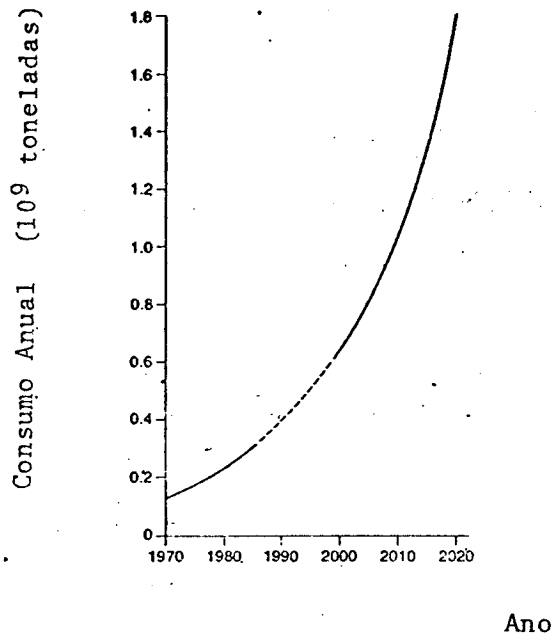


Figura 1 : Estimativa de consumo futuro de papel e papelão

Fontes

1970 - 1985 - FAO (1971)

2000 - 2020 - Papir a Celuloza (1972)

3. A FUTURA CRISE DE FIBRAS

A pergunta que surge imediatamente é: Serão os recuros fibrosos suficientes para atender esta expansão ?

A resposta que se tem é óbvia:

Na atual base de reposição de recursos fibrosos florestais e na forma como os recursos fibrosos atuais são usados, nunca se atingirão estes elevados índices a partir do ano 2000, apenas a partir do que se usa hoje.

Novas fontes de fibras precisam ser utilizadas juntamente com as tradionais e a utilização precisa ser racional.

As opções que tem são as seguintes:

a. Aumentar o rendimento dos processos de produção de celulose.

b. Aumentar a disponibilidade de recursos fibrosos.

No primeiro caso, já está havendo uma certa tendência em se procurar processos de altos rendimentos, como o processo termo-mecânico e modificações nos processos convencionais.

Quanto ao aumento da disponibilidade de fibras isso pode ser conseguido das seguintes maneiras:

a. Aumento da área a ser reflorestada.

b. Aumento da produtividade das florestas por melhoramento genético e ambiental.

c. Aumento da eficiência de utilização dos recursos florestais:

- uso da madeira integral (casca, ramos, folhas, ponteiros, raízes)
- uso de resíduos fibrosos (serragem, tábuas usadas, caixotes e embalagens já usadas, resíduos urbanos, etc).

d. Aumento da reciclagem do papel e papelão (uso das chamadas fibras secundárias).

e. Aumento na utilização de materiais fibrosos outros que madeira.

f. Uso das madeiras das florestas tropicais mistas como fontes de fibras à indústria de celulose e papel.

4. A SITUAÇÃO BRASILEIRA

No Brasil, ao lado dos grandes projetos de implantação de novas indústrias de papel e celulose, pensou-se em grandes projetos de reflorestamento para suprir as futuras demandas de fibras. Para tal, o governo instituiu a política dos incentivos fiscais ao reflorestamento. Entretanto, já passa a ocorrer uma defasagem entre a formação de florestas homogêneas e as necessidades projetadas de consumo.

Quadro 1 : Total de árvores plantadas até setembro de 1975 (por força dos incentivos fiscais).

Estados	Área em ha	Árvores	Investimentos(Cr$)
São Paulo	495.346,94	1.093.203.402	1.140.036.262,61
Minas Gerais	392.441,41	840.119.493	1.029.597.225,36
Paraná	377.223,00	1.012.219.867	831.326.270,96
Santa Catarina	177.500,53	366.892.764	379.392.757,43
Mato Grosso	107.217,44	210.999.437	401.115.523,67
R. G. do Sul	91.347,07	206.737.622	211.872.270,87
Espírito Santo	86.516,65	146.480.090	271.337.376,68
Goiás	24.820,35	41.033.189	78.404.915,92
Bahia	15.994,15	28.503.553	64.671.274,94
Rio de Janeiro	11.552,40	27.872.167	25.940.122,15
Amazonas	2.000,00	100.000	11.348.881,00
Pará	108,00	120.000	90.226,00
Maranhão	10,00	25.000	19.979,86
TOTAL	1.782.077,96	3.974.296.584	4.445.153.087,45

Como a projeção do consumo de matérias-primas fibrosas deverá ser maior que o que será obtido pela implantação de florestas, o Brasil, para conseguir a plena realização de seus objetivos propostos no Programa Nacional de Papel e Celulose, deve passar a também utilizar outros tipos de fibras como as de :

- madeiras da floresta tropical amazônica
- bagaço de cana-de-açúcar
- bambu
- rami, juta, fórmio, línter
- babaçu
- palmito (açaí)
- folhas de carnaúba
- sisal
- taboa
- resíduos de serraria e da indústria de conversão de madeira

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC - 331 Nº T.5

INTRODUÇÃO À PRODUÇÃO DE CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

INTRODUÇÃO À PRODUÇÃO DE CELULOSE

I - INTRODUÇÃO

Antes de se iniciar qualquer consideração sobre produção de celulose é preciso se esclarecer que o termo celulose aqui no Brasil e em alguns outros países, tem duplo significado, quais sejam:

Significado químico : é um polissacarídeo formado por uma cadeia linear de unidades de anidro-glicose ligados entre si por ligação β-1,4 e de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Significado técnico : é o resíduo resultante da deslignificação total ou parcial ou do desfibramento mecânico de materiais fibrosos, constituído principalmente de fibras individualizadas.

É comum também se aplicar ao significado técnico da celulose as denominações polpa, pasta e massa.

O processo de separação das fibras da matéria-prima fibrosa constitui-se na base de todos os métodos de produção de celulose. A preparação da celulose é a fase inicial da fabricação do papel, visto que é impossível se produzir papel sem primeiro reduzir a matéria-prima ao estado fibroso. O passo seguinte é a purificação da celulose obtida a um grau que depende do uso final da mesma.

As propriedades do papel e da celulose vão depender especialmente do processo de obtenção de celulose. Serão discutidos aqui apenas os processos que alcançaram grande projeção industrial, não obstante possam ser utilizados outros processos que forneçam qualidade satisfatória. O grande adversário de muitos processos é o preço proibitivo da celulose obtida, embora às vezes, de qualidade mesmo superior às obtidas pelos processos tradicionais.

Em suma, a madeira e outras plantas fibrosas são convertidas em fibras por inúmeros processos. Dependendo do tipo de equipamento e ação utilizada, os materiais fibrosos são ditos serem moídos, desintegrados, desfibrados, cozidos, digeridos, deslignificados ou refinados até celulose.

As fibras celulósicas se mantêm unidas às outras na madeira por forças adesivas próprias dos polímeros que as compõem (celulose e lignina). A lignina é o composto que mais colabora na união das fibras, uma vez que é um composto rígido, que ocorre na lamela de contacto entre uma fibra e outra. Entretanto, não é válido se dizer que a lignina é o único composto que provoca adesão das fibras. Durante a maioria das reações que ocorrem na obtenção da celulose química, eliminam-se outros compostos diferentes da lignina e que se encontram copolimerizados ou enxertados com a lignina. Na obtenção de pasta mecânica, a separação das fibras se dá tanto entre elas como através das paredes das mesmas.

Compreende-se então que o caráter da celulose depende da forma e da quantidade de energia ministrada para separar ou subdividir as fibras. Utilizam-se para isso, energia mecânica ou química ou então uma combinação de ambas .

Quando só se utiliza energia química as fibras se separam inteiras, completamente individualizadas. Quando além de energia química é utilizada a energia mecânica, obtem-se fibras inteiras, fibras danificadas e pedaços de fibras. A utilização somente de energia mecânica permite a obtenção de um material desuniforme, com fibras inteiras , fibras danificadas, pedaços e aglomerados de fibras e um material fino, pó, sem estrutura.

Com os diversos métodos de que se dispõe atualmente para repartir as duas formas de energia, podem-se obter celuloses de propriedades bastante diversas.

Ao se atritar, por exemplo, um pedaço de madeira úmida contra uma pedra de um desfibrador, os elementos produzidos não têm forma nem tamanho definidos (pasta mecânica), obtendo-se o tipo de material que foi citado quando da utilização unicamente de energia mecânica. Esté é um processo desordenado e que se denomina Processo Mecânico.

Se um outro pedaço de madeira for agora amolecido em NaOH diluído por algumas horas e depois desfibrado mecânicamente, nota-se uma menor necessidade de energia mecânica. A energia química do NaOH rompeu algumas forças intercelulares adesivas. No produto final notam-se fibras mais completamente separadas que no caso anterior. Há neste caso muito pouca eliminação de lignina, mas algumas hemicelulo - ses se dissolvem. A este tipo de processos dá-se o nome de Processos Mecano-químicos.

Quando ao invés de energia química se usar de energia térmica através de vaporização dos cavacos para amolecimento dos mesmos, seguida do desfibramento mecânico, diz que o processo é denominado Processo Termo-mecânico.

Ao se tratar cavacos de madeira com Na_2SO_3 e Na_2CO_3 em condições de elevada temperatura (170ºC), alta concentração de produtos químicos e pH próximo a neutro, dissolve-se quantidade alta de lignina e carboidratos. A madeira assim tratada pode ter suas fibras separadas mais facilmente, com um gasto pequeno de energia mecânica: Processos Semi-químicos.

Nos Processos Químicos a separação das fibras se consegue mediante o emprego de energia química segundo condições específicas de tempo, pressão, carga e concentração de reagentes. O perfeito balanceamento destas condições é fundamental.

II - PROCESSOS COMERCIAIS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

A maioria das celuloses comerciais são produzidas através a utilização de alguns poucos produtos químicos contendo enxôfre, oxigênio e álcali. Estes compostos existem em diversos estados químicos numa variedade grande de sistemas. Os processos comerciais de produção de celulose cobrem praticamente todo o intervalo de variação do pH. Conforme o tipo de composto químico que se encontra presente em solução aquosa, denominada licor, é que corresponde o pH específico do processo. A interação destes compostos de enxofre com a lignina, mais a taxa de hidrólise governada pelo pH é que controlam a ação de deslignificação.

Os processos mais usuais podem ser classificados quanto ao pH conforme mostra o quadro a seguir:

pH		
Ácido	Neutro	Alcalino
(1-3)	(6-8)	(12-14)
Processos:		
Sulfito ácido	Sulfito neutro	Kraft/Sulfato
(SO_2, HSO_3^-, H^+)	(SO_3^{2-})	(S^{2-}, SH^-, OH^-)
		Soda
		(OH^-)
4,5		Soda a frio
		(OH^-)
Bissulfito		
(HSO_3^-)		

Bases :

Na^+ : pH 1 a 14

NH_4^+ : só usado em processos ácidos

Mg^{2+} : pH 1 a 5

Ca^{2+} : pH 1 a 3

Outra forma de se classificar os processos de produção de celulose é quanto ao rendimento em celulose.

A maneira mais usual de se definir rendimento em celulose é pela relação porcentual entre o peso absolutamente seco de celulose (bruta, depurada ou rejeitos) e o peso absolutamente seco de material fibroso empregado. Com base neste valor de rendimento e na densidade da madeira e na produção de uma dada área florestal é possível se estabelecer rendimentos base volume (p.e., toneladas de celulose/100 m^3 de madeira) ou por área florestal (p.e., toneladas de celulose/ha).

Uma classificação dos processos comerciais quanto ao rendimento é a seguinte:

Processos	Rendimento (%)
Mecânicos	93 - 95 %
Termo-mecânicos	90 - 93 %
Mecano-químicos e semi-químicos	65 - 90 %
- Soda a frio	
- Sulfito neutro	
- Bissulfito semi-químico	
- Kraft semi-químico	
- Soda semi-químico	
- Outros	

Químicos	40 - 65 %
- Processos de alto rendimento kraft e algumas de suas modificações	55 - 65 %
Sulfito e algumas de suas modificações	
- Convencionais	40 - 55 %
Sulfato ou kraft	
Soda	
Sulfito ácido	
Bissulfito	
Outros	

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC - 331 Nº T.6

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS PARA CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS PARA CELULOSE

Desde a invenção do papel no início da era cristã, inúmeros materiais foram usados para sua fabricação. Muitas destas matérias-primas foram abandonadas quer pela exaustão de suas reservas , quer pela impossibilidade de atenderem a demanda e a exigência em qualidade crescente da indústria. Inicialmente a preferência era por fibras de vegetais arbustivos como o papiro, o linho, a amoreira. Depois passou-se a usar fibras de algodão e palhas de gramíneas, para finalmente, há pouco mais de um século, adotar-se em definitivo a madeira como a principal matéria-prima para fabricação do papel. Pouco antes da descoberta das fibras de madeira, a indústria utilizava fibras de algodão e linho obtidas de trapos de tecidos. Os limitados suprimentos destas matérias-primas criavam sérios problemas e impediram o desenvolvimento mais rápido da indústria. Com o advento da madeira, grandes quantidades de materiais tornaram-se disponíveis. Em razão disso a indústria de celulose e papel desenvolveu-se a rítmos extraordinários. Atualmente, em escala mundial, a madeira representa 90 - 95 % da matéria-prima fibrosa que a indústria de celulose utiliza.

O papel e a celulose são constituídos principalmente de fibras que são elementos filamentosos diminutos. Estes elementos que se entrelaçam formando uma rede na folha de papel é que conferem ao mesmo a maioria de suas propriedades.

As fibras encontradas na natureza são quase que totalmente provenientes dos vegetais, embora existam também fibras animais, minerais e artificiais. Nos vegetais os elementos fibrosos têm como função transportar a seiva e dar suporte e estrutura ao vegetal.

Existem fortes razões para que as fibras vegetais

lose:

a. são relativamente baratas

b. existem em abundância

c. são recursos naturais renováveis

d. elas têm a capacidade de absorver água entre seus componentes, hidratando, inchando e tornando mais flexível. Elas também se juntam umas às outras através pontos de ligação eletrostáticos, formando uma rede resistente.

Entretanto nem todo tipo de vegetal se presta para fabricação de papel. Uma boa matéria-prima deve preencher algumas condições fundamentais, a saber:

a. ser fibrosa;

b. ser disponível em grandes quantidades o ano todo e, quando sazonal, permitir fácil armazenamento;

c. ser de exploração econômica, principalmente no que diz repeito a accessibilidade;

d. ser facilmente renovável;

e. ter baixo custo;

f. fornecer ao produto final as características desejadas, especialmente com respeito a sua resistência .

O uso de qualquer vegetal fibroso, e em qualquer localidade, depende de sua disponibilidade e do custo de fabricação da celulose.

O custo de fabricação da celulose depende de muitos fatores como:

a. teor de fibras;

b. rendimento em celulose do material fibroso original;

c. custo da matéria-prima em pé;

nar o material (exploração)

e. custo dos reagentes químicos usados no processo de produção de celulose, e, mais importante, disponibilidade de tais produtos químicos;

f. complexidade e custo dos equipamentos usados na fabricação;

g. custo de manutenção e operacional;

h. proximidade de fábricas que usarão o produto para diminuição do custo de transporte;

i. custo e disponibilidade de mão-de-obra especializada;

j. custo e depreciação do capital necessário;

l. custo e disponibilidade de energia;

m. custo e disponibilidade da água tratada;

n. custo do tratamento de efluentes.

A maior parte das plantas fibrosas poderiam ser utilizadas para fabricação de papel, porém o fator que impede isso é justamente a economicidade de tal utilização.

Existem diversas maneiras de se agrupar as fibras utilizadas pela indústria de celulose. A classificação a seguir apresentada tem sido adotada há muitos anos com sucesso.

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

I - FIBRAS VEGETAIS

A. Fibras de frutos

1. pelos das sementes: algodão
2. pericarpo: coco

B. Fibras das folhas

sisal

fórmio

abacá

abacaxi

carnaúba

C. Fibras de caules

1. feixes vasculares de monocotiledôneas: palhas de cereais, bagaço de cana, bambus, esparto.
2. Fibras liberianas (floema)
   a. plantas lenhosas: casca interna de coníferas e folhosas
   b. plantas herbáceas e arbustivas (dicotiledôneas): linho, crotalária, juta, rami, kenaf.
3. Fibras de madeira
   a. coníferas : pinheiro do Paraná, *Pinus*, Cipreste, etc.
   b. folhosas : eucaliptos, bracatinga , boleira, acácia negra, kiri, guapuruvu, gmelina, etc.

II - FIBRAS ANIMAIS

III - FIBRAS MINERAIS

A. Asbestos

B. Vidro

IV . FIBRAS ARTIFICIAIS

A. Celulose regenerada : rayon

B. Poliamidas : naylon

C. Poliacrílicos : Orlon

D. Poliester : Dacron

Atualmente tem-se produzido papéis sintéticos inclusive de derivados do petróleo, entretanto a preços ainda proibitivos.

É certo afirmar que a madeira é e continuará sendo por muito tempo, a principal fonte de fibras para a indústria de celulose devido as inúmeras vantagens que apresenta.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.7

A PENETRAÇÃO DE LICORES DE COZIMENTO NO INTERIOR DA MADEIRA

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

A PENETRAÇÃO DE LICORES DE COZIMENTO NO INTERIOR DA MADEIRA

Os processos químicos de produção de celulose se baseiam em reações de dissolução dos agentes cimentantes das fibras. Para assegurar uma reação eficaz e uniforme, faz-se necessário que todas as fibras da madeira sejam postas em contacto com o licor de cozimento, ou seja, que haja penetração do licor para dentro da madeira.

O primeiro passo para se conseguir a penetração do licor na madeira é aumentar a superfície de contacto desta com o licor. Isso é conseguido pela redução da madeira a cavacos. Quanto menor forem os cavacos melhor é a penetração. Existem atualmente correntes de pesquisadores que argumentam que o ideal para produção de celulose química seria se provocar inicialmente desfibramento mecânico da madeira para depois se deslignificá-la. Entretranto o desfibramento a baixa temperatura é demorado e requer alto consumo de energia, além de danificar as fibras. A temperaturas maiores, o consumo de energia e o dano às fibras diminuem, mas a lignina torna-se menos reativa. Esta teoria não está portanto em prática atualmente. Ela talvez possa ser aplicável ao processo kraft, mas não ao processo sulfito. Este último é muito sensível a danos mecânicos nos cavacos, mostrando celuloses inferiores quando os cavacos são muito pequenos ou as fibras são separadas mecânicamente. Mesmo o processo kraft mostra celulose mais fraca quando os cavacos atingem tamanho igual ou inferior ao de palitos de fósforo.

A maioria das fábricas trabalham com cavacos de comprimento e largura entre 1,5 a 2,5 cm e espessura de 2 a 5 mm. Já foi sugerido e provado experimentalmente que a espessura dos cavacos é sua dimensão mais importante. Em cavacos muito espessos ocorrem deficiências na penetração. Existem sugestões para se trabalhar com cavacos de 0,2 a 1 mm de espessura, embora sem utilização industrial.

Quando a penetração do licor é deficiente a

celulose mostra alto teor de rejeitos, a coloração fica escura, dando a impressão de "queimada" e o branqueamento fica dificultado.

A penetração de líquidos e gases no interior da madeira pode ser de dois tipos:

- penetração forçada
- penetração natural { elevação capilar / fluxo de massa

Como se sabe, a madeira é um complexo sistema de células arranjadas que mostra extrema variabilidade entre espécies na espécie e na mesma árvore.

Em geral a madeira contém 50 a 75 % de vazios que são preenchidos por água e ar. Em média os cavacos contém 25 % de umidade no ponto de saturação de fibras e 60-70% quando completamente saturados de água.

Em coníferas a penetração se faz pelos lúmens dos traqueídos, pelas pontuações e pelos sistemas microcapilares da madeira.

No cerne de coníferas a penetração é dificultada porque as aberturas se encontram resinificadas ou obstruídas. O mais importante fator a regular a penetração em coníferas é o número e as dimensões das pontuações.

A penetração nas folhosas ocorre preferencialmente através dos elementos de vasos. Em menor proporção a penetração pode ocorrer pelo lúmen de fibras libriformes, porém estas só podem ser alcançadas por difusão. A penetração no cerne geralmente é prejudicada pela presença de extrativos incrustantes e de tiloses.

A madeira de lenho inicial é mais facilmente penetrada que a de lenho tardio pois possue maior lumen e maior número de pontuações.

Nós e madeira de reação são mais densos e difíceis de serem penetradas pelo licor e geralmente se transformam em rejeitos e feixes na celulose.

A penetração do licor na madeira é também bastante influenciada pelo teor de umidade da mesma. Quando a madeira está seca, com as cavidades repletas de ar, o fluxo de gases é facilitado e o de líquidos dificultado. No caso da madeira estar saturada em água, ocorre o inverso.

Quase sempre na indústria se está na presença de um sistema misto, onde a madeira se encontra com água e ar em seus vazios. Neste caso, uma importante característica a ser levada em conta para o sucesso do processo é a impregnação dos cavacos. Durante o período de impregnação procura-se remover o ar dos cavacos para permitir completa penetração.

Mesmo quando recém abatida a madeira contem ar em seu interior. Durante o armazenamento ocorre perda de água, cujos espaços deixados livres passam a ser ocupados por ar .

A madeira seca e em equilíbrio com o ar contem de 10 a 12 % de umidade. De forma geral, a madeira chega à fábrica com 15 a 30 % de umidade.

A penetração das soluções de cozimentos é muito mais rápida a temperaturas mais altas que à ambiente. Durante a maioria dos processos de cozimento provoca-se uma elevação gradual da temperatura até se atingir a máxima, quando os cavacos deverão estar totalmente embebidos pelo licor.

Importante consideração a ser feita é o fato que o fenômeno físico de entrada dos agentes de deslignificação no interior da madeira depende do teor de umidade da mesma. Assim, em madeira seca, o fluxo é 100 a 200 vezes mais rápido na direção das fibras que perpendicular a elas. Na madeira úmida esta relação é menor, mas a menos que a madeira esteja totalmente saturada, o fluxo sempre será maior na direção das fibras. Na madeira saturada não há forma do licor

penetrar na mesma, pois os espaços estão preenchidos com água. Neste caso, a entrada dos agentes de deslignificação se dá por difusão.

Na indústria a prática mais comum é pré-vaporizar os cavacos para remover o ar. Devido a esta operação o teor de umidade da madeira chega a 60 %, que praticamente corresponde a madeira saturada. Assim, em condições industriais, a difusão é o mecanismo principal pelo qual os agentes de deslignificação atingem o centro dos cavacos.

Tem-se provado que soluções alcalinas fortes, como no caso do licor branco kraft, conseguem inchar a madeira a um ponto tal que a difusão do licor é praticamente a mesma nas tres direções (radial, tangencial e longitudinal). Neste caso a difusão é afetada pelo pH. Quando o pH é ligeiramente menor que 13, a velocidade de difusão da direção longitudinal já passa a ser 5 vezes maior que nas outras duas. Neste caso os íons alcançam o centro do cavaco principalmente se difundindo na direção longitudinal. Entretanto, os licores alcalinos de cozimento tem pH maior que 13, logo os íons penetram facilmente por difusão também nas direções tangenciais e radiais.

As principais diferenças entre difusão e penetração podem ser resumidas da seguinte forma:

a) - A difusão necessita que a madeira contenha água e ela atinge seu ótimo quando a madeira está saturada. A penetração se dá através dos vasos e lumens de fibras, traqueídos e parênquima, via pontuações, e seu ótimo ocorre em madeira relativamente seca.

b) - A difusão é efetiva apenas em curtas distâncias enquanto a penetração é efetiva a longas distâncias na direção longitudinal.

c) - A difusão se dá nas tres direções enquanto a penetra é efetiva apenas na direção das fibras.

d) - A difusão é afetada pela composição do licor ~~e pela densidade da madeira,~~ enquanto a penetração não.

e) - Não se notam diferenças sensíveis na difusão de íons para madeiras de qualidades diferentes. No caso da penetração as diferenças são marcantes entre cerne e alburno, entre coníferas e folhosas, entre espécies de folhosas e de coníferas, etc.

A presença de bolsas de ar no interior da madeira dificulta a penetração e difusão do licor.

Conforme se pode observar é fundamental a remoção do ar dos cavacos tanto quanto possível para se obter completa penetração. As formas de se conseguir isso são:

a) - <u>mergulhar os cavacos em água por longo período</u>

Este processo apresenta os seguintes inconvenientes:

- requer longo período de tempo
- a embebição deve ser com água e não com agentes de deslignificação
- os agentes de deslignificação devem ser a seguir introduzidos por difusão no interior dos cavacos
- muita água é introduzida desnecessariamente no processo, tornando-o mais oneroso em razão de dispêndios extras no aquecimento para cozimento e na evaporação do licor negro.

b) - <u>mergulhar os cavacos em água ou no licor de cozimento e aplicar vácuo</u>

O processo é simples e rápido, porém não é usado nos digestores comuns pois os mesmos não são construídos para trabalhar com vácuo e pressão alternados. Deve-se considerar que o processo só é eficaz quando a madeira está bem seca. Quando existe água e ar no interior da madeira fica difícil retirar o último por esta técnica.

c) - substituição do ar por outro gás

O gás de substituição deve ser solúvel no licor de cozimento. (Ex: SO_2 no processo sulfito).

d) - vaporização dos cavacos

A vaporização é geralmente iniciada quando o digestor está sendo carregado. Este método permite uma melhor compactação dos cavacos, remove o ar dos mesmos e serve para dar aquecimento inicial ao processo de cozimento.

Por vaporização a temperatura do digestor sobe a aproximadamente 100ºC. A esta temperatura os cavacos sofrem uma expansão térmica e perdem 25 % do ar que contem. A seguir, pelo aumento da pressão de vapor da água, o restante do ar é expelido.

O tratamento parece tornar as membranas das pontuações mais permeáveis e flexíveis, facilitando o fluxo de líquidos e a difusão.

A vaporização é melhor a temperaturas mais altas e o limite para tal é de 120ºC. Temperaturas muito altas causam pré-hidrólise de carboidratos e reações de condensação da lignina.

e) - processo Va-purge

Consiste na aplicação e alívio de pressão de vapor aos cavacos. O processo acelera a remoção do ar em comparação à vaporização tradicional.

Cada ciclo é denominado purga e o processo purgação.

O processo Va-purge consome menos vapor por unidade de ar removido.

f) - <u>método de Vilamo</u>

Consiste em se aplicar variações de pressão hidráulica na fase líquida. A pressão é aplicada e aliviada rapidamente, repetindo-se o ciclo 6 a 7 vezes, mantendo-se a seguir a pressão para a completa penetração.

Os objetivos visados quando se iniciaram os estudos de penetração de licor nos cavacos eram os de evitar problemas de cozimento como cavacos queimados, rejeitos, etc. A seguir passou-se a verificar a possibilidade de se reduzir o ciclo de cozimento por uma pré-impregnação dos cavacos. Este ganho tecnológico foi principalmente válido para o desenvolvimento de cozimentos contínuos.

A impregnação total dos cavacos foi também a base para o desenvolvimento dos processos em fase vapor, onde após a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento, o excesso do licor era retirado e os cavacos deslignificados por aplicação de vapor para elevação rápida da temperatura.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.8

O PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FIBRAS

Celso Edmundo B. Foelkel

Março, 1977

O PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FIBRAS

1. A INDIVIDUALIZAÇÃO DAS FIBRAS

O processo de separação das fibras forma a base de todos os métodos de produção de celulose. Uma polpa celulósica nada mais é que uma suspensão em água de fibras totalmente separadas. Em geral, os processos químicos produzem quase que somente fibras individualizadas enquanto os processos mecânicos e semi-químicos conduzem a fibras e a feixes. As razões econômicas e de mercado é que governam a substituição de energia mecânica por química e vice-versa.

As informações disponíveis sobre os mecanismos de separação das fibras são longes de serem completas. Existem alguns estudos realizados porém a base científica de alguns é falha.

Abrams em 1921 parece ter sido o primeiro investigador a aplicar tratamentos químicos sobre finas seções de madeira e analisar os efeitos sob o microscópio. Ele observou que a soda cáustica diluída produzia considerável inchamento da madeira em temperaturas de 150 a 180ºC. Foi notado que a lamela média se dissolvia quase que totalmente e as fibras se separavam. A região de mais difícil separação era $(M+P)_c$. Observou-se também que o HCl concentrado, à temperatura ambiente, causava maior inchamento mas menor separação das fibras.

Ritter, 1925, notou que as células não se separavam quando a madeira era tratada com solventes de pectina.

Cohen & Dadswell, 1939, afirmaram que soluções alcalinas fortes e a quente eram seletivas para a lignina e causavam dissolução e modificações estruturais de carboidratos. Entretanto a separação das fibras é rápida nestas condições.

A partir desta época ganhou corpo uma teoria que

pressupunha a presença de outros materiais na lamela média, com funções adesivas, além da lignina. Estas substâncias seriam do gupo dos carboidrátos.

A separação destas fibras envolveria a quebra das ligações que ocorreriam entre as fibras. A natureza destas forças adesivas entre fibras é discutida. Sabe-se porém que estas forças podem ser enfranquecidas de três formas: aumento da temperatura, agentes que provoquem inchamento da madeira, e, deslignificação.

A individualização das fibras requer uma separação ao longo da lamela média ou entre a lamela média e a parede primária das fibras. Entretanto é comum ocorrer separações mesmo em S_1, porque M + P é muito fina. Estas separações na parede secundária não chegam a danificar as fibras pois S é proporcionalmente muito espessa.

Argumenta-se que, como M é rica em lignina e S em carboidratos, a quebra das ligações pode ocorrer entre M e a parte interna de S, dependendo das forças de ligação entre os carboidratos e a lignina, que se encontram enxertados uns aos outros.

Na produção de pastas mecânicas o princípio do processo é o enfraquecimento das ligações entre fibras na madeira pelo aquecimento, o que conduz a uma plastificação da lignina(165-175ºC). A separação se faz por arrancamento das fibras da estrutura da madeira pelo atrito com o rebolo ou pelos discos do refinador.

No processo termo-mecânico a madeira é aquecida com vapor o que causa um enfraquecimento das ligações e uma expansão térmica dos cavacos. A temperatura é mantida abaixo de 140ºC para o refino. Isso porque, se a temperatura subir acima desta faixa a lignina passa por um estágio vítreo, onde se amolece e após liberação das fibras em M, endurece novamente e deixa a superfície da fibra pouco reativa. A temperaturas inferiores a 140ºC a ligação entre

fibras se enfraquece e a quebra ocorre em P ou entre S_1 e S_2, ocorrendo assim uma superfície mais flexível nas fibras individualizadas, já que a lignina não se vitrifica sobre elas.

As principais razões para o enfraquecimento das ligações pela temperatura em meio aquoso são:

- plastificação da lignina
- enfraquecimento das pontes de hidrogêneo
- hidrólise de carboidratos

Outra forma de se provocar o enfraquecimento das forças adesivas da madeira é pelo inchamento da mesma com álcali ou ácidos. A ação do álcali é provavelmente a ruptura de pontes de hidrogênio entre carboidratos e o amolecimento da lignina. As folhosas são muito mais sensíveis ao amolecimento por agentes de inchamento que as coníferas. Isso se deve à distribuição da lignina na parede celular. As folhosas possuem maior teor de lignina na lamela média que as coníferas. Por outro lado, em S_1 o teor de carboidratos é maior. Desta forma, os agentes de inchamento conseguem ter melhor ação nestes carboidratos desprotegidos.

A terceira forma de se provocar separação de fibras é por deslignificação, pelo uso de diferentes tipos de soluções, denominadas licores de cozimento e a altas temperaturas.

A deslignificação é o principal meio de se obter celulose atualmente. Conforme o grau de deslignificação obtem-se celuloses mecano-químicas, semi-químicas e químicas. Nesta ordem o rendimento em celulose decresce pois vão sendo removidos lignina, carboidratos e extrativos da madeira, visto que a deslignificação não é totalmente seletiva.

Por ponto de individualização das fibras (PIF)

entende-se o momento em que a madeira pode ser desfibrada sem a necessidade de energia mecânica. Este ponto varia de espécie para espécie e de processo para processo. Normalmente ele passa a ocorrer a um rendimento de 60 %, quando se tem na madeira de 20 a 25 % da lignina original. Em rendimentos acima do ponto de individualização das fibras, estas se separam por ação mecânica e as quebras ocorrem geralmente entre M + P, S_1 e S_2. A partir do ponto de individualização das fibras a separação se dá em M e M + P.

A separação das fibras ocorre quando a maior parte da lignina de M + P foi removida. Nesta altura uma grande parte da lignina em S já foi também removida por dissolução e difusão.

O PIF pode ser definido como a linha demarcatória entre os processos químicos e semi-químicos.

Dos tres métodos de individualização das fibras, a saber, temperatura, inchamento e deslignificação, o último é o que dá melhor qualidade de celulose embora dê também o maior custo do produto final.

Os outros dois métodos causam danos mecânicos e químicos (degradação) às fibras.

A associação de métodos mecânicos e químicos não tem tido sucesso até agora porque o método mecânico quando inicial causa separações de fibras entre S_1 e S_2. Desta forma S_2 torna-se desprotegida ao ataque dos licores no estágio químico. É por isso que não se tem obtido bons resultados em se produzir celulose química de madeira previamente desfibrada.

Alguns processos químicos, sensíveis a danos mecânicos em cavacos, também são explicados pelo fato de S_2 tornar-se exposta à ação química e ocorrer degradação.

2. MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DAS FIBRAS DURANTE A DESLIGNIFICAÇÃO

As propriedades das fibras de celulose individualizadas dependem em muito do processo utilizado para sua separação.

Existem fatores morfológicos da madeira que interferem na penetração do licor para dentro da mesma e com isso influenciam na composição e estrutura das fibras. A composição das fibras é portanto especialmente influenciada pela maneira como se dá a sua separação.

A penetração do licor do ponto de vista anatômico se dá da seguinte forma:

A. Folhosas

Para o alburno o licor penetra primeiro nos vasos passando deste aos raios pelas pontuações. Dos raios o licor penetra no interior das fibras pelas pontuações. No cerne a penetração inicial dos vasos pode ser retardada até certo ponto pela presença de tiloses.

B. Coníferas

A penetração inicial do licor se dá pelas extremidades abertas dos traqueídos, as quais foram seccionadas na produção dos cavacos. A seguir há uma transfusão do licor para as células adjacentes através das pontuações.

As pontuações constituem-se então no principal caminho para a penetração do licor no cerne e alburno de coníferas e folhosas. Isso ocorre mesmo quando a pontuação está aspirada (torus fechado) pois o licor provoca o inchamento da madeira e a abertura da pontuação.

Depois que o licor alcançou o lúmen da fibra, passa a ocorrer difusão do mesmo através a parede celular.

Existem muitas controvérsias em como o licor atinge a lamela média para destruir as forças adesivas.

A maioria dos pesquisadores acredita que a primeira região a tormar contato com o licor é S_3 e depois por difusão o licor atinge a lamela média. Então a última região a tomar contato com o licor seria a lamela média e especialmente $(M + P)_c$ onde a concentração de lignina é máxima. Não se constitui então surpresa encontrar em fibras separadas uma região ainda intensamente lignificada correspondente a $(M+P)_c$ remanescente.

Se ocorrer este tipo de penetração as camadas S_2 e S_3 pouco lignificadas ficariam em contato com o licor por mais longo período de tempo que a lamela média, com alta concentração de lignina. Esta seria uma das causas da grande degradação da celulose durante o cozimento da madeira.

Recentemente alguns autores passaram a argumentar que a penetração se dá não só por difusão mas principalmente através da lamela média.

Lange propos que o licor se difunde para a lamela média através a câmara da pontuação, onde a lignina é erodida muito facilmente.

Figura 1: Difusão do licor através M + P.

. Goring, usando luz ultra-violeta para acompanhar a dissolução da lignina, procurou estudar o fenômeno em diminutos cavados de Picea sp. Os processos de produção de celulose estudados foram kraft, sulfito ácido e sulfito neutro. A remoção da lignina era acompanhada por cortes sucessivos na madeira que eram observados ao microscópico eletrônico e o teor de lignina era determinado por UV. Goring notou que a remoção de lignina na parede secundária era no início mais intensa que em M + P, porém no final do cozimento, acelerava-se a remoção da lignina de M+P.

Tem-se mais ou menos aceito atualmente que para o processo sulfito neutro a remoção de lignina se dá paralelamente tanto em S como em M + P. Para o processo sulfito ácido ocorre a penetração do licor em M + P através da câmara da pontuação. Portanto, para este processo, a lignina da lamela média é removida mais rapidamente. Este tipo de ação colabora para que a parede primária seja também atacada e se destaque facilmente da parede secundária.

No processo kraft, até a remoção de aproximadamente 50 % da lignina total, a velocidade de dissolução é mais rápida na parede secundária. A partir deste ponto, passa a ocorrer uma remoção mais rápida da lignina de M + P. Não ocorre para o processo kraft penetração do licor em M + P pela câmara da pontuação. Temos apenas difusão do licor através da parede celular. Contrariamente ao esperado a camada S_3 é destruída pelo processo sulfito e preservada nas fibras kraft.

A individualização das fibras ocorre quando a maior parte da lignina da lamela média for removida.

A distribuição da lignina ao longo da parede celular para fibras obtidas pelos processos kraft e sulfito foi estudada por Jayme e V. Koppen que apresentaram a conclusão mostrada na figura 2.

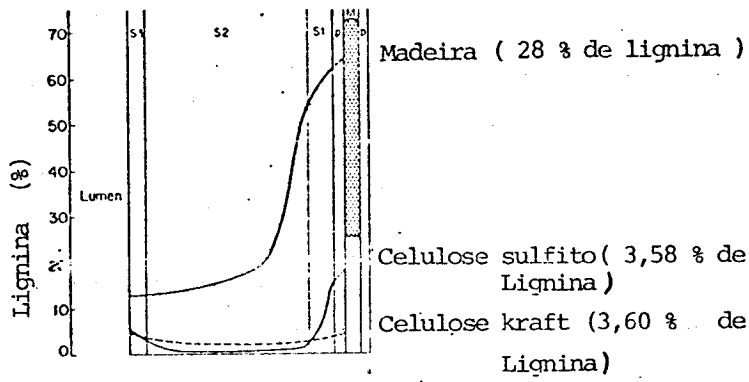


Figura 2: Distribuição da lignina ao longo da parede celular

Pela remoção da lignina as fibras perdem sua estrutura rígida original e dependendo de suas características e capacidade de inchamento, tanto colapsam para estruturas que lembram a fitas (celuloses sulfito e kraft de lenho inicial) ou incham e tomam a forma tubular (kraft de lenho tardio).

Na produção de celulose química branqueada deseja-se a remoção tanto quanto possível da lignina,pois são os compostos derivados da lignina que causam a cor escura da celulose. No caso de produção de celuloses solúveis deseja-se a dissolução tanto da lignina como de hemiceluloses.

Embora as maiores alterações durante a deslignificação sejam aquelas que ocorrem com a lignina, as alterações com os carboidratos são também de interesse.

A dissolução de carboidratos da parede secundária ocorre tanto nos processos alcalinos como ácidos.

Curiosamente, as camadas mais internas, mais próximas do lúmen, são menos atacadas pelos licores de cozimento no processo kraft e soda. Parece que a causa é o maior grau de ordem de cristalinidade dos carboidratos mais internos, o que os tornam menos accessíveis aos agentes de cozimento. A dissolução de hemiceluloses ocorre principalmente na camada S_1.

Tem-se notado que as xilanas são mais resistentes aos álcalis que aos ácidos. Assim, os processos ácidos e a pré-hidrólise a baixo pH solubilizam a maior parte da camada S_3 que é rica em xilana.

Os carboidratos, tanto em natureza como em quantidade, diferem nas celuloses sulfito e kraft. O processo sulfito provoca uma maior degradação das hemiceluloses, enquanto a celulose é apenas suavemente degradada. A distribuição do grau de polimerização da celulose sulfito é mais heterogênea que para a celulose kraft, com o material de cadeias mais curtas localizando-se nas camadas mais externas.

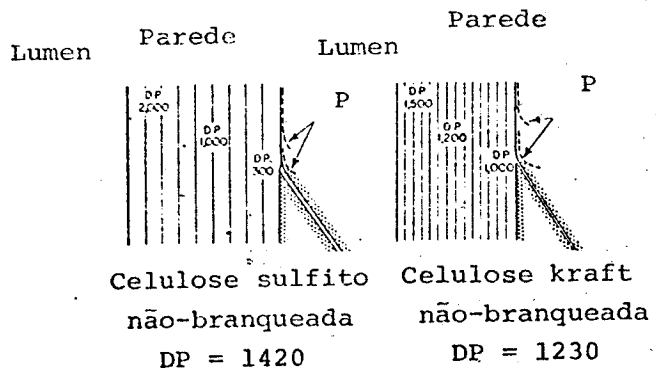


Figura 4: Distribuição do grau de polimerização em celuloses sulfito e kraft.

Em caso de danos mecânicos nas fibras (trincas e quebras com descontinuidade nas ligações das camadas), a camada S_2 torna-se bastante susceptível à degradação. É por isso que recomenda-se trabalhar com picadores operando em condições normais.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.9

ALGUNS DADOS SOBRE MADEIRAS PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

Maio, 1977

ALGUNS DADOS SOBRE MADEIRAS PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Estão apresentados a seguir alguns dados considerados importantes relativos a madeiras para produção de celulose.

Material	Espécie	Eucalyptus	Pinus	Araucaria
	Idade, anos	7 a 9	7 a 11	> 20
Madeira - Toras	Densidade da madeira verde, kg verde/st			
	- com casca	640 - 800	600-650	650-700
	- sem casca	650 - 815	610-660	660-710
	Teor de umidade, %	35 - 55	60-70	50-65
	Densidade básica, kg a.s./ m^3 sólido verde			
	- sem casca	400 - 600	300-400	350-450
Madeira Cavacos	Densidade de cavacos, kg a.s/m^3 de cavacos	160 - 200	110-140	120-165
Casca	Densidade da casca verde, kg verde/m^3	250 - 280	200-240	350-430
	Teor de umidade, %	40 - 60	40-60	40-60
	Densidade básica, kg a.s/ m^3 sólido verde	200 - 300	180-280	250-350
Casca/Madeira	Teor de casca úmida e solta na madeira verde, m^3/st	0,35-0,48	0,25-0,40	0,38-0,42
	Teor de casca úmida e solta na madeira verde, kg/kg	0,11-0,20	0,07-0,18	0,20-0,25
	Teor de casca seca na madeira seca, kg/kg	0,15-0,25	0,07-0,25	0,10-0,20

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.11

CUSTOS DA MADEIRA NA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT

Celso Edmundo B. Foelkel

Abril, 1977

CUSTOS DA MADEIRA NA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT

Atualmente, o custo da madeira está crescendo vertiginosamente e não existe projeção a curto prazo para uma estabilização ou diminuição. Esta situação é mundial e tende a se agravar em futuro próximo, quando as reservas florestais tornarem-se mais escassas e a demanda por papel, maior. Não existem dúvidas que estes fatores tenderão a levar a indústria de celulose a procurar fontes de fibras mais baratas como um suplente à madeira. Fibras secundárias como as obtidas pela reciclagem do papel ou fibras de espécies vegetais não arbóreas (bambus, bagaço, palhas, etc) são alternativas interessantes ao fabricante de celulose.

Os aspectos econômicos são essenciais na maioria dos problemas relativos à fabricação de celulose. Preço e consumo de madeira são aspectos fundamentais na análise econômica da fabricação de celulose. Preço de madeira é um fator que varia amplamente pelo mundo e é difícil de se obter valores comparáveis, uma vez que eles são cotados em diferentes moedas e em diferentes unidades de medida. Existe também considerável variação no preço de mercado ao longo dos anos. Por outro lado, o costume de se medir madeira por volume tende a favorecer as madeiras de baixas densidades. Os maiores custos no preço da madeira são os representados pela exploração da mesma (corte e transporte). No Brasil, estes custos de exploração chegam a atingir 50 % ou mais do preço da madeira posta fábrica. As condições locais são fatores de essencial importância na economia do processo de abastecimento de madeira.

Outro fator tão relevante quanto o custo de madeira é o seu consumo para produção de uma tonelada de celulose. Este consumo é afetado diretamente pela densidade da madeira e pelo rendimento do processo de conversão utilizado. Existe considerável informação na literatura mostrando que rendimentos em celulose kraft são diretamente proporcionais à densidade da madeira de uma determinada espécie. Baseando-se nestas informações da literatura e nos dados fornecidos no Quadro 1, pode-se estipular como meta inicial no Melhoramento Florestal, no Brasil, principalmente para coníferas, o aumento de densidade destas madeiras.

Com a finalidade de fornecer dados florestais e de rendimentos em celulose expressos de diferentes formas, foi elaborado Quadro 1. Ressalte-se que os dados apresentados em celulose e madeira a preços de junho de 1975 (em dolares) e são, acima de tudo, valores médios, uma vez que a gama de va

riação dos mesmos é bem ampla. Para corrigir os valores para junho de 1977 multiplicar as relações entre preços por 1,25.

Para efeitos de comparação, são também apresentados alguns dados referentes a madeiras norte-americanas, usadas comercialmente naquele país para produção de celulose kraft.

Quadro 1 : Rendimentos em celulose e custos de madeira na produção de celulose kraft de diversas essências florestais.

ESPÉCIES	MADEIRA		RENDIMENTOS				Madeira necessária para produção de 1 ton de celulose (em estéreos)		Custo da madeira posta fábrica para produção de 1 ton celulose (em dólares)		Relação entre preços de mercado: madeira consumida/t celulose		DADOS FLORESTAIS							
	Densidade básica g/cm³	Peso a.s. por estéreo	Celulose não branqueada		Celulose branqueada								Incremento médio anual estéreos/ha/ano	Ciclo de rotação (anos)	Rendimento no corte em toneladas de celulose por ha		Área a ser reflorestada para abastecer uma fábrica de celulose de 100 ton/dia (em hectares)			
			kg por 100 kg madeira	kg por estéreo	kg por 100 kg de madeira	kg por estéreo	não branqueada	branqueada	não branqueada	branqueada	não branqueada	branqueada			não branqueada	branqueada	não branqueada		branqueada	
																	anual	total	anual	total
A. Coníferas que se desenvolvem no Brasil																				
- Pinus sp	0,30	215	46	99	43	92	10,1	10,9	88,4	95,4	0,2255	0,2239	25	10	24,8	22,9	1411	14110	1528	15280
	0,35	250	47	118	44	110	8,5	9,1	74,4	79,6	0,1898	0,1868	25	10	29,4	27,5	1190	11900	1273	12730
	0,40	285	48	137	45	128	7,3	7,8	63,9	68,2	0,1630	0,1601	25	10	34,2	32,0	1023	10230	1093	10930
- Araucaria angustifolia	0,45	320	52	166	48	155	6,0	6,5	75,0	81,2	0,1913	0,1906	10	20	33,3	30,8	1051	21021	1136	22730
B. Coníferas norte-americanas																				
- "Douglas-fir"	0,43	310	48	149	45	139	6,7	7,2	81,0	87,0	0,2314	0,2289	-	-	-	-	-	-	-	-
- "Slash-pine"	0,45	320	48	154	45	144	6,5	6,9	78,6	83,4	0,2246	0,2195	-	-	-	-	-	-	-	-
- "Spruce"	0,37	265	47	124	44	116	8,1	8,6	97,9	103,9	0,2797	0,2734	-	-	-	-	-	-	-	-
- "hemlock"	0,38	270	47	127	44	119	7,9	8,4	95,5	101,5	0,2728	0,2671	-	-	-	-	-	-	-	-
C. Folhosas que se desenvolvem no Brasil																				
- Eucalyptus sp	0,50	360	51	184	48	172	5,4	5,8	47,2	50,7	0,1494	0,1469	35	5	32,4	30,2	1080	5400	1159	5795
	0,55	395	52	205	49	193	4,9	5,1	42,9	44,6	0,1358	0,1293	35	5	35,7	34,3	980	4900	1020	5100
	0,60	430	53	228	50	214	4,4	4,7	38,5	41,1	0,1218	0,1191	35	5	39,8	37,2	880	4400	940	4700
- Joannesia princeps	0,38	270	50	135	47	127	7,4	7,9	55,5	59,2	0,1756	0,1716	30	5	20,3	18,9	1725	8625	1852	9260
- Mimosa bracatinga	0,50	360	52	187	49	176	5,3	5,7	39,8	42,8	0,1259	0,1240	30	5	28,3	26,3	1236	6380	1331	6655
- Acacia mollissima	0,65	465	45	209	42	196	4,8	5,1	36,0	38,2	0,1139	0,1107	30	5	31,2	29,4	1122	5610	1190	5950
D. Folhosas norte-americanas																				
- "birch"	0,52	370	50	185	47	174	5,4	5,7	55,0	58,1	0,1896	0,1844	-	-	-	-	-	-	-	-
- "aspen"	0,36	260	53	138	50	130	7,2	7,7	73,4	78,5	0,2531	0,2492	-	-	-	-	-	-	-	-
- "oak"	0,55	395	46	182	43	171	5,5	5,8	56,0	59,1	0,1931	0,1876	-	-	-	-	-	-	-	-
- "sweetgum"	0,46	330	50	164	47	154	6,1	6,5	62,2	66,2	0,2144	0,2101	-	-	-	-	-	-	-	-

Conforme se pode observar, a porcentagem com que a madeira empregada entra no preço de venda f.o.b. da celulose varia entre 10 a 30 %, para as condições pré-estabecidas. Os custos relativos da madeira foram mais altos para as coníferas. Comparativamente com as madeiras norte-americanas, verificou-se que no Brasil, a matéria-prima ainda entra em menor proporção no preço de venda da celulose. Entretanto, esta diferença já foi bem maior há alguns anos.

As madeiras de folhosas, principalmente o eucalipto, mostraram-se mais atrativas com respeito a custos e consumo. O menor consumo para produção de uma unidade de peso de celulose faz com que o custo de madeira no preço f.o.b da celulose representante apenas 10 a 15 % no Brasil e entre 18 a 25 % nos EE.UU.

O menor ciclo de rotação florestal para as folhosas permite a obtenção de madeira mais rapidamente e a necessidade de uma menor área reflorestada.

Com relação à densidade da madeira, observa-se que o seu aumento implica numa menor contribuição da madeira no preço da celulose e numa menor área a ser reflorestada. Com o elevado preço da terra nos dias atuais, reveste-se de importância atentar mais detidamente para estes fatores.

Dentre os Pinus desenvolvidos no Brasil, o ideal seria obter densidades de suas madeiras igual ou superior a 0,400g/cm^3. Com isso seria possível produzir-se uma tonelada de celulose com aproximadamente 7 estéreos de madeira, o que estaria dentro dos padrões internacionais para coníferas. Madeiras juvenis em Pinus, com baixas densidades e baixos rendimentos em celulose, promovem um aumento no consumo de madeira e um consequente encarecimento nos custos de produção.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.12

ALGUNS CÁLCULOS PARA O ABASTECIMENTO DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Celso Edmundo B. Foelkel

Abril, 1977

ALGUNS CÁLCULOS PARA O ABASTECIMENTO DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Para o planejamento do abastecimento de madeiras para uma indústria de celulose, uma série de fatores deve ser levada em consideração. Os cálculos referentes às necessidades de madeira para a produção de uma tonelada de celulose absolutamente seca, ou seca ao ar, estão entre as primeiras providências a tomar. O conhecimento prévio da densidade básica da madeira e do rendimento do processo a ser empregado permite estimar, com relativa precisão, a necessidade em metros cúbicos sólidos (Vs) de madeira sem casca, ~~recem-cortada~~, para a produção de 1 tonelada, absolutamente seca, de celulose . Este valor é encontrado mediante o emprego da expressão seguinte:

$$Vs = \frac{100}{R.d} \qquad \text{onde:}$$

R = rendimento do processo (%)

d = densidade básica (t/m^3)

A tabela I apresenta os valores de Vs já calculados para faixas de rendimento (R) do processo entre 40 e 55 % e densidade básica (d_b) entre 0,200 e 0,700 t/m^3.

Tabela I - Metros cúbicos sólidos (Vs) de madeira sem casca, recem-cortada, necessários para a produção de 1 tonelada absolutamente seca de celulose

d_b \ R	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
0,200	12,5	12,2	11,9	11,6	11,3	11,1	10,9	10,6	10,4	10,2	10,0	9,8	9,6	9,4	9,3	9,0
0,220	11,4	11,1	10,8	10,5	10,3	10,0	9,8	9,6	9,4	9,2	9,0	8,9	8,7	8,5	8,4	8,2
0,240	10,4	10,1	9,9	9,6	9,4	9,3	9,0	8,8	8,6	8,5	8,3	8,2	8,0	7,8	7,7	7,5
0,260	9,6	9,4	9,1	8,9	8,7	8,5	8,3	8,2	8,0	7,8	7,7	7,5	7,4	7,2	7,1	7,0
0,280	8,9	8,7	8,5	8,2	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,3	7,1	7,0	6,9	6,7	6,6	6,4
0,300	8,3	8,1	7,9	7,7	7,5	7,4	7,2	7,0	7,0	6,8	6,6	6,5	6,4	6,2	6,1	6,0
0,220	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,9	6,8	6,6	6,5	6,4	6,2	6,1	6,0	5,9	5,8	5,7
0,340	7,4	7,1	7,0	6,8	6,6	6,5	6,4	6,2	6,1	6,0	5,8	5,7	5,6	5,5	5,4	5,3
0,360	6,9	6,7	6,6	6,4	6,3	6,1	6,0	5,9	5,7	5,6	5,5	5,4	5,3	5,2	5,1	5,0
0,380	6,6	6,4	6,2	6,1	6,0	5,8	5,7	5,6	5,4	5,3	5,2	5,2	5,0	4,9	4,8	4,7
0,400	6,3	6,1	5,9	5,8	5,6	5,5	5,4	5,3	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5
0,420	6,0	6,8	5,6	5,5	5,4	5,3	5,1	5,0	5,0	4,9	4,7	4,6	4,6	4,5	4,4	4,3
0,440	5,7	5,5	5,4	5,2	5,1	5,0	5,0	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,2	4,1
0,460	5,4	5,3	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	4,0
0,480	5,2	5,0	5,0	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8	3,7
0,500	5,0	4,9	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8	3,7	3,7	3,6
0,520	4,8	4,7	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,5	3,4
0,540	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,9	3,7	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3
0,560	4,5	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,8	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2
0,580	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,7	3,6	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	3,2	3,1
0,600	4,1	4,0	4,0	3,8	3,7	3,7	3,6	3,5	3,4	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0
0,620	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,9
0,640	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5	3,4	3,4	3,3	3,2	3,1	3,1	3,0	3,0	2,9	2,8	2,8
0,660	3,8	3,7	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,9	2,8	2,8	2,7
0,700	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2	3,1	3,1	3,0	3,0	2,9	2,9	2,8	2,7	2,6	2,6	2,6

OBSERVAÇÕES:

1. Quando o cálculo se referir à celulose seca ao ar (10 % de umidade) a correção do Vs é conseguida através da expressão:

$$Vs' = Vs \cdot 0,9$$ onde:

Vs' = Vs necessário para a produção de 1 tonelada de celulose não-branqueada seca ao ar

2. Algumas vezes o cálculo pode se basear na madeira com casca. Para tanto, o volume sólido de madeira com casca ($V_{c/c}$) é dado pela expressão:

$$V_{c/c} = \frac{V\ ant}{100 - \%\ C} \times 100$$ onde:

V ant = volumes calculados anteriormente (Vs ou Vs')

% C = percentagem de casca em volume

3. A transformação dos valores sólidos anteriores para volumes empilhados (Ve) em estéreos, é conseguida conhecendo-se o fator de empilhamento.

$$Ve = V\ ant \cdot fe$$ onde:

Ve = volume empilhado (st)
fe = fator de empilhamento

4. Quando ocorrerem perdas de madeira durante o transporte, manuseio, armazenamento e mesmo durante o processamento industrial, as quantidades necessárias de madeira (Vp) poderão ser corrigidas através da expressão:

$$Vp = \frac{V\ ant}{100 - \%\ P} \times 100$$ onde:

V ant = volumes calculados anteriormente
% P = percentagem de perdas

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC-331 Nº T.13

PROCESSOS ALCALINOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE: GENERALIDADES

Celso Edmundo B. Foelkel

Maio, 1977

PROCESSOS ALCALINOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE: GENERALIDADES

1. INTRODUÇÃO

Os processos alcalinos, frente às inúmeras vantagens que apresentam, constituem-se nos processos dominantes para produção de celulose. São processos que se destinam principalmente à produção de celuloses químicas, embora possam ser utilizados para obtenção de pastas semi-químicas.

Os processos alcalinos são todos aqueles que utilizam soluções alcalinas para deslignificar parcialmente materiais fibrosos vegetais. Embora os processos alcalinos não encontrem, via de regra, restrições quanto a matéria-prima, atualmente quase que só madeiras de coníferas e folhosas são utilizadas para deslignificação pelo processo kraft, que é o processo alcalino dominante.

Entretanto, o uso de álcalis para preparação de celuloses é bastante antigo. Os árabes quando conquistaram Samarkanda e aprenderam a arte de fazer papel, criaram uma inovação que era ferver trapos de linho em solução aquosa a quente de cinzas de madeira. Esta solução era alcalina.

A descoberta de que soluções alcalinas a quente dissolvem lignina deve-se a Mathias Koops, em 1800. Este mostrou que palhas com 16 % de lignina eram facilmente deslignificaveis em álcali a quente. Quando Koops tentou deslignificar madeira encontrou dificuldades e desistiu do processo. Somente em 1851, Burgess & Watt desenvolveram o processo soda, estimulados que foram pela grave crise de matéria-prima que ocorria na época. Entretanto os dois inventores não restringiram sua descoberta apenas à deslignificação alcalina. Eles também recomendavam o tratamento da polpa da madeira com cloro ou hipoclorito para promover deslignificação e produzir um papel mais claro, apto para a impressão. O método foi patenteado em 1853 e os inventores ofereceram o processo ao governo britânico que

o recusou. Além disso, não lhes foram paga a recompensa de 1000 libras esterlinas oferecidas pelos proprietários do jornal "The Times" de Londres, que buscavam um substituto mais barato para os trapos de linho e algodão.

Burgess, desapontado, veio para a América e patenteou seu processo em 1854, vindo a operar a primeira fábrica soda em 1866 na Pennsylvania.

A principal razão para a recusa do processo soda pelo governo britânico foi a não menção por Burgess de um procedimento para recuperação do álcali. Em 1865, Burgess & Keen patentearam um processo baseado na evaporação e queima do licor negro, e que dava 85 % de recuperação de álcali.

O processo soda é um método simples de deslignificação cujas bases permanecem inalteradas até hoje. É um processo que nunca ganhou grande aceitação em termos de número de fábricas e qualidade do produto, pois foi logo substituído pelo processo kraft.

No processo kraft ou sulfato, os agentes de deslignificação são a soda cáustica e o sulfeto de sódio. O sulfeto é mais rápido em sua ação deslignificadora. Assim a celulose kraft é mais resistente que a celulose soda, possui maior rendimento e o ciclo de cozimento é menor.

O processo soda baseava sua recuperação na adição de Na_2CO_3 para suprir as perdas alcalinas. Dahl, em 1879, talvez para baratear o processo ou talvez para diminuir o ponto de fusão do fundente durante a combustão na caldeira, patenteou o uso de Na_2SO_4 para repor as perdas de sódio no processo.

O processo passou a se tornar efetivo na Suécia quando um fabricante de papel, usando a técnica de Dahl, por engano, acabou um cozimento mais cedo que o normal. Para não jogar fora a polpa, que deveria estar bastante dura em sua opinião, ele resolveu encaminhá-la aos refinadores para ver se

a aproveitava para uma pasta semi-química. A polpa resultante, embora escura, apresentou as maiores resistências jamais vistas na fábrica e o processo passou a ser denominado kraft , que quer dizer resistente, em alemão.

O termo processo sulfato é também usado e se refere ao fato das perdas alcalinas serem respostas por sulfato de sódio. Não significa que o agente de deslignificação seja o sulfato como se poderia supor.

Os termos kraft e sulfato são aplicáveis ao mesmo processo. Nos Estados Unidos, Canadá e Japão prefere-se o termo kraft, enquanto na Europa costuma-se aplicar mais o termo sulfato. No Brasil, ambos são usados indistintamente.

No início de seu desenvolvimento, o processo kraft era destinado apenas à produção de celuloses não-branqueadas de coníferas, de alta resistência. É por isso que em alguns lugares se prefere chamar celulose kraft à celulose obtida por este processo e não branqueada, e, sulfato a celulose branqueada deste processo.

A celulose sulfato encontrou no início de sua existência uma séria competição com a já estabelecida celulose sulfito . O grande obstáculo da celulose kraft era sua cor escura, difícil de ser branqueada. Enquanto a celulose sulfito era facilmente branqueada a 85-87°GE com apenas três estágios (CEH), a celulose kraft não passava de 77°GE por este esquema, a não ser com severa degradação das cadeias celulósicas .

Quando a partir de 1940 passou a se utilizar do dióxido de cloro com excelentes resultados no branqueamento de celuloses kraft, o processo sofreu um incremento enorme e hoje é o processo dominante no mundo.

A celulose e o processo kraft apresentavam porém desde o início algumas vantagens que os colocavam como promissores e indicavam sua ascendência, a saber:

a. a celulose era mais resistente e mais barata que qualquer outra celulose química;

b. o processo não é exigente em matéria-prima fibrosa, podendo-se adaptar a praticamente todas as espécies fibrosas;

c. o processo permite recuperação econômica dos reagentes e da matéria-orgânica, minimizando custos e poluição;

d. o processo permite a conjugação de plantas eletrolíticas e plantas químicas para prover as necessidades das fábricas em reagentes químicos.

Hoje o processo kraft está no ápice de sua utilização, porém é um processo que apresenta certos inconvenientes sérios para o futuro: o seu rendimento é baixo e o processo exige altos investimentos em controle de poluição do ar e das águas.

Até recentemente era possível se produzir celulose kraft sem recuperação de álcalis. Hoje, com o encarecimento da madeira e dos reagentes químicos, não mais se obtem economicamente celulose sem recuperação. Sabe-se que para produção de uma tonelada de celulose kraft branqueada requer-se de 300 a 500 kg de álcalis como NaOH.

Os mais recentes desenvolvimentos dos processos alcalinos são:

a. processo pré-hidrólise kraft para produção de alfa-celulose para celulose solúvel;

b. cozimentos contínuos;

c. recuperação integral, originando fábrica livre de efluentes;

d. processos kraft de alto rendimento (modificações do processo kraft tradicional).

2. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS ALCALINOS

Os principais processos alcalinos para produção química são:

2.1 Processo cal

Utiliza como agente de deslignificação o hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$. É pouco recomendado para madeira, sendo mais empregado para resíduos agrícolas e fibras têxteis, como palhas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, fórmio, etc. Na maioria das vezes o processo é utilizado para produção de pasta semi-química de qualidade inferior.

2.2 Processo soda

O agente de deslignificação é o hidróxido de sódio - NaOH. É um dos processos mais antigos, sendo ainda hoje empregado em inúmeras indústrias de pequena e média capacidade, principalmente naquelas que não dispõem de sistema de recuperação.

É um processo que hoje é usado somente para deslignificar madeiras de folhosas e resíduos agrícolas. Tem boa aceitação na fabricação de celulose de bagaço.

Sua maior vantagem sobre o kraft é que não ocasiona cheiro desagradável, pois não usa enxôfre.

O processo não consegue evitar a presença de carbonato de sódio no licor, logo os principais compostos químicos no licor são NaOH e Na_2CO_3. Em geral aplica-se 15-25% de NaOH sobre a madeira seca e esta quantidade de soda leva 3 % de Na_2CO_3 sobre a madeira.

As condições de cozimento são similares às do processo kraft, devendo-se evitar porém temperaturas acima de 180°C pois há, nestas condições, uma degradação severa dos car

boidratos. Devido a maior falta de seletividade da soda e a ausência de Na_2S, o processo demora mais para remover a lignina e degrada mais os carboidratos. Assim, a um mesmo grau de deslignificação produz-se menos e mais fraca celulose pelo processo soda que pelo kraft.

O processo também permite recuperação econômica dos reagentes químicos e do calor. O licor negro, após concentração é queimado e os sais de sódio passam à forma de Na_2CO_3. Em reação com a cal hidratada, caustificação, forma-se NaOH e lama de cal, $CaCO_3$. Esta lama é separada, queimada no forno de cal até cal virgem e hidratada em água e retorna à caustificação . A solução de soda cáustica constitui o licor branco..

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + CaCO_3$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

2.3 Processo soda-enxôfre

É uma variação do processo soda no qual, ao licor de cozimento, se adiciona uma certa quantidade de enxôfre elementar. Durante o preparo do licor, o enxôfre reage com o hidróxido de sódio e com o oxigênio presente formando sulfeto, sulfito, sulfato, tiossulfato e polissulfetos de sódio .

A presença de sulfeto e polissulfetos é bastante benéfica: a celulose é resistente, com rendimento maior que pelos processos kraft e soda convencional. O maior inconveniente é a instabilidade do licor, visto que a sulfidez cai rapidamente, pois sulfeto e polissulfetos são oxidados e perdem efetividade.

2.4 Processo sodo-cloro

É um processo no qual o cozimento é feito em dois estágios: no primeiro há um tratamento relativamente sua

ve com soda, que remove uma certa porção de lignina. No segundo estágio a deslignificação é completada pela ação do cloro.

Este processo é especialmente indicado para resíduos agrícolas nos quais o material celulósico se encontra parcialmente desintegrado, o que facilita a ação dos agentes de deslignificação.

O processo é conhecido também como Celdecor Pomílio, devendo ser posteriormente abordado.

2.5 Processo soda-oxigênio

É outra variação do processo soda convencional no qual a madeira é digerida com solução de hidróxido de sódio sob pressão de oxigênio. É um processo de descoberta recente, ainda utilizado em escala restrita.

2.6 Processo sulfato ou kraft

Fundamentalmente o processo sulfato ou kraft é semelhante ao processo soda. A maior diferença reside no licor de cozimento, no qual parte do hidróxido de sódio é substituída por sulfeto de sódio. Esta substituição traz uma série de vantagens entre as quais cozimentos mais uniformes e melhor qualidade da celulose. A principal desvantagem é produzir uma celulose mais escura.

As principais variações do processo kraft são: fase vapor, pré-hidrólise, com polissulfetos, com H_2S e com agentes redutores.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.14

PROCESSO KRAFT

Celso Edmundo B. Foelkel

Junho, 1977

PROCESSO KRAFT

1. INTRODUÇÃO

Como em toda indústria de produtos básicos, a indústria de celulose possui uma margem de lucratividade pequena. Isso porque o preço da celulose é baixo e os custos de fabricação e de investimentos altos. Para se atingir lucratividade, as fábricas de celulose devem produzir grandes quantidades do produto e otimizar o processo em termos de fechamento do ciclo, a fim de se utilizar o mínimo possível de insumos externos. Por outro lado, quanto maior a produção, menores são as contribuições dos custos fixos unitários e o produto torna-se mais barato em termos de custo de produção. Hoje, fábricas de baixa tonelagem diária em celulose possuem poucas possibilidades de sucesso em virtude da incapacidade de reciclar os produtos químicos e gerar energia própria.

Desde a invenção do processo kraft, por volta de 1880, este passou a ganhar a competição com os outros processos e a se constituir no processo dominante. Várias razões contribuiram para isso:

a) a qualidade da celulose é melhor,

b) o custo de fabricação é menor,

c) não existem limitações importantes quanto a matérias-primas fibrosas,

d) não existem problemas de "piche" ou de incrustações de resina nas telas, feltros e equipamentos;

e) o tempo de cozimento é menor, logo a produção industrial pode ser aumentada;

f) a celulose pode ser branqueada a altas alvuras adotando-se sequências em múltiplos estágios que contenham dióxido de cloro;

g) os papéis produzidos com celulose kraft são muito mais resistentes;

h) os reagentes químicos são recuperáveis;

i) há possibilidades de se obterem valiosos sub-produtos como "tall-oil" e terebintina.

Todas estas vantagens explicam porque mais de 80 milhões de toneladas de celulose kraft são produzidas anualmente em todo o mundo.

Entretanto o processo kraft deixa muito a desejar. Sua sobrevivência e sucesso devem-se muito mais às possibilidades de recuperação do licor negro e a alta resistência da celulose. Atualmente o processo kraft tem encontrados sérios obstáculos que são:

a) o baixo rendimento e a baixa alvura da celulose não branqueada, resultando em alto consumo de madeira e seqüências de branqueamento onerosas;

b) o alto custo de novas instalações, ditadas pelo tamanho e complexidade dos sistemas de branqueamento e recuperação de produtos químicos. Os altos custos de capital para instalação de uma fábrica fazem com que o tempo de amortização do capital tenha que ser longo. Este custoso período para se atingir lucratividade é mais longo ainda quando inovações no processo ou nos equipamentos são introduzidas e quando existem pressões sociais para que se instalem sistemas de combate à poluição.

c) o processo kraft é bastante poluente, principalmente do ar, pela liberação de gases sulfurosos de mal odor (mercaptanas e gás sulfídrico) e da água, pela liberação de efluentes variados contendo matéria orgânica, sódio, ácidos, mercúrio (plantas químicas de soda/cloro), etc. Outro problema usual de efluentes de processos alcalinos é a grande quantidade de espumas que formam devido à saponificação dos ácidos resinosos e ácidos graxos da madeira. O odor do processo kraft, embora bastante intenso, é inofensivo nos teores que se encontram para os gases mercaptanas e sulfídrico. A concentração destes gases no ar é pequena, mas o homem é capaz de pressenti-los em teores tão pequenos quanto 1 ppb. Estes teores baixos comprovadamente não causam problemas de saúde.

d) o custo do branqueamento é maior do que de outras celuloses químicas, porque a celulose é mais escura, a lignina é mais difícil de ser removida e a seqüência de branqueamento deve ser mais longa, ou o consumo de agentes branqueadores maior.

e) a refinação da celulose kraft, especialmente da não-branqueada, é lenta;

f) a menos que se faça uma pré-hidrólise, não há condições de se obter celulose solúvel de qualidade.

Entretanto existem modernas tecnologias quanto ao processo kraft no que diz respeito a novas espécies de matérias-primas fibrosas, eficientes processos de recuperação do licor e novos desenvolvimentos, principalmente no branqueamento da celulose kraft. Uma fábrica kraft moderníssima, considerada livre de efluentes, foi recentemente inaugurada em Thunder Bay, Canadá e espera-se ansiosamente pelos seus resultados em qualidade de celulose e economicidade.

Uma importante consideração a ser levantada é que a química do processo kraft praticamente não se alterou desde que o processo foi inventado por Dahl em 1884. Uma forma de se sobrepor a estas desvantagens do processo kraft é através de pesquisas nos seguintes aspectos:

a) estabelecer relações entre as variáveis do processo e o rendimento e a qualidade da celulose obtida de diferentes espécies vegetais;

b) explicar o porque da obtenção dos resultados obtidos nas pesquisas do ítem a).

Pesquisas acadêmicas e aplicadas são extremamente necessárias para se conseguir suplantar as desvantagens do processo e obter máximo proveito das vantagens, que são consideráveis. Por exemplo, através de modificações do processo kraft, já se é possível obter maiores rendimentos em celulose, embora ainda não economicamente. Já se é possível também se fechar ao máximo o ciclo, aproveitando-se o enxofre dos gases sulfurosos do processo e da queima do óleo combustível, aproveitando-se o sódio que era perdido no efluente na forma de NaCl, etc.

2. TERMINOLOGIA

Para fins de perfeito entendimento da tecnologia do processo kraft faz-se necessário descrever o significado de termos comumentemente usados no processo, dos quais os mais usuais são os seguintes:

a) Produtos químicos totais: corresponde a todos os sais de sódio, expressos como Na_2O ou NaOH

b) Álcali total: corresponde a NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4, expressos como Na_2O ou NaOH. Em geral, como o teor de Na_2SO_4 é baixo no licor branco considera-se o álcali total como igual ao álcali total titulável.

c) Álcali total titulável: corresponde a NaOH + Na_2S + Na_2CO_3, expressos como Na_2O ou NaOH.

d) Álcali ativo: NaOH + Na_2S, expresso como Na_2O ou NaOH, no licor ou sobre a madeira a.s.

e) Álcali efetivo: NaOH + 1/2 Na_2S, expresso como Na_2O ou NaOH, correspondendo ao NaOH mais à fração do Na_2S que se hidrolisa a NaOH no licor.

f) Sulfidez ou sulfididade: relação porcentual entre Na_2S e o álcali ativo, todos como Na_2O ou NaOH. Para o licor verde a sulfidez é expressa pela relação entre Na_2S e álcali total titulável.

g) Atividade: relação porcentual entre alcali ativo e álcali total titulável, expresso como Na_2O ou NaOH.

h) Causticidade: existem três definições para causticidade:

C.E. Libby, 1962 (definição canadense)

$$\text{Causticidade} = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \times 100$$

R.G. MacDonald, 1969 (definição TAPPI)

$$\text{Causticidade} = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2S} \times 100$$

Outros autores

$$\text{Causticidade} = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2S + Na_2CO_3} \times 100$$

i) Eficiência de redução: expressa pela relação porcentual entre Na_2S e $Na_2S + Na_2SO_4$, todos como Na_2O ou NaOH, principalmente para o licor verde. Representa a quantidade de Na_2SO_4 que é reduzida para Na_2S.

j) Eficiência de caustificação: é a relação porcentual entre NaOH e $NaOH + Na_2CO_3$ para o licor branco, todos expressos como Na_2O ou NaOH. Representa a quantidade de NaOH produzida pela reação de caustificação.

k) Na_2SO_4 não-reduzido: representa a quantidade de Na_2SO_4, como tal, no licor verde.

l) Na_2SO_4 de reposição: quantidade de Na_2SO_4 em quilogramas reposto ao processo para compensar perdas, por tonelada de celulose produzida.

m) Licor verde: licor obtido pela dissolução do fundido da caldeira de recuperação em água.

n) Licor branco: licor obtido pela caustificação do licor verde.

o) Licor negro: licor residual do processo de cozimento.

3. O LICOR DE COZIMENTO

O licor de cozimento do processo sulfato ou kraft é fundamentalmente uma mistura de sais de sódio onde predominam NaOH e Na_2S, mas também ocorrem Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ e Na_2S_x. Um licor típico kraft possui uma relação molar 5 NaOH: 2 Na_2S e tem um pH de 13,5 a 14,0. Em cozimentos experimentais de laboratório o licor de cozimento é preparado dissolvendo-se as quantidades necessárias de soda cáustica e sulfeto de sódio em água, mas em condições industriais, onde o licor é obtido da caldeira de recuperação e caustificação, outros anions estão presentes, embora sejam inativos quanto a deslignificação.

Tanto NaOH e Na_2S são eletrólitos fortes e em condições aquosas eles se dissociam completamente e formam íons Na^+, OH^- e S^{2-}. O íon S^{2-} em água reage e busca

o equilíbrio da seguinte forma:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows SH^- + OH^-$$

$$SH^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

Uma vez que o íon hidroxila participa deste equilíbrio, a ionização depende do pH.

A reação simplificada da hidrólise do Na_2S é

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaSH + NaOH$$

Observa-se que um mol de Na_2S se hidrolisa e produz um mol de NaOH e um mol de Na SH (hidrosulfeto de sódio). Esta reação ocorre em água pura. Desde que tenhamos meio alcalino a reação é parcial, pois depende do teor de íons OH^-. Se o pH for baixo ocorre formação de H_2S.

Em um licor kraft que normalmente contem 40-50 g Na_2O ativo por litro o pH é alto. Neste alto pH a hidrólise do Na_2S é lenta pois temos alta concentração de OH^-. Assim sendo, no início do cozimento predomina Na_2S e NaOH. Nestas condições alcalinas os cavacos são facilmente impregnados com licor e vão consumindo NaOH por reações com os constituintes da madeira. Entretando o NaOH não é seletivo pela lignina e remove carboidratos também. Conforme o OH^- do licor vai reagindo, passa a ocorrer a hidrólise do Na_2S e forma-se o Na SH que é o realmente efetivo e seletivo agente de deslignificação. No final do cozimento o pH do licor é de 10-12 e temos condições ideais para a hidrólise do Na_2S.

Observe-se que no processo kraft convencional as condições para remoção da lignina não são as ideais. Temos alto pH no início e a soda remove mais carboidratos e pouca lignina. Ao final do cozimento, quando a condição é ideal para a ação do Na SH, temos nova formação de NaOH concomitantemente que continua a dissolver os carboidratos. Isso explica o baixo rendimento do processo. Como o pH nunca cai abaixo de 10, o teor de H_2S é sempre baixo pois sua formação ocorre mais a pH igual a 7. Não interessa pH menor que 10 em razão da re-precipitação da lignina que ocorre em pH's abaixo deste valor.

As condições ideais de um cozimento kraft seria se iniciar com Na_2S e apenas parte do NaOH, quantidade essa suficiente para um pH 12,5. Com isso estaria se favorecendo a hidrólise de Na_2S. Ao se atingir pH 10,5 se adicionaria o restante do NaOH. Entretanto não nos interessa também ter alta concentração de NaOH ao final do cozimento porque os carboidratos ficariam expostos à sua ação.

Em condições normais de um cozimento kraft tem-se alto teor de Na_2S na forma hidrolisada. É por isso que há vantagens em se usar licor negro para completar volume no próximo cozimento. Com esta técnica está-se melhorando as condições iniciais do cozimento. A desvantagem desta prática é a recirculação de uma lignina degradada e modificada que pode em condições de pH menor que 10 se reprecipitar sobre as fibras. A reprecipitação da lignina eleva o rendimento do processo e pode ser obtida pela injeção de ácido no final do cozimento. A celulose resultante é porém escura e deve ser usada não-branqueada. A lignina que se reprecipita forma uma capa rígida difícil de ser removida e consequentemente esta celulose é mais difícil de ser refinada. É uma técnica que pode ser usada na fabricação de celulose para capas de papelão ondulado onde cor não é importante e o refino da massa é suave.

4. CINÉTICA DO COZIMENTO KRAFT

A velocidade do cozimento é governada principalmente pela taxa de deslignificação. A cinética dos cozimentos soda e kraft tem sido estudada por muitos pesquisadores que determinaram a taxa de deslignificação em vários estágios do cozimento, a várias temperaturas máximas e para licores de variada composição. Tem-se provado que para os processos alcalinos, nas condições como são realizados, os fatores que determinaram a taxa de reação são mais químicos do que físicos. No princípio pensava-se que a deslignificação dependia mais da penetração do licor, de sua difusão dentro do cavacos. Hoje sabe-se que a deslignificação é mais dependente da temperatura do que de qualquer outro fator.

Muitos pesquisadores tem estudado a ordem de reação, a velocidade de reação e a constante de ativação do processo kraft. Em geral os resultados mostram que uma equação linear de primeira ordem consegue explicar satisfatoriamente a deslignificação kraft.

$$Kt = \ln a - \ln b$$

onde

K = taxa de deslignificação

t = tempo

a = teor de lignina no início do cozimento, base madeira.

b = teor de lignina no final do cozimento, base madeira

Para cada temperatura de cozimento obtem-se uma taxa de deslignificação e esta é proporcional à temperatura. Maior a temperatura, maior a taxa e menor o tempo para se obter mesmo grau de deslignificação da celulose. Os valores de K podem ser obtidos experimentalmente para cada temperatura, mas eles se aplicam apenas quando se possui mesma madeira e mesmo licor de cozimento.

As taxas de deslignificação obtidas para cada temperatura podem ser relacionadas em função da temperatura. Notou-se que a equação de Arrhenius explicava o fenômeno:

$$\ln K = B - \frac{A}{T}$$

onde

K = taxa de deslignificação

B = constante

A = constante derivada da energia de ativação

T = temperatura absoluta, ° K

A energia de ativação da substância madeira para o processo kraft tem sido determinada experimentalmente como sendo de 32 200 cal/mole para um cozimento kraft típico. Por outro lado a energia de ativação da dissolução dos carboidratos é de aproximadamente 20 000 cal/mole, numa reação de ordem zero. Isso significa que a dependência da reação de deslignificação pela temperatura é maior que a dissolução dos carboidratos. Assim, dentro de certos limites, o aumento da temperatura favorece a deslignificação e ajuda a preservar um pouco mais os carboidratos. A alta energia de ativação dos processos alcalinos mostra que eles são bastante dependentes da temperatura.

Em média a velocidade de reação aumenta três vezes para um aumento de 10°C no processo soda e 2,5 vezes no processo kraft.

Deve-se frisar que as investigações de cinéticas de reações dos processos dão informações apenas gerais pois se referem à madeira como um todo homogêneo embora a mesma seja um complexo e variado sistema de constituintes químicos. Além disso a reatividade dos componentes da madeira se altera com o cozimento em razão das alterações químicas das moléculas e das alterações na accessibilidade destes componentes pelos reagentes do licor.

Na reação de Arrhenius, a constante A é derivada da relação entre energia de ativação e R (constante universal dos gases = 1,98 cal/gmole x °K)

Logo:

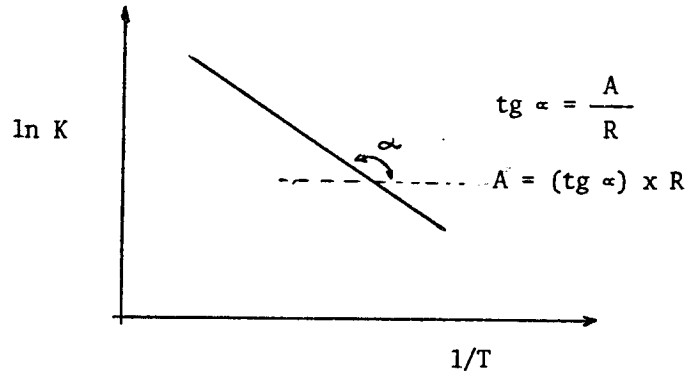
$$A = \frac{32\ 200}{1,98} = 16\ 113$$

Então:

$$\ln K = B - \frac{16\ 113}{T}$$

Conforme visto anteriormente, K pode ser determinado experimentalmente para valores de temperatura pré-fixados. Desta forma B é facilmente determinado.

A energia de ativação poderia ser calculada da seguinte forma:



Vroom, em 1957, desenvolveu um método para relacionar as variáveis tempo e temperatura em um cozimento kraft, expressando-as como um único parâmetro, o fator H. Este fator representa a área sob a curva em que as taxas de reação relativa são relacionadas com o tempo. As taxas de reação são consideradas depender da temperatura absoluta (ºK = ºC + 273º)

Vroom tomou uma decisão arbitrária e considerou como marco inicial da deslignificação a temperatura de 100ºC. A esta temperatura assumiu-se K = 1

$$\ln K = B - \frac{16\ 113}{T}$$

$$0 = B - \frac{16\ 113}{373º}$$

$$B = 43,2$$

Quando se trabalha com taxas relativas, obtem-se um valor constante para B que no caso passa a valer 43,2. Assim:

$$K = \text{anti ln } (43{,}20 - \frac{16\ 113}{T})$$

Com esta equação se é possível determinar matematicamente as taxas relativas em função da temperatura de cozimento.

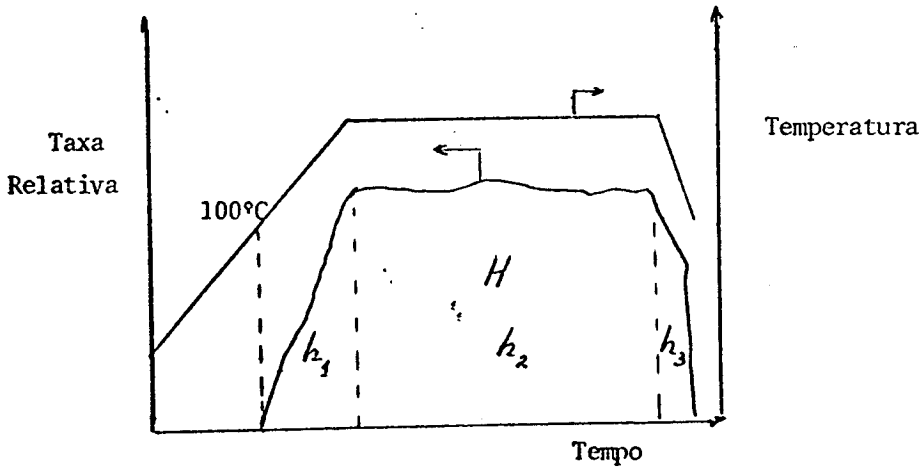
Valores de K altos são obtidos a altas temperaturas:

Como:

$$Kt = \ln a - \ln b$$

para altos K, tem-se baixos tempos de cozimento. Entretanto só se pode partir para cozimentos a altas temperatuas em curtos períodos de tempo, se os cavacos estiverem impregnados, quando se atingir temperaturas acima de 140° C.

O fator H é calculado pela soma das áreas parciais que se vai obtendo ao longo do cozimento quando se relaciona taxa relativa e tempo.



H = fator H

h_1 = parte do fator H correspondente ao acréscimo da temperatura.

h_2 = parte do fator H correspondente à máxima temperatura.

h_3 = parte do fator H correspondente à descarga do digestor.

Os valores das taxas relativas de reação estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: VALORES DE TAXAS RELATIVAS PARA O FATOR "H" NO PROCESSO KRAFT

TEMPERATURA (°C)	TAXA RELATIVA	TEMPERATURA (°C)	TAXA RELATIVA	TEMPERATURA (°C)	TAXA RELATIVA
100	1	130	26	160	401
101	1	131	28	161	435
102	1	132	31	162	471
103	1	133	34	163	511
104	2	134	37	164	563
105	2	135	41	165	610
106	2	136	45	166	661
107	2	137	49	167	716
108	2	138	54	168	777
109	3	139	60	169	855
110	3	140	66	170	927
111	3	141	73	171	1005
112	4	142	79	172	1089
113	4	143	87	173	1180
114	5	144	96	174	1279
115	5	145	105	175	1387
116	6	146	114	176	1503
117	7	147	126	177	1629
118	7	148	138	178	1766
119	8	149	150	179	1914
120	9	150	165	180	2042
121	10	151	182	181	2213
122	11	152	197	182	2398
123	12	153	217	183	2600
124	14	154	236	184	2818
125	15	155	260	185	3054
126	17	156	281	186	3258
127	18	157	305	187	3531
128	20	158	336	188	3627
129	22	159	364	189	4082

Seja um cozimento onde se tomou 1,5 horas para se elevar a temperatura de 80°C até 170°C e manteve-se 1,5 horas a 170°C.

O cálculo do fator H é o seguinte:

TEMPO (horas)	TEMPERATURA °C	TAXA RELATIVA DE REAÇÃO	TAXA MÉDIA		INTERVALO DE TEMPO	=	H_i
0,00	80	0	0	x	1/4	=	0
0,25	95	0	2	x	1/4	=	1
0,50	110	3	9	x	1/4	=	2
0,75	125	15	41	x	1/4	=	10
1,00	140	66	163	x	1/4	=	41
1,25	155	260	594	x	1/4	=	149
1,50	170	927	927	x	1,5	=	1391
3,00	170	927	$\Sigma H_i = H$			=	1594

No período de elevação da temperatura, as taxas relativas foram consideradas em períodos de 1/4 de hora. Para trabalhos de maior precisão recomendam-se intervalos menores. Neste exemplo a temperatura máxima foi considerada como constante a 170°C durante 1,5 horas. Entretanto em condições práticas ocorrem pequenas variações em torno deste valor que precisam ser consideradas no cálculo do fator H. Reforce-se esta afirmativa pelas grandes diferenças nas taxas relativas quando se tem apenas 1°C de diferença para temperaturas acima de 160°C.

5. O DIAGRAMA DE ROSS

O desenrolar da reação de deslignificação pode ser observado determinando-se o teor de lignina do material fibroso a intervalos de tempo. Igualmente, pode-se acompanhar a dissolução de carboidratos, que no caso é normalmente realizado para análise de pentosanas, α - celulose, holocelulose e frações de açúcares individuais. Análises de carboidratos ao desenvolver do cozimento são vitais no caso de celuloses solúveis, onde um pequeno teor de carboidratos constituídos de monômeros outros que a glucose, é de grande influência na qualidade.

Este tipo de acompanhamento do cozimento é de bastante valor para o desenvolvimento de novos processos e para o estudo de novas matérias-primas.

A relação entre a constituição química da celulose e suas propriedades físicas é complexa. Este tipo de estudo é pouco abordado porque as inter-dependências são inúmeras, já que a remoção de um composto afeta a de outro. O teor de lignina residual é o principal fator químico estudado em sua relação com as qualidades da celulose. Normalmente quando se produz celulose química não branqueada o principal objetivo é se obter máximo rendimento desde que se obtenha paralelamente, as resistências ou especificações mínimas requeridas pelo consumidor. Obtidas estas duas características a composição química da celulose é considerada de pouco valor mesmo o seu teor de lignina residual, embora êste afete a cor da celulose, que é de pouca importância no caso. Como a dissolução da lignina é efetuada e não é seletiva, ocorre também dissolução de carboidratos. Apenas se acompanhar a taxa de remoção da lignina não dá indicação do que está ocorrendo com os carboidratos e não fornece indicações de como se agir para preservá-los.

Para celuloses químicas do tipo branqueável o teor de lignina residual ganha sua máxima importância porque neste caso ele não pode exceder certos valores pré-fixados, senão cai a economicidade do processo. Aqui para se ganhar em rendimento tem-se que verificar as maneiras de se preservar os carboidratos e uma das maneiras de se saber como é se analisar a taxa de dissolução dos mesmos.

O teor de carboidratos na celulose pode ser definido como (100 - % lignina), desde que se considerem os teores de extrativos e cinzas como desprezíveis. Isso é particularmente válido para o processo kraft onde a maioria dos extrativos são dissolvidos no início do cozimento.

Geralmente quando se faz um acompanhamento deste tipo, prefere-se expressar os resultados em uma base fixa que no caso é a quantidade de madeira inicial. Os resultados assim expressos são referidos como lignina residual e carboidratos residual. Estes valores residuais são calculados multiplicando-se o teor do componente na celulose pelo rendimento em polpa.

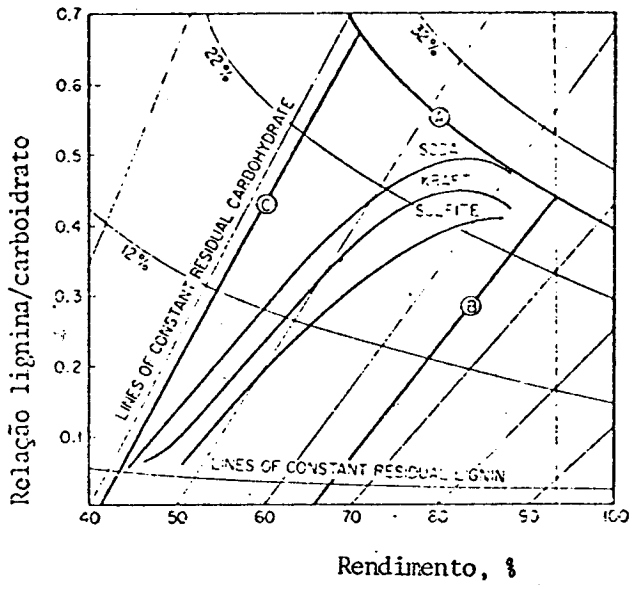
Existem gráficos realizados com base em relações entre as taxas de remoção de carboidratos e lignina, que ajudam a otimizar rendimentos. A seletividade das condições do cozimento pela remoção de lignina pode ser assim analisada.

O diagrama de Ross consiste em um gráfico onde estão associados a relação lignina/carboidratos vs rendimento e este gráfico é por sua vez superposto sobre uma malha que representa as coordenadas para quantidades de lignina e carboidratos remanescentes na polpa.

Este diagrama associa as inter-relações existentes quando os principais componentes da madeira estão sen-

do removidos simultaneamente.

Seja por exemplo o gráfico abaixo que corresponde à análise comparativa de cozimentos soda, kraft e sulfito de uma mesma madeira.



Pelo diagrama de Ross pode-se delimitar uma área dentro da qual se pode estabelecer relações entre as porcentagens de lignina residual e carboidratos residuais de todas as celuloses que podem ser produzidas de uma madeira de uma dada composição química. Esta área é denominada área de cozimento.

As curvas soda, kraft e sulfito no gráfico ilustram as alterações em lignina e carboidratos conforme o cozimento se processa. Iniciando-se da direita onde se tem máximo rendimento caminha-se para a esquerda conforme o cozimento vai-se realizando e o rendimento cai. Concomitantemente ,ai a relação lignina/carboidrado já que a lignina está sendo dissolvida. As linhas de referência que delimitam a área de cozimento são:

A: teor de lignina da madeira

B: teor de carboidratos da madeira

C: mínimo teor de carboidrato residual possível em um cozimento desta madeira. Este teor mínimo é sempre considerado igual a 41,5 % que representa o teor de celulose pura o qual seria o mínimo possível para um cozimento de madeira.

A linha vertical pontilhada determinada pela interssecção de A e B mostra o máximo rendimento possível de A e B para a madeira não deslignificada, que no caso é 94 %. Estes 6 % da madeira correspondem aos outros componentes da madeira que não são carboidratos e lignina.

A análise das curvas dos tres processos no diagrama de Ross mostra as seguintes conclusões:

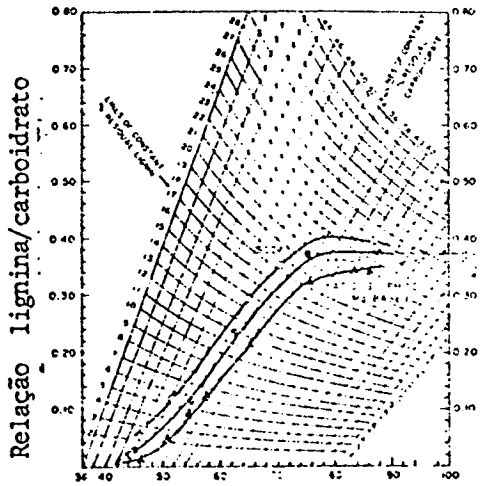
a) a celulose sulfito apresenta o maior rendimento e a celulose soda o menor em toda a variação da relação lignina/carboidrato

b) no início do cozimento nos três processos, os carboidratos são removidos mais rápidamente que a lignina visto que a curva do cozimento corre próxima à linha de lignina residual constante, enquanto a linha dos carboidratos residuais é reduzida constantemente com a queda do rendimento

c) a cerca de 20-23 % de lignina residual para madeira de conífera, as curvas passam a seguir mais as linhas de carboidratos residuais. Neste caso a lignina está sendo mais rapidamente removida que os carboidratos.

d) abaixo de 5 % de lignina residual a taxa de remoção relativa de carboidratos aumenta novamente.

A figura a seguir representa a mesma situação só que num gráfico completo.



6. REMOÇÃO DE CONSTITUINTES DA MADEIRA DURANTE A DESLIGNIFICAÇÃO KRAFT

Durante o processo de deslignificação da madeira os reagentes químicos do licor reagem com os constituintes da madeira. Alguns destes componentes, principalmente os carboidratos de baixo peso molecular, dissolvem-se no licor de cozimento e reagem com os agentes químicos do licor. Outros constituintes, como a lignina, é bastante insolúvel no licor e só é dissolvida quando sua molécula original for degradada e modificada por ação do licor. A celulose é mais resistente ao ataque dos álcalis que os outros constituintes da madeira, embora seu grau de polimerização seja diminuído e a molécula seja susceptivel à reação de "descascamento" alcalino.

6.1 O mecanismo de deslignificação alcalina

O processo alcalino kraft foi desenvolvido empiricamente há quase um século e embora difundido e estudado, pouco se conhece acerca de seu mecanismo, de como a lignina é solubilizada ao longo do cozimento e quais as possibilidades de se provocar a deslignificação sem perdas concomitantes de carboidratos.

Em geral, para madeiras de folhosas tem-se uma necessidade de 12 a 15 % de Na_2O ativo sobre madeira para produção de celulose química. Para coníferas requer-se um pouco mais de álcali ativo, 15 a 20 %, devido ao maior teor de lignina da madeira.

Durante a deslignificação, aproximadamente 90% do álcali é consumido, porém apenas 20 % do enxofre ocorre ligado aos produtos de degradação da lignina. Nesta fase final do cozimento observa-se alto teor de SH^- no licor negro, parte devido à hidrólise do Na_2S e parte devido à não reação e complexação deste enxofre pelos ligno-compostos. Os estudiosos do processo kraft tem sugerido que a participação do SH^- (íon hidrossulfeto) seria mais como um catalisador de reação. Ele reagiria com um grupo da lignina, quebraria a molécula e depois se liberaria para reagir com outro. Não há entretanto muita coisa publicada sobre a açao catalítica do SH^-. Provavelmente o SH^- possui um sitio preferencial de reação na posição α do grupo propano da lignina.

O consumo de sulfeto ou hidrossulfeto durante o processo kraft tem sido motivo de muitas discussões devido aos problemas analíticos de determinação. Os métodos argento-potenciométricos e polarométricos dão razoável precisão na determinação do enxofre S^{2-} e SH^-. O problema se complica porque o oxigênio do ar converte rapidamente o SH^- em íons tiossulfato.

A quantidade de enxofre que se observa combinado com a lignina é baixa, por volta de 5 a 10 kg por tonelada. Para cozimentos kraft com sulfidez de 30 %, isso corresponde a 20-25 % da quantidade total de S^{2-} adicionada. Este consumo está diretamente relacionado à temperatura de cozimento. O consumo do enxofre é tanto do S^{2-} como do SH^- e observa-se que a quantidade de SH^- ligada à lignina é maior que a de S^{2-}, demonstrando sua maior efetividade.

Em um cozimento kraft normal ocorre geralmente uma pequena perda de enxofre para o ar na forma de gases mal-cheirosos. Esta perda está na ordem de 0,5 a 1,0 kg/tonelada a.s. de celulose.

No licor negro residual encontram-se formas de enxofre oxidadas como sulfitos, sulfatos e tiossulfatos. Ocorre também alto teor de enxofre na forma SH^-. Isso reforça a teoria de que o papel do SH^- é de catalisador.

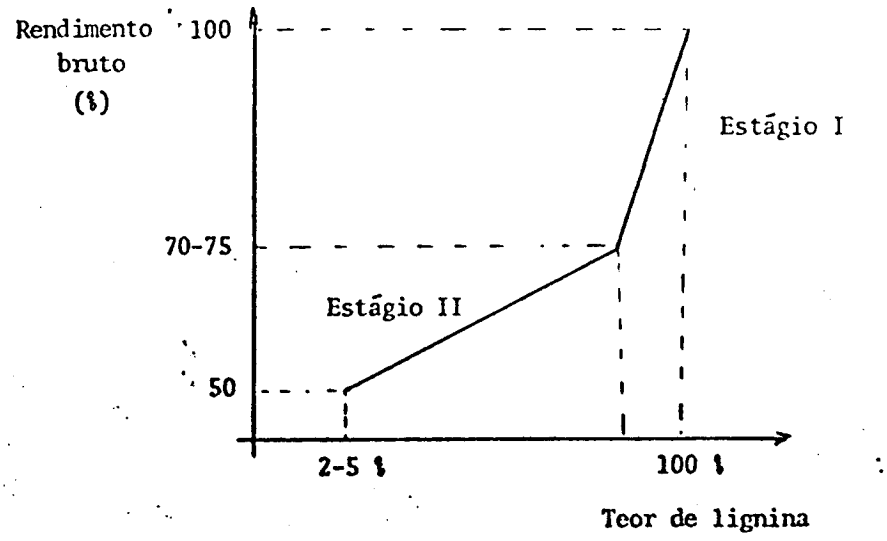
O consumo de soda ocorre paralelo à dissolução de carboidratos e em menor extensão com a deslignificação. Este consumo de soda causa alterações no pH que são importante no produto final porque:

a) afetam a ionização dos íons S^{2-} e SH^-.

b) provocam reprecipitações de compostos orgânicos do licor como carboidratos, lignina e outros compostos coloridos que afetam as propriedades da celulose.

Como o consumo de álcali é proporcional à dissolução de substâncias, o pH ao final do cozimento é proporcional à carga alcalina inicial. Normalmente o pH final do licor negro é de 11 a 12 para cozimentos kraft convencionais. Para produção de celulose kraft semi química e de alto rendimento o pH pode cair mais ainda.

A deslignificação pelo processo kraft pode ser dividida em dois estágios conforme o gráfico abaixo:



Estágio I

No primeiro estágio, quando a temperatura de cozimento é inferior a 140º, quase não há remoção de lignina. Entretanto quase 25 % da madeira é solubilizada, principalmente extrativos e carboidratos. Ocorre uma pequena dissolução de lignina, de sua fração que é solúvel em álcali, mas as hemiceluloses respondem em 85% da perda de rendimento neste estágio.

Metade do álcali adicionado é aqui consumido da seguinte forma (álcali expresso em base madeira a.s):

grupos ácidos:	1,5 %
lignina :	1,0 %
glucomananas ou xilanas:	4 %
outros carboidratos:	1,5 %
Total	8 %

Quando os cavacos são colocados em contato com o licor de cozimento este penetra-os, incha-os e passa a remover carboidratos de cadeia curta (celulose degradada e hemiceluloses). A quantidade de celulose removida é muito baixa. A partir de 100ºC passa a ocorrer sensível remoção e degradação de hemiceluloses. Nesta fase temos muitas reações dos carboidratos com o álcali e poucas da lignina.

As hemiceluloses são removidas quase que totalmente no início do cozimento. Por outro lado as hemiceluloses em meio alcalino são modificadas, tornam-se mais cristalinas. Provavelmente com a remoção dos grupos acetil das 4-O metilglucuronoxilanas e galactoglucomananas, estas moléculas se reorganizam e se tornam mais cristalinas. Algumas destas hemiceluloses se reprecipitam do licor para a superfície das fibras. Como elas não se hidratam facilmente isso pode explicar a maior dificuldade de se refinar esta celulose.

Como as hemiceluloses naturais são facilmente removidas, quando se atinge a temperatura máxima do cozimento a maioria delas já foi dissolvida. Ocorre ainda nas fibras um pequeno teor de hemiceluloses, mas principalmente hemiceluloses modificadas.

Usualmente processos kraft preservam mais as xilanas e dissolvem preferencialmente as glucomananas.

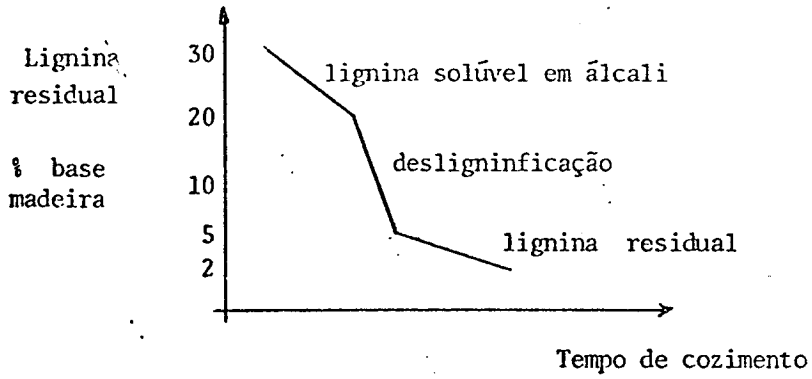
Estágio II

Neste estágio com a temperatura em sua maior parte acima de 165º - 170ºC, ocorre a deslignificação propriamente dita . Nele, 30-35 % da madeira inicial é dissolvida, sendo que 65 % da lignina é removida nesta fase. Relativamente ao consumo de álcali a lignina é responsável por 20 % sobre o total. As reações de degra

dação e remoção dos carboidratos também ocorrem e 30 % do álcali adicionado é por elas consumido.

Conforme se pode notar as condições dos processos alcalinos permitem remover bastante carboidratos no início do cozimento e bastante lignina no final. É justamente o contrário do processo sulfito.

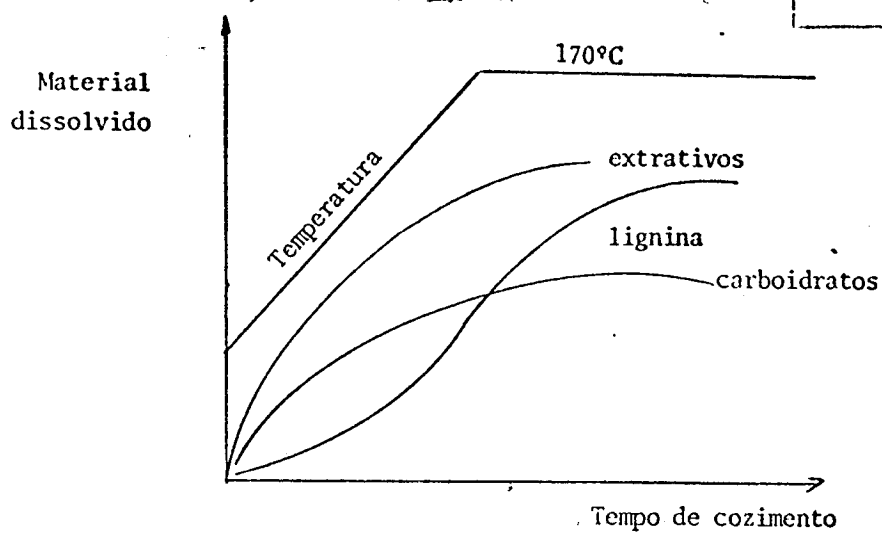
No final do cozimento a maior parte da lignina está removida, ficando uma lignina residual, difícil de ser removida e que é quimicamente alterada. A remoção desta lignina residual só é conseguida às custas de remoção de carboidratos com grandes perdas em rendimento.



Segundo Kleinert do Pulp and Paper Research Institute of Canadá existem dois tipos de lignina: uma inicial, facilmente removida e uma residual ou final de difícil remoção. Kleinert atribuiu isso ao fator da lignina sofrer modificações estruturais ao longo do cozimento e se tornar menos solúvel que a lignina inicialmente presente na madeira. Foi observado também um comportamento diferente da lignina residual em função da temperatura máxima de cozimento. Maiores temperaturas removiam mais rapidamente esta lignina.

Comparando-se a deslignificação de madeiras de coníferas e folhosas observa-se que é muito mais fácil se remover a lignina de madeira de folhosas. Isso porque a lignina de folhosas não se polimeriza tanto, as moléculas são menores, a lignina é mais accessível na parede e o teor de lignina é sensivelmente menor que para as coníferas.

Esquematicamente o desenrolar de um cozimento kraft poderia ser representado assim:



O processo kraft é um processo de baixo rendimento. Madeiras de coníferas dão 40-45 % de rendimento em celulose química enquanto madeira de folhosas, 50-55 %. Os graus de deslignificação almejados para celuloses químicas são 15 a 35 de número kappa para celulose branqueável; 30 a 70 para celulose tipo papel mas não branqueável e 60 a 120 para tipo papelão. O rendimento bruto em celulose aumenta com o aumento do número kappa.

Para uma celulose típica kraft, dos 16 % de álcali ativo (Na_2O) adicionados no cozimento, base madeira a.s., 4 % são consumidos pela lignina, 11 % pelos carboidratos e 1 % pelos grupos acetil e ácidos.

6.2 Reações da lignina

A lignina kraft é muito escura, aderida firmemente à fibra, difícil de ser estudada. Como o cozimento dissolve a maior parte da lignina, deixando-a na forma de fragmentos de molécula no licor, pode-se reprecipitar esta lignina kraft por ácido e estudar a sua estrutura.

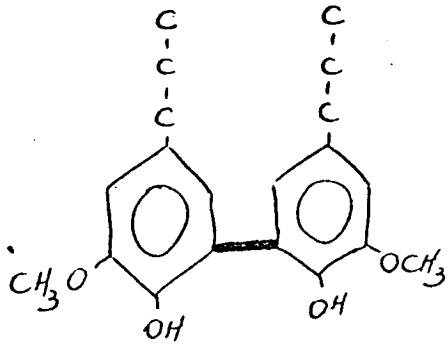
A remoção da lignina das várias partes da parede celular é feita inicialmente com maior intensidade da parede secundária. Ao final do cozimento, quando 50 % da lignina já foi removida, passa a ocorrer a dissolução da lignina da lamela média e de $(M+P)_c$.

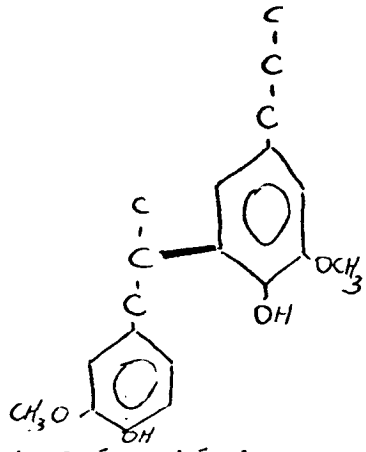
As reações da lignina nas condições alcalinas do cozimento kraft não podem ser perfeitamente elucidadas enquanto a estrutura da lignina não for completamente esclarecida. Os estudos sobre as reações da lignina tem sido feitos com base em "compostos modelo" obtidos em laboratório pela condensação de álcóois coniferil e que simulariam a lignina.

O estudo destes compostos modelo tem mostrado

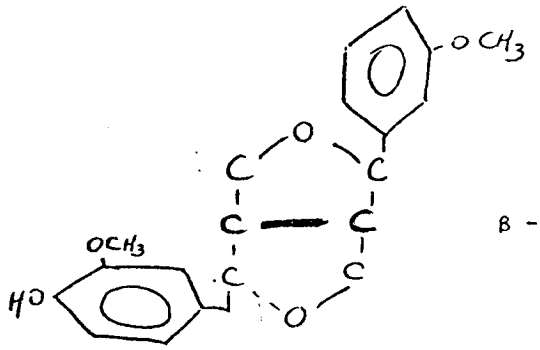
as seguintes principais características quanto à dissolução em meio alcalino:

a) as ligações carbono/carbono do tipo difenil e β-aril são estáveis em álcali a quente



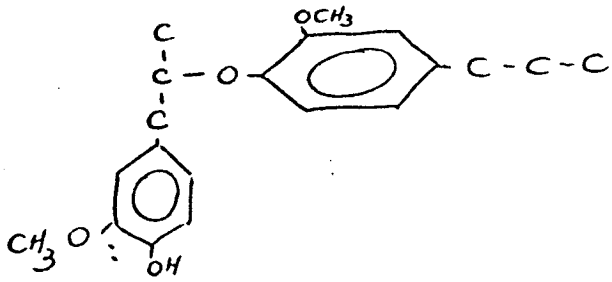


b) a ligação β - β como a do pinoresinol é também bastante estável ao álcali



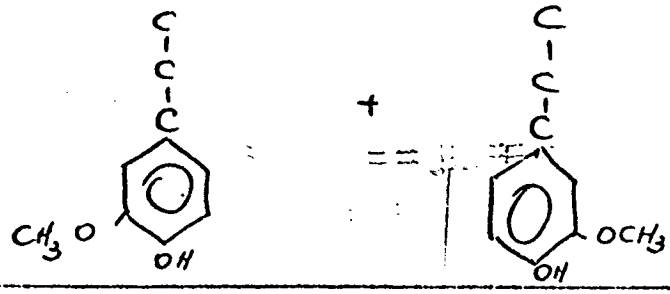
β - β

c) as ligações aromáticas de éter são instáveis e hidrolisáveis por álcali a quente



β - 0 - aril

A quebra desta ligação produziria

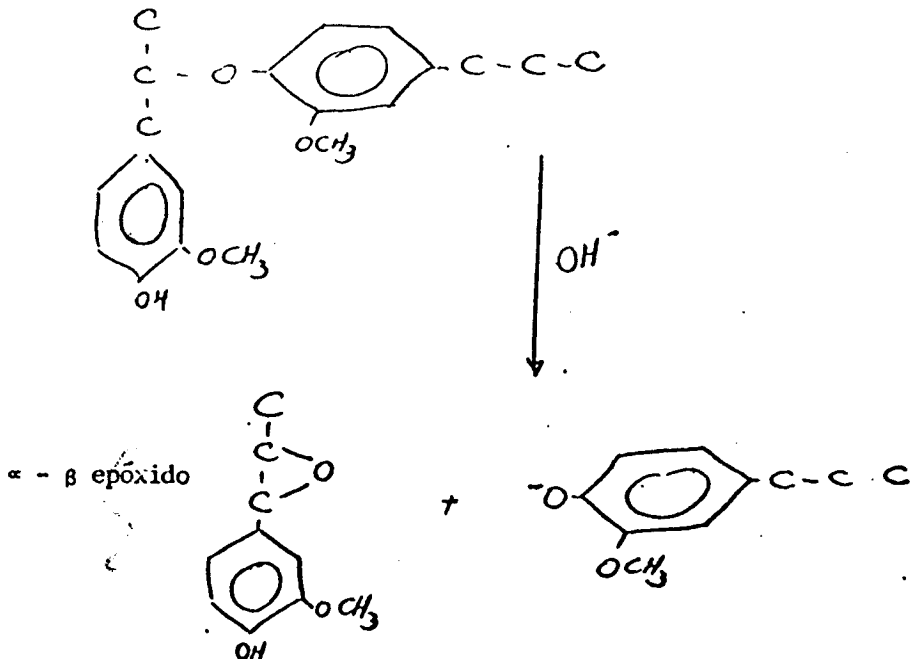


A quebra da ligação de éter β-O-aril é sem dúvida a mais importante das reações de remoção da lignina. Esta degradação é importante porque a molécula da lignina sendo tridimensional, precisa ser quebrada em pequenos fragmentos para ser diluída. A produção de novos grupos fenólicos pela quebra alcalina dos éteres fenólicos aumenta a solubilidade dos fragmentos. Porém, apenas a formação de grupos fenólicos sem a degradação concomitante não remove a lignina. Por isso quando se possuem uniões do grupo propano a outros grupos propanos ou a grupos fenólicos estas ligações precisam ser destruídas para a dissolução.

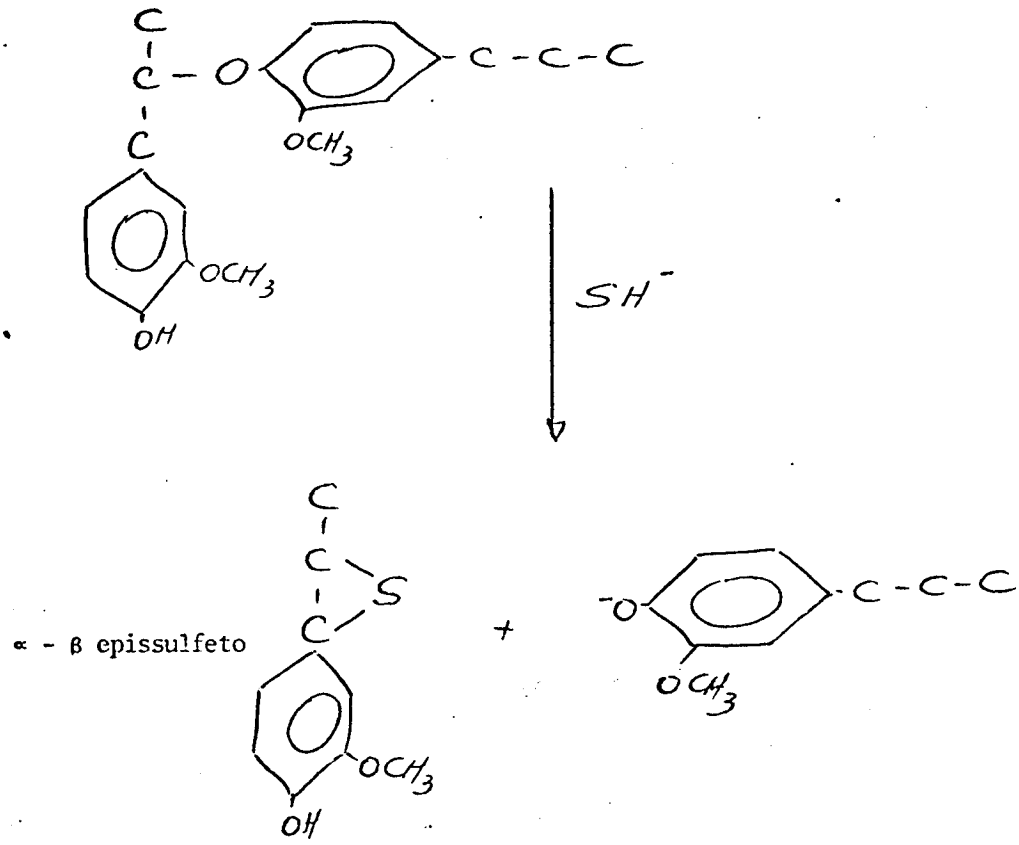
Uma das principais características da lignina kraft é o alto teor de grupos fenólicos livres que se devem à hidrólise das ligações de éter.

Quando se está dissolvendo a lignina ao longo do cozimento e o pH cai abaixo de 12 passa a ocorrer uma condensação de fragmentos de lignina que estavam no licor. Estes fragmentos condensados são mais estáveis no álcali e recobrem as fibras tornando mais difícil a sua deslignificação final. E também por isso que a lignina residual é mais difícil de ser removida. O processo kraft possui porém o íon hidrossulfeto que é muito mais específico para a lignina. Este íon é abundante no final do cozimento e se incumbe de continuar a deslignificação, embora a diferente velocidade, mesmo destes compostos de condensação. Por outro lado, o processo soda não possui o íon SH^- e a deslignificação no final do cozimento é prejudicada.

Os íons OH^- ou SH^- atacam preferencialmente as ligações β-O-aril, sendo que SH^- é mais específico. Desde que a lignina seja aquecida a mais de 140°C com álcali passa a ocorrer a seguinte degradação:

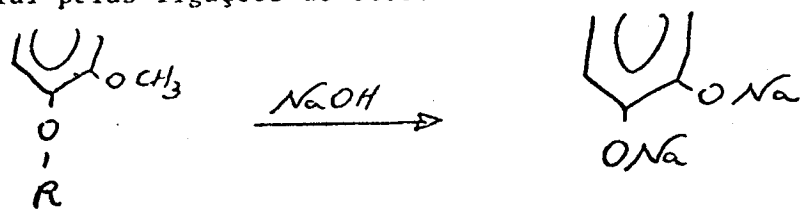


Entretanto o íon SH^- é mais específico e reage formando epissulfeto.



Estes O^- liberados reagem com sódio e formam fenolatos de sódio. Este é um dos sítios onde o sódio se une a matéria orgânica no cozimento. Outros sítios para o sódio são formados nas oxidações que conduzem a ácidos carboxílicos. Os fenolatos e carboxilatos de sódio são muito mais solúveis no licor.

Hidrólise alcalina ocorre também e é preferencial pelas ligações de éter.

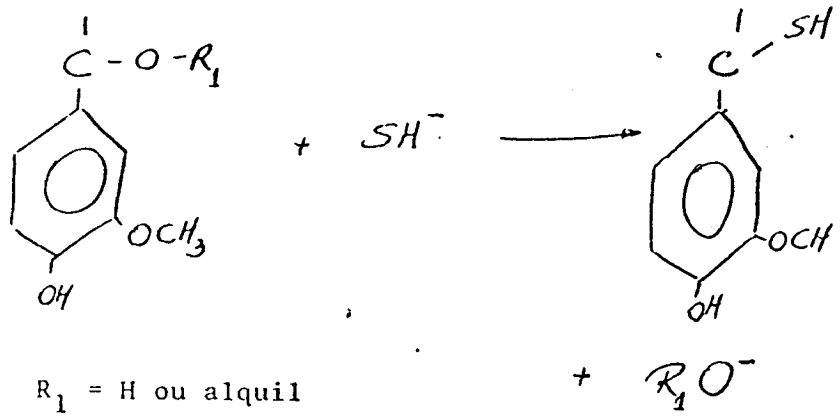


A desmetoxilação libera grupos CH_3 que se unem ao enxôfre para formar mercaptanas.

$CH_3 - S - CH_3$

dimetil-mercaptana

Mercaptanas são também formadas quando o íon SH^- quebra ligações de éter α ou β alquil ou atua sobre grupos OH.



R_1 = H ou alquil

As ligninas kraft contem mais grupos carboxílicos que a lignina nativa. Estes grupos ácidos ajudam a solubilização da lignina. A lignina kraft possui ainda 2,5 % de seu peso representado por enxofre que se uniu aos fragmentos da molécula da lignina original. Às vezes este teor de enxofre é bem menos que 2,5 %. A maneira como o enxofre é ligado à lignina ainda não é clara. Um grande número de compostos fenólicos de baixo peso molecular são encontrados no licor kraft. São compostos solúveis em éter como guaicol, vanilina, ácido vanilínico, etc.

A análise da lignina kraft, ou tiolignina como é chamada, é possível, visto que ela pode ser isolada por precipitação a partir da acidificação do licor negro. Este precipitado usualmente constitui-se de cerca de 75 % do material fenólico do licor. O restante do material fenólico que não se precipita são cetonas de baixo peso molecular formadas na deslignificação.

As ligninas kraft possuem análise elementar que varia ligeiramente com as condições de cozimento e com a madeira usada.

Sabe-se que o enxofre, embora participe marcantemente na deslignificação, contribui pouco para a estrutura da lignina kraft, já que ele atua mais como um catalisador.

A lignina kraft é menos condensada que a lignina do processo soda. Isso porque os íons SH^- evitam esta condensação, e também quebram a molécula recem-condensada.

O peso molecular da lignina kraft é baixo (1000 a 2000) mostrando a degradação que a molécula sofre durante o cozimento. Mesmo com baixo peso molecular, os fragmentos resultantes da degradação possuem similaridade química.

6.3 Reações dos carboidratos

O processo kraft é pouco seletivo e ataca carboidratos, principalmente hemiceluloses. O conhecimento destas reações é de importância pois permite estudos para preservação dos carboidratos pelo controle de reações de dissolução dos carboidratos.

Em uma deslignificação normal de madeira 75 % do álcali adicionado é consumido em reações com carboidratos.

São os seguintes os efeitos do álcali sobre os carboidratos:

6.3.1 Inchamento

O inchamento da madeira ocorre logo que esta toma contato com o licor, auxiliando a penetração do licor. Quando se trata a madeira com álcali existe uma concentração ótima do álcali que dá máximo inchamento e mínima remoção de hemiceluloses. Como a madeira é uma estrutura tridimensional, o álcali expande os carboidratos em todas as direções. Por lado a lignina é rígida e restringe esta expansão. Fica assim difícil o material interno ser removido pelo álcali, quando o inchamento é máximo.

6.3.2 Oxidação catalisada por álcali

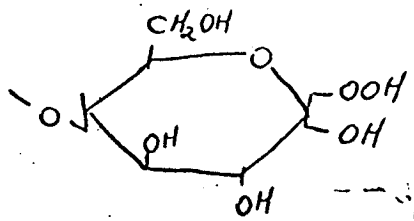
Xilanas e glucomananas são estáveis a esta reação mas a celulose é oxidada e dá origem a fragmentos de moléculas com baixo peso molecular. Esta reação é conhecida na indústria como envelhecimento da celulose ("aging").

$$(\text{Celulose})_n + O_2 \xrightarrow{OH^-} \text{fragmentos de baixo peso molecular}$$

Mattor propos um mecanismo iônico em dois estágios para explicar esta reação:

1º estágio

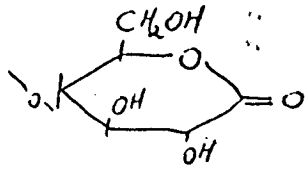
Os grupos terminais redutores sofrem oxidação e produzem hidroperóxido de celulose.



hidroperóxido

2º estágio

hidroperóxido - H_2O ⟶



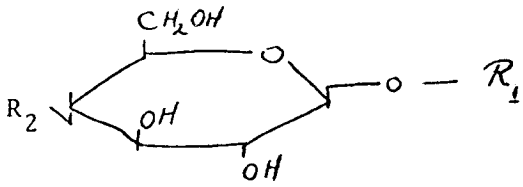
oxicelulose

A oxicelulose é sensível ao álcali e este manômero terminal é removido. Aparece um outro grupo terminal redutor que recebe nova oxidação e é removido e assim consecutivamente.

6.3.3 Hidrólise alcalina

Os glucosídeos formados nas reações entre fragmentos de carboidratos e de lignina são instáveis aos ácidos e estáveis ao álcali. Entretanto, dependendo das condições ocorre hidrólise do glucosídeo pelo OH^-.

Seja um glucosídeo de fórmula



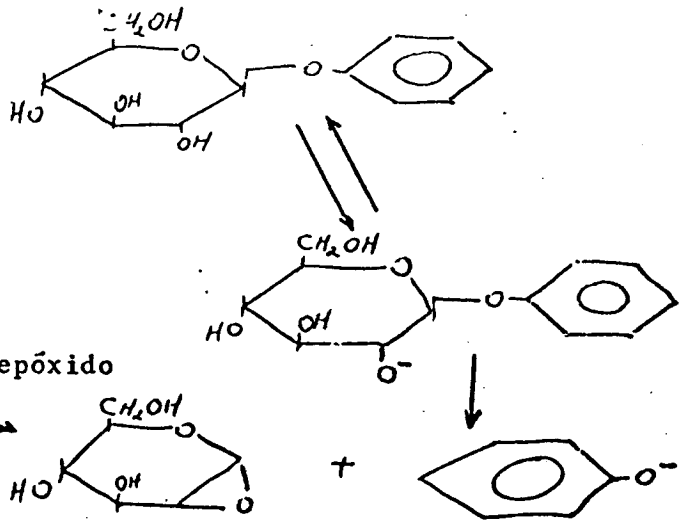
R_2 = cadeia

R_1 = fenil; CH_2 CH_2NO_2;

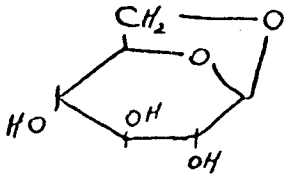
CH_2 CH_2 C - CH_3 ; etc
‖
O

Desde que R_1 seja eletronegativo ele atrai elétrons na sua direção. O oxigênio da ligação de éter fica mais positivo e susceptível ao ataque do OH^-.

Exemplo: hidrólise do fenil β-D-glucosídeo



O OH do carbono 2 é o mais eletronegativo. Ele permite a quebra da ligação glucosídica formando 1-2 epóxido que é instável. Este é decomposto para 1,6 anidroglucose ou levoglucosana.



levoglucosana

Em qualquer material que possui celulose e é aquecido demais e se queima ocorre a formação de levoglucosana.

Existem certas regras que governam esta reação de hidrólise: a) β-glucosídeos reagem mais rápido que α - glucosídeos; b) isômeros trans reagem mais rápido que isômeros cis.

A hidrólise alcalina é mais rápida para celulose, xilanas e galactanas e mais lenta para mananas.

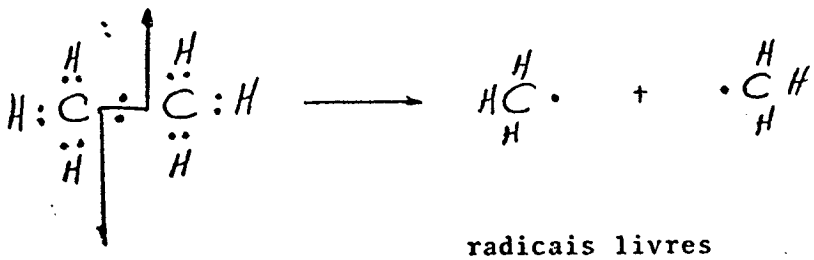
xilana > galactana > celulose >glucomanana

A xilana é bastante hidrolisada porque ela é inicialmente fragmentada, vai para a solução do licor e aí seus fragmentos vão sendo dissolvidos por hidrólise.

6.3.4 Reação de descascamento

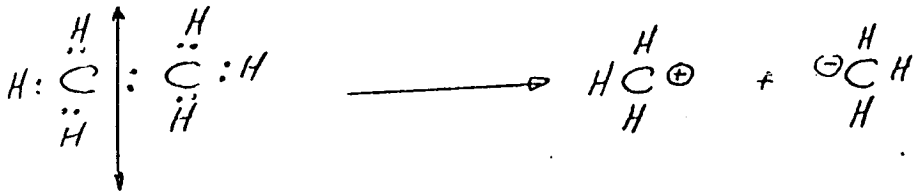
Para o perfeito entendimento deste tipo de reações faz-se mister conhecer o mecanismo de algumas reações orgânicas. Como se sabe, a maioria dos compostos orgânicos, quando reagem, passam por fases intermediárias. Quando ocorre a quebra de uma molécula orgânica pela quebra da ligação covalente pode ocorrer de que um eletron permanece em cada átomo ou ambos os elétrons permanecem em um dos átomos.

No primeiro caso temos um mecanismo chamado de radical livre e no último um mecanismo polar.



radicais livres

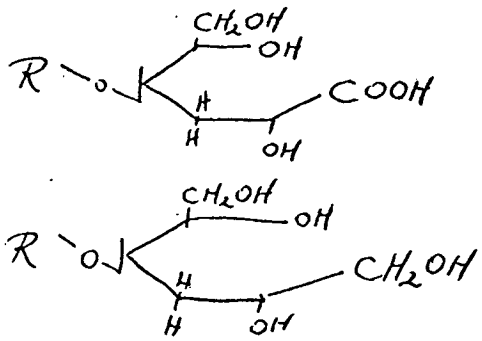
No mecanismo polar dois diferentes fragmentos são formados:



A reação de descascamento ou de "peeling" é uma reação de degradação que se inicia na extremidade redutora hemiacetálica e vai removendo as unidades monoméricas uma a uma. A remoção de um grupo terminal desprotege outro monômero que passa a terminal e assim a reação continua. Esta reação se encerra quando ocorrer a reação de término, ou seja, há a formação de um grupo terminal estável ao alcali.

Esta reação de descascamento é a mais importante reação de degradação da celulose e demais carboidratos da madeira.

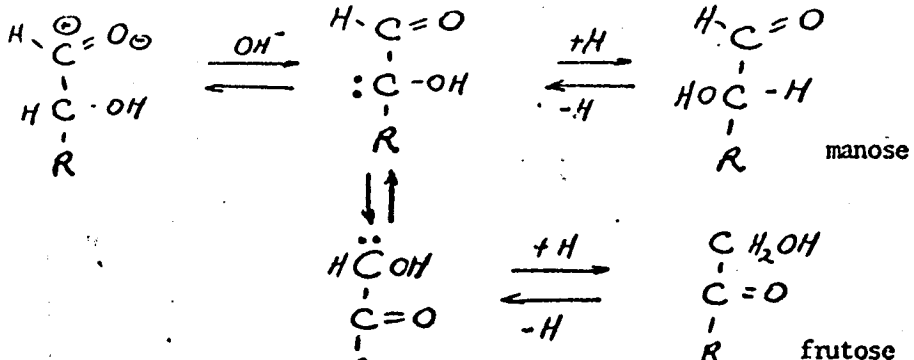
A forma de se interromper esta reação de degradação é oxidando o grupo terminal redutor para grupo carboxílico (exemplo, com polissulfetos) ou reduzindo-o para álcool (exemplo, com boridreto).



A reação de descascamento pode ser explicada por três reações modelares:

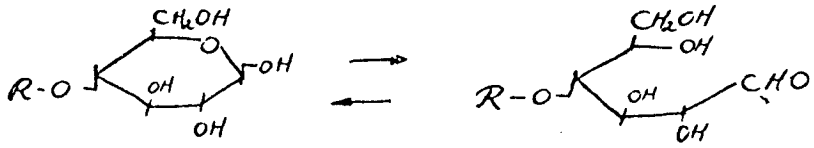
a) Epimerização

A glucose, a frutose e a manose, quando individualmente lançadas em meio alcalino, dão origem as outras duas por reação de epimerização.



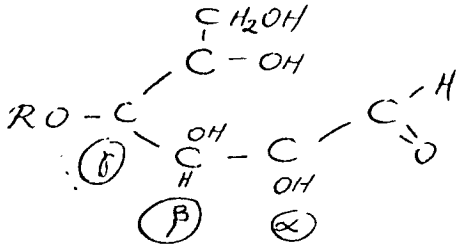
b) Eliminação de β-oxi-álcool

Os manômeros da extremidade redutora dos carboidratos, quando em solução, apresentam o equilíbrio.

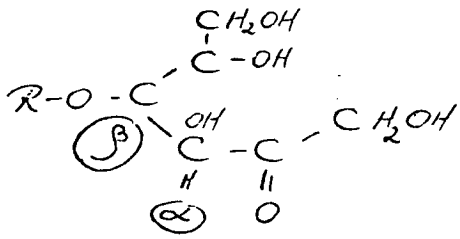


Conforme as formas abertas reagem novas formas cíclicas se abrem para manter o equilíbrio.

Nestes monômeros ocorre a seguinte situação:

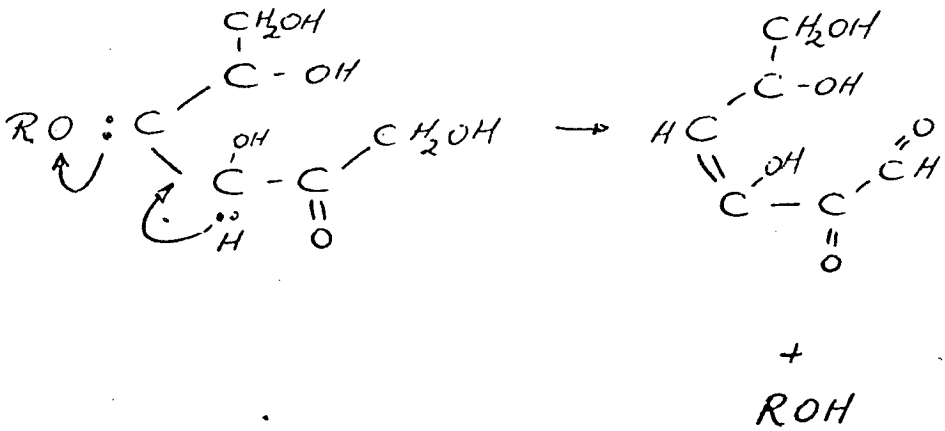


Como ocorre epimerização há a formação de



Neste caso há o deslocamento do carbono α e β. Desde que haja um H no carbono e um OR no carbono β ocorre uma eliminação deste OR facilmente.

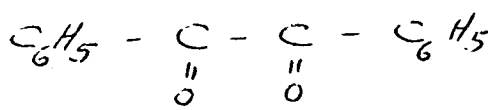
Esta reação ocorre em meio alcalino.



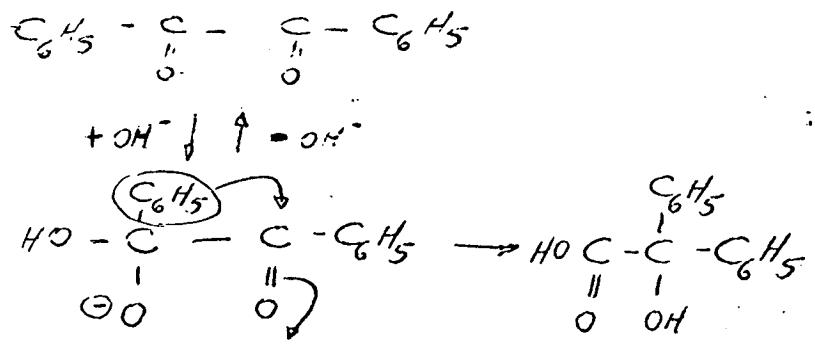
Consequentemente, a maior causa para que ocorra a reação de descascamento é a epimerização, que traz condições favoráveis para a eliminação de ß-oxi-álcool. Se evitada a epimerização e a unidade monomérica de glucose não se transformasse em frutose, não ocorreria a reação de degradação em questão.

c) Rearranjo do ácido benzílico

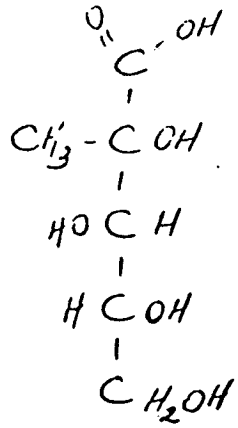
Seja a estrutura modelo



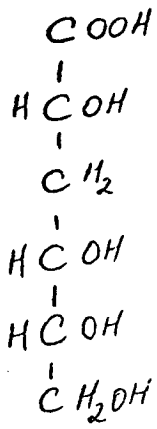
Em condições alcalinas esta estrutura com dois grupos carbonil cetônicos próximos sofre um rearranjo:



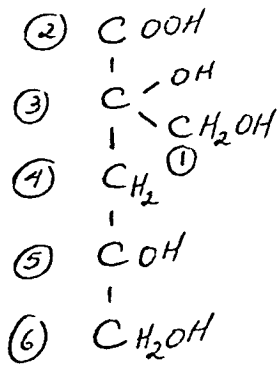
O grupo benzênico se transfere de carbono. É uma reação muito especial que ocorre com açúcares e que conduz a formação de ácidos sacarínicos



ácido sacarínico



ácido metassacarínico



ácido isossacarínico

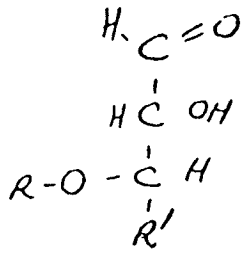
A reação de descascamento se inicia na extremidade redutora dos carboidratos da madeira e vai removendo as unidades monoméricas. Esta reação remove em geral 50 a 60 unidades e depois ocorre estabilização. Entretanto desde que ocorra quebra da cadeia internamente forma-se outra extremidade redutora que passa a sofrer a reação de descascamento.

O que ocorre com as unidades monoméricas depende do tipo de ligação.

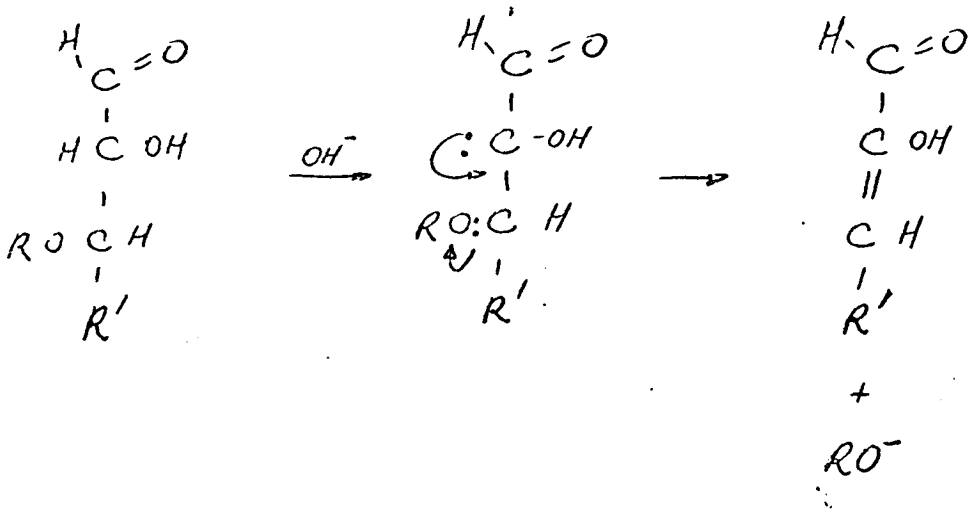
<u>Ligação (1→3)</u>

Esta ligação é pouco comum mas importante devido a facilidade de remoção das unidades monoméricas.

Seja um carboidrato ligado por 1 → 3:

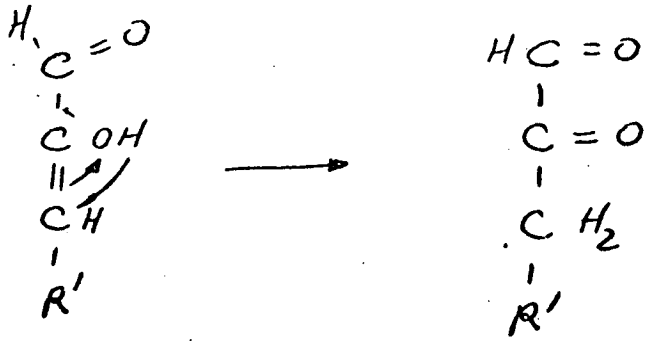


Para este caso a reação é rápida pois temos o carbono α com H e β com R-O

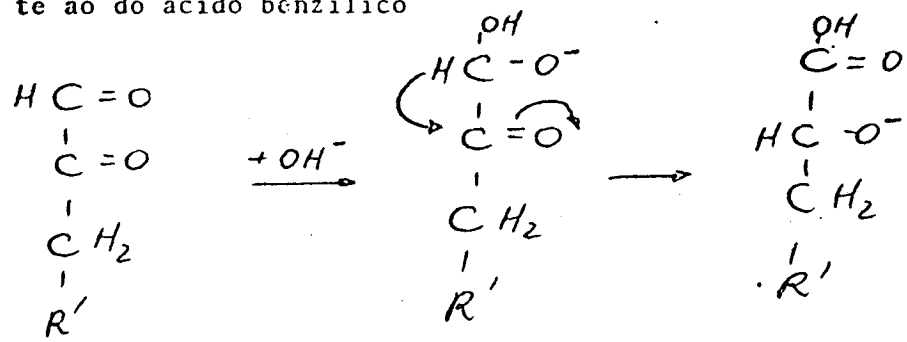


$RO^- + OH^- \rightarrow ROH$

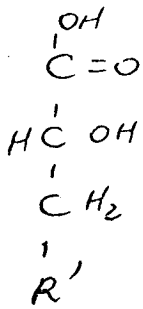
Devido a instabilidade do produto formado ocorre uma transformação conforme a seguir:



Passa a ocorrer a seguir um rearranjo semelhante ao do ácido benzílico

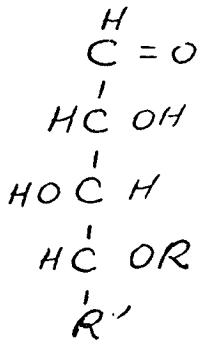


Como o carbono α é assimétrico o OH que se forma pode se locar de qualquer dos lados. O produto final é:

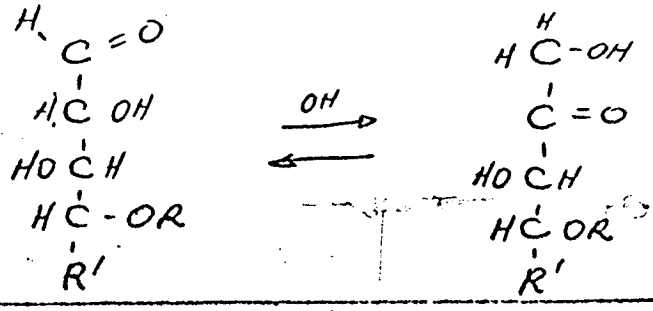


ácido metassacarínico
(estável em álcali)

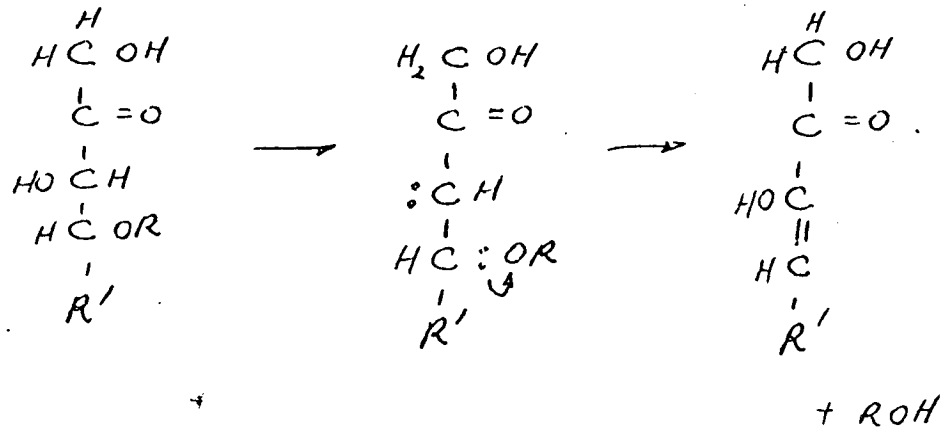
<u>Ligação (1 → 4)</u>

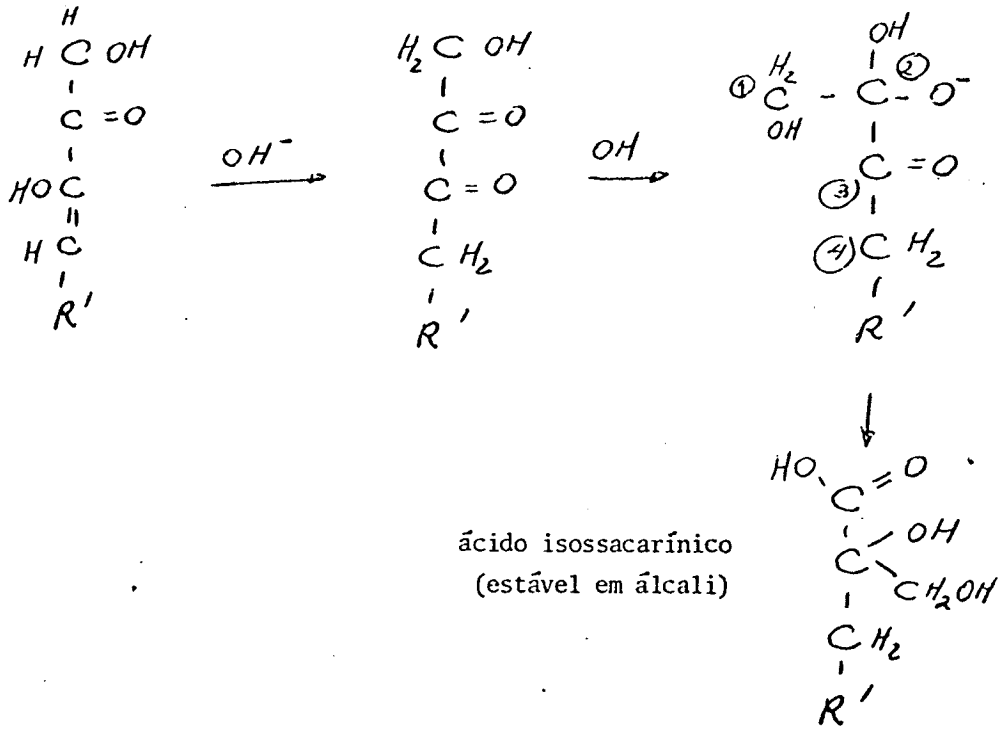


Neste caso tem-se o carbono α com H mas o β não possui OR. Infelizmente para a indústria de celulose ocorre a epimerização:

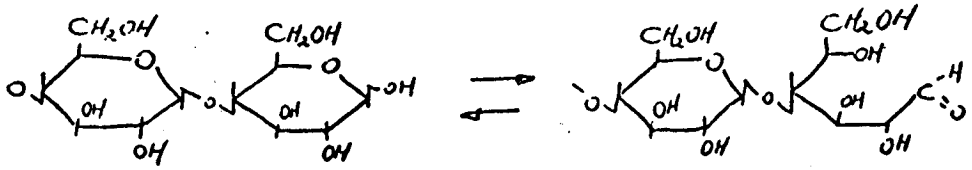


Com isso o carbono α passa a ser o carbono 3 e o 4 passa a β que agora contem OR.

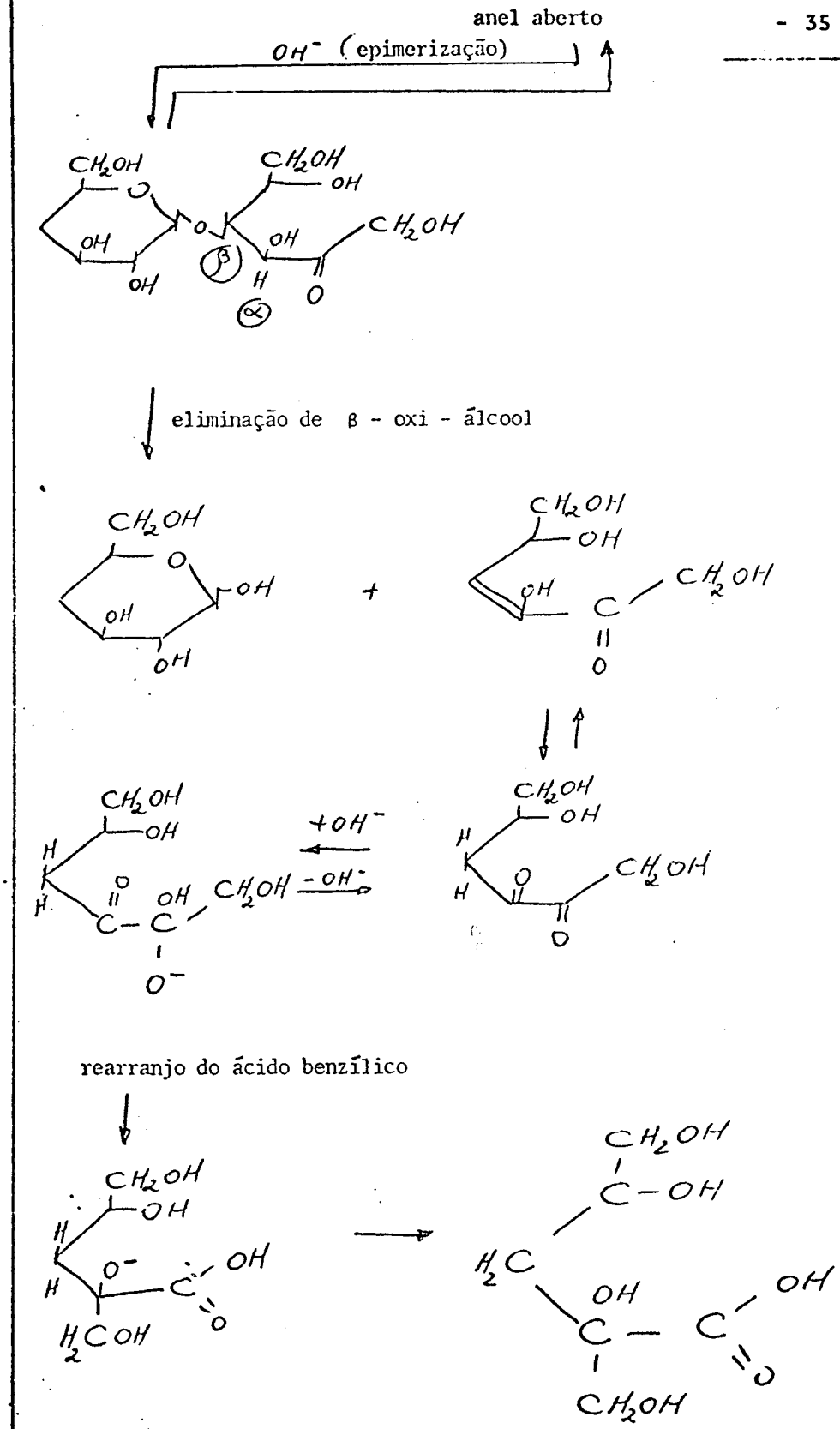




Na forma de Haworth a reação de descascamento para ligação (1 → 4) seria:



anel fechado (99 %) — anel terminal aberto(1%)



ácido gluco-isossacarínico

Em resumo:

cadeia → cadeia
fechada ← aberta

↓ ↑

epimerização

↓

eliminação de β - oxi - álcool

↓

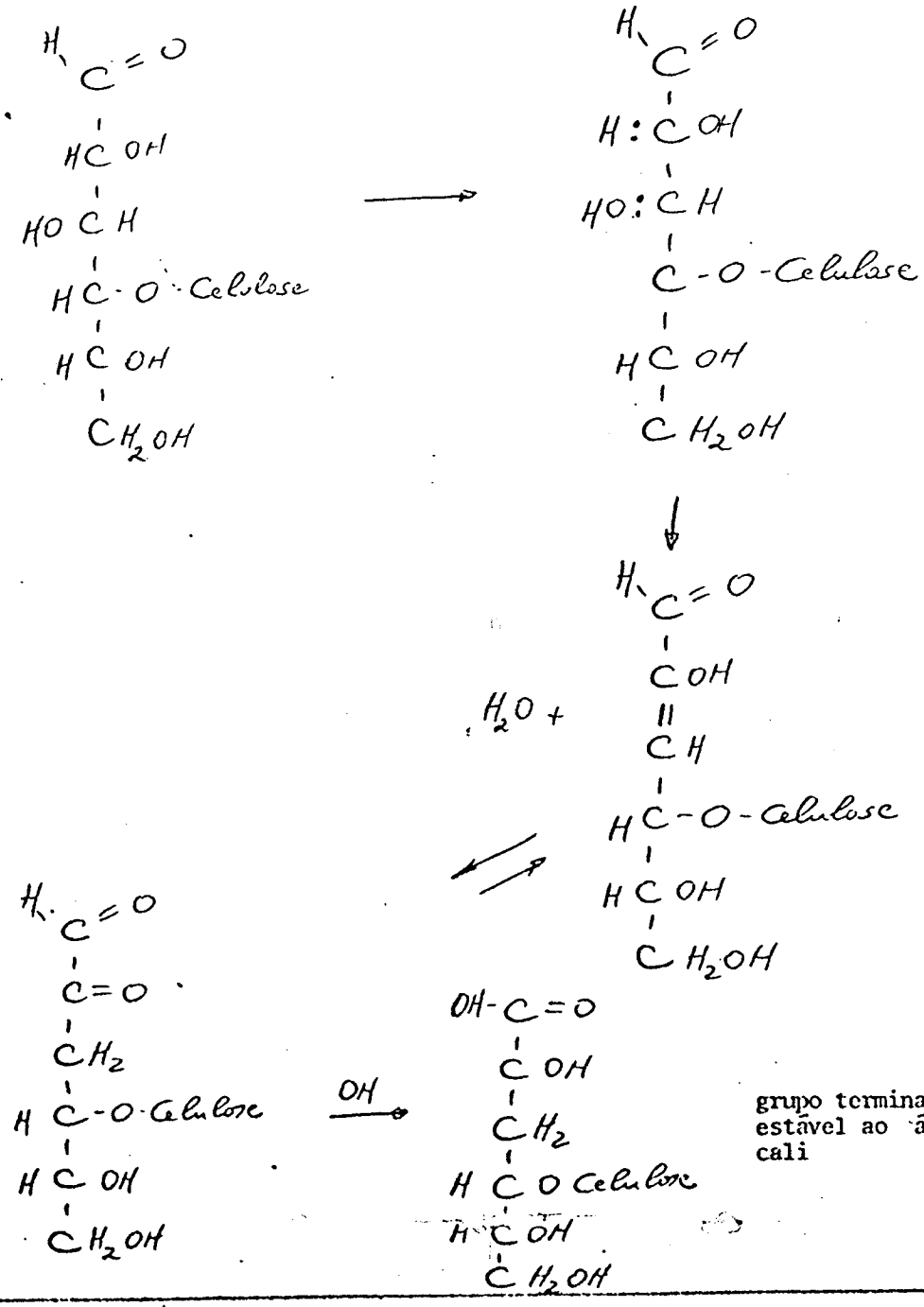
rearranjo tipo ácido benzílico

↓

formação de ácido sacarínico estável ao álcali

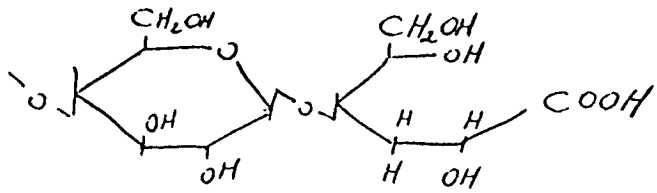
6.3.5 Reação de término

É a reação que traz a reação de descascamento' ao final pelo aparecimento de uma extremidade de cadeia estável ao álcali. Ela ocorre após remoção de 40 a 60 unidades monoméricas. Dependendo do tamanho do fragmento este é quase que totalmente dissolvido. É por isso que as hemiceluloses com baixo grau de polimerização são quase que totalmente destruídas pela reação de descascamento.



grupo terminal estável ao álcali

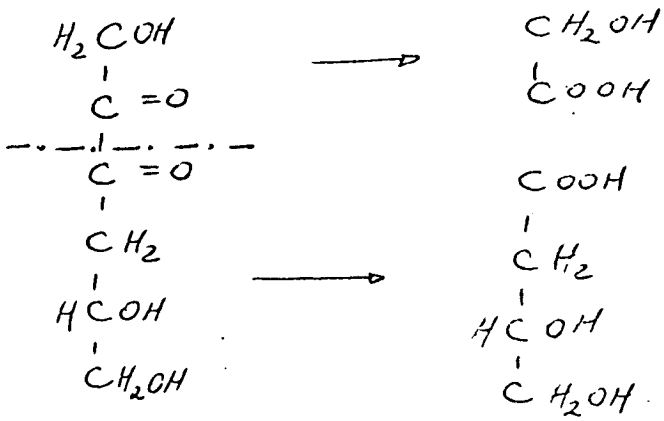
Na fórmula de Haworth:



grupo terminal estável ao álcali

6.3.6 Fragmentação de dicetonas

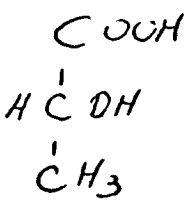
As dicetonas formadas durante a reação de descascamento podem ser fragmentadas originando ácidos orgânicos simples que são responsáveis pelo abaixamento do pH do licor de cozimento.



ácido glucólico

ácido β - γ hidroxi butírico

Pode ocorrer continuação da fragmentação formando-se:



ácido lático

ácido fórmico

6.3.7 Dissolução de hemiceluloses

O processo kraft oferece em média celulose com 45 % de rendimento, 5 % de lignina e 10 a 20 % de hemiceluloses. Destas uma grande parte é material reprecipitado de volta às fibras no final do cozimento.

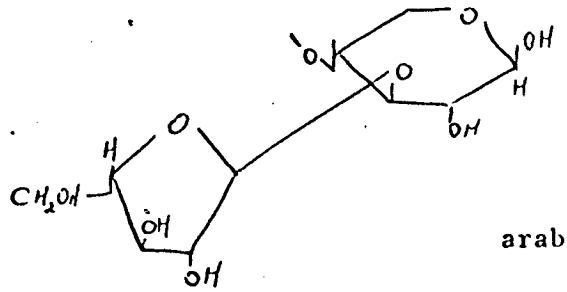
O álcali remove hemiceluloses e celulose de cadeias curtas por: oxidação catalisada por álcali, hidrólise alcalina e reação de descascamento. Estas reações de degradação provocam diminuição no grau de polimerização da celulose, o qual para o processo kraft está por volta de 1000.

No caso de hemiceluloses de ramificações ácidas (ácidos urônicos) a reação de descascamento ocorre até alcançar a unidade que contem a ramificação ácida. Neste ponto a epimerização não ocorre e não há continuidade para a reação de descascamento.

É por isso que as 4-0 metil glucurono arabino xilanas e 4-0 metil glucurono xilanas são mais estáveis em condições alcalinas.

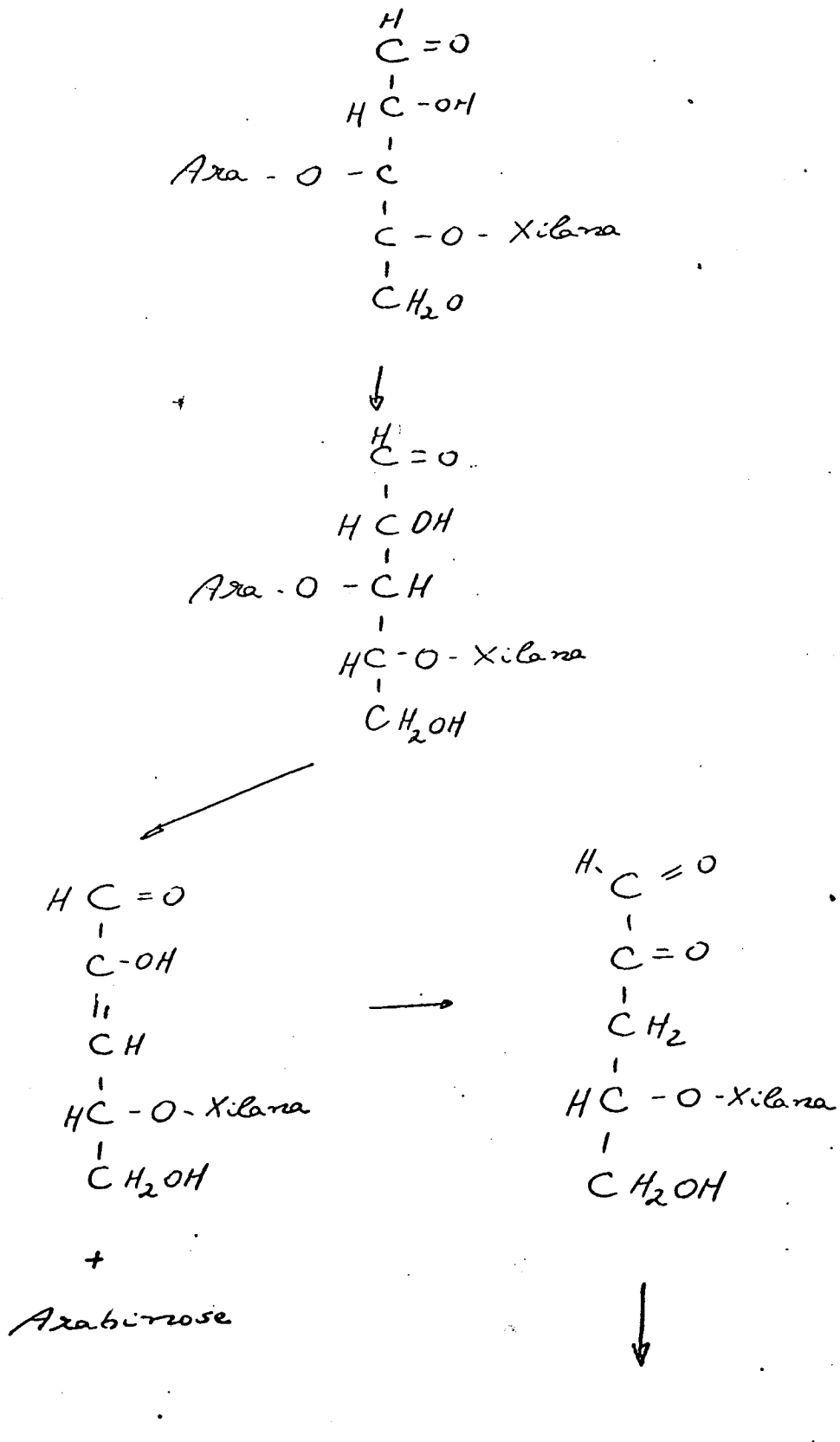
Existe porém muitas controvérsias sobre a proporção de retirada de ramificações ácidas. Alguns autores propõem que todas as ramificações acabariam sendo removidas. A maioria porém acredita que 2/3 das cadeias laterais são removidas e 1/3 permanece. Pode-se concluir do exposto que as ramificações ácidas protegem as xilanas de serem degradadas até o momento em que são removidas.

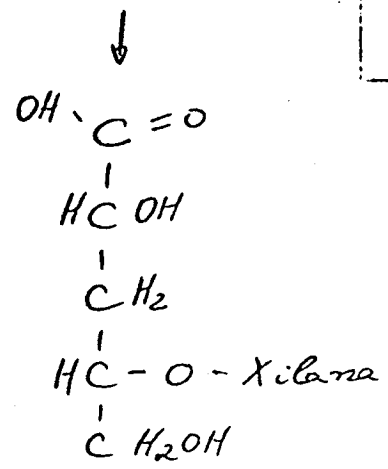
As hemiceluloses que possuem cadeias laterais de arabinose são protegidas da degradação. Isso porque a arabinose quando removida cria um ácido sacarínico no monômero de anidro-xilose ao qual estava ligada. Ácidos sacarínicos são estáveis em condições alcalinas. É por isso que as xilanas de coníferas são mais estáveis ao álcali.



arabinose ligada ao carbono 3 da anidro xilose

Esquematicamente:





ácido xilo metassacarínico
(estável ao álcali)

Conclui-se que a arabinose é um agente estabilizador bastante eficiente.

6.3.8 Hidrólise dos grupos acetil de hemiceluloses acetiladas

Por hidrólise os grupos acetil são removidos pelo álcali e as xilanas e galacto glucomananas tornam-se mais cristalinas em sua estrutura física.

6.3.9 Reprecipitação de hemiceluloses (xilanas)

A análise da celulose kraft, principalmente de folhosas, mostra que ela é rica em pentosanas.

McKinney propos uma teoria para explicar este fenômeno e esta teoria foi aceita por muitos anos. Segundo ele a xilana se liga à lignina por ligação glucosídica. Por ação do álcali a xilana se libertaria da lignina e se uniria à celulose.

$$\text{Xilana - O - Lignina} \xrightarrow{OH} \text{Xilana - O - Celulose}$$

Esta reação foi provada não ocorrer. Mesmo que se tome holocelulose, sem lignina, e se fizer polpa kraft, tem-se bastante xilana unida à celulose.

Yllner em 1956 realizando um experimento simples mostrou que a xilana se depositava sobre a superfície da fibra. Ele tomou uma pequena célula contendo algodão e pôs no digestor contendo licor e madeira. Ao final do cozimento notou que o algodão continha 12 % de xilana. Desta xilana adsorvida, 20 % estava aderida à celulose por co-cristalização.

A máxima adsorção de xilana não ocorre quando se tem máximo teor de xilana no licor e sim ao final do cozimento. A precipi[illegible] de xilana passa a ocorrer quando o pH cai a menos que 13,5 e é máxima a

pH próximo a 12. Se o pH for abaixado para menos que 10 precipita-se mais xilana, mas precipita-se também lignina degradada. É por isso que no final do cozimento tem-se que ter um residual de álcali, a fim de evitar a precipitação de produtos derivados da degradação da lignina.

Se o cozimento for realizado com parcelamento do NaOH, ou seja, com injeção de NaOH ao final do cozimento, remove-se melhor a lignina. Por outro lado o rendimento é diminuído por degradação de carboidratos e pela não precipitação de hemiceluloses já que o pH sobe no final do cozimento.

A adsorção de xilana requer alta temperatura.

Notou-se que a xilana que se precipita possui poucas cadeias ácidas laterais e pouquíssimos ou nenhum grupo acetil. Por esta razão a solubilidade da xilana é diminuída e o licor, que no final do cozimento é pobre em álcali, não consegue reter a xilana.

Esta xilana se precipita sobre a superfície das fibras numa forma mais cristalina.

Celuloses de madeiras de folhosas são muito ricas em xilanas na superfície externa das fibras.

6.3.10 Completa destruição de certos carboidratos

Carboidratos como pectina, arabinogalactana e amido são totalmente destruídos pelo álcali.

6.4 Remoção de extrativos

Os extrativos da madeira são bastante solúveis no licor kraft e são quase que totalmente colocados em solução no início do cozimento, durante o estágio I.

7. VARIÁVEIS DO PROCESSO

O cozimento da madeira para produção de celulose envolve um sistema de três fases: a fase sólida, constituída dos cavacos de madeira; a fase líquida, constituída da umidade da madeira e do licor de cozimento, e a fase gasosa, constituída de gases do interior da madeira e de vapores do licor.

Neste sistema deve-se considerar não apenas os fenômenos físicos, como a subdivisão da fase sólida, fluxo de fluído, fluxo de calor, etc. como também as variáveis físico-químicas envolvidas no processo.

Um processo kraft convencional é afetado pelas seguintes variáveis do cozimento:

a) espécie de madeira usada,

b) condição da madeira (umidade, comprimento e espessura do cavaco, deterioração, etc.)

c) licor de cozimento,

- concentração inicial de álcali ativo
- relação licor/madeira
- álcali ativo
- sulfidez

d) tempo até a temperatura máxima

e) tempo à temperatura máxima

f) temperatura máxima de cozimento (ou pressão de vapor.

Como em todas as operações comerciais, as condições de cozimento são fixadas conforme as necessidades econômicas. Às vezes precisa-se sacrificar rendimento e qualidade para se obter máximas produções com mínimos custos operacionais. Para se otimizar o cozimento, física ou econômicamente, é preciso se conhecer as variáveis envolvidas e quais seus efeitos na taxa de deslignificação, rendimento e qualidade da celulose.

7.1 Espécie de matéria-prima fibrosa utilizada

Embora o processo kraft não mostre qualquer limitação quanto a espécie de matéria-prima fibrosa, produzindo celulose de qualquer material vegetal, evidentemente a qualidade e a quantidade de celulose obtida varia conforme a espécie.

Entre nós o processo kraft mostra-se como o mais importante processo para deslignificar madeiras de espécies de eucalipto, *Pinus*, *Araucaria* e outros. Outras matérias-primas fibrosas como bagaço-de-cana, bambu, etc podem ser empregados. Qualquer tipo de vegetal fibroso é possível de ser tecnicamente empregado no processo kraft. No entanto, das matérias-primas utilizadas, a madeira é a mais importante. Os principais tipos de madeira comercialmente empregados podem ser classificados entre coníferas e folhosas. As primeiras se caracterizam por possuirem fibras longas e as segundas, fibras curtas. Consequentemente produzem celuloses com características diferentes. A celulose proveniente de coníferas mostra uma maior resistência ao rasgo e aquela proveniente de folhosas uma alta resistência à tração e ao arrebentamento e um maior rendimento em celulose.

7.2 Condição da madeira

O tempo e operações decorridas desde o corte das árvores até o carregamento dos cavacos no digestor

possui grande efeito na qualidade e rendimento da celulose. Tanto cavacos como toras armazenadas são sujeitas a deterioração e a alterações físicas que comprometem a qualidade da celulose. Existem por outro lado características específicas de cada madeira que afetam a qualidade da polpa.

A literatura especializada apresenta inúmeros trabalhos procurando correlacionar as características das fibras da madeira com as propriedades físico - mecânicas da celulose obtida pelo processo kraft.

Simplificadamente pode-se considerar as seguintes características da madeira como influenciando o cozimento kraft:

a) Densidade básica

A densidade básica da madeira, expressa pela relação entre o peso a.s. e respectivo volume verde ou saturado, está intimamente ligada às características anatômicas e químicas. Sua principal influência se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração do licor de cozimento, tempo de cozimento e qualidade da celulose. Geralmente as folhosas são mais densas que as coníferas. Com o aumento da densidade, dentro de uma mesma espécie vegetal, normalmente aumenta a espessura da parede celular, diminuem as resistências à tração e arrebentamento e aumenta a resistência ao rasgo.

b) Composição química

Os principais componentes químicos da madeira são: celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e compostos minerais.

Geralmente as folhosas são mais ricas em celulose e hemiceluloses enquanto que as coníferas possuem maior teor de lignina. Como consequência as folhosas dão maior rendimento em celulose, enquanto que as coníferas requerem condições mais drásticas de cozimento para se obter uma celulose com determinado grau de deslignificação.

Quanto aos extrativos e compostos minerais, dentro dos teores normais de ocorrência, não chegam a causar problemas graves dentro do processo sulfato ou kraft pelo fato da maioria deles serem solúveis no licor de cozimento. Teores elevados são prejudiciais pelo fato de consumirem parte dos reagentes usados na deslignificação da madeira e dificultarem a depuração e branqueamento da celulose.

c) Casca

A madeira pode ser processada com ou sem casca.

Normalmente a casca da madeira é removida pois tem-se observado que a casca:

1º) diminui o rendimento obtido por carga de digestor, embora o rendimento em matéria seca produzida seja aumentado

2º) diminui a alvura da celulose

3º) diminui as resistências físico-mecânicas da celulose

4º) dificulta a purificação ou depuração da celulose

5º) causa problemas durante o branqueamento da celulose

Apesar disto há uma forte tendência para o emprego da madeira com casca devido o encarecimento que está ocorrendo no abastecimento da matéria-prima para as indústrias de celulose além da evolução e aperfeiçoamento da tecnologia do processo.

d) Umidade

Pequenas alterações no teor de umidade da madeira tem mostrado pequeno efeito no rendimento e na qualidade da celulose. Entretanto uma redução muito alta no teor de umidade afeta a ambos. A madeira quando muito seca conduz a menor rendimento e a menor grau de polimerização da celulose. A perda em qualidade é provavelmente causada pela maior concentração do álcali que toma contato inicial com os carboidratos. A presença de umidade normalmente dilui o álcali que está-se difundindo através da parede celular.

e) Dimensões dos cavacos

Para facilitar a penetração do licor de cozimento a madeira é reduzida a cavacos. O licor penetra os cavacos em todas as direções dado o fato das paredes celulares serem permeáveis a soluções alcalinas. Importante consideração é a uniformidade dos cavacos. Cavacos muito grandes são mais difíceis de serem penetrados pelo licor de cozimento e como resultado ficam subcozidos, o que aumenta os teores de rejeitos e lignina residual da celulose. Cavacos muito pequenos (mini-cavacos), misturados com cavacos normais, são super-cozidos, o que leva a uma diminuição do rendimento, viscosidade e resistências físico-mecânicas da celulose.

O tamanho do cavaco é sem dúvida uma importante variável. Até recentemente admitia-se que a única dimensão importante do cavaco era seu comprimento. Hoje considera-se como a mais importante dimensão a espessura do cavaco. Quando o licor toma contato com o cavaco, ele inicia a deslignificação na superfície e depois vai penetrando para dentro do cavaco. Neste movimento para dentro do cavaco as fibras externas continuam a estar em contato com o licor. Ao final do cozimento estas fibras não só estarão deslignificadas como também altamente degradadas. Esta degradação pode ocorrer mesmo antes do cavaco estar cozido, se a sua espessura for grande.

Baseando-se nestas considerações poder-se-ia supor que o cavaco ideal seria aquele constituído de uma única fibra. Com estes cavacos ideais o cozimento se encerraria tão logo a lignina da lamela média e parede secundária fosse removida. Esta fibra possuiria 3 a 5 % de lignina residual e seria muito pouco degradada. A sub-divisão mecânica da madeira para estas dimensões ideais é obviamente impossível, por métodos clássicos. A lignina da madeira é tão rígida, mesmo nos cavacos de madeira fresca, que na sub-divisão resulta praticamente serragem. A individualização das fibras por processos mecânicos seguida de deslignificação não tem sido bem sucedida ainda.

Os cavacos convencionais de madeira possuem entre 1,5 a 2,5 cm de largura e comprimento e 0,2 a 0,5 cm de espessura. Alguns autores sugerem se trabalhar com cavacos uniformes e pequenos. Isso garantiria maior rapidez e uniformidade no cozimento, com menor consumo de energia no final do cozimento. A ação de corte das fibras seria maior mas tem-se mostrado que não chega a interferir na qualidade da celulose.

f) Tempo e condições de armazenamento da madeira

A madeira após a derrubada e corte da árvore pode ser armazenada na forma de toras ou cavacos. Existem inúmeros estudos procurando determinar a influência do tempo e condições de armazenamento sobre a celulose resultante. A maioria das conclusões são ainda contraditórias dado o grande número de variáveis envolvidas. De uma maneira geral a madeira recem-cortada tem-se mostrado de melhor qualidade para a produção de celulose. Todo esforço deve ser feito no sentido de se armazenar as toras e cavacos um tempo mínimo, mas que seja compatível com a continuidade da operação.

Hoje existe uma nova tendência no uso de cavacos, que é aquela onde árvores integrais são transformadas em cavacos. Estes cavacos contendo casca, pedaços de raízes e folhas devem ser levados imediatamente ao digestor, o que evita sua deterioração e perda de umidade por armazenamento.

7.3 Licor de cozimento

O licor de cozimento kraft, altamente alcalino, deslignifica tanto madeira de coníferas como folhosas muito rapidamente. A presença de resinas não é problema pois o licor as saponifica.

Os cavacos de madeira com dimensões médias de 2,0 x 2,5 x 0,5 cm são introduzidos no digestor. Quando estes cavacos são compactados eles atingem uma densidade de 150 a 220 kg/m^3. No início do cozimento os cavacos geralmente possuem uma umidade de 20 a 50 %.

O licor de cozimento quente é carregado enquanto os cavacos alimentam o digestor. Isso aumenta a compactação dos cavacos. O licor de cozimento é constituído de licor branco forte, licor negro para completar volume e da água da madeira. A relação licor/madeira é de normalmente 2,5 a 4 toneladas de licor por tonelada de madeira. Na prática industrial costuma-se trabalhar com m^3 de licor/t de madeira admitindo-se como igual a 1 a densidade do licor.

O licor branco forte que provem da caustificação possui cerca de 100 g Na_2O/l. A relação entre sulfeto e soda varia entre fábricas e deve ser mantida constante dentro de cada fábrica.

A concentração de 100 g Na_2O por litro é muito alta para cozimento, o que daria excessiva degradação. Por isso, o licor branco forte deve ser diluído antes de ser adicionado ao digestor. A diluição é feita com licor negro fraco que provem dos lavadores da celulose não-branqueada. A concentração inicial do licor de cozimento deve ser calculada a partir dos valores das concentrações individuais dos licores branco forte, negro fraco e da água da madeira. Esta concentração inicial alta é apenas temporária. Tão logo o cozimento se inicia, pela elevação da temperatura, o álcali passa a ser consumido por reações com carboidratos, lignina e extrativos, e a concentração diminui.

A concentração inicial do cozimento depende de:

a) álcali ativo aplicado; expresso como % Na_2O ou % NaOH base madeira a.s.

b) relação licor/madeira

Álcali ativo

Comercialmente se emprega uma percentagem de álcali ativo que varia de 10 a 20 %, dependendo do tipo de madeira, tipo e qualidade da celulose que se quer obter, e dependendo inclusive das outras variáveis do processo. Por exemplo, é fundamental que se pré-fixe a concentração do licor em termos de g/l, o que pode ser conseguido conhecendo-se a relação licor-madeira, o que será visto mais a frente.

Mantendo-se constantes todas as variáveis envolvidas no cozimento, o aumento do álcali ativo conduz à uma diminuição do rendimento, % de rejeitos e teor de lignina residual.

Para a produção de um dado tipo de celulose, a diminuição do álcali ativo geralmente requer em contrapartida, menor relação licor-madeira, maior temperatura ou maior tempo de cozimento.

Altas concentrações de álcali ativo não são recomendadas dado o ataque que a celulose e hemicelulo

ses podem sofrer o que diminue o rendimento e produz uma celulose de resistências físico-mecânicas inferiores.

Sulfidez ou Sulfididade

Na prática industrial a sulfidez varia entre 15 a 35 %, determinada principalmente pela eficiência do sistema de recuperação. Sulfididades menores que 15 % resultam em celuloses que se aproximam à celulose soda, com excessiva degradação de carboidratos. Sulfididades maiores que 35 % não são recomendáveis por problemas ambientais e porque a taxa de deslignificação torna-se muito mais lenta. Nesta faixa, o aumento de sulfidez corresponde a um pequeno aumento no rendimento. Não interessa porém substituir todo o NaOH por Na_2S pois deve-se ter NaOH no licor para remover a lignina degradada e mantê-la em solução. A substituição total do NaOH por Na_2S só é viável quando se trabalha em fase vapor, com deslignificação rápida a altas temperaturas.

A presença dos íons sulfeto, embora altamente desejável pelo seu efeito na deslignificação, provoca o aparecimento de gás sulfídrico, mercaptanas, sulfetos e dissulfetos orgânicos, todos gases de mal odor. O radical metílico da lignina combina-se com o sulfeto para formar metil mercaptana (CH_3SH), dimetil mercaptana (CH_3SCH_3) e dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3). H_2S, metil mercaptana e dimetil mercaptana são produtos voláteis e com odor facilmente perceptível pelo olfato humano.

Relação licor/madeira (fator de diluição)

A relação licor-madeira fornece o volume de licor empregado para uma determinada quantidade absolutamente seca de madeira. É expressa em termos de litros/kg, m^3/t; kg/kg ou t/t.

A relação licor-madeira está intimamente ligada à concentração do licor, em termos de álcali ativo, sulfidez, etc. e à concentração em termos de g/l ou kg/m^3. Desta maneira pré-fixando-se uma destas variáveis, qualquer alteração na segunda se refletirá numa alteração da terceira.

Normalmente se empregam relações licor-madeira entre 2,5 :1 a 4:1. Dependendo do tipo de digestor pode-se trabalhar com relações bastante baixas o que se constitui numa vantagem quando o licor é recuperado.

A combinação das variáveis álcali ativo e relação licor/madeira é que determina a concentração do licor. Em resumo, a mais importante variável do licor é a sua concentração. As outras duas variáveis são importantes porque elas controlam a forma como a concentração se altera durante o cozimento. O álcali vai sendo consumido por reações com compostos orgânicos da madeira e vai formando compostos solúveis no licor. No processo soda existe uma relação de consumo de soda por madeira e esta é em média 0,26 g de NaOH consumida por grama de madeira (ou 0,20 g Na_2O/g de madeira). No processo kraft a relação está entre 0,17 a 0,23 g de Na_2O/g de madeira dissolvida.

Nas condições industriais a concentração inicial do cozimento é de 40-50 g Na_2O/l e a final 3 a 10 g Na_2O/l. Pode-se observar do exposto que das tres variáveis em questão duas são independentes (álcali ativo e relação licor/madeira) e a terceira (concentração) é fixada pelos valores das outras duas.

O estabelecimento do álcali ativo e da relação licor/madeira é controvertido. Do ponto de vista de economia das operações, para se garantir mínimo custo de evaporação do licor negro e mínimo consumo de álcali, deve-se usar as máximas concentrações possíveis. Isso só seria realizável até o ponto em que o volume de licor seria tão pequeno e a concentração de licor tão baixa ao final do cozimento que a lignina dissolvida se reprecipitaria de volta às fibras.

Altas relações licor/madeira garantem distribuição mais uniforme do licor nos cavacos.

Deve-se cuidar para evitar altas temperaturas e altas concentrações pois a degradação seria excessiva.

7.4. Tempo até a temperatura máxima

O ciclo total do cozimento pode ser considerado como a soma do tempo até a temperatura máxima e do tempo à máxima temperatura. Esta condição de cozimento é muito variável, dependendo do uso final da celulose e da decisão de cada fábrica. A relação "tempo até"/"tempo a" depende dos processos industriais, buscando-se sempre a otimização da relação.

O tempo que se toma para atingir a temperatura máxima é denominado tempo até a temperatura máxima. É uma variável que precisa ser levada em conta nos processos kraft descontínuos convencionais e mesmo em alguns processos contínuos. Neste tempo de elevação da temperatura uma boa parte da madeira é dissolvida, principalmente carboidratos. Mesmo a deslignificação ocorre parcialmente antes de se atingir a máxima temperatura.

Na verdade, dentro do digestor existem duas fases de temperatura no período de aquecimento: a fase líquida, onde se fazem as leituras da temperatura do cozimento, e a fase sólida, cavacos, com temperatura menor. Apenas as fibras superficiais dos cavacos, as quais estão em contato com o licor possuem temperatura igual à do licor. Estas fibras sofrem grande degradação. Dentro dos cavacos existe a umidade da madeira que pela elevação da temperatura torna-se vapor. Este vapor exerce uma pressão negativa contra a penetração do licor e retarda esta penetração. Quando a pressão interna torna-se maior que a externa, os gases e vapores de dentro dos cavacos escapam e passam para a fase líquida. Nesta hora o líquido licor penetra e ocupa vazios no interior da madeira. Na fase de aquecimento ocorre uma troca de fases no interior dos cavacos. A penetração nos processos convencionais vai-se fazendo lentamente e esta é a razão que não ocorre tanta degradação na madeira por excessivo contato com o licor alcalino de cozimento.

Nolan, 1972, afirma que a deslignificação inicia-se na superfície dos cavacos quando a temperatura atinge cerca de 156°C. A deslignificação iria se movendo para a interior do cavaco, constituindo uma reação que ocorreria nesta interface. Mais para o interior do cavaco não haveria deslignificação. Atrás desta interface, mais deslignificação iria ocorrendo conforme a temperatura se elevaria e o álcali iria se difundindo através das fibras parcialmente deslignificadas, em direção à interface de reação. Ao mesmo tempo, os produtos de reação formados difundem-se na fase líquida e são encaminhados por difusão para as regiões menos concentradas neles, ou seja, para fora do cavaco.

Quando se atinge a máxima temperatura provavelmente a interface de reação atingiu o centro do cavaco. Nesta temperatura a velocidade de reação é alta e a deslignificação se processa rapidamente.

7.5. Tempo à máxima temperatura

O tempo à máxima temperatura está ligado às características pré-fixadas no projeto, pois ele interfere na produção da fábrica. Diminuição no tempo de cozimento é desejável, mas deve-se associá-lo com o ótimo grau de deslignificação que rendesse máxima economia no sistema.

Cavacos pequenos, concentração mais alta de álcali e maiores temperaturas conduzem a menor tempo de cozimento. Durante o cozimento à máxima temperatura, quanto maior o tempo, maior é o contato dos carboidratos da superfície dos cavacos com o álcali. Qualquer mecanismo que diminua o tempo de cozimento, mantendo-se constante as outras variáveis, diminuirá a degradação e aumentará o rendimento e a qualidade da celulose.

Do ponto de vista de degradação de carboidratos o tempo à máxima temperatura é muito importante. O tempo à máxima temperatura deve ser fixado em função da quantidade de lignina que foi removida na fase de aquecimento até a máxima temperatura. Entretanto o tempo à máxima temperatura não é tão perigoso quanto poderia ser. A razão é que após a fase inicial do cozimento, grande parte do álcali foi consumido. Isso evita a combinação de dois fatores altamente degradantes da celulose: alta temperatura e alta concentração de álcali.

O tempo de cozimento à máxima temperatura varia de 15 a 20 minutos até 120 a 150 minutos. Os cozimentos curtos podem servir para dois propósitos: a) obtenção de celuloses kraft semi-químicas de alto rendimento; b) obtenção de celuloses químicas branqueáveis utilizando-se de temperaturas de cozimento mais altas (175-185°C).

No final do cozimento a pressão é aliviada no topo do digestor e deixa-se uma pressão residual de 4 a 5 atmosferas. Em alguns casos, licor negro quente é bombeado para a base do digestor para desmanchar o bolo de celulose densamente concentrada na base do digestor. A celulose é então descarregada pela abertura de uma válvula na base do digestor para um tanque de descarga.

7.6 Temperatura máxima de cozimento

A temperatura de cozimento é a principal variável do cozimento, desde que haja álcali suficiente. Em cozimentos convencionais descontínuos e mesmo em contínuos, a temperatura passa se elevando a maior parte do cozimento. Tão logo se atinge a temperatura máxima, esta é mantida constante até o final do cozimento.

Em cozimentos kraft normais a temperatura máxima de cozimento varia de 160 a 175°C. Entretanto ocorre deslignificação e remoção de carboidratos a temperaturas mais baixas, embora a menores velocidades. A temperatura máxima está inter-relacionada às outras variáveis, como tempo, concentração de álcali e tamanho dos cavacos. O fator H de Vroom condensa em um só parâmetro a inter-relação tempo/temperatura no cozimento kraft.

A tendência atual é se aumentar a temperatura máxima e reduzir o tempo de cozimento. Isso resultará em aumento de capacidade de produção e provavelmente em melhor qualidade da celulose.

8. MODIFICAÇÕES DO PROCESSO KRAFT

Durante os últimos anos foi possível se observar que o processo kraft de produção de celulose passou a sofrer novos desenvolvimentos. Atualmente, celuloses kraft

de altas alvura, limpeza e resistência são oferecidas no mercado.

Os problemas de momento que vêm pressionando o processo kraft são os relacionados ao meio-ambiente e à diminuição na oferta de madeira. Por isso observa-se que a maior parte dos esforços no sentido de se desenvolver tecnologia se concentra em:

a) aumentar o rendimento do processo;

b) utilização de novas fontes de fibras;

c) diminuição da poluição do ar e das águas.

Tem-se a impressão que muito dificilmente se encontrará outro processo de produção de celulose que conduza a uma qualidade tão boa como a de celulose kraft. Entretanto, é quase certo que as pressões ambientais forçarão aos produtores e consumidores de celulose a reconsiderarem as suas exigências em qualidade.

Assim, muitas tentativas tem sido feitas buscando modificar o processo kraft convencional com a finalidade de aumentar o rendimento e diminuir a poluição.

Embora seja possível se encontrar pela pesquisa um aditivo que torne ótimo o processo kraft quanto a sobreposição aos problemas atuais, parece que esta descoberta ainda está longe de ocorrer. Não existem também garantias que este reagente exista ou que possa ser fabricado a um preço econômico. Os conhecimentos atuais sobre a estrutura e reações da lignina são ainda obscuros e insuficientes para melhor definir o reagente desejado.

A pesquisa deveria ser direcionada na busca de um composto alternativo para o Na_2S, que melhorasse o rendimento e reduzisse a poluição. Se este reagente não for encontrado, os custos de investimentos e operacionais do processo kraft continuarão a subir, principalmente pela crescente ênfase em combate à poluição. Isso obrigará a construção de unidades cada vez maiores, num rítmo sem previsão de limites. Como resultado, o custo de instalação de novas fábricas e o custo de fabricação da celulose tenderão a subir drasticamente, até que os problemas daí advindos limitarão o aparecimento de novas fábricas.

Note-se que no início da década de 1960 uma fábrica de 100 toneladas/dia era dita economicamente rentável. Hoje, quinze anos depois, uma fábrica kraft para ser rentável precisa fabricar 500 t/dia, ou seja, cinco vezes mais.

Modificações na tecnologia do processo kraft são portanto necessárias e a busca por elas motivou o aparecimento de algumas novas tecnologias que serão discutidas brevemente.

8.1 Aceleradores da deslignificação

O licor kraft deslignifica a madeira mais rapidamente que o licor soda porque possui Na_2S. Conforme já visto, os íons S^{2-} reagem com a água e conduzem íons SH^- que atacam a lignina mais seletivamente que os íons OH^-, degradando-a rapidamente.

Existem alguns compostos que atuam como aceleradores da deslignificação. Nitrobenzeno e hidroxilamina são dois exemplos. A hidroxilamina possui pequeno efeito, mas o nitrobenzeno é um acelerador bastante eficiente para a deslignificação kraft. Tem-se mostrado que um licor soda contendo 10 % de nitrobenzeno deslignifica a madeira tão rapidamente quando o licor kraft. Infelizmente, as propriedades da celulose resultante são inferiores às da celulose kraft convencional. Isso se deve a ação não seletiva do nitrobenzeno que degrada tanto carboidratos como lignina.

Embora as propriedades da polpa fossem inferiores, a descoberta de Clayton & colaboradores em 1968, de que o nitrobenzeno acelera a deslignificação, motivou os pesquisadores, que assim passam a acreditar que realmente deve existir um reagente ideal. Este reagente ideal para deslignificação deve ter as seguintes características:

a) deve ser seletivo, não atacando os carboidratos e degradando a lignina tão rapidamente ou mais que o hidrosulfeto;

b) não deve produzir sub-produtos tóxicos ou nocivos;

c) não deve afetar a eficiência com que o NaOH possa ser recuperado;

d) deve por sua vez ser recuperado com alto rendimento para ter um re-uso econômico;

e) deve ser barato.

A descoberta de um reagente deste tipo, que substituisse total ou parcialmente o Na_2S, eliminaria os gastos cada vez maiores que são necessários para o combate à poluição.

No caso do novo reagente ser mais seletivo que o SH^- pela lignina, haveriam também os ganhos em rendimento, que tornariam a prática mais econômica.

8.2. Processo pré-hidrólise kraft

Pelos processos tradicionais de produção de celulose pode-se obter dois tipos principais de produtos: celulose para papel e papelão e celulose solúvel. Quando se produz celulose para papel, não é desejável a remoção de todas as hemiceluloses pois estas aumentam o

rendimento e melhoram o refino da polpa. Na fabricação de celuloses para dissolução estas hemiceluloses devem ser removidas porque apenas a alfa-celulose é de interesse. Também a lignina e extrativos da madeira devem ser removidos com o mínimo ataque possível à celulose.

Celuloses solúveis devem apresentar características próximas às apresentadas a seguir:

teor de alfa-celulose:	> 95 %
teor de pentosanas:	< 5 %
Teor de extrativos em alcool/benzeno:	< 0,5 %
teor de lignina:	< 0,1 %
teor de cinzas:	< 0,15 %
teor de sílica:	< 0,05 %
alvura:	> 85 %
viscosidade CED:	entre 1 a 25 cps
grau de polimerização:	aproximadamente 800

As celuloses solúveis devem conter menos que 5 % de pentosanas porque:

a) a reação entre pentosanas e o dissulfeto de carbono forma uma solução coloidal que é difícil de filtrar;

b) as pentosanas formam ligações com a celulose de uma forma tal que prejudicam a xantação;

c) as hemiceluloses possuem diversos tipos de unidades monoméricas que reagem diferentemente com o CS_2 porque tem grupos hidroxilas com accessibilidade diferentes. Como resultado, o produto final da xantação é irregular, quando o teor de hemiceluloses é alto.

Celuloses solúveis podem ser facilmente preparadas pela purificação com álcali de celuloses sulfito. As celuloses sulfito possuem pequeno teor de pentosanas (aproximadamente 10 %) e estas são facilmente removíveis por meio alcalino. Entretanto, as celuloses kraft são ricas em pentosanas (teor de aproximadamente 20 %) e estas são mais cristalinas, mais difíceis de serem removidas pelo tratamento alcalino. A purificação simples com álcali de uma celulose kraft branqueada é totalmente anti-econômica.

O método mais indicado para se produzir celulose solúvel pelo processo kraft consiste na realização de um pré-tratamento ácido conhecido por pré-hidrólise. Este processo envolve basicamente dois estágios: uma pré-hidrólise e em seguida um cozimento kraft convencional. Muitas variações no processo tem sido patenteadas. Algumas modificações como a hidrólise da celulose ao invés dos cavacos têm sido aventadas, porém a degradação nestes casos é maior. A pré-hidrólise não é recomendada no caso do cozimento sub-sequente ser o sulfito.

As madeiras de coníferas são pobres em pentosanas e possuem também menor teor de hemiceluloses que as madeiras de folhosas. Como coníferas são facilmente deslignificadas pelo processo sulfito, à exceção das pináceas, costuma-se produzir alfa-celulose solúvel de madeira de conífera pelo processo sulfito. A pré-hidrólise de madeira de coníferas que possuem alto teor de lignina, traz condensação ácida deste lignina com dificuldades a seguir no cozimento e branqueamento.

As madeiras de folhosas são porém bastante ricas em hemiceluloses que durante o tratamento alcalino são parcial mas não completamente removidas. Isso porque sofrem modificações estruturais. Sabe-se que as pentosanas e outras frações de hemiceluloses são facilmente degradadas em meio ácido. Assim uma hidrólise ácida purifica a madeira de hemiceluloses que são indesejáveis para produção de celulose solúvel. A celulose kraft branqueada produzida a seguir pode ser transformada em derivados de celulose (rayon, acetato,metil celulose,etc) sem problemas maiores.

Bambu e bagaço-de-cana podem render alfa celulose de boa qualidade, as custas porém de uma trabalhadora remoção de sílica.

8.2.1 Pré-hidrólise com ácidos minerais

As primeiras patentes propunham a hidrólise da madeira com soluções diluídas de ácidos minerais a temperaturas não muito altas. Recomendava-se usar soluções de H_2SO_4 ou HCl a 0,2 a 2,5 % em temperaturas de 120 a 145°C. Quanto maior a temperatura menos ácido se usava e mais barato ficava o tratamento. O tempo de hidrólise nestas condições variava de 0,5 a 1 hora.

Um problema adicional do uso de ácidos minerais era a alta corrosão, pois o pH caia a valores tão baixos como 2.

8.2.2 Pré-hidrólise com água quente

À temperatura ambiente a água solubiliza apenas alguns extrativos e muito pouca hemicelulose da madeira. A quantidade de material solubilizado aumenta de modo significativo com a elevação da temperatura. A água a temperaturas entre 150 e 170°C provoca a hidrólise e a degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses, como as ramificações de ácidos urônicos e de radicais acetil. Como resultado a fase líquida é enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galacturônicos e acético). Consequentemente o pH da solução cai para 3 a 4 e passa a ocorrer hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos,lignina e mesmo de celulose. A celulose é mais resistente ao ataque que os outros componentes da madeira porém

não é totalmente imune. A lignina sofre fragmentação e a maior parte permanece nos cavacos. Os problemas são que o teor relativo de lignina nos cavacos pré-hidrolisados aumenta e que pode ocorrer polimerização da lignina o que dificulta a deslignificação subsequente.

O licor da pré-hidrólise é rico em açúcares simples e em furfural. Êle pode ser utilizado como fonte de furfural para esta indústria, ou então, êstes açúcares solúveis podem ser utilizados como alimento para animais ou como matéria-prima para fermentação e formação de proteínas (leveduras).

A pré-hidrólise com água quente é o método método dominante. Muito pouco utilizada é a sequência com ácido mineral. Usualmente água e vapor são injetados sobre os cavacos e a hidrólise é rápida (0,5 a 1 hora). Quanto mais alta a temperatura menor é o pH pois a hidrólise é mais eficiente e o tratamento mais rápido. Não se pode entretanto aumentar indefinidamente a temperatura por problemas paralelos de degradação de celulose e de polimerização da lignina, que fica mais difícil de ser removida.

As madeiras de folhosas são mais facilmente hidrolisadas com água quente porque possuem maior abundância em radicais ácidos.

O rendimento na pré-hidrólise mostra que uma quantidade apreciável da madeira é dissolvida apenas com água a quente. Madeiras de coníferas dão 85 a 90 % de rendimento e de folhosas 70 a 85 %.

No cozimento kraft as condições são geralmente mais severas que as usuais para cavacos normais. Isso porque a lignina é mais polimerizada.

A degradação da polpa com diminuição da resistência não é crítica porque não se procura celulose com alta resistência e sim celulose pura e com cadeias homogêneas. Para rayon, por exemplo, cadeias muito longas são indesejáveis.

Admitindo-se um rendimento médio de 45 % no cozimento kraft e de 92 % no branqueamento, o rendimento final em celulose solúvel ou em alfa-celulose é de 30 a 40 %.

Numa comparação entre as madeiras de eucalipto e Pinus para produção de celulose solúvel tem-se os resultados mostrados no quadro 1.

Quadro 1: Rendimento e composição química de celuloses para dissolução

Madeira	Rendimento		α - celulose	
	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft
Pinus	46	37	87	96
Eucalyptus	51	41	92	97

Após a pré-hidrólise as celuloses possuem teor de hemiceluloses bem inferior.

Quadro 2: Teor de hemiceluloses de polpas kraft e pré-hidrólise kraft

Matéria-prima	Kraft		Pré-hidrólise	
	mananas	xilanas	mananas	xilanas
Pinus	9 %	11 %	3 %	4 %
Eucalyptus	2 %	25 %	1 %	4 %

Um problema que costuma ocorrer na produção de alfa celulose para dissolução é a presença de extrativos na polpa. Estes extrativos trazem inconvenientes no branqueamento e prejudicam a qualidade do produto final porque durante a cloração reagem com o cloro e formam compostos coloridos difíceis de serem removidos. Uma solução seria se adicionar dióxido de cloro em pequenas quantidades no estágio da cloração ácida.

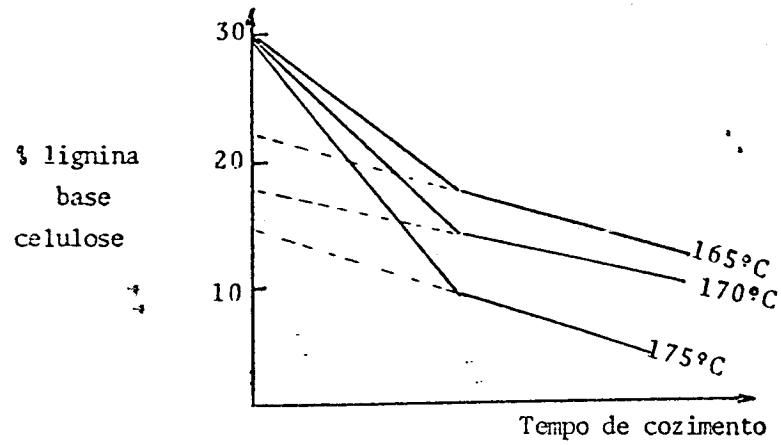
8.3 Processo kraft fase vapor

O processo kraft fase vapor foi desenvolvido com base no conceito de deslignificação alcalina rápida desenvolvido por Kleinert, 1964.

A teoria de Kleinert sobre o mecanismo geral de deslignificação diz respeito às diferentes velocidades de remoção de lignina no início e final do cozimento. Segundo o autor, existem dois tipos de lignina: a inicial

e a final ou residual. O autor chegou a esta conclusão analisando a deslignificação em função do tempo de cozimento.

O modelo de deslignificação kraft em função do tempo de cozimento obedece ao seguinte esquema:



A lignina inicialmente removida é feita a uma velocidade maior que a lignina presente na celulose no final do cozimento. Kleinert atribuiu isso ao fato da lignina sofrer modificações estruturais ao longo do cozimento e se tornar menos solúvel. O autor verificou ainda que existia um comportamento diferente da lignina residual em função da temperatura máxima de cozimento.

Para todas as temperaturas máximas existe um ponto em que a remoção da lignina passa a ficar mais difícil e ocorre um cotovelo no gráfico.

Cozimentos a baixas temperaturas e por longos períodos de tempo conduzem a uma modificação mais intensa da lignina. Nestes casos a remoção da lignina residual é mais difícil. Por outro lado, cozimentos a mais altas temperaturas em tempos mais curtos permitem uma remoção mais fácil da lignina, já que a mesma não sofre modificações estruturais drásticas. As diferenças em rendimentos usando-se temperaturas altas e tradicionais não se mostraram siginificativas para o mesmo teor de lignina residual.

Com base nestes dados, Kleinert propos um processo kraft modificado. a uma temperatura suavemente superior a 180°C pode-se remover altas quantidades de lignina em 10 a 20 minutos, enquanto se retém mais celulose e as propriedades mecânicas das fibras não sofrem redução substancial".

As vantagens preconizadas por Kleinert são: economias de tempo, energia e reagentes químicos. O ciclo total é de 30 a 40 minutos.

O processo consiste básicamente em:

a) Pré-evaporação dos cavacos;

b) Penetração forçada do licor nos cavacos com a remoção a seguir do excesso do licor;

c) Rápido aquecimento dos cavacos impregnados até a temperatura de reação;

d) Manutenção desta temperatura por um pequeno período de tempo;

e) Descarga.

No processo tradicional, conforme a temperatura se eleva gradualmente os reagentes químicos penetram na madeira por processos de difusão. Neste cozimento rápido os agentes químicos devem estar presentes na madeira antes do aquecimento e este aquecimento deve ser rápido.

É fundamental a presença de álcali no interior dos cavacos. A deslignificação só ocorre rapidamente se houver um excesso de álcali no sistema, porém como a deslignificação é rápida, sobra mais álcali porque o consumo é pequeno.

Como há remoção do excesso de licor permanece apenas o licor do interior dos cavacos. Deve haver suficiente álcali no interior destes cavacos para que a deslignificação ocorra e o pH final seja alto o bastante para evitar reprecipitação da lignina. Após a drenagem dos cavacos a relação licor/madeira é de 2:1. Tem-se o reagente químico dentro do cavaco e não no licor externo.

É sabido que o licor se move no interior da madeira através dos sistemas capilares e devido a diferças de pressões. Este fluxo depende das características morfológicas da madeira e principalmente do ar presente na mesma. A remoção do ar na madeira, seguida por penetração forçada do licor, pode ser realizada de inúmeras formas, todas se baseando em diferenças de pressões: aplicação de ciclos de vácuo e pressão consecutivos, aquecimento, vaporização e condensação criando vácuo, etc.

Como a temperatura é elevada rapidamente pela injeção direta de vapor o processo é denominado fase vapor. Neste processo a total impregnação dos cavavos é o ponto crítico que deve ser alcançada sem a qual a qualidade da celulose é prejudicada.

O processo parece ter algumas vantagens sobre o processo kraft convencional:

a) requer menos álcali:

tradicional: 14 - 16 % Na_2O

fase vapor: 9 - 10 % Na_2O

b) requer menos energia para aquecimento porque a relação licor/madeira é menor:

c) o tempo de cozimento é consideravelmente menor:

tradicional: 120 - 180 minutos

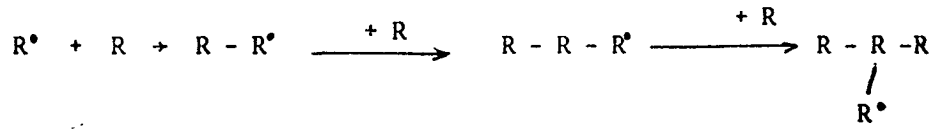
fase vapor: 30 - 40 minutos

d) rendimento e propriedades físico-mecânicas são semelhantes no processo tradicional e fase vapor.

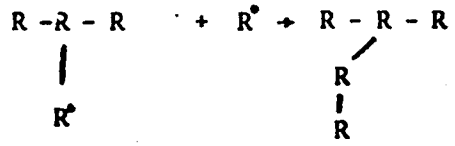
e) o teor de rejeitos no processo fase vapor é baixíssimo.

O mecanismo da deslignificação rápida é explicada por Kleinert com base em reações de radicais livres. Conforme discutido anteriormente existe uma lignina virgem na madeira que é degradada facilmente no início do cozimento. Nesta fase a deslignificação segue uma relação de primeira ordem com o tempo de cozimento. A um certo tempo o declive da curva se altera e a velocidade de deslignificação fica muito menor. Nesta etapa a remoção de lignina é conseguida às custas de perdas de carboidratos.

Kleinert explicou estas diferenças com base em reações de radicais livres. Quando a temperatura se eleva as moléculas da lignina, celulose e hemiceluloses se fragmentam e formam-se radicais livres. Estes conduzem a uma polimerização destes fragmentos. Não existem grupos preferenciais para reagir e a reação de polimerização é contínua:



Esta reação só se interrompe quando dois radicais livres se neutralizam.



R pode ser lignina, celulose, hemicelulose ou outro agente químico qualquer.

As ligações formadas entre estes fragmentos são rígidas e difíceis de serem quebradas.

Se o tempo de deslignificação for longo existem mais chances de ocorrerem tais polimerizações.

O enxofre e seus radicais reagiriam com os fragmentos de radicais livres da lignina e os manteria em solução, evitando sua polimerização. Desta forma o mecanismo de radical livre é evitado pelo enxofre.

8.4 Processo alcafeto (sulfeto alcalino)

Neste processo, realizado em fase vapor, o licor de cozimento consiste tão somente de sulfeto de sódio, logo a sulfidez é 100 %. Neste licor a soda só provém da hidrólise do sulfeto. O termo sulfidez é inadequado para descrever licores contendo mais NaSH que NaOH. Por isso prefere-se o termo hidrossulfidez que é definido como:

$$\text{Hidrossulfidez (\%)} = \frac{NaSH}{NaSH + NaOH} \times 100$$

onde todos os produtos são expressos como Na_2O ou NaOH .

A polpa possui alta resistência e maior rendimento que o processo kraft normal. Estas características são alcançadas quando o cozimento é rápido e feito em fase vapor.

8.5 Processo kraft com redeposição de hemiceluloses

Em condições de operação comercial o processo kraft dissolve entre 45 a 55 % da madeira. Apenas metade desta madeira dissolvida é lignina, cuja remoção é o principal objetivo do processo. Uma pequena porcentagem são extrativos, que de forma geral, são indesejáveis na celulose. O restante, entre 25-30 % do peso original da madeira, são carboidratos.

Durante o cozimento apenas 25 % da carga alcalina é requerida para a degradação e dissolução da lignina. Os 75 % restantes são consumidos na neutralização de ácidos orgânicos formados pela degradação dos carboidratos no licor kraft quente e na hidrólise de ligações entre unidades monoméricas dos carboidratos.

A redução da degradação dos carboidratos durante o cozimento kraft não só aumenta o rendimento como reduz o teor de álcali necessário pelo processo.

Existem duas formas de se aumentar o rendimento do processo através modificações do processo de cozimen

to:

- redeposição de hemiceluloses
- inibição da degradação

Conforme já discutido anteriormente, experiências têm mostrado que as hemi-celuloses dissolvidas no início do cozimento podem-se reprecipitar sobre as fibras, sendo readsorvidas e reincorporadas à polpa. Em trabalho de pesquisa, o aumento em peso de fibras de algodão submetidas às condições para que o fenômeno ocorresse variou de 2 a 12 %, conforme a riqueza em xilana da madeira deslignificada. Entretanto, tem-se provado que uma fibra como a do algodão, altamente purificada, adsorve muito mais xilana que uma fibra celulósica normal de madeira. A relação tem sido mostrada como sendo 4:1.

Embora existam alguns métodos para aumentar o rendimento do processo pela readsorção de hemiceluloses, através de recirculação do licor, o aumento em rendimento é pequeno.

As possibilidade de ganhos em rendimentos são muito maiores nos casos de inibição das reações de degradação. Por isso os pesquisadores tem-se voltado mais para estas modificações ao invés de se dedicarem ao processo de redeposição de hemiceluloses às fibras.

8.6 Modificações do processo kraft visando preservação de carboidratos

O mecanismo da degradação alcalina dos carboidratos como a celulose e hemiceluloses é hoje bem conhecido. A molécula da celulose consiste de cadeias de unidades de anidro glucose ligadas entre si por ligação glucosídica β-(1 → 4). Estas ligações não são atacadas apreciavelmente pelo álcali em temperaturas baixas, porém a altas temperaturas o álcali causa fragmentação e degradação destas cadeias. As cadeias celulósicas que continham inicialmente até 10 000 unidades de glucose são hidrolisadas em cadeias mais curtas, contendo 1000 a 2000 unidades. Esta fragmentação da celulose envolve mais perda de viscosidade do que perdas em peso. Para as hemiceluloses ocorrem ambas.

Pesquisas básicas tem mostrado que as maiores perdas em peso dos carboidratos se devem a uma reação em etapas em que as unidades da cadeia do polissacarídeo são removidas uma a uma. Em solução alcalina a quente, o grupo terminal redutor de carboidratos que contém glucose e manose na cadeia principal, converte-se em frutose. Esta frutose é facilmente hidrolisada e removida da cadeia. Desta forma outro grupo terminal redutor é exposto e a reação de descascamento ocorre novamente.

Estas unidades removidas continuam a reação no licor, consumindo álcali do mesmo.

Por sorte, a reação de descascamento não continua indefinidamente. Após a remoção de 50 a 60 unidades monoméricas ocorre a reação de término. Esta consiste na transformação do grupo redutor em um ácido sacarínico estável ao álcali. No cozimento kraft, as condições de alta temperatura favorecem hidrólises ao longo da cadeia do carboidrato. Novos grupos terminais redutores se formam e a reação de descascamento inicia-se novamente.

Com base nisso, pode-se concluir que qualquer mecanismo que promova o aparecimento da reação de término, colabora para diminuir a degradação. Por outro lado, a reação de descascamento pode ser evitada pela inibição da epimerização, ou seja, da transformação da glucose ou manose em frutose no grupo terminal redutor. Nestas condições a ligação glucosídica entre o monômero terminal e o resto da cadeia permanece estável ao álcali e a reação de descascamento não se pode iniciar.

Atualmente, sabe-se que as reações de estabilização dos carboidratos podem ser induzidas por pré-tratamentos da madeira ou pela adição de reagentes químicos especiais ao licor kraft. As principais alternativas são:

a) oxidação seletiva: polissulfetos, H_2S, clorito, ácido cloroso, sulfato de cobre alcalino, bissulfito de sódio.

b) redução seletiva: boridreto de sódio

c) estabilização seletiva: A adição de hidróxido de cálcio ao licor kraft possibilita a ação dos íons Ca^{2+} no rearranjamento do tipo ácido benzílico e reação de término é favorecida.

d) convenção do grupo terminal redutor a glucosídeo: para isso usa-se um tratamento com cloreto de hidrogênio alcoólico.

e) formação de um anidrido interno envolvendo o grupo OH glucosídico: isso é conseguido por aquecimento em meio inerte a 175 - 220°C.

As principais técnicas são a oxidação e a redução seletiva. A primeira visa transformar o grupo aldeídico em grupo carboxílico. É importante que outros grupos do carboidrato não sejam oxidados ao mesmo tempo. Existem diversos compostos que permitem isso, embora poucos sejam economicamente viáveis.

A redução seletiva visa transformar o grupo aldeídico a alcoólico. Esta redução é efetiva quando realizada por hidretos metálicos, como o boridreto de sódio.

A maioria dos métodos de inibição da degradação ocorrem somente em experimentos de laboratório. O processo polissulfeto já [illegible] porém uso comercial em algumas fábricas. Mais recentemente, o pré-tratamento de cavacos com H_2S mostrou que este permitia ganhar-se em

rendimento. Assim esta técnica é promissora para uso industrial. Estas duas técnicas dependem da adição de compostos de enxofre ao sistema. O processo polissulfe- requer grandes quantidades de enxofre para produzir rendimentos significativamente maiores. Sabe-se porém que o odor típico das fábricas kraft se deve aos compostos' derivados do enxofre. Como no futuro interessa a redução do enxofre a valores os mais baixos possíveis estas técnicas já encontram obstáculos antes de se efetivarem.

8.6.1 Redução seletiva por boridreto de sódio

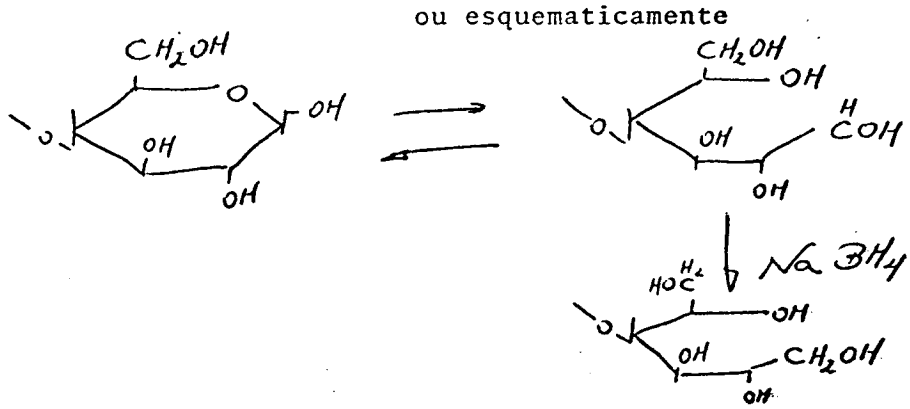
Quando se quer aumentar o rendimento em celulose pode-se preservar mais lignina ou mais carboidratos. Nos processos mecânicos e semi-químicos interessa preservar a ambos. Nos processos químicos o desejo é o de se preservar mais carboidratos.

Ao se tratar a madeira com álcali a quente o teor de carboidratos diminui, já que ocorre solubilização dos carboidratos de cadeia curta e degradação dos de cadeia longa.

Uma das formas de se evitar esta degradação é a redução do grupo terminal aldeídico dos carboidratos para grupo alcoólico. O boridreto de sódio faz isso eficientemente.

$$4\ RCOH + NaBH_4 + 2\ NaOH + H_2O \rightarrow 4\ RCH_2OH + Na_3BO_3$$

ou esquematicamente



Infelizmente ocorre uma reação lateral de decomposição do boridreto a altas temperaturas.

$$NaBH_4 + 2\ NaOH + H_2O \rightarrow Na_3BO_3 + 4\ H_2$$

Com isso há uma perda de boridreto que é um produto caro, há formação de H_2 que eleva a pressão do digestor e constitui em perigo pois é explosivo.

Em 1959 já se havia demonstrado que o $NaBH_4$ possuia efeito positivo na estabilização de carboidratos. Hartler em 1962 patenteou a adição de boridreto de sódio ao processo kraft. Embora ocorra considerável ganho em rendimento, menor consumo de álcali, e a alvura e estabilidade da alvura da polpa sejam melhores, o processo não entrou ainda em uso comercial. A razão é o excessivo preço do $NaBH_4$. Aos custos presentes, o boridreto deveria custar dez vezes menos para ser o seu uso vantajoso na indústria.

A presença de $NaBH_4$ durante o cozimento kraft de coníferas provoca um pronunciado aumento de rendimento. O caso ocorre em menor intensidade para folhosas. Um problema que ocorre é que o $NaBH_4$ se decompõe a comparativamente baixas temperaturas e a reação de descascamento é mais efetiva a altas temperaturas. Para evitar estes dois fenômenos antagônicos é preciso se fazer pequenas modificações no processo. A melhor forma de se ganhar o máximo possível em rendimento é se adicionar o boridreto a baixa temperatura, quando a taxa de degradação por descascamento é baixa. A temperaturas mais altas o boridreto se decompõe rapidamente. Logo, em um cozimento kraft com boridreto, este ocorre apenas durante a fase de ascenção da temperatura.

O boridreto pode ser adicionado junto ao licor kraft em teores de 0,5 a 2 % base madeira. Como ocorre menor degradação, o consumo de álcali é 1,0 a 1,5 % menor. Outra forma de se adicionar o boridreto é em pré-tratamento da madeira a temperaturas menores que 100°C. Nesta operação de pré-tratamento pode-se recircular o reagente presente no licor usado. A efetividade do boridreto está também associada à relação licor/madeira. Maior esta relação, menos efetiva é a sua ação benéfica. No pré-tratamento, os cavacos são impregnados com o licor kraft contendo 0,5 a 1 % de $NaBH_4$ base madeira em baixa temperatura. Atingida a temperatura de 80° C (ótima temperatura), mantem-se o cozimento por 30 minutos aplicando-se pressão de aproximadamente 7 atmosferas. A seguir, continua-se o cozimento normalmente. Uma parte do $NaBH_4$ ainda não reagiu, mas antes de se decompor pode ainda ter um efeito benéfico. A relação licor/madeira ideal do pré-tratamento é de 5:1. Em cozimentos contínuos fica mais fácil a técnica de um pré-tratamento pelas possibilidades de se tirar ou adicionar licores.

O uso do boridreto provoca um aumento no rendimento de 4 a 6 % base madeira. Alguns autores chegam a sugerir até 10 % de aumento. Entretanto, quando se usa a mesma quantidade de álcali do cozimento sem $NaBH_4$, o ganho é menor. Máximos ganho são conseguidos usando-se 1-1,5 % a menos de álcali.

Nas coníferas, o aumento em rendimento é explicado pelo aumento na retenção de glucomananas e diminuição na retenção de xilanas. Como nas coníferas o teor de glucomananas é maior que o de xilanas, o ganho em rendimento pode ser explicado por isso. O efeito observado com a glucomanana é facilmente explicado pelo

que se sabe do mecanismo de degradação de carboidratos. A galactoglucomana de conífera consiste de uma cadeia ligeiramente ramificada de anidro-glucose e anidro-manose unidas por ligação β(1 → 4). Em condições normais esta hemicelulose é altamente degradada. Conforme a teoria da estabilização por redução, o grupo terminal desta hemicelulose seria reduzido a álcool e estabilizado. A xilana de conífera consiste de uma cadeia de anidro-xilose com ramificações de ácido 4-O-metil glucurônico e de arabinose. A arabinose estabiliza a xilana contra o descascamento. Por isso a redução com boridreto traz apenas um suave ganho. Outro problema para se reduzir a retenção de xilanas é que o tratamento com $NaBH_4$ reduz a tendência de readsorção das mesmas. Tanto xilanas como glucomananas são parcialmente degradadas e vão para o licor. Nas condições do cozimento com boridreto, as glucomananas se estabilizam primeiro e se precipitam nas fibras antes das xilanas. Então, a atração entre celulose e hemiceluloses diminui e passa a existir pouca atração e pouca área para a adsorção das xilanas, que ficam na solução do licor.

Como conclusão, as glucomananas são preservadas e pouco degradadas com o $NaBH_4$ presente. Elas também ficam mais estáveis e parte daquelas que estavam em solução se reprecipitam de volta às fibras no final do cozimento. Quando não se usa $NaBH_4$ a degradação de glucomananas é severa, muito mais que a de xilanas.

A adição de boridreto no cozimento kraft de folhosas dá resultados completamente diferentes que aqueles com coníferas. A razão é a diferença na composição das hemiceluloses de coníferas e folhosas. As diferenças nas ligninas de ambas também influi.

A hemicelulose dominante nas folhosas é o acetato de 4-O-metil glucuronoxilana, que representa aproximadamente 25 % da madeira. Em meio alcalino a degradação inicia no grupo terminal de anidro-xilose, mas logo se interrompe quando encontra uma cadeia ácida de ácido 4-O-metil glucurônico. A reação continua quando a ramificação ácida for arrancada ou então ocorrer uma hidrólise em outra parte da cadeia principal. As ramificações ácidas são também sensíveis à hidrólise e vão para solução. Assim a reação de degradação da cadeia principal continua.

A adição de boridreto permite estabilizar as xilanas e o rendimento em celulose pode ser aumentado em 2 a 4 %. Entretanto este aumento só é notado quando se abaixa o teor de álcali em relação a um cozimento sem boridreto.

Como uma consequência do tratamento com boridreto os grupos carbonil presentes na lignina são reduzidos e isso afeta a reatividade da lignina. Como a lignina fica menos reativa, às vezes é mais difícil sua eliminação e as vantagens do tratamento com boridreto se diluem.

8.6.2 Oxidação seletiva com polissulfetos

O processo kraft com polissulfetos é uma modificação do processo kraft convencional que visa obter maior rendimento e assim reduzir os requisitos em madeira por tonelada de celulose, ou, alternativamente, produzir mais celulose de uma dada quantidade de madeira. Simultaneamente, a quantidade de sólidos no licor negro por tonelada de celulose é reduzida e assim a economicidade na recuperação de energia é reduzida. Em razão disso, deve-se diminuir a capacidade da caldeira de recuperação.

Um dos métodos mais práticos para se aumentar o rendimento do processo kraft é se ter polissulfetos no licor. Algumas fábricas estão já em funcionamento com este método. Entretanto, devido ao balanço de enxofre e aos problemas de poluição do ar, o processo não se tem popularizado. Um dos principais requisitos ao processo polissulfeto é que as emissões gasosas de enxofre não ultrapassem os valores normalmente encontrados para o processo kraft. Isso seria conseguido se a sulfidez do licor fosse baixa para compensar a adição extra de 4 a 7 % de enxofre na forma de polissulfetos. Entretanto o licor branco polissulfeto deve ter entre 25 a 30 % de sulfidez.

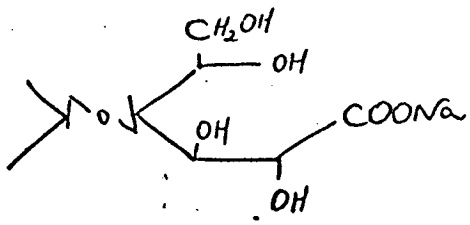
A relação licor/madeira deve ser mais baixa que a do processo kraft normal para se garantir maior concentração de polisulfetos.

O aumento de rendimento conseguido pelo processo polissulfeto chega a atingir 12 % base madeira. Nas coníferas, o aumento de rendimento se deve principalmente à retenção de galactoglucomanas, e nas folhosas devido a preservação de xilanas. Em geral o aumento está na ordem de 5 a 6 %. Para se alcançar este acréscimo deve-se adicionar entre 4 a 7 % de polissulfetos como enxofre base madeira.

A proteção dos carboidratos se dá devido à transformação do grupo terminal redutor em grupo carboxílico.

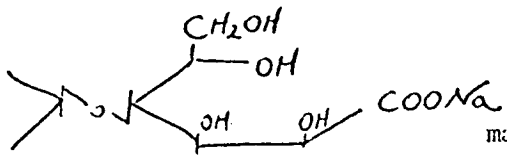
$$2\ RCOH + Na_2S_2 + 6\ NaOH \rightarrow 2\ RCOO\ Na + 2\ Na_2S + 4\ H_2O$$

O grupo redutor passa ao tipo ácido aldônico.



aldonato de sódio

Quando o ácido aldônico é derivado da glucose ele se denomina ácido glucônico. Podem ocorrer rearranjos nesta estrutura, mesmo na molécula da celulose, formando-se ácido manônico.



manonato de sódio

A lignina não é alterada pelo polissulfeto, porém os carboidratos são protegidos da degradação química e o rendimento aumenta.

Conforme o teor de enxofre aumenta, uma maior carga alcalina é necessária, porque íons hidroxilas são consumidos numa reação secundária indesejável, que é a decomposição dos polissulfetos a tiossulfato.

$$S_5^{2-} + 6\,OH^- \rightarrow 3\,S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O$$

Esta reação ocorre mais a altas temperaturas. Em um cozimento típico kraft com polissulfetos, a maior parte deste é destruída antes de se atingir a máxima temperatura. O melhor uso para o polissulfeto é em cozimentos a baixas temperaturas, porém a temperatura não deve ser inferior a 160°C, pois a deslignificação seria muito lenta para processos comerciais. Entretanto se o polissulfeto for separado do álcali, a decomposição pode ser reduzida consideravelmente. Isso sugere o uso de cozimento polissulfeto em múltiplos estágios, onde a madeira é primeiramente impregnada com o licor polissulfeto a temperaturas entre 90 e 130°C. Nestas condições suaves, parte do polissulfeto se mantem sem degradar ao final do período de impregnação e pode ser reusado. A seguir faz-se o cozimento kraft normal com temperatura de 170°C para se alcançar deslignificação rápida. Isso ajuda a melhor preservar os carboidratos.

O processo kraft com polissulfeto pode-se confundir com o processo soda-enxofre. Polissulfetos podem ser adicionados ao licor kraft de três formas: a) pela adição de polissulfeto alcalino; b) pela adição de enxofre; c) pela oxidação do sulfeto a polissulfeto no licor verde ou em misturas de licores branco e negro.

O uso do enxofre misturado à soda para deslignificar madeira é antigo. Hagglund em 1946 já mostrara que a adição de enxofre à soda aumentava o rendimento do processo soda em 5 %. A razão era a formação de po-

lissulfetos e sulfetos na diluição do enxofre na soda. Na verdade o polissulfeto se forma porque já encontra sulfeto na mistura. A reação da formação dos polissulfetos é em etapas:

$$S + Na_2S \rightarrow Na_2S_2$$

$$Na_2S_2 + S \rightarrow Na_2S_3$$

$$Na_2S_3 + S \rightarrow Na_2S_4$$

ou

$$Na_2S + (x - 1)S \rightarrow Na_2S_x$$

Em comparação com o processo kraft convencional, os cozimentos kraft com licores ricos em polissulfetos mostram as seguintes vantagens:

a) maior rendimento em celulose: o rendimento é 1 % maior para cada 1 % de polissulfeto como enxofre na base madeira a.s.;

b) celulose com maior capacidade de ligação entre fibras, mas com menor resistência ao rasgo;

c) os polissulfetos são produtos baratos;

d) a celulose se refina facilmente;

e) a celulose polissulfeto a um mesmo rendimento que a kraft possui um número kappa bem menor.

As principais desvantagens do processo polissulfeto kraft dizem respeito ao ciclo de recuperação, ao maior consumo de enxofre e álcali e à cor mais escura da celulose. O processo polissulfeto é incompatível com o sistema atual de recuperação kraft, pois ele produz um fundente de alta sulfidez o que causa problemas operacionais, tecnológicos, ambientais e de corrosão. Hoje, as perdas inevitáveis de enxofre no processo kraft se dão parcialmente pelas perdas de licores, por perda de H_2S e SO_2 na evaporação, nos gases de descarga do digestor e nos gases da chaminé da caldeira e forno de cal. Estas perdas são respostas pela adição de Na_2SO_4 ao sistema. Todas estas perdas de enxofre são dependentes da sulfidez do licor e de outros fatores como pH do licor negro e eficiência e projeto dos sistemas de evaporação e caldeira de recuperação. Como as perdas de enxofre dependem da sulfidez, estas perdas aumentam pelo aumento da sulfidez. Pode-se compensar estas perdas adicionando-se enxofre ao licor. O enxofre ou polissulfeto adicionado ao licor deve ser ou trazido de fora do sistema ou convertido a polissulfeto pela oxidação do licor branco, ou verde.

A razão é que na queima do licor negro na caldeira de recuperação a maior parte do enxofre é convertido para Na_2S e não para polissulfeto. Assim, todo polissulfeto que é adicionado ao sistema dura apenas um ciclo de cozimento e na recuperação é convertido a sulfeto. Com isso a sulfidez do "smelt" atinge valores muito elevados.

A oxidação dos licores branco ou verde pode ser executada de muitas formas. Durante o cozimento kraft com polissulfetos, o Na_2Sx é degradado formando sulfeto e tiossulfato de sódio. Os licores branco e verde possuem estes sais de enxofre, mas não contem o polissulfeto. Para se transformar sulfeto em polissulfeto é necessária uma oxidação seletiva. Se a oxidação for feita com ar, não controladamente, forma-se tiossulfato e o licor perde atividade. Interessa a transformação de uma parte de Na_2S para Na_2Sx.

Na - S - S - S - S - S - Na

polissulfeto

Em média o valor de x está entre 3 e 5.

Venemark, 1964, sugeriu dividir-se o licor verde em duas partes, uma das quais enriquecida em sulfetos. Nesta fração pode-se produzir polissulfetos por oxidação eletrolítica ou pela produção de H_2S pela carbonatação do licor. O sulfeto de hidrogênio poderia ser recuperado como enxofre por oxidação. Este processo não é porém econômico.

Landmark, Kleppe & Johnsen, em 1965, mostraram que pode-se formar polissulfetos quando se oxida licor branco ou misturas de licor negro e licor branco. O polissulfeto é formado durante e após o ciclo de oxidação, mesmo enquanto o licor está estocado após o tratamento. O processo de oxidação ocorre em etapas e matérias orgânicas oxidadas constituem-se em produtos intermediários.

Os polissulfetos são formados a partir do sulfeto. Nesta transformação forma-se também tiossulfato. No início da oxidação, polissulfetos e tiossulfatos são formados em quantidades similares. Conforme aumenta a oxidação, passa a se formar mais tiossulfato, o que não é desejável. A concentração de polissulfeto passa pelo seu máximo quando cerca de 50 % do sulfeto é oxidado. A partir daí sua concentração cai porque o polissulfeto passa a ser transformado em tiossulfato.

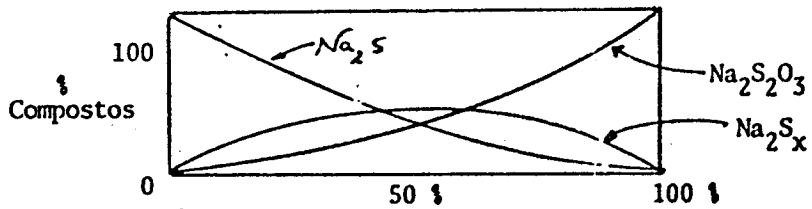


Figura 1: Oxidação do Na_2S

O processo de oxidação da mistura de licor negro e branco é simples. Conforme o processamento normal em cozimentos kraft, licores branco e negro são misturados antes ou no digestor, em quantidades determinadas pela reação licor/madeira. Se a mistura, antes de ser levada ao digestor, for oxidada com ar, formam-se polissulfetos. Quanto maior a concentração de Na_2S maior a quantidade de Na_2Sx que pode ser produzida. A concentração de Na_2S na mistura depende da sulfidez, logo a quantidade de Na_2Sx formada depende também da sulfidez. Para se aumentar a formação de polissulfetos deve-se portanto aumentar a sulfidez do fundente(smelt) para 40 a 60 %. Isso conduz a perdas de enxofre maiores, embora o rendimento em celulose seja também maior. Os problemas que isso causa já foram discutidos como, corrosão, operação da caldeira, poluição, etc.

Quando se adota a oxidação da mistura licor negro e branco pode-se trabalhar com sulfidez do "smelt" de 40 %, o que não é muito maior que os valores de uma fábrica kraft convencional.

8.6.3 Oxidação seletiva com sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico)

Conforme visto em seção precedente, pode-se ganhar aumento no rendimento em produção de celulose kraft pela adição de boridreto de sódio ou polissulfetos ao licor. Entretanto, pelos motivos anteriormente discutidos, nenhum dos processos adquiriu importância comercial.

Embora com ganhos menores que os dois processos anteriores, o processo kraft com H_2S tem grande potencial na atualidade. Este processo consiste em um pré-tratamento com H_2S conduzido na presença de álcali, sob calor e pressão. A seguir, procede-se um cozimento kraft normal com licor de baixa sulfidez. Como resultado, a poluição do ar não será maior que aquela de um processo kraft convencional. O processo exige um sistema de preparação de produtos químicos mais complexo, em razão do pré-tratamento.

O aumento de rendimento obtido é da ordem de 2 a 3 % base madeira em relação ao processo kraft, a um mesmo grau de deslignificação. Alguns autores relatam aumentos de 6 a 7 % por modificações no sistema de pré-tratamento com o H_2S.

Em geral o pré-tratamento é feito a 110 - 120°C durante 40 minutos. Os cavacos são tratados em um ambiente contendo uma pequena quantidade de álcali fraco que funciona como tampão. Este álcali pode ser Na_2CO_3, licor verde kraft, $CaCO_3$ ou $Ca(OH)_2$. A relação licor/madeira é de 4/1. O H_2S é então adicionado sob pressão. No final do tratamento, o H_2S que não é consumido é removido e recuperado para ser reusado.

A seguir realiza-se um cozimento kraft normal com licor com sulfidez de aproximadamente 20 %. Os cavacos pré-tratados exigem menos álcali para o cozimento. Algumas pesquisas indicam que estes cavacos necessitam 1,5 - 2,5 % a menos de álcali ativo que o processo kraft para alcançar um mesmo grau de deslignificação. Esta é a

grande vantagem deste processo sobre o processo polissulfeto. Este último necessita mais álcali que o processo kraft normal, pois o licor sofre reações secundárias de degradação.

Como uma alternativa ao abaixamento do álcali ativo, pode-se, ou abaixar a máxima temperatura ou reduzir o tempo de cozimento. Outra vantagem é que os cavacos pré-tratados estão quentes e impregnados, logo pode-se elevar a temperatura rapidamente.

A celulose H_2S é mais clara que a celulose polissulfeto e de mesmo nível de alvura que a celulose kraft. A celulose contem poucos rejeitos e feixes. A celulose H_2S mostra qualidade similar à polissulfeto. Ela é facilmente refinada, mostra maiores resistências à tração e estouro e menor resistência ao rasgo que as celuloses kraft convencionais.

A quantidade de H_2S consumido no pré-tratamento é da ordem de 1 a 2 % base madeira.

O papel do álcali tampão no pré-tratamento não é inteiramente esclarecido. Provavelmente o álcali tem uma ou as duas das seguintes funções:

a) Quando cavacos de madeira são tratadas com água quente, ocorrem grandes perdas de carboidratos devido à hidrólise ácida. Esta hidrólise ácida é um resultado da formação de ácidos acéticos, fórmico e urônicos pela quebra das cadeias de hemiceluloses. O álcali neutralizaria estes ácidos e protegeria os carboidratos.

b) O H_2S reage com o carbonato ou com o licor verde e forma NaSH. Este NaSH participa na deslignificação da madeira de uma forma seletiva.

É certo porém que a adição de uma solução alcalina neste pré-tratamento aumenta o rendimento em celulose.

Comparativamente, os compostos alcalinos de cálcio são mais efetivos que os de sódio para aumentar o rendimento. Além disso, os compostos de cálcio são mais baratos que os de sódio daí sua importância.

A concentração em álcali do licor da pré-hidrólise é da ordem de 2-4 gramas de Na_2O/litro, para o caso de base sódio.

Uma importante vantagem do processo alcalino H_2S sobre o polissulfeto é o fato de que o licor do pré-tratamento é facilmente recuperado. Na verdade, o licor do pré-tratamento é reusado como tal, apenas com a adição de álcali e H_2S para repor perdas.

Por outro lado, o processo H_2S/kraft não interfere com a recuperação do cozimento kraft subsequente. Este pré-tratamento faz o processo kraft muito mais flexível que antigamente.

Os resultados de algumas pesquisas mostram mai-

or facilidade no branqueamento de celuloses H_2S/kraft. Isso deve-se à menor condensação de lignina ao final do cozimento.

Uma outra vantagem deste processo é a redução na carga de sólidos por tonelada de celulose que é enviada à caldeira de recuperação, que é sem dúvida o mais caro sistema de uma fábrica kraft. Como inconveniente, os gastos em evaporação são maiores.

O processo H_2S/kraft mostra grande potencialidade para todas as fábricas que desejarem expandir produção e não possuirem disponibilidade extra de madeira. O aumento em produção chega a 10-15 %.

Uma desvantagem do processo é a toxidez do H_2S, quando em alta concentração.

Do ponto de vista de química da madeira e da celulose, o aumento do rendimento se deve à maior retenção de carboidratos. Os cavacos de coníferas pré-tratados com H_2S possuem maior estabilização nas glucomananas. A degradação alcalina desta hemiceluloses é menor. É interessante notar que, embora nas coníferas as glucomananas sejam preservadas, o mesmo não ocorre com as xilanas, que são ligeiramente mais removidas. Assim, parece que as xilanas de coníferas não são muito estabilizadas por agentes químicos que as protejam contra a degradação alcalina.

O aumento de rendimento não é tão alto porque o pré-tratamento promove estabilização apenas dos grupos terminais que existiam na madeira na hora do mesmo. Mesmo assim a eficiência não é 100 %.

Durante o cozimento kraft subsequente ocorrem quebras de cadeia com o aparecimento de novos grupos terminais redutores. Estes não são estabilizados pelo H_2S, que já não está mais em ação.

Para produção de celulose de madeira de folhosas, o aumento em rendimento se deve à estabilização da xilana e da celulose. A estabilização da xilana de folhosa é conhecida e é também verificada para o processo kraft com boridreto. A estabilização da celulose é porém surpreendente. Ocorre assim uma preservação de α-celulose e pentosanas na celulose H_2S/kraft.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.21

OUTROS PROCESSOS ALCALINOS

Celso Edmundo B. Foelkel

Outubro ,1977

OUTROS PROCESSOS ALCALINOS

1. INTRODUÇÃO

Os processos alcalinos, mercê da grande projeção alcançada pelo processo kraft, constituem nos principais meios de se obter celulose química nos dias atuais. Entretanto, além do processo kraft, existem outras maneiras de se obter celulose química ou pastas semi-químicas pelo uso de métodos alcalinos. Já foram discutidos anteriormente, com alguns detalhes, processos como os processos soda e soda/enxofre e algumas das modificações do processo kraft. Merecem menção os seguintes processos alcalinos:

1.1. Processos alcalinos químicos

- soda
- processos contendo oxigênio
- soda/enxofre
- soda/cloro ou Celdecor/Pomílio
- kraft e modificações
- potassa cáustica
- MM
- termo-kraft
- organo-soda

1.2. Processos alcalinos semi-químicos

- semi-químico kraft
- semi-químico soda
- licor verde kraft
- cal
- carbonato
- soda/carbonato

1.3. Processos alcalinos mecano-químicos

- mecano-kraft
- soda a frio

Destes processos alguns são sucessos industriais como o semi-químico kraft, o Celdecor Pomílio, o MM, o soda/oxigênio, o licor verde kraft e o soda a frio. O processo potassa cáustica não é ainda um processo comercial embora existam alguns trabalhos de laboratório mostrando sua viabilidade técnica. Alguns dos processos listados são apenas idéias, embora comprovados em laboratório, do autor deste texto.

2. PROCESSOS ALCALINOS QUÍMICOS

2.1. Processo Soda

Já abordado anteriormente.

2.2. Processo Soda/enxofre

Já discutido anteriormente.

2.3. Processos contendo oxigênio

2.3.1. Generalidades

O desenvolvimento de novos processos de produção de celulose com base em uso mais completo e econômico da madeira e com base em compostos químicos pouco poluentes, é de grande importância. As pesquisas neste sentido tem aumentado sobremaneira nos últimos anos. Em particular, a mais significativa modificação foi a substituição do enxofre em processos convencionais por oxigênio. Isso mostra grande potencial como um método relativamente pouco poluente.

A despeito de seus inconvenientes, os processos contendo oxigênio são importantes porque exigem menor capital de investimento, dão menores custos operacionais, fornecem maiores rendimentos em celulose e reduzem a poluição do ar e das águas, em comparação aos sistemas contendo enxofre.

Os processos contendo oxigênio não quebram as cadeias hemicelulósicas e estas são preservadas, aumentando o rendimento. Estas celuloses são diferentes em relação às kraft, pois são mais fracas e mais claras. Isso talvez se deva à maior presença de hemiceluloses e e à reações de oxidação dos carboidratos.

A literatura atual sobre deslignificação com oxigênio se concentra no branqueamento de celuloses kraft ou soda. Entretanto, em 1954, HARRIS houvera descrito um processo de baixa alcalinidade que usava bicarbonato de sódio como álcali e uma pressão de oxigênio de 70 kg/cm^2. Com este método foram obtidas celuloses com resistências comparáveis à da celulose sulfito e com 57 a 60% de rendimento.

Ainda em 1954, MARSHALL & SANKEY, trataram matérias-primas celulósicas com soluções alcalinas em presença de oxigênio, a 150 a 200ºC. As condições foram muito severas para se obter polpa de boa qualidade. Em 1960, GRANGAARD & SAUNDERS descreveram um sistema similar ao de Harris, apenas com a utilização de menores pressões de oxigênio (10 kg/cm^2). Isso é importante do ponto de vista econômico e prático.

Estudos sobre deslignificação com oxigênio tem sido realizados principalmente nos seguintes laboratórios:

a) Empire State Paper Research Institute, em Syra

cuse, USA, por Dra. Renata Marton e colaboradores
b) Chalmers University of Technology, em Gothenburg, Suécia, pelos Drs. C. Glassel, O. Samuelson & B. Wennergren
c) Forest Products Laboratory, em Madison, USA, pelos Drs. M. Sanyer & L. Landucci.

Algumas firmas comerciais desenvolveram tecnologia para o uso do oxigênio na deslignificação: MoDo; Chemetics; Kamyr; Sunds; dentre outros.

Embora há muito tempo se reconheça que o oxigênio molecular é um oxidante específico para a lignina, dois fatores limitantes impediram o desenvolvimento do processo. A primeira limitação diz respeito a baixa solubilidade do oxigênio nos licores de cozimento, o que cria um problema de transferência de massa e ocasiona um processo químico altamente heterogêneo. A segunda limitação é a despolimerização catalítica de carboidratos da madeira, causada pelo oxigênio. Este último problema tem sido contornado pela proteção dos carboidratos com íons especiais (Mg^{2+}; I^{-}; Mn^{2+}) ou com trietanolamina (TEA). Outros íons metálicos, como Fe, Co, Cu e Zn produzem efeito prejudicial à qualidade da celulose, diminuindo rendimento e viscosidade (LANDUCCI & SANYER, 1975).

Muitos esforços tem sido realizados para permitir aos processos com oxigênio ganharem projeção. A razão principal á a eliminação da poluição do ar que está associada ao processo kraft. Entretanto, tão importante quanto a eliminação do odor está o alto rendimento dos processos, que chega a 10 a 13% em termos absoluto que aqueles obtidos para o processo kraft.

Existem duas tendências no tipo de tecnologia para os processos com oxigênio: em um ou dois estágios. A maioria dos esforços tem sido concentrada em processos em dois estágios, porém o uso de processos em um único estágio são mais interessantes.

Ao se produzir celulose por processos com oxigênio deve-se levar em conta as seguintes variáveis: temperatura, alcalinidade do licor e tamanho do cavaco (MINOR & SANYER, 1974).

O pH do licor e a temperatura tem-se mostrado como as mais importantes variáveis que controlam a velocidade de deslignificação. Estas duas variáveis e a dimensão dos cavacos podem ser manipuladas para se sobrepor à natureza topoquímica do processo.

Desde o início dos processos com oxigênio sabe-se que alta concentração de álcali é prejudicial ao rendimento e à viscosidade e resistência da polpa. O pH deve ser medido na faixa 8 a 9,5

para dar ótimos resultados. O uso de borato de sódio (bórax) como buffer tem sido mostrado como o meio mais conveniente de se obter este pH. O bórax age apenas como um buffer e como fonte de sódio, mas não é ativo como agente de deslignificação (MINOR & SAWYER, 1974).

A deslignificação com oxigênio é muito rápida a 150ºC, mas os centros dos cavacos podem permanecer duros devido à baixa difusão do gás dentro da madeira.

A 125ºC, a deslignificação é mais uniforme porém o tempo de cozimento sobe a 15 a 20 horas.

O tamanho dos cavacos afeta a penetração do oxigênio. Cavacos maiores produzem mais rejeitos. Não existe porém diferenças entre o cozimento de cavacos úmidos e de cavacos secos ao ar.

A espessura do cavaco é aqui também a mais importante das dimensões do mesmo.

As melhores condições para cozimento com oxigênio são:

a) baixas temperaturas
b) baixa alcalinidade
c) cavacos finos

As celuloses obtidas pelos processos com oxigênio possuem alto rendimento, são facilmente refinadas devido ao alto teor de hemiceluloses e são claras, de cor beje. O teor de feixes é alto para a celulose não branqueada, especialmente se o número kappa for maior que 20. Os feixes são porém facilmente desintegrados por refinação.

As fibras são rígidas, porém traduzem baixa resistência ao rasgo, ao passo que as resistências à tração e estouro são altas. Isso deve ser reflexo do alto teor de hemiceluloses, que têm efeito na ligação entre fibras.

A qualidade da celulose é muito afetada pela alcalinidade do licor. Quando se usa soda cáustica como agente alcalino, a adição da mesma deve ser parcelada ao longo do cozimento para se evitar alta alcalinidade. Por exemplo, se a carga total alcalina é de 15% de Na_2O, inicia-se o cozimento com 3,5% Na_2O e vai-se adicionando por meio de uma bomba o resto da soda, ao longo do cozimento. A relação licor/madeira deve ser baixa para permitir melhor difusão do oxigênio e recuperação econômica do licor. O consumo do álcali é rápido logo deve-se cuidar para não deixar faltar álcali ao sistema. Evidentemente, a remoção da lignina é acelerada pela elevação da carga de álcali no licor, porém ocorrem efeitos paralelos de degradação de carboidratos.

Se todo o álcali, na forma de soda, é adi

cionado junto com o oxigênio, a qualidade da celulose soda/oxigênio é inferior à da celulose soda correspondente; o que desaconselharia o processo.

2.3.2. Processo Hopes

O projeto Hopes, apresentado por NAGANO, do Japão, sugere que a deslignificação seja realizada por oxigênio dissolvido em soda cáustica ou carbonato de sódio, ao invés do oxigênio gasoso atacar as fibras inchadas por álcali dos carboidratos.

As condições são:

a) cavacos na forma de serragem
b) temperatura: 180ºC
c) tempo = 60 minutos
d) % Na_2CO_3 como Na_2O = 15%
e) desfibrameto subsequente da polpa.

No interior do reator os cavacos e licor de cozimento devem ser agitados para maior velocidade de deslignificação. A relação licor/madeira deve ser alta para melhor reação.

2.3.3. Processo álcali/oxigênio em múltiplos estágios

NAKAMURA & MATUURA, do Japan Pulp and Paper Research Institute sugeriram a produção de celulose oxigênio em dois estágios, com um desfibramento intermediário. Os cavacos foram tratados inicialmente com NaOH ou Na_2CO_3. A seguir foram desfibrados e as fibras ainda com alto teor de lignina eram deslignificadas em um digestor com soluções de Na_2CO_3/O_2 com relação licor/madeira de 3/1. Os tempos de cozimento eram de 13 a 25 horas para produção de celulose com qualidade comercial.

As seguintes variáveis afetam o processo:

a) altas temperaturas no segundo estágio reduzem o ciclo de cozimento mas aumentam a degradação das fibras.
b) quanto maior o rendimento do primeiro estágio, maior o tempo do segundo para se alcançar polpa comercial.
c) o branqueamento desta celulose é bem mais fácil que o das celuloses kraft. O rendimento era maior e as resistências menores.

2.3.4. Processo O_2/Na_2CO_3

Em um único estágio pode-se produzir celulose química com as seguintes condições:

a) cavacos: mini-cavacos com 1 mm de espessura
b) % Na_2CO_3 = 4% inicialmente e 16% após alcançar a máxima temperatura, em operação contínua
c) relação licor/madeira = 9:1
d) pH = 8

e) pressão total = 14 kgf/cm^2
f) temperatura = 135ºC
g) tempo = 16 a 22 horas

Os resultados médios são:

a) rendimento: 50 - 60%
b) número kappa= 15 a 50
c) viscosidade CED= 7 a 20
d) resistência a 450 ml de freeness:
   - fator estouro ≃ 70
   - fator de rasgo ≃ 80
   - dobras duplas ≃ 300
   - auto ruptura, km ≃ 10

2.3.5. Processo $NaHCO_3/O_2$

Polpas com alto rendimento e alvura podem ser preparadas por cozimento $NaHCO_3/O_2$. Para se evitar degradação severa da celulose a concentração de álcali ativo deve ser baixa e para se obter resultados reprodutíveis a pressão parcial do CO_2 formado deve ser controlada cuidadosamente.

Conforme se aumenta a dosagem de $NaHCO_3$ decresce a seletividade da deslignificação e o rendimento cai. A seletividade melhora quando CO_2 está presente na fase gasosa. A relação entre HCO_3^- e CO_2 no interior do digestor depende dos íons OH^-. Os íons OH^- do licor quando penetram no interior da madeira são consumidos e o pH cai. Caindo o pH o bicarbonato transforma-se em NaOH e CO_2 para compensar esta perda e a deslignificação continua. Com isso aumenta a pressão parcial do CO_2.

As condições para este processo são:

a) cavacos: mini-cavacos com espessura de 0,5 mm
b) temperatura = 135ºC
c) relação licor/madeira = 5/1
d) tempo: 4 a 6 horas
e) pressão total = 15 kgf/cm^2
f) % Na_2O = 8 a 10%

2.3.6. Processo soda-oxigênio/álcali

O processo proposto por LUNDBERG da Finlândia se baseia em dois estágios: no primeiro usa-se Na_2CO_3 e no segundo $NaOH/O_2$. O estágio com oxigênio é realizado com consistência de 10% a temperatura entre 80 a 140ºC. Sugere-se o uso de 1% de $MgCO_3$ como inibidor de degradação dos carboidratos.

Lundberg concluiu que o primeiro estágio deve ser finalizado no ponto onde o desfibramento pode ser facilmente conseguido, para alcançar máxima retenção de resistência. O estágio com O_2 deve ser executado em condições suaves.

A celulose possui maior rendimento e alvura que a kraft, mas sua resistência é inferior.

2.3.7. Processo magnefite/ oxigênio/álcali

CHRISTENSEN, da Universidade da Noruega propos a deslignificação de material fibroso com a seguinte mistura de reagentes: Mg O, NaOH e O_2.

2.3.8. Processo termo-mecânico/soda/oxigênio

MARTON, do SUNY College of Environmental Science and Forestry, de Syracuse, USA, investigou o uso do processo O_2/álcali sobre cavacos que tinham sido anteriormente desfibrados em um refinador de discos a altas pressões. A temperatura ótima de refino era 150 - 160ºC.

A deslignificação durante o estágio O_2/álcali era rápida pois o material já se encontrava desfibrado.

As celuloses assim produzidas eram tão resistentes quanto as kraft, à exceção da resistência ao rasgo que era bem mais baixa.

Uma característica indesejável das celuloses oxigênio foi apontada pela autora: o baixo desempenho na reciclagem destas celuloses. A deterioração é rápida para estas fibras.

2.3.9. Processo MoDo Cell

JAMIESON, SAMUELSON & SMEDMAN desenvolverem um processo em dois estágios que é dito ser economicamente viável. Não existe desfibramento antes, depois ou entre os dois estágios.

Os cavacos devem ser pré-cozidos em $NaHCO_3$ a 120 a 180ºC e então submetido ao tratamento com $O_2/NaHCO_3$. Durante o pré-cozimento é interessante se trabalhar com altas temperaturas para se aumentar a deslignificação e se produzir menos rejeitos.

Os cavacos devem ser preferencialmente finos (1,5 mm de espessura).

Celuloses alvas podem ser obtidas com baixo número kappa após 4 horas de tratamento com o estágio $O_2/NaHCO_3$. A despolimerização dos carboidratos não é severa, daí as resistencias da celulose final serem semelhantes àquelas de uma celulose kraft. de fibra curta.

2.4. Processo soda/cloro ou Celdecor/Pomílio

O processo em questão foi desenvolvido por Pomílio logo após a Primeira Grande Guerra. O processo é aplicável a uma ampla variedade de materiais fibrosos, desde palhas até madeiras. Atual

mente está sendo apenas aplicado a resíduos agrícolas como palhas e bagaço de cana. Os principais objetivos do processo químico Celdecor Pomílio são a obtenção de celulose com maior rendimento e melhores características que a celulose soda tradicional. As celuloses soda/cloro obtidas de resíduos agrícolas mostram condições de competir com celuloses de folhosas no mercado consumidor. Do ponto de vista econômico o processo é bastante econômico, tanto para 100% de resíduos agrícolas como para 75 - 80% dos mesmos, misturados com madeira (serragem). A adoção deste processo para bagaço de cana tem sido bem sucedido. Comparativamente à palha, o bagaço necessita de alguma preparação adicional antes do cozimento, pois possui alto teor de medula.

2.4.1. O processo

O primeiro estágio do processo é a preparação da matéria-prima. Esta deve ser cortada, limpada e classificada, eliminando-se poeira, areia, nós, ervas daninhas, medula, grãos, etc. A remoção destas impurezas melhora a qualidade do produto acabado e resulta numa economia de produtos químicos. No caso de palhas de cereais costuma-se recuperar 0,5% a 1% do peso do material como grãos, que propiciam uma renda extra.

O material limpo passa então para a torre de reação. Antes de adentrá-la o material é embebido em solução de soda cáustica, em uma máquina especial. A digestão é processada pela ebulição desta combinação de fases sólida e líquida à pressão atmosférica. Se a deslignificação é feita em madeira, há necessidade de pressurização. Para resíduos agrícolas a solução de soda cáustica varia de 5 a 30 g/l e a relação licor/sólidos é de 3:1 a 6:1. O tempo de digestão é de 1 a 2 horas. A deslignificação ocorre enquanto a massa se desloca na torre que é feita de aço e possui 10 m de altura. O aquecimento é direto com vapor de 10 a 15 lb/in^2. A torre deve possuir termômetros e janelas de inspeção em diversos níveis para controlar o processo.

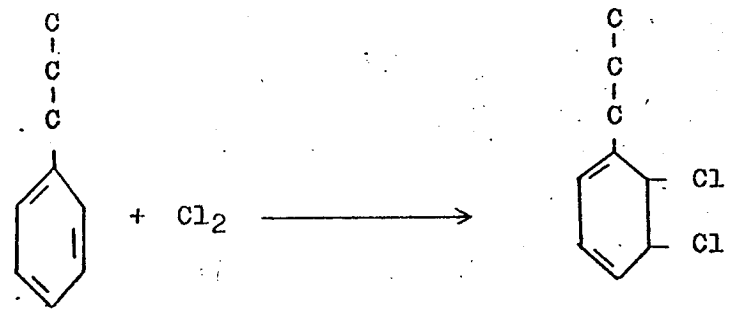
Deixando a torre, o material é lavado e drenado. A polpa semi-química neste estágio poderia ser utilizada para confecção de papelões. O material é prensado até 30% de consistência por uma prensa de rosca e o bolo formado é quebrado em flocos. Estes alimentam a torre de cloração (down-flow). A cloração é realizada por uma mistura de cloro gasoso e ar. A torre é suficientemente alta para que o peso do material contido empurre as camadas de baixo para um extrator, sem

que ocorram vazamentos. O cloro é adicionado em contra-corrente e é rapidamente absorvido e consumido, não havendo problemas de odor do gás. O material clorado é descarregado e lavado para eliminação de parte dos cloro-ligno-compostos formados. Após a lavagem a frio com água, a polpa é enviada a um tanque de soda cáustica diluída e quente para extração alcalina. A seguir a polpa é depurada e está pronta para uso na sua forma não-branqueada. Usualmente 1 a 3% de cloro ativo é suficiente para o branqueamento.

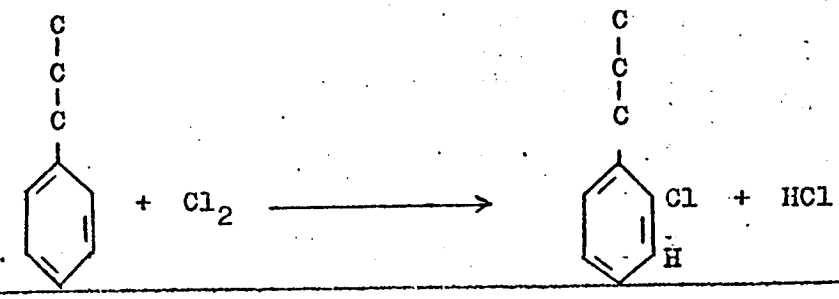
2.4.2. Química do processo

No estágio alcalino parte da lignina e dos carboidratos são removidos e dissolvidos na solução de soda. Esta deslignificação parcial ajuda muito a separação das fibras que se segue na fase da cloração. Para a cloração o material deve estar inchado e floculado e isso só é alcançado quando se faz a pré-digestão alcalina. Na cloração o cloro reage com a lignina conforme tres tipos de reações: adição, substituição e oxidação. Mais da metade do cloro consumido é transformado em HCl, logo o pH cai e o estágio é ácido. A adição é a mais desejável das reações, a substituição significa desperdício de cloro e a oxidação degrada as fibras. A relação entre reações de adição e substituição depende da matéria-prima e de seus constituintes, enquanto a oxidação depende das condições operacionais.

Adição



Substituição



Oxidação

$$Lig - H \xrightarrow{Cl_2} Lig - OH \xrightarrow{Cl_2} Lig = O \xrightarrow{Cl_2} Lig - COH$$

Durante a lavagem a frio com água se remove o HCl formado e parte dos cloro-ligno-compostos solúveis em água. No tratamento alcalino subsequente, solubilizam-se os cloro-ligno-compostos solúveis em álcali a quente.

2.4.3. Recuperação do licor

O processo não permite a recuperação da soda pois os efluentes são muito diluídos e não há economia para recuperá-los.

Via de regra, as fábricas que usam o processo são pequenas e não comportam adquirir caldeira de recuperação.

O efluente geral mostra pH próximo à neutralidade, é estéril, sem odor e não-fermentável.

2.4.4. Propriedades das celuloses

O rendimento do processo é alto: 50-55%. Isso porque as hemiceluloses são menos atacadas que pelo processo soda convencional.

A qualidade da celulose é razoável. Em geral tem-se polpas resistentes para o tipo de matéria-prima. A razão é que o processo usa condições suaves, menos drásticas que as do processo soda. O maior inconveniente das polpas soda/cloro de resíduos agrícolas é o baixo rasgo, aliás característica deste tipo de matéria-prima.

A celulose soda/cloro é utilizada para a manufatura de inúmeros tipos de papéis, isoladamente ou em misturas. Seus principais usos são: papel apergaminhado, papéis de impressão e escrita em geral, papel-jornal, papéis de embrulho, papéis sanitários, etc.

2.4.5. Insumos básicos

São os seguintes os insumos necessários para a produção de uma tonelada a.d. de celulose branqueada soda/cloro:

a) 2,4 toneladas a.d. de resíduos agrícola (palha, bagaço)
b) 450 kg de sal
c). 300 kg de cal (branqueamento com hipoclorito de cálcio, tratamento de água, etc.)
d) 200 m^3 de água
e) 2,6 toneladas de vapor
f) 1350 kwh

2.4.6. Vantagens do processo

São as seguintes as vantagens do processo:

a) é um processo contínuo e rápido;
b) não requer sistemas pressurizados;
c) fácil controle da deslignificação;
d) altos rendimentos;
e) pode fornecer pasta semi-química após o primeiro estágio e pasta química após o segundo;
f) a celulose possui razoável resistência devido ao tratamento suave do material.

Como desvantagens temos a impraticabilidade do processo para grandes indústrias e a falta de recuperação do licor.

2.5. Processo kraft e modificações

Já discutidos anteriormente.

2.6. Processo potassa cáustica

Como se sabe os íons Na^+ e K^+ são bastante similares químicamente, mostrando muitas propriedades comuns. Da mesma forma que o Na^+, o K^+ se une ao OH^- formando um composto cáustico, KOH.

O hidróxido de potássio, potassa cáustica, também promove deslignificação da madeira, embora a um rítmo mais lento que a soda cáustica. A qualidade da celulose assim obtida tem sido mostrada como razoável.

As maiores possibilidades para este processo também estão com o bagaço de cana, conforme a tecnologia apresentada por VASQUES, 1956. O autor propõe a produção simultânea de açúcar e celulose para papel a partir de cana-de-açúcar, sem recursos de materiais externos. A cana-de-açúcar comprovadamente possui alto teor de potássio em suas diversas partes, especialmente nas folhas e colmos. Desde que a colheita fosse feita da cana integral, com folhas inclusive, e esta enviada para uma usina de açúcar integrada a uma fábrica de celulose, estar-se-ia levando grandes quantidades de potássio à unidade integrada. Separando-se folhas e moendo a cana, obtem-se folhas e bagaço. O bagaço quando desmedulado fornece 30% de seu peso como medula. Medula e folhas seriam enviadas a uma caldeira gerando energia e produzindo um "smelt" rico em potássio. O licor negro proveniente do cozimento da porção fibrosa do bagaço também seria rico em potássio. A reunião destes "smelts" forneceria suficiente potássio para se produzir KOH para se cozinhar continuamente o bagaço desmedulado. Uma integração industrial deste tipo, desde que sua via-

bilidade técnica fosse comprovada, seria altamente desejável.

2.7. Processo M M

A tecnologia de produção de celulose tem evoluído bastante nos últimos anos. Este progresso tem-se concentrado na digestão, lavagem, branqueamento e recuperação. Pouco progresso se fez no preparo da madeira. Uma das razões para isso pode ser o fato que a maioria das fábricas usam apenas uma espécie fibrosa para um dado tipo de celulose. A madeira de coníferas e folhosas são processadas em linhas de produção independentes, a fim de utilizar-se as melhores condições para cada madeira.

Como poucas fábricas usam madeiras de florestas tropicais mistas, o progresso neste setor tem sido limitado. Mesmo nos países tropicais, as fábricas de celulose se valem de uma ou poucas espécies selecionadas em mistura. Para a expansão das madeiras tropicais mistas faz-se necessário encontrar novos métodos a fim de remover as seguintes desvantagens:

a) cavacos não uniformes;
b) impregnação não uniforme;
c) baixo rendimento;
d) alto teor de rejeitos.

O processo M M foi desenvolivido por MOSCA & MOSCON na Argentina, visando criar condições de processo novas à indústria de celulose. Estas condições são porém conhecidas na indústria de aglomerados de madeira há muito tempo.

O processo M M para produção de celulose química se baseia fundamentalmente na utilização de raspas muito finas de madeira, com espessura entre 0,3 a 0,5 mm. Este é um conceito completamente diferente do que tem sido adotado até hoje, com cavacos grandes, com espessura entre 2 a 6 mm. Para se ter uma idéia de quanto tempo está estacionada a preparação dos cavacos atuais, basta dizer que foi em 1889 que foi patenteado o modelo de picador com facas rotativas. Neste sistema atual de preparo da madeira, o consumo de energia está assim distribuido:

	% da energia total
- corte da tora	9 - 10%
- quebra das fatias de madeira	60%
- quebra dos cavacos	6 - 7%
- perdas por atrito	16 - 17%
- classificação dos cavacos	7 - 8%

Conforme se pode observar, apenas uma pequena fração da energia é utilizada no corte das

toras. A maior parte do trabalho é para quebrar o disco de madeira. É evidente que a deformação dos cavacos conduz a danos mecânicos nas fibras. Por isso, no processo clássico, procura-se produzir cavacos mais longos e largos do que espessos, a fim de se reduzir o dano às fibras ao mínimo.

Com o advento dos processos de deslignificação contínuos, um problema que antes não existia nos processos "batch", passou a ocorrer: a impregnação da madeira. Nos processos descontínuos, o tempo de elevação à máxima temperatura é longo e isso permite uma lenta e completa penetração do licor para o interior da madeira.

Os digestores contínuos requerem cavacos mais uniformes e que a impregnação seja mais efetiva. Os cavacos devem estar totalmente impregnado para se ter condições ideais de deslignificação. Para se alcançar rapidamente a impregnação, um grande número de processos tem sido proposto, conforme já discutidos anteriormente.

Existem diversos fatores a influenciar a impregnação dos cavacos. Os principais são: dimensões e teor de umidade dos cavacos. A penetração ocorre em madeira seca e depende das dimensões dos cavacos e a difusão ocorre em madeira úmida. A penetração é mais rápida que a difusão.

A impregnação dos cavacos torna-se muito mais difícil em misturas de madeiras, especialmente de folhosas, como é o caso de florestas tropicais. Como estas madeiras são morfologicamente diferentes, é muito difícil se produzir celulose química de florestas tropicais mistas.

Recentemente, KLEINERT lançou os fundamentos do processo kraft em fase vapor. Neste a madeira era totalmente impregnada com o licor a baixa temperatura e depois apenas a madeira impregnada era aquecida rapidamente a 180 - 185ºC. Atualmente já existem fábricas em operação baseadas neste processo. Urge que se melhorem os processos de impregnação da madeira a fim de produzir celulose kraft em ciclos curtíssimos de cozimento.

Deve-se levar em conta que a impregnação ocorre no sentido para o interior do cavaco enquanto os compostos removidos pelo álcali se difundem para fora dos cavacos. Quando se trabalha com cavacos super dimensionados, estes ficam mal cozidos internamente, mesmo utilizando-se condições drásticas de cozimento. Por sua vez, estas condições drásticas degradam as cadeias celulósicas das fibras da periferia dos cavacos.

MOSCA & MOSCON concluiram que o processo ideal de produção de cavacos seria aquele em que os cavacos fossem mais finos que o usual e em que o te

or de umidade fosse mínimo a fim de se ter umidade uniforme. Assim, estes cavacos finos são secados antes do cozimento. Com isso eles são muito ávidos pelo licor de cozimento.

O processo M M visa criar duas condições:

a) produção de flocos de madeira os mais finos possíveis;
b) eliminação da influência do teor de umidade da madeira no processo de deslignificação.

Este método acelera a impregnação, que ocorre rápida e uniformemente, sem o auxílio de pressão ou altas temperaturas. É também possível se impregnar flocos de diferentes tipos de madeira num mesmo período de tempo. Uma outra vantagem é o equipamento muito mais simples para a preparação e impregnação da madeira.

O processo M M difere do kraft convencional no preparo da madeira e no cozimento. Transporte e armazenamento da madeira são executados da maneira tradicional. As toras são reduzidas a finos flocos em um cilindro raspador. Estas fitas de madeira possuem 20 a 30 mm de comprimento e 0,3 a 0,5 mm de espessura. Apenas a largura não é controlada.

O cilindro raspador existe há anos funcionando na indústria de aglomerados e só agora despertou a atenção da indústria de celulose.

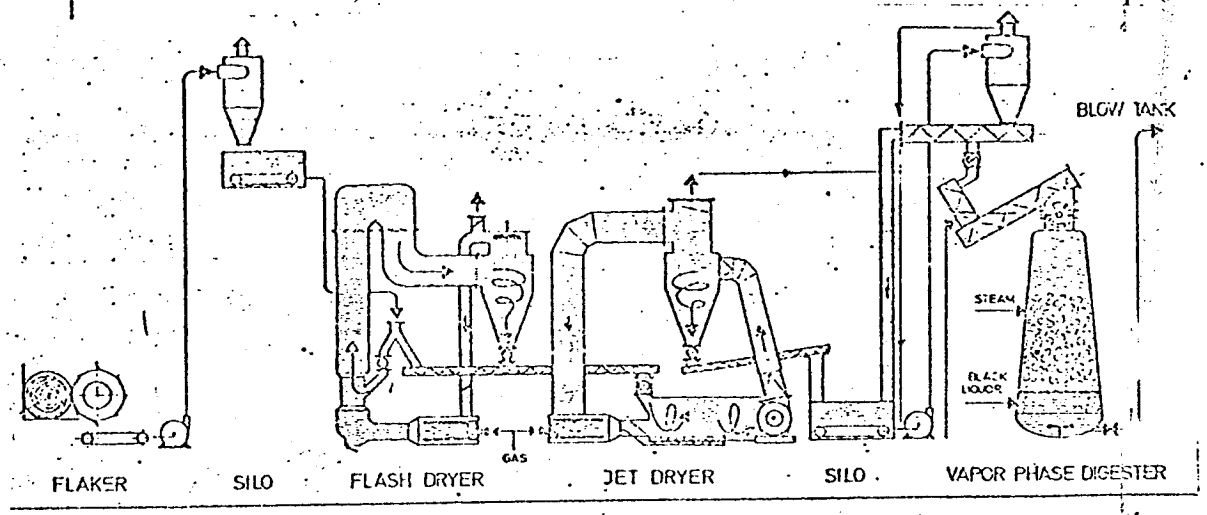
Os flocos são encaminhados para um silo e daí dosados para os secadores. A secagem é feita em 2 secções: secadores "flash" e "jet". A secagem só é possível economicamente, antes do cozimento, quando a madeira é reduzida a cavacos na forma de fitas. Os cavacos convencionais mostram resistência à secagem antes do cozimento.

Madeira de regiões tropicais são bastante úmidas, pois nos trópicos chove constantemente e a madeira seca pouco no pátio de madeira.

Os flocos secos são impregnados com o licor de cozimento kraft a uma temperatura de 60 a 70ºC sem a necessidade de pressão ou vácuo. O próximo estágio é a deslignificação alcalina rápida em fase vapor.

A descarga do digestor, lavagem e depuração são convencionais.

O processo é particularmente recomendado para madeiras de florestas tropicais como a Amazônica.



Processo M M - fluxograma

Os custos de investimentos são similares ao do processo kraft convencional, porque, embora necessitando de secadores de flocos, os equipamentos para impregnação e cozimento são mais simples. O processo é muito mais rápido para se produzir celulose.

Poder-se-ia pensar que a secagem da madeira produziria colapso do lumen das fibras e daria celulose de baixa resistência. Isso não foi confirmado na prática. Isso é confirmado pela prática que muitos laboratórios realizam de secar os cavacos convencionais antes de deslignificá-los, para se determinar o peso a.s. mais precisamente, sem causar prejuízo à celulose.

O processo M M produz material uniforme para o cozimento, material este com grande superfície de reação.

Alguns autores contestam a validade do processo argumentando que o dano mecânico às fibras é grande, com consequente perda de resistência da celulose.

As vantagens que o processo M M apresenta são resumidas por REITTER como as seguintes:

a) as propriedades da celulose obtida a partir de flocos secos deslignificados em fase vapor são similares às de celuloses de cavacos convencionais deslignificados em fase liquída;
b) o rendimento total da celulose M M é maior;
c) o teor de rejeito é menor;
d) a temperatura de cozimento, a relação licor/madeira e o tempo de cozimento são menores;
e) a celulose M M se refina rapidamente.

2.8 Processo termo-kraft

O processo termo-kraft consiste na associação do processo termo-mecânico numa primeira fase, seguido de um cozimento kraft da pasta termo-mecânica, na fase seguinte. Conforme já discutido, o processamento mecânico é violento e causa danos às fibras, tornando-as mais susceptíveis ao ataque e degradação alcalina. Com isso, o objetivo primordial do processo que é o de se encurtar o tempo de aquecimento até a temperatura máxima fica prejudicado pela baixa resistência da pasta. Note-se que a proposição é muito boa, com a hidratação rápida das fibras e remoção da lignina de cada fibra individual. Não há pois, necessidade de se impregnar os cavacos. A idéia não é nova, tendo aparecido já muitos trabalhos sobre o assunto, sempre mostrando o efeito adverso do dano mecânico causado às fibras na resistência da celulose. O rendimento final do processo depende da combinação de dois rendimentos parciais:

- produção da pasta termo-mecânica

$$\eta_1 = 93\%$$

- produção de celulose kraft a partir da pasta termo-mecânica

$$\eta_2 = 50 - 55\%$$

Portanto:

$$\eta = \eta_1 \times \eta_2 = 45 \text{ a } 50\%$$

Desde que não se produzam danos mecânicos irreversíveis nas fibras, pode-se produzir celulose kraft em apenas 20 - 30 minutos de cozimento kraft a 170ºC. É um processo que merece um desenvolvimento de pesquisas no assunto, pois oferece muita flexibilidade à fábrica, que obviamente poderá produzir pasta termo-mecânica, e pasta termo-kraft, dependendo das necessidades.

A título de ilustração estão apresentados alguns resultados obtidos por FOELKEL, em 1975, para o processo termo-kraft usando madeira de *Eucalyptus saligna*.

A pasta termo-mecânica foi obtida pelo processo Asplund com rendimento de 92% e com as seguintes caracteráticas:

número kappa = 143
alvura = 18º GE

Foram realizados nesta celulose dois cozimentos kraft, cujas condições e resultados estão apresentados a seguir:

Cozimento	1	2
Álcali ativo, % Na_2O	10,2	14
Sulfidez, %	25	25
Relação licor/ madeira	6:1	6:1
Temperatura máxima, ºC	170	170
Tempo até 170ºC, min.	40	40
Tempo a 170ºC, min.	30	30
Rendimento, %	57,8	51,4
Rendimento final, %	53,2	47,3
Número kappa	84	29

Observe-se que os rendimentos são apenas regulares. O rendimento final do cozimento 2 é baixo para o número kappa encontrado. Pode-se atribuir estes resultados à maior dificuldade em se remover uma lignina modificada pelo tratamento térmico violento e rápido na fase termo-mecânica, e também pela maior accessibilidade dos carboidratos ao licor kraft, que os remove mais.

A relação licor/madeira precisou ser alta devido à grande hidratação das fibras.

As resistências das duas celuloses termo-kraft foram baixas, conforme se pode observar nos quadros a seguir:

Celulose do cozimento 1

Tempo de refino, minutos	0	15	30	45	60
Grau de refino, º SR	13	18	26	56	74
Auto-ruptura, km	0,6	4,1	4,6	4,8	5,3
Fator de estouro	-	20	24	25	29
Fator de rasgo	11	48	58	49	42
Peso específico aparente, g/cm³	0,330	0,433	0,468	0,497	0,523

Celulose do cozimento 2

Tempo de refino, minutos	0	15	30	45	60
Grau de refino, º SR	14	24	32	48	56
Auto-ruptura, km	1,5	6,0	6,3	6,6	6,6
Fator de estouro	9	37	38	37	37
Fator de rasgo	27	61	61	55	53
Peso específico aparente, g/cm^3	0,373	0,493	0,516	0,535	0,544

A metodologia utilizada nos ensaios físico-mecânicos foi a seguinte:

- Refino: moinho Jokro
  6% de consistência
- Grau de refino: ABCP C 10
- Formação de folhas: formador com dois secadores Koethen Rapid
- Ensaio físico-mecânicos: TAPPI 220

Como conclusão pode-se afirmar que o processo termo-kraft possui algum potencial, porém maiores pesquisas se fazem necessárias para otimizar as condições para obtenção de celuloses comparáveis às kraft.

2.9. Processo organo-soda

O processo organo-soda ainda carece de bases mais sólidas, porém acredita-se na sua viabilidade para materiais fibrosos como os resíduos agrícolas, especialmente para o bagaço de cana. Ele se baseia no princípio de se solubilizar e degradar a lignina por agentes que são reconhecidamente capazes de fazê-lo: o álcool etílico e a soda cáustica. O processo oriunda da idéia já antiga que o álcool etílico solubiliza parcial e seletivamente a lignina, dentre os componentes fundamentais da madeira. Processos de produção de celulose química com base

em solventes orgânicos já foram apresentados inúmeros.

KLEINERT, recentemente propos o processo Organosolv, que se vale apenas do álcool etílico a altas temperaturas para individualizar as fibras. FOEMEL propõe associar o álcool etílico com um licor alcalino para acelerar a deslignificação. Esta associação poderia ser conjunta, procedendo-se um cozimento com licor contendo soda e álcool, ou em dois estágios, o primeiro alcalino e o segundo alcoólico. O processo seria extremamente útil em programas industriais integrados de destilaria de álcool/fábrica de celulose. Em unidades de destilação de álcool, apenas 30% do bagaço obtido é normalmente usado como combustível. Os restantes 70% poderiam ser transformados em celulose utilizando-se um álcool de baixa qualidade e com apenas uma pequena adição de soda cáustica. A integração redundaria em uma fábrica de celulose bastante auto-suficiente em insumos básicos.

3. PROCESSOS ALCALINOS SEMI-QUÍMICOS

3.1. Processo semi-químico kraft

Quando o cozimento kraft é interrompido cedo ou quando se usa uma carga alcalina reduzida, o material removido do digestor não atingiu ainda o ponto de liberação das fibras. Consequentemente, apesar dos cavacos se encontrarem amolecidos, há necessidade de energia mecânica para se separar as fibras. Esta energia provem de refinadores, que individualizam as fibras, dando origem a uma pasta semi-química escura, com número kappa acima de 60. Esta pasta mostra relativa resistência e se bem depurada pode ser utilizada na confeção de capas de papelão ondulado, sacos multifolhados, pura ou em misturas com celuloses de melhor qualidade.

O rendimento em celulose deste processo é de 65 a 85% e o valor alcançado depende do número kappa obtido. Lembrar que número kappa e rendimento bruto mostram proporcionalidade linear direta.

As principais variáveis do processo kraft semi-químico são as mesmas do processo químico: álcali ativo, temperatura e tempo. O cozimento é geralmente conduzido com baixa aplicação de álcali, obtido com uma menor concentração de álcali e menor tempo de cozimento. Com pouco álcali, este é quase todo consumido pelos carboidratos no cozimento. Pouca lignina é removida, mas isto interessa nos processos semi-químicos. Os cavacos são amolecidos e apenas parcialmente deslignificados.

Comercialmente aplica-se de 5 a 8% de Na_2O para 170ºC de temperatura e 0,2 a 1,0 hora de cozimento à máxima temperatura. Conforme se aumenta o álcali ativo diminui-se o rendimento e aumentam as resistências. O aumento da temperatura acelera a deslignificação e o tempo é reduzido. Em geral, 30 minutos de tempo a 170 -180ºC são suficientes comercialmete.

A energia para desfibramento é da ordem de 15 HP - dia/t.a.d.

3.2. Processo soda semi-químico

São válidas as mesmas considerações que para o processo kraft semi-químico, à exceçao que o licor de cozimento não possui Na_2S.

3.3. Processo licor verde kraft (GLSC = green liquor semi-chemical)

O processo licor verde kraft é um desenvolvimento recente proposto por VARDHEIM em 1967, na Suécia. Os resultados são muito promissores visto que a pasta semi-química mostra propriedades similares à da celulose NSSC.

Nos últimos anos tem ocorrido considerável movimento na área dos processos semi-químicos, procurando substituir o clássico NSSC por processos mais econômicos. O processo licor verde tem merecido muita atenção mas ainda carece de comprovação prática.

O processo consiste em pré-vaporizar e impregnar os cavacos com licor verde kraft a 70-80ºC e depois cozinhar em fase vapor a 150 -160ºC, por 15 a 20 minutos. A sulfidez do licor verde varia de 25 a 50% e o consumo de álcali pela madeira é da ordem de 8% Na_2O. Os rendimentos obtidos em ensaios pilòtos tem variado de 76 a 82%, contra 75 a 77% para o processo NSSC. Os resultados dos ensaios físico-mecânicos para as pastas NSSC e GLSC são similares.

Uma ligeira desvantagem do processo licor verde kraft é a menor resistência a úmido da folha, o que dificulta a transposição da folha úmida da mesa plana à prensa úmida.

VARDHEIM apontou algumas outras desvantagens do processo:

a) cor mais escura da pasta GLSC,
b) odor desagradável do processo.

A cor escura da pasta é semelhante à da celulose kraft não-branqueada, logo isso limita a utilização desta pasta para produtos onde a alvura é desejável.

O odor desagradável do processo é tal que é preservado mesmo na pasta se esta não é convenientemente lavada.

Obviamente, a maior vantagem do processo é a simplicidade do sistema de recuperação comparado ao do processo NSSC. O processo pode ser integrado a uma fábrica kraft desde que esta possua suficiente capacidade de evaporação e de caldeira de recuperação.

O licor verde kraft convencional é preferido por facilidades operacionais. Entretanto melhores resultados são obtidos com altas sulfididades. Alta sulfidez pode ser obtida pela remoção de quantidade apropriada de Na_2CO_3 do licor verde kraft, por cristalização. Em uma fábrica kraft integrada com uma planta do processo licor verde kraft, o carbonato de sódio será então redissolvido no licor verde que segue para custificação para conversão ao licor branco kraft.

CEDERQUIST, 1971, patenteou o tratamento de cavacos com solução de Na_2S e Na_2CO_3 sob pressão de oxigênio. O propósito da oxigenação é minimizar o odor que é grande neste processo. Este tratamento é simples e eficaz. O autor propõe a adição de Na_2SO_3 para suprir as perdas de sódio e enxofre.

Já se tem associado os processos licor verde kraft e NSSC. A literatura mostra experiências industriais com licor de cozimento constituido de licores NSSC e licor verde, misturados na proporção 1:1. Quando todos os sais de sódio são espressos como Na_2SO_3, tem-se total de carga química entre 10 a 18%.

A reposição de Na_2SO_3 é feita pela absorção de SO_2 em solução de NaOH.

O processo licor verde possui um custo de investimento muito baixo, quando comparado ao processo NSSC. É extremamente interessante associar-se os processos NSSC/licor verde kraft.

Bons resultados tem sido obtidos principalmente para madeiras de folhosas. O processo licor verde exige menor aplicação de produtos químicos que o processo NSSC, embora mostre propriedades de pasta e rendimentos iguais.

Os testes do processo com madeiras de coníferas têm sido mal sucedidos. Mesmo com cavacos pequenos, a deslignificação é pobre, dando origem a uma pasta escura, fraca, com alto número kappa e com baixo rendimento. Misturas de até 30% de madeira de coníferas com folhosas são possíveis de serem utilizadas com bons resultados.

Entretanto, resta lembrar que o processo licor verde está apenas engatinhando. Muitos deta

lhes precisam ser conhecidos quanto aos seguintes pontos:

a) espécies fibrosas mais indicadas;
b) condições de deslignificação;
c) lavagem;
d) depuração;
e) comportamento da pasta na máquina de papel e na planta de conversão;
f) recuperação do licor residual.

É curioso que o licor residual do processo costuma dar origem a um precipitado a temperaturas menores que 75 - 80ºC. Esta precipitação pode ser evitada pela substituição de uma parte do álcali total do licor verde por sulfito de sódio.

3.4. Processo cal

O processo cal já foi discutido resumidamente em seção anterior.

3.5. Processo carbonato

Atualmente, como as pressões tem sido grandes contra os processos contendo enxofre, tem-se procurado atenuar a poluição do ar pela adoção de processos isentos de enxofre.

Em 1965, WINCZAKIEWICZ & KASZYNSKA relataram a produção de pasta semi-química em laboratório, usando carbonato de sódio. As melhores condições incluiam a aplicação de 6% de Na_2CO_3 base madeira, duas horas para atingir-se a temperatura máxima de 170ºC e 30 minutos de tempo de retenção a esta temperatura. O rendimento obtido era de 85-88%, muito melhor que aquele para o processo NSSC, embora a qualidade da pasta fosse ligeiramente inferior. Os autores relataram que o licor residual podia ser recuperado junto com o licor kraft numa fábrica integrada. O Na_2CO_3 introduzido no sistema kraft atuaria como fonte de sódio, para reposição de soda no sistema. Entretanto, se o Na_2CO_3 do processo semi-químico exceder as necessidades de reposição da fábrica kraft, o carbonato de sódio precisa ser separado do licor verde por cristalização.

O custo de operação do processo carbonato é maior que aquele para o processo NSSC, em condições similares.

No caso do processo carbonato constituir-se como único processo de uma fábrica, ainda assim é possível a recuperação do licor.

3.6. Processo soda/carbonato

A produção de pasta semi-química com mistura de soda cáustica e carbonato de sódio tem mostrado bons resultados. Em 1972, YERGER relatou os resultados de cozimentos com licores NSSC e licor verde oxidados conjuntamente. O licor continha 3% Na_2CO_3; 1,35% NaOH; 0,45% Na_2S e traços de Na_2SO_3, baseado em madeira a.s. A celulose obtida deu 76% de rendimento, com resistência similar à pasta NSSC. A eliminação do Na_2S do licor conduziu a resultados semelhantes.

A recuperação do licor soda/carbonato é similar àquela do processo carbonato. O licor residual pode servir de reposição de soda ao processo soda, sendo diretamente encaminhado à seção de caustificação. Evidentemente, apenas o carbonato será caustificado.

4. PROCESSOS ALCALINOS MECANO-QUÍMICOS

4.1. Processo mecano-kraft

É uma variação do processo semi-químico kraft porém visando pasta com características mais de pasta mecânica do que semi-química. Os cavacos são amolecidos com licor kraft à temperatura de 60 - 70ºC e a seguir desfibrados pela ação mecânica de refinadores de discos. A alvura da pasta mecânica está por volta de 30ºGE e o número kappa de 150. O consumo de álcali ativo por tonelada de madeira é da ordem de 10 kg de Na_2O (1% base madeira). O rendimento do processo é de 80 -85%.

4.2. Processo soda à frio

O processo soda a frio é um dos mais importantes processos mecano-químicos.

Os processos semi-químicos e mecano-químicos situam-se entre os processos mecânicos clássicos e os processos químicos. Eles empregam essencialmente mescla de energias química e mecânica, mais calor, para separação das fibras. Estes procedimentos envolvem via de regra duas fases:

a) na primeira o material sofre um tratamento químico suave para remover parcialmente a lignina e quebrar as ligações entre-fibras;
b) na fase seguinte, o material amolecido sofre um tratamento mecânico, denominado desfibramento, que individualiza as fibras e produz a pasta.

Estes processos conduzem a altos rendimentos, porque a deslignificação e remoção de carboi

dratos são parciais. Os rendimentos variam entre 55 e 95%.

Os processos mecano-químicos diferenciam dos semi-químicos porque praticamente não removem lignina, enquanto estes últimos o fazem. Como as madeiras de folhosas são mais pobres em lignina, elas são mais recomendadas para estes tipos de processo. Entretanto, existem folhosas que possuem madeiras escuras e densas e não prestam para produção de pastas mecano-químicas.

Algumas folhosas, como espécies do gênero Eucalyptus tem sido muito recomendadas e utilizadas com sucesso para produção de pastas semi-químicas e mecano-químicas.

O processo soda a frio caracteriza-se por promover o ataque da soda cáustica sobre as ligações entre fibras, algumas das quais são enfraquecidas mesmo à temperatura ambiente. A lignina não é dissolvida nestas condições mas as ligações entre fibras tendem a se romper pela ação de inchamento induzida pelo álcali.

As principais variáveis no estágio químico são: quantidade e concentração da solução de soda cáustica e tempo de tratamento. Nesta fase o material deve ser completamente submerso na solução, logo a relação licor/madeira deve ser alta. A temperatura em geral não é controlada, não sendo pois uma variável do processo. A penetração dos cavacos é essencial, sendo importantes para que isso ocorra a concentração da solução cáustica, o tempo de tratamento e as propriedades do material fibroso. A penetração é favorecida pela aplicação de vácuo e pressão. A solução alcalina incha a madeira e favorece a difusão.

A concentração de soda cáustica varia de 20 a 75 g/l. A fim de operar economicamente, a solução residual é recuperada e fortificada para ser reusada. Após 10 ciclos a solução deve ser descartada pois escurece e suja a pasta, causando pior qualidade no produto.

As condições mais usuais do processo são:

- rendimento, % = 85 a 92
- % NaOH base madeira = 6 a 10
- tempo de tratamento, horas = 0,3 a 3
- energia para desfibramento, HP dia/ta.d = 30-40

O estágio de amolecimento dos cavacos é feito em equipamentos das mais variáveis configurações, próprios de cada fábrica. Hoje a tendência é definitivamente a operação contínua. Nesta visa-se impregnar totalmente os cavacos com solução de soda cáustica. Para se conseguir isso usam-se digestores,

câmaras ou tanques onde se faz o tratamento por difusão, onde se aplicam vácuo ou pressão hidrostática. Quando se usam recursos extras para a impregnação o tempo é reduzido até para menos de 30 minutos. A temperatura é a ambiente e a pressão, quando aplicada, é pressão de ar. Esta serve para expulsar os cavacos do digestor ao final do estágio.

O material assim amolecido é desintegrado a seguir por ação mecânica em refinadores de discos. A ação mecânica dos discos contra as fibras arranca uma das outras, individualizando-as. As ligações entre fibras, enfraquecidas pelo álcali, são rompidas pelo esforço mecânico, e forma-se a pasta. Completa separação das fibras é difícil de ser obtida. A quantidade de feixes formada deve ser baixa para pastas soda a frio para uso em tipos de papel. Deve-se pois controlar as condições do tratamento alcalino e da refinação para se otimizar a qualidade do produto.

Dentro do refinador a passagem do material é rápida, tomando entre 0,01 a 0,1 segundos. Entretanto, é suficiente para que ocorram os seguintes fenômenos:

a) aumento da temperatura com plastificação da lignina;
b) rompimento das ligações entre-fibras;
c) individualização das fibras;
d) refino da pasta, com aumento do grau de moagem.

Para o processo soda a frio é importante também o tamanho dos cavacos. Estes devem ter dimensões reduzidas e uniformes, para garantir boa e rápida penetração no estágio alcalino e fácil desfibramento no estágio mecânico.

As pastas soda a frio são amareladas, com alvuras de 35 a 55º GE. Elas são alvejadas até 75º GE com tratamentos com hidrosulfitos, peróxido e hipocloritos. A resistência da pasta é praticamente pouco afetada e às vezes, melhorada, pelo alvejamento.

A pasta soda a frio contém altos teores de lignina e hemiceluloses. As fibras da pasta lembram mais às fibras de celuloses químicas que às de pasta mecânicas. Isso porque as fibras aparecem mais inteiras, pouco quebradas e desfibradas.

Uma das principais aplicações da pasta soda a frio é a mistura com pasta mecânica para melhorar a qualidade do papel produzido. A pasta soda a frio é ligeiramente mais resistente que a pasta mecânica, porém mostra maior densidade e menor opacidade. Isso chega a se constituir em sério problema para o uso desta pasta para pa

pel de impressão. A maior diferença entre pasta soda a frio e pasta mecânica é que a primeira pode ter sua resistência melhorada por refinação enquanto a última não.

Desde que a pasta soda a frio é sempre feita de madeira de folhosa, suas fibras são curtas. Assim elas possuem boa formação na máquina de papel, porém drenam mais lentamente. A resistência da folha úmida é baixa no ponto onde a folha deixa a mesa-plana e entra na prensa úmida. O modelo da máquina de papel (rolo "pick-up") pode resolver esta dificuldade.

A pasta soda a frio pode ser utilizada nas seguintes aplicações, variando a porcentagem de adição de 15% a 100%, conforme a qualidade desejada no produto final:

Não branqueada: capa e miolo de papelão ondulado, papelões especiais; papel-jornal, papel de embrulho, etc,

Alvejada: livros, toalhas, papéis sanitários, papéis de escrita de qualidade inferior, papel jornal, papelão para caixa de alimentos, etc.

A pasta branqueada soda a frio tem mostrado qualidade tão excepcional a ponto de ser usada em papéis especiais como os de impressão, escrita, guardanapos, toalhas, higiênico e embrulho de produtos alimentícios.

O efluente do processo soda a frio costuma ser carregado, com carga de 50 kg de DBO por tonelada de pasta. Isso é alto em comparação com o efluente de uma fábrica kraft com recuperação, que possui valor na ordem de 10 a 30 kg/t.a.d.

Entretanto, o licor soda a frio pode ser recuperado em sistemas de recuperação kraft ou soda. Assim, sugere-se a integração dos processos kraft e soda a frio.

CENIBRA UFV	Disciplina Química dos processos de produção de celulose	TEC 331 Nº T.22

PASTAS MECÂNICAS

Wolodymir Galat
Celso Edmundo B. Foelkel

- 1977 -

1. HISTÓRICO

O princípio do século XIX encontrou a indústria de papel despreparada diante das necessidades do desenvolvimento cultural daquela época e que reclamava um número maior de publicações. A indústria de celulose, que supria aquele setor, estava com sérios problemas em conseguir a matéria-prima tradicional para incrementar a sua produção. Enquanto os processos sulfito e Kraft estavam para nascer, o alvejamento não passava da fase cloro-hipoclorito.

1.1 Pasta Mecânica Convencional (PM)

Diante da situação crítica, o espírito inventivo do homem lançou-se à procura de novas fontes de matérias-primas para o suprimento da anêmica indústria papeleira.

Foi nesta época (1843), que F.G. Keller, um encadernador e tecelão alemão, patenteou junto ao Ministério Real das Relações do Interior, o seu invento - a fabricação de papel a partir de uma nova fonte de matéria-prima - a madeira. Tinha nascido assim a pasta mecânica.

Quanto à paternidade da idéia ou processo em si, há uma competição internacional.

Enquanto os alemães atribuem o invento ao F.G. Keller, os britânicos consideram como pai da idéia o autor de experiências sobre o assunto Mathias Koop. Segundo fontes americanas, Charles Fenerthy da Nova Escócia, teria publicado (1840) o resultado de suas experiências sobre o assunto análogo. Teria sido ele, também quem profetizando, considerou "a floresta uma futura e inesgotável fonte de matéria-prima para celulose e papel".

Por outro lado, há fortes suspeitas de que o processo

já existiu anteriormente na clandestinidade, sendo inventado por fabricantes de papel pouco escrupulosos, que usavam a pasta mecânica com adulterante de papéis nobres.

Quanto ao novo processo, Keller instituiu o seu primeiro desfibrador, um engenho constituído de dois rebolos de pedra mineral com 50 cm de diâmetro e que era capaz de produzir cerca de 2 kg de pasta por hora. Acumulada a sua produção, Keller conseguiu misturá-la com a celulose de trapos e fabricar, em escala industrial, na fábrica de Alt-Chemnitz, o primeiro papel de pasta de madeira.

Enquanto o novo processo seguia o caminho de aperfeiçoamento, Keller, como muitos outros inventores, passava dificuldades, vivendo seus últimos dias à custa de donativos praticamente, vindo a falecer pobre aos 79 anos de idade.

Coube ao Voelter, diretor de uma fábrica de papel em Bauten (Alemanha) e, então, o sócio de Keller, a tarefa de levar adiante a fabricação de pasta mecânica. Juntamente com seu irmão, Voelter aperfeiçoou o primeiro desfibrador e introduziu equipamentos auxiliares para depurar a pasta produzida.

A relação de ocorrências, que segue abaixo, dará uma idéia do desenvolvimento e aceitação do processo:

- Em 1852, a oficina mecânica de J.M. Voith construiu os primeiros desfibradores em escala industrial.

- Neste ano, já existiam duas fábrica produzindo regularmente a pasta mecânica (Heidanheim, Alemanha e Gieroudorf, Silésia).

- Em 1857, o "Jornal de Fabricantes de Papel" (belgo - francês) saiu com sua edição, contendo 25% de pasta mecânica.

- Em 1861, foi construída em Poix (Ardenas, Bélgica), a pri

meira fábrica de pasta mecânica em grande escala.

- Em 1862, durante a feira de Londres, Voelter ganhou primeiro prêmio pela confecção de papel, contendo considerável porcentagem de pasta mecânica.

- De 1867 a 1872, J.M. Voith construiu para EE.UU. e Canadá 136 desfibradores com capacidade entre 40 a 100 HP.

O próprio Voelter construiu ao todo 247 unidades destinadas a países europeus, Canadá e EE.UU.

A distribuição de unidades de desfibramento através dos continentes contribuiu para envolver o maior número de interessados e maiores capitais para seu aperfeiçoamento.

A prensagem mecânica foi substituída em 1873 pela hidráulica (Berges, 1873). Os desfibradores tinham atingido 150 HP de capacidade e um rebolo de 50-60 cm de largura.

A primeira fábrica no Canadá em Butim, Quebec, funcionou em 1884 e um ano depois Albrecht Patenstecher fêz funcionar a sua primeira instalação em Curtisville, Mass., EE.UU.

Um episódio que merece um destaque especial por ter contribuído para o desenvolvimento da pasta mecânica, foi a invenção de pasta mecânica marrom.

Os britânicos Knox e Lyman requereram em 1862 a patente para obtenção da pasta de madeira, que consistiu no tratamento térmico de toras com água a 150/170°C, seguido de um desfibramento convencional.

Oswaldo Meyr de Zwikay, Alemanha, a fim de facilitar o descascamento de toras, submetia as mesmas a um tratamento com água quente e, às vezes, vapor somente. A pasta produzida desta madeira vaporizada resultou num material fibroso que, ape -

sar, [illegible] ua alvura baixa, mostrou-se apropriado para o fabrico de um excelente papel marrom ou papelão. Mesmo após o registro da patente (1872), o assunto somente teve repercussão na literatura técnica em 1873, após a feira mundial em Viena, para onde já foi levado o processo, acompanhado de inúmeras amostras.

O desenvolvimento do processo da pasta mecânica foi responsável pelo desenvolvimento do equipamento auxiliar.

Foi desenvolvido o processo de eliminação de cascas de toras em descascadores semi-mecânicos, hidráulicos e pneumáticos. Em 1890, apareceu o primeiro tambor descascador (2-3 m de diâmetro por 6-10 de comprimento). Seguiram-se logo patentes americanas e suecas de outros tipos de descascadores (facas mecânicas, multifrizas, chuveiros de alta pressão).

Para purificação da pasta mecânica, cheia de palitos, fragmentos de madeira e outras impurezas, foram desenvolvidas peneiras vibratórias planas. Em 1882, J.M. Voith construiu o primeiro depurador em escala industrial e com capacidade de 600-700 kg/dia.

Em 1885, na França, Currier construiu o primeiro depurador centrífugo com uma capacidade de 2,7 t/dia (o mesmo é o princípio dos depuradores centrífugos modernos).

A grande quantidade de rejeitos provenientes dos depuradores levou os fabricantes de pasta a introduzir o novo maquinário para transformá-los em fibras aproveitáveis. Surgiram, então, os primeiros moinhos ou refinadores.

Os primeiros moinhos que eram do tipo mós de pedra, operando horizontalmente ou verticalmente, foram introduzidos por J.M. Voith que, como proprietário de uma razoável oficina mecânica e uma moega de gesso, já tinha razoável experiência com moagem.

Mais tarde estes moinhos sofreram diversos melhoramentos e transformações, aparecendo na forma de refinadores de lâminas: paralelas, cônicas ou radiais (holandesas, refinador cônico, refinador de discos).

As primeiras fábricas de pasta mecânica foram localizadas juntamente com as de papel, isto devido às dificuldades de transporte de material fibroso, diluído em grande volume de água. Ao problema de transporte, foi acrescido também o problema de armazenamento, fato este que deu origem ao novo tipo de equipamento auxiliar denominado engrossador.

As tentativas de submeter as suspensões a uma prensagem entre os panos, deu pouco resultado. Baseando-se no princípio de peneira redonda, o inglês Brahma, ainda em 1805, tinha inventado uma máquina para secar-engrossar as fibras de celulose. Em 1830, o sistema foi melhorado por G. Dickinson, um outro inglês, seguido mais tarde por uma série de novas patentes alemãs, francesas e outras. Surgiram, então, engrossadores gravitacionais e filtros a vácuo, atingindo facilmente consistências de 6-12% e resolvendo o problema de estocagem. As máquinas desaguadoras, constituídas de um sistema de telas e prensas, atingiram facilmente uma consistência de 40%, formando folhas aptas para um transporte rodo-ferroviário.

Foi assim que o novo processo de fabricação de pasta mecânica, ao desenvolver-se e crescer, proporcionou também o desenvolvimento de diversos equipamentos auxiliares.

Logo depois das primeiras experiências e implantações, a idéia de fabricação da pasta de madeira nos EE.UU. encontrou um ambiente propício e tomou o impulso em rítmo acelerado de desenvolvimento tecnológico da época em geral.

A primeira e segunda guerras mundiais é que mais contribuíram para o progresso definitivo no campo de pasta mecânica.

A monstruosa indústria bélica, em vista de tornar-se obsoleta após os mortíferos combates, passou a fabricar equipamentos para construir a paz. Em resultado, a indústria papeleira, da mesma forma como as outras, viu-se beneficiada com esta transformação.

Os fracos e limitados em tamanho, os rebolos de pedra natural, foram substituídos pelas estruturas artificiais de maior duração e melhor qualidade, atingindo dimensões de 220cm de largura por 180 cm de diâmetro, acionados por motores síncronos de maior potência (até 2.500 KW) e controlados por instrumentos de precisão sofisticados.

A afiação dos rebolos passou a ser feita por carretilhas especiais, montadas em tornos hidráulicos e equipados com dispositivos micrométricos de avanço. O fato chegou a proporcionar o melhor acondicionamento da superfície de desfibramento, levando também em consideração as espécies utilizadas e a qualidade da pasta desejada.

O manuseio de toras de madeira passou do manual para o sistema mecanizado e altamente automatizado.

O controle de produção e de sua qualidade deixou de ser um caso esporádico, passando a uma rotina, utilizando métodos padronizados.

1.2. Pasta Mecânica nos Refinadores (PMR)

Mais de 80% da pasta mecânica produzida mundialmente, destina-se à fabricação de papel impresso, ou como é comumente chamado papel jornal.

O incremento das edições dos jornais, fêz incrementar também a velocidade de "rotativas", sofisticadas máquinas para impressão dos mesmos, tornando-as muito mais sensível e "e-

xigentes" quanto à qualidade do papel utilizado.

Por outro lado, o incremento do consumo de celulose e papéis nos países diversos fêz com que as inesgotáveis fontes de matéria-prima, como "profetizadas" pelo americano Fenerthy, um século atrás, começassem a apresentar sinais de inquietante escassez, especialmente no campo das coníferas, então fontes básicas para fabricação de pasta mecânica.

Diante do fato e diante dum fabuloso desenvolvimento no campo de refinadores, foram iniciados estudos e experiências em se modificar radicalmente o método de fabricação de pasta madeira.

A própria indústria da pasta mecânica utiliza hoje mais do que nunca, os pesados refinadores para desintegrar os rejeitos, provenientes dos depuradores, transformando-os em pasta aceitável. Deve ter sido esta, então, a origem da idéia de se submeter a madeira, transformada em cavacos, a um tratamento mecânico entre os discos do refinador, resultando num produto final bastante parecido com a pasta de rebolo tradicional.

O processo básico (que daqui por diante chamaremos de PMR), segundo K.W. Britt, foi elaborado durante o período 1948/1956 por C.K. Textor. Traz a vantagem sobre o processo tradicional, em poder aproveitar qualquer tipo de madeira, como resíduos de serraria (refile, destopo, costaneira, laminado, inclusive serragem grossa), toras tortuosas, etc.

Foi verificado também que um pré-tratamento químico ou térmico de cavacos antes do desfibramento, pode melhorar significativamente a qualidade da pasta produzida.

Uma grande contribuição para desenvolvimento do processo PMR, deve-se aos próprios fabricantes de refinadores, The Bauer Bross. Co., Sprout Waldron, Defibrator e outros que, com intuito de promover seus equipamentos, investiram grandes importâncias em estudos e pesquisas sobre o assunto.

A produção de PMR teve um grande impulso, conforme mostra a figura a seguir (K.W. Britt).

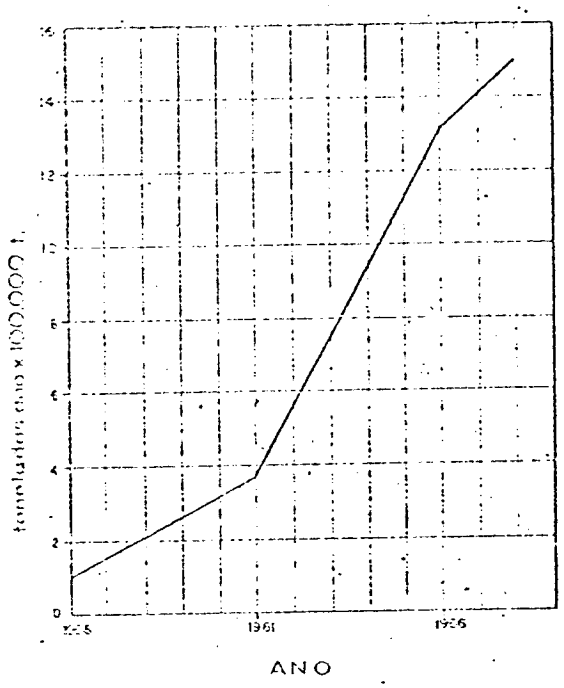


Fig. 1—1. Produção da PMR (FM-química

A sua qualidade inicialmente era razoável, apenas sendo melhorada após a introdução de algumas modificações no processo, tais como: novo desenho de discos, aumento de rotação, aumento da consistência, depuração seletiva, etc.

1.3. Pasta Termo-mecânica (PTM)

À procura de um processo ideal, onde o fator econômico e a qualidade tivessem atingido o seu nível ótimo, o sueco A. Asplund, em 1931, demonstrou que, quando os cavacos de madeira são tratados com vapor a uma temperatura de 155/180°C e desfibrados sob pressão, a pasta resultante apresenta mais baixo consumo de energia do que aquela produzida à temperatura ambiente. Provou, também, que a qualidade de pasta era superior quando comparada com a convencional ou PMR.

Novo processo, que daqui por diante chamaremos Pasta Termo-mecânica (PTM), encontrou a primeira aplicação na fabricação de chapas para construção, em seguida nas cartolinas e mais tarde no papel para impressos.

Houve, inicialmente, o problema com alvura de PTM, o qual foi superado com a introdução de alvejamento com peróxido e hidrossulfito. Ficou provado, também, que a combinação do processo PTM com a pré-integração com certos produtos químicos (sulfito de sódio, peróxidos, por exemplo), pode melhorar consideravelmente o grau de alvura do produto.

1.4. Outros Processos

Existe na atualidade uma série de outros processos para fabricação de pasta de madeira, todos eles resultantes de uma série de combinações entre fatores básicos, quais sejam:

- Tipo de equipamento (rebolo ou refinador)
- Temperatura de desfibramento (ambiente ou elevada)
- Forma de madeira (toras ou cavacos)
- Pré-tratamento químico (sem ou com).

A escolha do método no caso, depende de uma série de condições locais, tais como fator econômico de implantação, disponibilidade e tipo de matéria-prima, aplicação final do produto, custos, aproveitamento do equipamento já instalado e outros.

Com o crescente consumo de papéis e a demanda de matérias-primas consideradas tradicionais, parece-nos que PMR e PTM, estimuladas pelos fabricantes de equipamentos e projetos em grande escala, estão seguindo um rumo de futuro bem promissor.

2. FABRICAÇÃO DE PASTA MECÂNICA CONVENCIONAL (PM)

2.1 Introdução

2.1.1 Desde a sua invenção em 1843, a Pasta Mecânica, seguindo um caminho de constantes modificações e melhoramentos ocupa hoje em dia uma posição de destaque na fábricação de papéis para imprimir, papel jornal especialmente.

Segundo K.W. Britt, a produção mundial da PM é superior a 23.000.000 (vinte e três milhões) de toneladas, tendo incrementado sua produção nos últimos cinco anos apenas, em quantidade de um milhão por ano.

Do ponto de vista tecnológico, a Pasta Mecânica Convencional é considerada como material fibroso, obtido a partir da madeira pelo processo mecânico, numa ação abrasiva do rebolo em revolução.

2.1.2 O seu rendimento na ordem de 95% constitui um dos fatores que a valorizam e a estrutura das fibras (40/50% do seu peso) é basicamente idêntica à da madeira. O restante é constituído de fibras bastante danificadas, denominados "finos", os quais não possuem nem aspecto, tão pouco características de fibras naturais.

Uma parte dos finos, constituída de componentes da parede celular é aceitável e necessária para a formação de papel; a outra denominada "farinha" serve apenas como "enchimento" na formação de papel ou, então, constitui perdas do processo.

Os finos, devido sua forma e capacidade de aderência ("fiber bonding"), constituem um importante componente da PM, responsável pela resistência física do papel formado.

Um outro componente da Pasta Mecânica é constituído de

resinas, cujo teor pode atingir até 3% especialmente na espécie *Pinus elliottii*. É um componente indesejável porque contribui para alisamento das superfícies de rebolo durante o processo de desfibramento, forma depósitos nas peneiras, telas e feltros, provoca quebras nas máquinas e, finalmente, como elemento hidrófobo, prejudica a ligação entre fibras durante a formação de folha de papel.

2.1.3 Devido seu alto rendimento, o preço da Pasta Mecânica é relativamente baixo, em relação ao da celulose, quase na ordem 1 para 2 mas, fato este não significa que a PM é um produto inferior. Para a fabricação de papel jornal, por exemplo , seu uso é, praticamente indispensável.

Sob o ponto de vista de resistência física, a Pasta Mecânica é uma matéria-prima inferior à celulose.

Em se tratanto de papel imprensa, a resistência física é de importância secundária. As características de opacidade , maciez, absorvência, aliadas a um baixo custo, fazem da Pasta Mecânica, matéria-prima de grande valor.

O maior consumidor de pasta é a indústria gráfica para periódicos, visto que 75% a 80% de papel jornal é constituído da mesma, sendo que a celulose faz parte complementar. Deve-se frizar o fato de que a printabilidade melhora com o aumento da percentagem da Pasta Mecânica. A razão disto é muito simples. Quando, durante a impressão, a tinta é transferida para o papel, este absorve óleo mineral, permanecendo na superfície a camada corante (carvão vegetal no caso). Especialmente quando a impressão é feita a alta velocidade (nas rotativas modernas), a absorção deve ser mais rápida ainda. Conforme prática, confirmada pelos dados e citações na literatura, unicamente a Pasta Mecânica pode preencher tais requisitos. Agora, uma boa qualidade da Pasta Mecânica proporciona uma rápida absorção de tinta, sem no entanto, permitir que a mesma chegue a

transparecer do lado oposto. Em outras palavras: a estrutura capilar do papel jornal deve ser controlada de modo que permita a uma rápida absorção de tinta, sem uma penetração exagerada (excessiva).

Pelas mesmas razões a PM tem aplicação como componente em outros tipos de papéis (papel higiênico) e moldados.

Como terceiro consumidor da PM podem ser considerados os papelões e cartolinas, onde alta corpulência, que os deixa mais duros e rígidos, é de maior importância.

2.1.4 Podemos citar também outras boas propriedades de pasta (isto do ponto de vista do fabricante de papel):

a) Pode ser usada tal qual, sem necessidade de um preparo especial, como refino, por exemplo;

b) Deságua facilmente na tela das máquinas;

c) Pode ser prensada facilmente até consistências elevadas ;

d) Não encolhe demasiadamente durante a secagem;

e) Pode ser fornecida bastante limpa, livre de rejeitos ou aglomerados de fibras;

f) É bastante uniforme.

Por outro lado, a Pasta Mecânica tem também as suas desvantagens :

a) É dificilmente dimensionável;

b) Sua alvura é limitada;

c) Quando exposta à luz solar ou armazenamento prolongado , mesmo alvejada, torna-se amarelada e quebradiça e perde parcialmente suas qualidades de absorção; não podendo

ser recomendado seu uso para livros ou publicações;

d) Sua capacidade de alvejamento é limitada;

e) Não pode ser usada como componente para papéis, onde requer resistência física.

2.2 Matéria-prima

A tradicional fonte de matéria-prima para a fabricação de PM são as madeiras de coníferas, caracterizadas pelas fibras longas.

A espécie tradicional usada no Brasil é ainda hoje *Araucaria angustifolia* ou *Pinheiro paranaense*, considerado uma das fibras mais longas entre as coníferas.

Recentemente estão sendo utilizadas, em porcentagem reduzida, certas espécies de *Pinus*, especialmente *taeda* e *elliottii*.

Certos países como Austrália, por exemplo, produzem sua PM a partir de *Eucalyptus*, espécie *regnans*, *obliqua* e outras.

A madeira, já sem casca, é fornecida, geralmente em toras de 120 cm de comprimento, às vezes maior (160 cm), conforme a largura do rebolo.

Em princípio, a madeira deve ser costaneira de primeira qualidade, mas, devido ao incremento da demanda, usa-se também qualidade de 2a. ou 3a., às vezes, dependendo de condições locais. Deve-se evitar toras contendo nós que, juntamente com resinas, causam empastamento da superfície de rebolos e problemas no tratamento posterior da pasta na fabricação de papel propriamente dito. Não podem ser usadas também toras tortuosas ou com forquilhas.

FIG 2-1

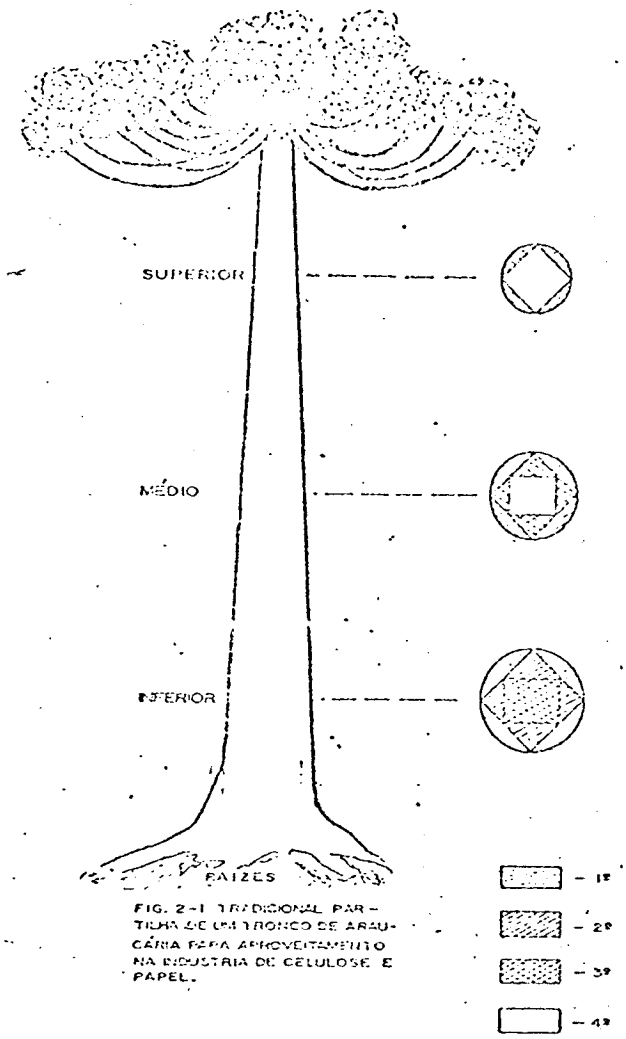


FIG. 2-1 TRADICIONAL PARTILHA DE UM TRONCO DE ARAUCÁRIA PARA APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.

2.3 Equipamentos

2.3.1 Desfibradores

A PM é fabricada em máquinas apropriadas, denominadas desfibradores.

Em quase todos os tipos de desfibradores encontramos o mesmo princípio de funcionamento e mesmos elementos, que poderiam ser resumidos em 4 partes fundamentais:

- Pedra-rebolo em movimento rotativo;
- Depósito para madeira;
- Chuveiros para reduzir a temperatura e evacuar a pasta produzida;
- Dispositivo para afiação (tornar áspera a superfície do rebolo).

A principal diferença entre vários tipos, consiste na diferença entre os depósitos para madeira e na maneira de comprimir à madeira contra o rebolo em movimento. Assim temos:

a) Desfibrador de bolsa simples (3 ou mais bolsas);

b) Desfibrador Great Northern;

c) Desfibrador de coroa (Ring Grinder);

d) Desfibrador de correntes (Chain Grinder);

e) KMW - Hydra-Grinder:

a. Desfibrador de Bolsas

É um dos tipos mais antigos. Pode haver 2, 3 ou 4 bolsas. A madeira é introduzida nas bolsas manualmente, sendo comprimido com pistões movidos hidráulicamente. A medida que a madeira é consumida, o curso do pistão chega até a pedra e volta, para se proceder o novo carregamento da bolsa. Sua produção, portanto, é intermitente, bastante reduzida (12/15t/dia de pasta) e mão-de-obra para carregamento bastante elevada. Não se adapta à alimentação automática.

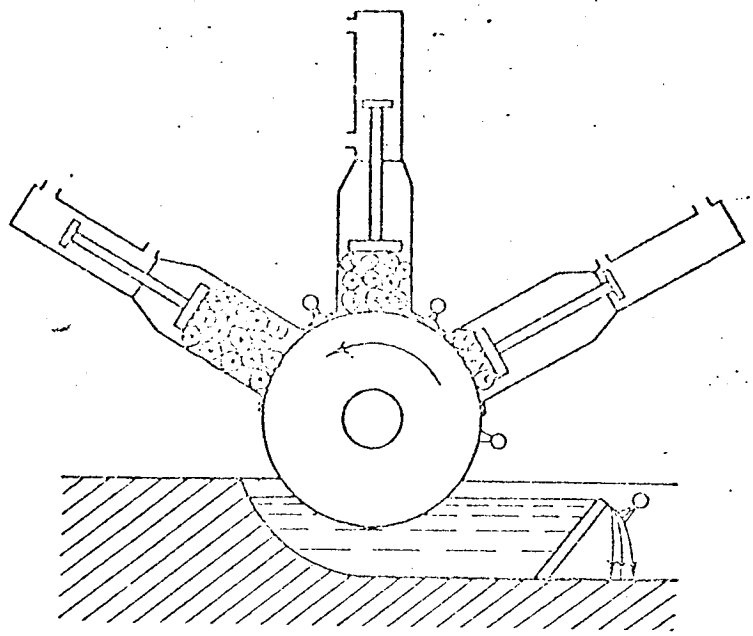


Figura 2-2. Desfibrador de três bolsas

b. Great Northern Grinder

É também um desfibrador de 2 bolsas, montadas em sentidos opostos, possuindo cada uma um depósito reserva, montado na parte superior da bolsa. Quando o pistão recua , a madeira do depósito-reserva desce para a bolsa, iniciando um novo ciclo de desfibramento. A estrutura deste tipo de desfibrador é bastante forte, suas dimensões , inclusive a capacidade de produção bastante variáveis, atingindo 80t/dia. É um tipo americano, de funcionamento intermitente, proporcionando boas condições para alimentação automática.

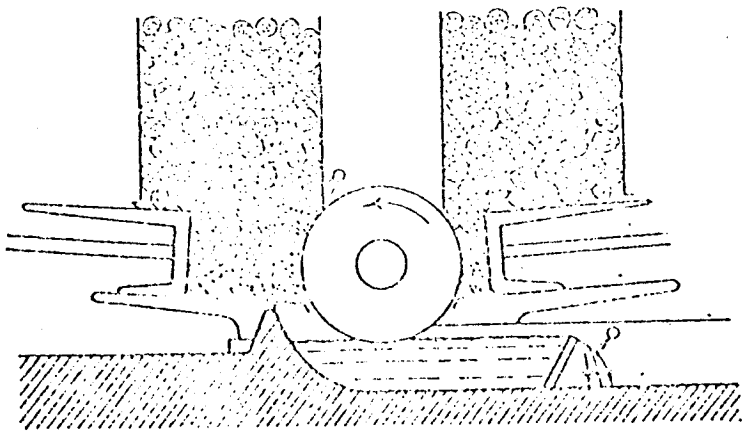


Figura 2-3. Desfibrador Great Northern

c. Chain Grinder

Desfibrador de corrente ou Staetigschleifer, de fabricação alemã (Voith). É de produção contínua, sendo muito comum nos países europeus.

A alimentação, que pode ser facilmente automatizada é feita através de uma bolsa. Existem duas correntes alimentadoras que fazem comprimir a madeira contra a pedra. Devido ao seu caráter de operação contínua (não existe relaxamento na aplicação de carga), oferece condições para automatização de alimentação, como também a mais uniforme qualidade da pasta produzida.

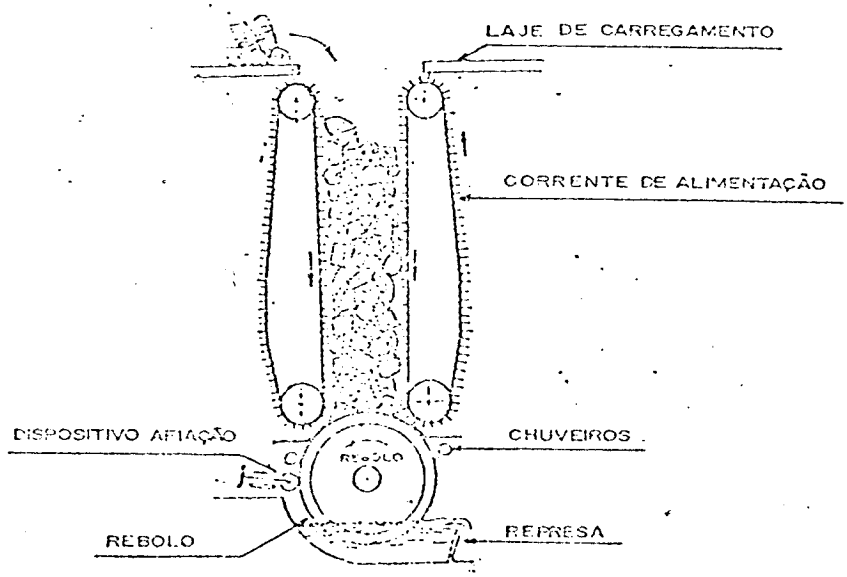


Figura 2-4. Desfibrador de Corrente

d. Desfibrador de Anel (Ring Grinder)

Baseando-se num princípio de compressão de madeira completamente diferente, este desfibrador possui uma coroa (um anel) de ferro fundido, móvel, com uma espécie de en-

grenagem, dentro da qual, em posição excêntrica, gira o rebolo. Ambos, isto é, coroa e pedra, giram no mesmo sentido, porém, em diferente frequência de rotações: a primeira com 1 revolução/hora e a segunda 240 rpm. A madeira é colocada na bolsa que se forma entre o anel (coroa) e a pedra. É um desfibrador contínuo, porém, apresenta dificuldades no que diz respeito à alimentação automática. O espaço reduzido que ocupa é uma de suas vantagens.

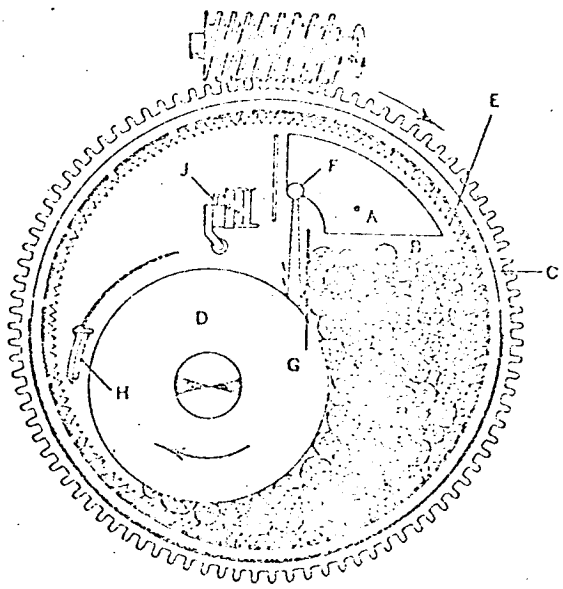


Figura 2-5. Desfibrador de anel

e. Hydra Grinder

Desfibrador KMW é um desfibrador tipo "Chain Grinder", porém, sem corrente. A compressão da madeira é feita por um sistema de sapatas (um par de cada lado do depósito) que, trabalhando alternadamente, comprimem a madeira contra a pedra de uma maneira contínua e uniforme. É constituído em várias dimensões (de 1,0 até 2,50 m de largura útil), havendo um acionamento de até 8000 HP. Muitos consideram a Hydra-Grinder como sendo a última palavra em matéria de desfibradores.

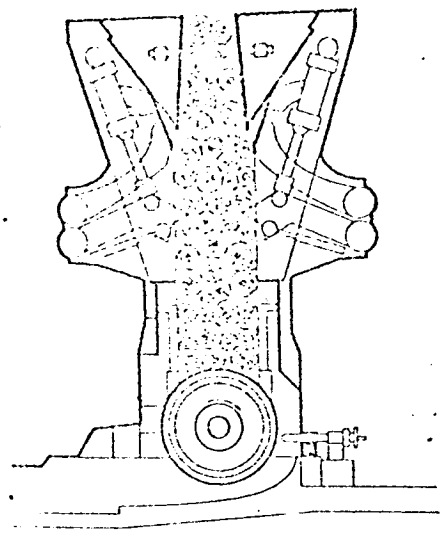


Figura 2-6. Desfibrador Hydra.

f. Desfibrador Rotativo

Foi desenvolvido por Pier Bersano, Itália, sendo que o princípio do seu funcionamento difere completamente dos desfibradores convencionais. Consiste em uma série de engrenagens cônicas arranjadas em várias seções, de modo que atribuem à lasca um movimento rotativo e fazendo com que esta avance para frente. O desgaste (desfibramento) da madeira é feito de seção em seção pelas próprias engrenagens em camadas (ao avançar a lasca torna-se cada vez mais fina, até o desgaste total. Por enquanto a divulgação sobre o novo desfibrador foi pouca e quase nada sabemos a respeito do rendimento, energia aplicada e qualidade da pasta do mesmo. Podemos adiantar somente que pode trabalhar somente com a madeira selecionada, reta, roliça, o que, sem dúvida alguma, representa uma desvantagem.

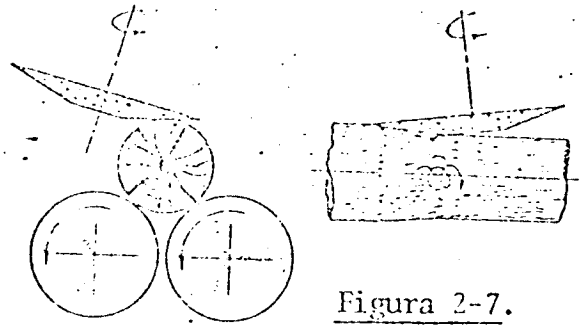


Figura 2-7.

A capacidade de produção dos desfibradores varia também de acordo com o tipo e especificação: de 7-14 t/dia para um desfibrador de bolsa; por exemplo, até 80-100 t / dia para Great Northern ou Hydra.

A comparação entre os vários tipos de desfibradores, como também a escolha do melhor tipo para uma determinada indústria não é muito fácil. Devem ser levados em consideração, neste caso, vários fatores, entre os quais, espécie de madeira a ser utilizada, as experiências do mercado em relação ao papel produzido, custo de mão-de-obra, etc.

Um fator importante é também a manutenção dos mesmos.

2.3.2 Pedra ou Rebolo

Pedra é a peça nº 1 do desfibrador.

Inicialmente foram levados em consideração apenas rebolos de pedra natural (espécie de arenito), os quais, no entanto, devido às suas características naturais, apresentaram sérias desvantagens, tais como: dimensões limitadas, ciclo de afiação muito curto, qualidade deficiente da pasta produzida, vida reduzida.

Apesar de serem usadas ainda hoje em mais de 180 pequenas fábricas no Paraná, Santa Catarina e São Paulo, todas as fábricas de porte maior usam os rebolos artificiais.

Na Alemanha, por volta de 1920, surgiram os primeiros rebolos artificiais fundidos em concreto, contendo uma composição especial de carbureto de silício e quartzo com bauxita, com uma granulação apropriada para cada tipo de pasta produzida e espécie de madeira utilizada. São conhecidos hoje os rebolos Hércules (Alemanha) e Norrona (Noruega).

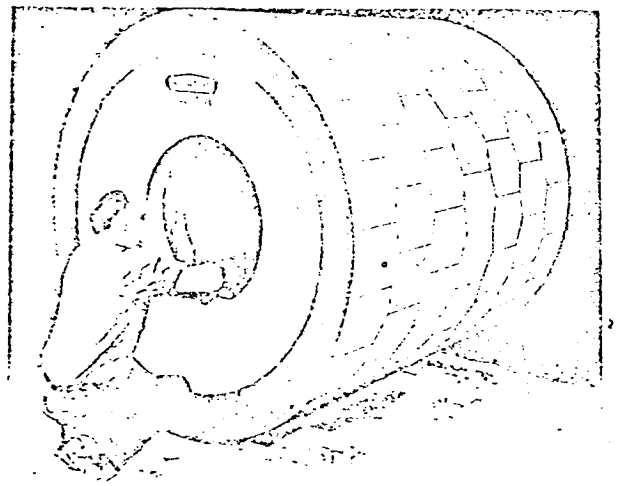


Figura 2-8. Rebolo artificial

As firmas americanas Norton e Caborundum estão confeccionando tipos especiais de rebolo de cerâmica. Consistem estes de uma sólida estrutura-base de concreto armado, sobre a qual acham-se embutidos os segmentos de uma mistura especial de carbureto de silício e óxido de alumínio, junto com uma liga de feldspato e argila, curados a 1000°C. Existem várias qualidades destes rebolos, no que diz respeito ao tamanho de grânulos, distância entre os mesmos, liga utilizada, dureza, densidade, etc.

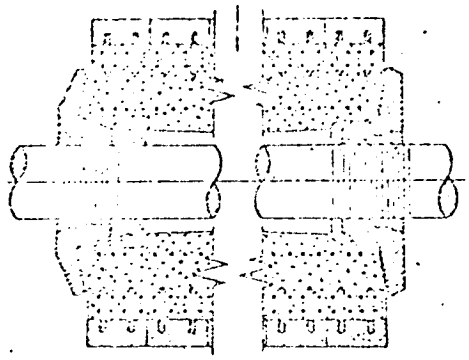


Figura 2-9. Corte axial de um rebolo artificial

Os rebolos de concreto são mais baratos, durabilidade de 1 1/2 - 2 1/2 anos e com um ciclo de afiação mais curto (2-3 dias aproximadamente).

Rebolos de cerâmica são mais caros porém, com uma durabilidade de 3-5 anos e com ciclo de afiação ao redor de 5 - 6 dias em média. Apresentam uma vantagem sobre os de cimento, no caso de reparos da superfície, quando danificada, pelo tratamento inadequado ou acidente durante montagem ou trabalho. Enquanto os segmentos nos rebolos de cerâmica podem ser simplesmente substituídos, os rebolos de concreto não possuem esse recurso.

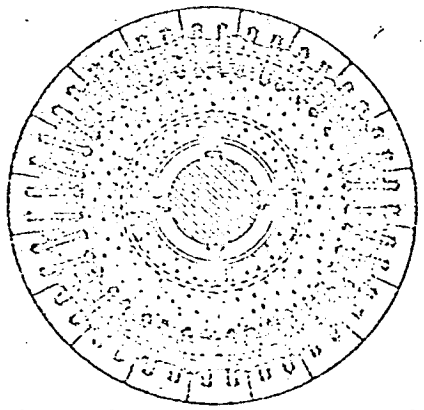


Figura 2-10. Corte transversal de um rebolo artificial

A escolha de rebolos para uma instalação de Pasta Mecânica merece todo o carinho e cuidados especiais. Devem ser levados em consideração vários fatores: as espécies de madeira a serem utilizadas, qualidades de pasta produzida, manutenção mecânica e outros. Frequentemente utiliza-se duas ou mais qualidades de rebolo diferentes a fim de obter uma mistura adequada

ou mesmo verificar qual é que melhor se adapta às determinadas condições locais.

2.3.3 Preparo de Superfície (Afiação)

Os rebolos, quando em produção, devem ser afiados periódicamente. Conforme já mencionado anteriormente, os de concreto cada 1-3 dias e os de cerâmica cada 4-5 dias ou pouco mais..

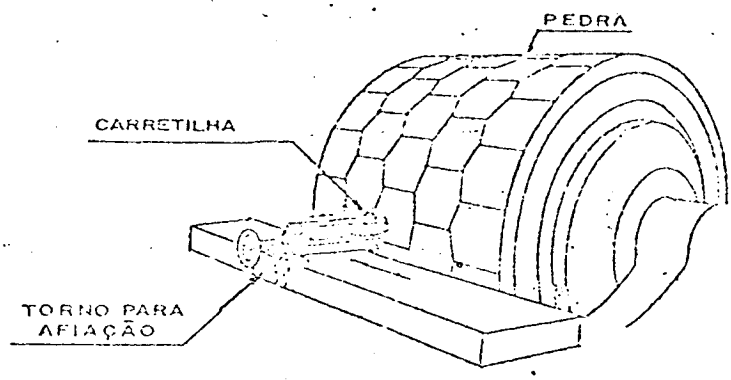


Figura 2-11. Afiação

O processo de afiação consiste em imprimir na superfície do rebolo, através de uma ferramenta apropriada, uma espécie de ranhura, tornando-o ao mesmo tempo mais cilíndrico.

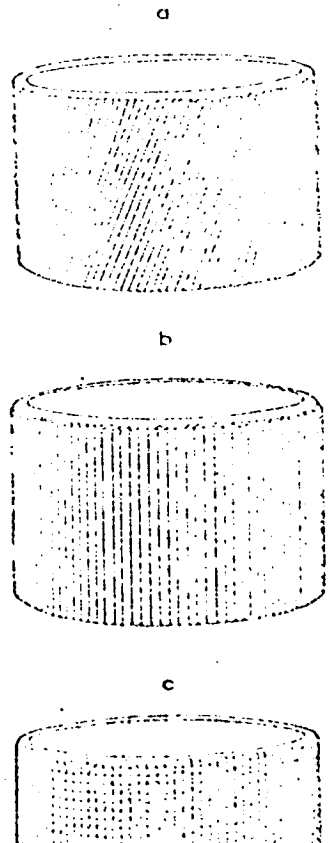


Figura 2-12. Carretilhas

A ferramenta utilizada neste caso, é um cilindro de aço que chamamos de carretilha, em cuja superfície encontram-se as ranhuras de inclinação e distância já padronizadas. A distância entre as ranhuras e grau de inclinação das mesmas em relação ao eixo, tem grande influência sobre a qualidade da pasta produzida.

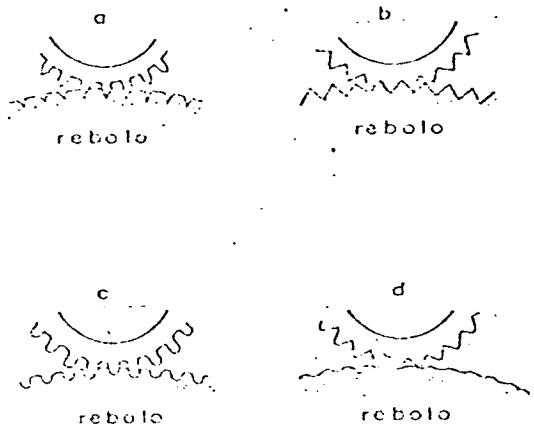
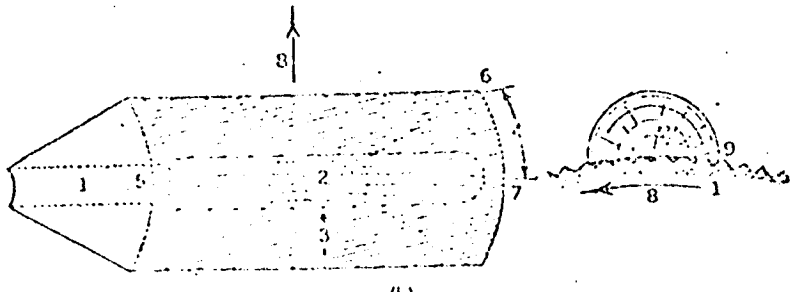


Fig. 2-13. Detalhe dos dentes da carretilha

A carretilha nº 10 x 1 1/2 indica, por exemplo, 10 ranhuras por polegada e 1 1/2 polegada é o comprimento da projeção ortogonal da ranhura sobre a base. Em outras palavras, o primeiro algarismo indica a frequência de ranhuras e o seguinte, o grau de inclinação das mesmas.

A função das ranhuras é muito importante e pode ser resumina no seguinte:



a) Diminuem a superfície de contato do rebolo em relação da madeira (com o aumento da quantidade de ranhuras por polegada aumenta a pressão específica do desfibramento), fator este de grande importância para a obtenção de boa qualidade de pasta;

b) Introduzem a água para dentro da zona de desfibramento;

c) Retiram a pasta produzida para fora da referida zona; alguns autores, no entanto, afirmam que a pasta é levada para fora através da força centrífuga e água, e não das ranhuras;

d) Contribuem para refinação da pasta;

A operação de afiação propriamente dita, é fácil porém, exige o máximo cuidado por parte do operador. Uma afiação mal feita pode causar a produção excessiva de rejeito ou, então, muitos finos, responsáveis pela baixa qualidade da pasta produzida.

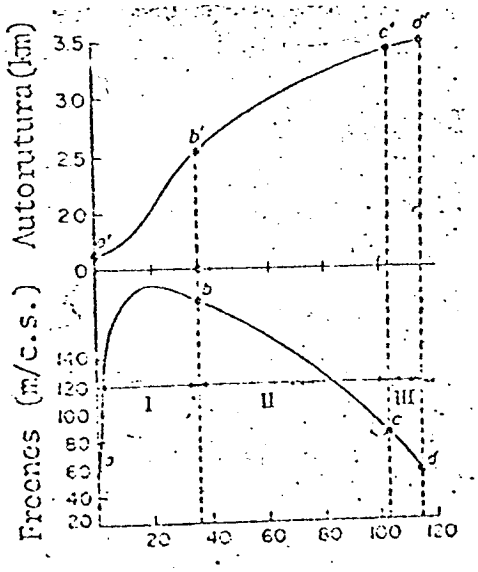


Figura 2-15.

Entre alguns indícios, que servem para se proceder afiação de um determinado rebolo, podem ser citados: tempo de trabalho, grau de refinagem da pasta (°SR ou CSF), consumo específico de energia, diminuição da produção. A maior parte das

indústrias guia-se pela determinação de grau de refinagem (°SR ou CSF), um teste de execução simples e, principalmente, rápido.

Há pesquisadores, no entanto, que atribuem a maior influência na qualidade da pasta à qualidade dos rebolos (sua composição principalmente) e não à carretilha ou maneiras de afiação da mesma.

2.3.4 Outros equipamentos

2.3.4.1 Depuradores

Para depuração bruta usa-se peneiras vibratórias tipo Johnson com furação de 3 a 5 mm.

A depuração fina é constituída, geralmente por uma bateria de depuradores centrífugos, tipo Cowan ou similares. O aceite é encaminhado para engrossamento, enquanto o rejeito sofre uma refinagem, retornando para a linha de depuração.

A depuração secundária é constituída normalmente por uma bateria de centri-cleaners com aceite dirigido para engrossamento e o rejeito desprezado.

2.3.4.2 Refinadores

De um modo geral são idênticos aos usado na refinagem de celulose.

Convém acrescentar que as partículas de rejeitos das peneiras Johnson são às vezes muito grandes e devem ser encaminhadas inicialmente, para um repicador tipo Hog ou similar, para em seguida integrar a produção de cavacos (se for o caso). Quando a fábrica de pasta for isolada, os cavacos deverão ir para um desintegrador.

O desintegrador de rejeito pode ser um refinador cônico de preferência, equipado com facas longas, ou um de disco tipo Pilão DP 900, por exemplo.

2.3.4.3 Engrossadores

Engrossamento, ou aumento de consistência da pasta, tem por objetivo reduzir o volume da pasta a ser aplicada e ainda proporcionar uma consistência adequada para o seu alvejamento.

Existem uma série de engrossadores gravitacionais e filtros a vácuo de alta velocidade, idênticos aqueles, usados na fabricação da celulose.

2.4 Teoria do desfibramento

Apesar de parecer um processo simples, a teoria do processo de desfibramento é bastante complexa.

Segundo Brecht e Mueller e, mais tarde Brecht e Schuster, deve-se levar em consideração, durante o processo de desfibramento duas ações distintas: desintegração da madeira em fibras e a refinagem das mesmas (pelo atrito, quando em passagem através da zona de desfibramento, entre rebolo e a madeira).

Baseado neste princípio, K. Klemm tenta apresentar uma análise mais completa dos fenômenos que ocorrem durante o processo. Segundo o mesmo, o processo deve ser dividido em duas partes:

- Estágio primário
- Estágio secundário

O Estágio primário subentende, por sua vez, o pré-ini-

cial e inicial. Durante o estágio pré-inicial ocorre a plastificação da lignina, quando a temperatura alcança 165/180°C. Na segunda fase, durante o estágio inicial, dá-se o desfibramento da madeira devido à ação abrasiva dos grânulos existentes na superfície do rebolo.

O Estágio secundário envolve o esmagamento, ou melhor, a refinagem das fibras ou seus aglomerados - é um processo de re-desfibramento. Não resta dúvida que é muito difícil apresentar provas para a confirmação dessa hipótese, visto ser impossível colher amostras de fibras de cada um dos estágios. Torna-se quase evidente de que não existe a separação entre os mesmos, isto é, deve-se considerar de que ocorrem quase que simultaneamente.

Estágio primário , Pré-inicial

Segundo a hipótese exposta, torna-se evidente a importância da temperatura na zona de desfibramento. Na figura podemos verificar que a temperatura do Grinder pit (faixa d) é muito inferior à da plastificação da lignina (faixa b) e não chega a ultrapassar o ponto de ebulição de água (c).

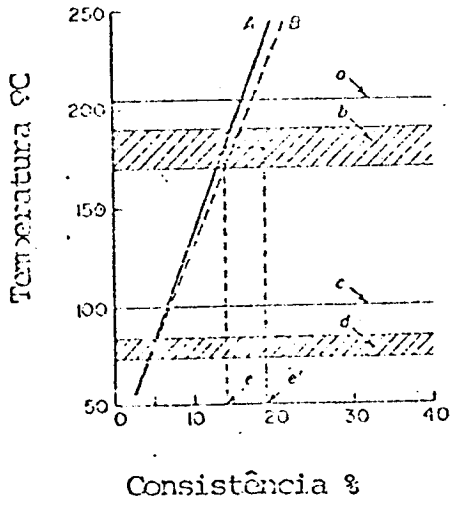


Fig. 2-16. Temperatura e Consistência na região do desfibramento. (A) diluição com água e pasta, (B) somente com água. (a) temperatura queima madeira. (b) faixa plastificação da lignina , (c) ponto ebulição da água (d) tempera

As curvas A e B que representam o calor gerado em relação a temperatura e a consistência na zona de desfibramento, indicam que a falta de diluição conveniente conduz o processo para a temperatura superior à da plastificação, ocasionando a combustão da madeira. Segundo K. H. Klemm, para um rebolo de superfície bem áspera (recém afiado) o calor desenvolvido está na ordem de 2.000.000 B. t. u./t.a.s., correspondendo a uma temperatura de 325°F (162°C) isto é, abaixo da faixa de plastificação da lignina. De fato a pasta produzida nestas condições é de qualidade inferior, pouco indicada para o fabrico de papel. Do outro lado, com a pedra bem gasta ou com muitas horas em operação, o calor gerado é de ca. 4.500.000 B. t. u./t.a.s. e corresponde à temperatura de combustão da madeira (200°C) isto nos indica que a diferença entre a temperatura normal de operação e o de combustão é bastante pequena (ponto a e faixa b).

Estágio primário inicial

Conforme já mencionamos, nesta fase da operação é que ocorre o desfibramento propriamente dito. Devemos mencionar aqui três fatores muito importantes para se conduzir uma operação correta:

1º Plasticidade da madeira - condicionada com a umidade (não inferior a 30% e de preferência superior a 40%) e a lignina plastificada durante o estágio pré-inicial;

2º Alimentação do desfibrador - interpretada pela pressão da madeira contra o rebolo. Teoricamente, esta alimentação deve ser tal para que a penetração do grânulo do rebolo para dentro da madeira, durante a sua trajetória através da zona do desfibramento, não chegue a superar o diâmetro da fibra. Neste caso, teremos ótimas condições para produzir maior percentagem de fibras longas e intactas. Em casos extremos tem-se grande teor de fibras curtas (cortadas e quebradas) ou, então, aglomerados de fibras e palitinhos.

3º Granulação (da composição do rebolo) - gostaríamos de observar apenas que a granulação do rebolo deve ser de acordo com o diâmetro da fibra: granulação fina-fibras finas e vice-versa.

Estágio secundário

Um tanto complexa, quanto à sua interpretação teórica, esta fase do processo assemelha-se bastante ao da refinagem nos refinadores cônicos ou de disco. O atrito, a superfície do rebolo, como também a consistência na zona de desfibramento são os fatores que devem ser levados em consideração. K. H. Klemm assinala, por exemplo, a grande importância da afiação neste caso. Segundo ele os rebolos recém-afiados e com grânulos ásperos não podem proporcionar uma boas fibrilação das fibras. Surge, inclusive, um método para medição do valor médio da profundidade dos sulcos. A técnica ideal, do ponto de vista econômico, seria produzir no estágio primário as fibras ou aglomerados das mesmas de modo e percentagem adequados, controlando apenas a refinagem do estágio secundário. Infelizmente não é possível separar estágio primário do secundário.

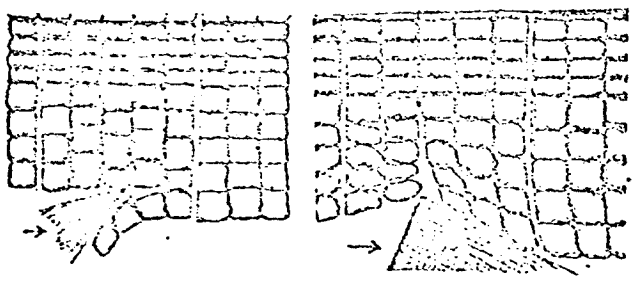


Figura 2-17.

Uma outra idéia, de Atack e May, sobre a teoria do desfibramento pode ser encontrada na obra "Science and Technology of Mecanical Pulp Manufacture", G. Gavelin. Segundo esta teoria quando a superfície do rebolo percorre a da madeira comprimida, ocorre um fenômeno de compressão e relaxamento da mesma, toda vez que um grânulo se desloca (isto em questão de menos de mili-segundo) a distância equivalente ao seu diâmetro. Considerando que o grânulo de um rebolo industrial Norton A601 ,

por exemplo, possui um diâmetro de 0,2 mm, um espaçamento de 0,6 mm e que a velocidade periférica do rebolo seja aproximadamente 25m/sec., as fibras serão sujeitas a mais de 6000 ciclos de compressão e descompressão por segundo. Acontece, porém, que ao par da compressão, por um determinado grânulo, as fibras sofrem também um empuxo no sentido da rotação do rebolo, resultando daí um efeito benéfico na separação de fibras.

O processo de desfibramento é completado, da mesma forma como no caso anterior, por uma refinagem de fibras. O mecanismo desta refinagem foi estudado pelos próprios Atack e May, que atribuem a máxima importância, durante esta fase da operação, aos efeitos de atrito, de rolamento e de escorregamento, estudados num modelo especial, utilizando esfera de aço. Ambos chegam à conclusão de que para uma adequada refinagem, os coeficientes de ambos os atritos devem ser mantidos dentro de determinados limites, específicos para cada tipo de rebolo, madeira ou mesmo do desfibrador. Para completar estas breves considerações sobre as teorias do desfibramento, deve-se mencionar também o chamado "Unravelling Process" (uma teoria sobre o desfibramento das fibras). A teoria publicada pelo conhecido pesquisador no assunto O. L. Forgacs no seu trabalho "Characterization of Mechanical Pulps" foi descoberta durante o exame de fibras da Pasta Mecânica no microscópio eletrônico. Foi ob-

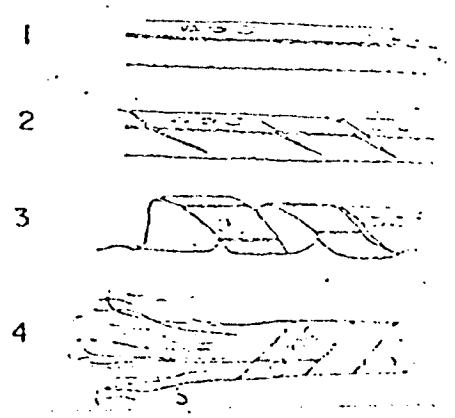


Fig 2-18. Transformação esquemática da fibra (1), através de fissuras (2), em fitas (3), inclusive fibrilação final (4).

servando, então, que algumas fibras apresentaram a tendência de "refinagem" partindo-se segundo uma orientação espiral das fibrilas da parede secundária e formando uma espécie de longas e delgadas "serpentinas" - (ribbons). Nestas serpentinas as fibrilas correm paralelamente ao longo do eixo das mesmas, apresentando as fibras ótimas características da resistência e printabilidade. Não resta dúvida alguma, de que este tipo de fibra é capaz de proporcionar a melhor ligação entre-fibras de que as intactas ou fibriladas nos extremos apenas. Resta saber ainda como pode se conseguir, ou melhor, levar ao máximo a produção deste tipo de fibras durante o processo do desfibramento.

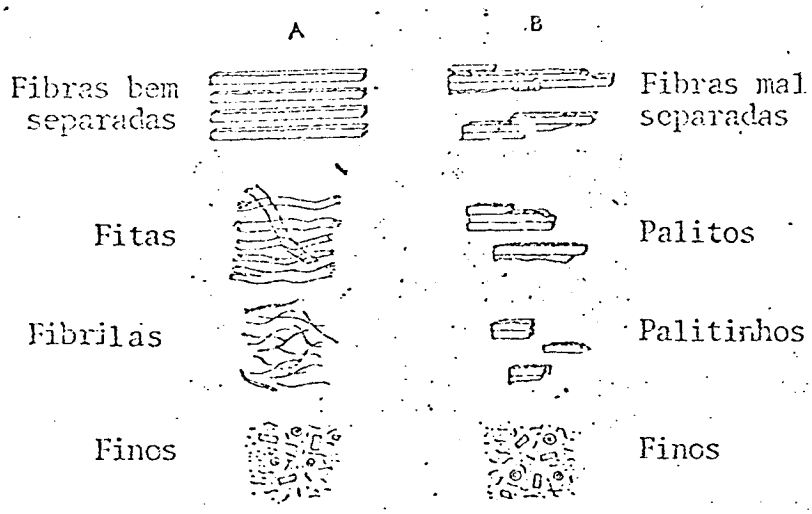


Figura 2-19.

2.5 Tecnologia do processo

2.5.1 Alimentação

É feita manualmente, mecanicamente ou, então, pelo sistema combinado.

A capacidade de alimentação manual é reduzida para 10 -15 t pasta/dia por operador. No caso do sistema semi-automático, a produção chega a 25-30 t/dia (podendo ser maior).

Segundo dados suecos a alimentação importa em 2 % so -

bre o custo da pasta, o que por si já é suficiente para justificar um moderno e automático sistema de alimentação de lasca.

Convém mencionar ainda alguns fatores que, sem dúvida alguma, exercem grande influência sobre a qualidade da pasta durante o processo de desfibramento propriamente dito: chuveiros, temperatura, comporta, consistência, velocidade do rebolo, etc.

2.5.2 Chuveiros

Durante o processo de desfibramento, o atrito entre a madeira e o rebolo gera grande quantidade de calor que deve ser retirado por meio de injeção de grandes quantidades de água através de diversos chuveiros.

Uma outra função de chuveiros consiste em manter limpa a superfície de rebolo (as fibras entram no meio de sulcos e, se não removidas, podem causar entupimento dos mesmos), como também diluir a pasta produzida e evacuá-la para fora do desfibrador. A água desempenha também o papel de lubrificante.

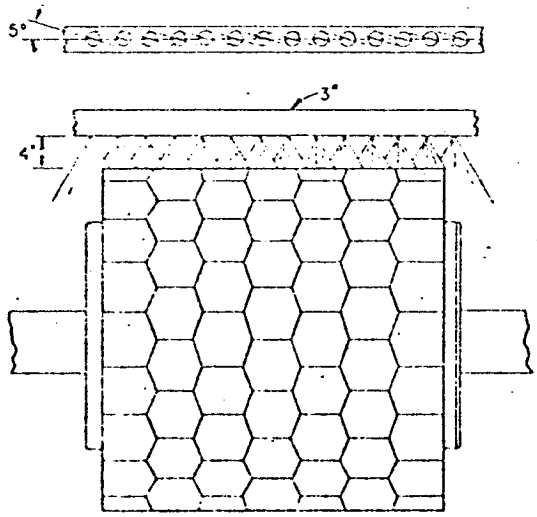


Figura 2-20.

Chuveiros

2.5.3 Temperatura

O desenvolvimento de calor na zona do desfibramento po

de atingir até 170°C, ou mais. Esta temperatura é ao mesmo tempo benéfica ao próprio processo, favorecendo a plastificação da lignina. No entanto, se não controlada, pode causar a combustão da madeira.

Nos desfibramentos experimentais, por exemplo, onde a temperatura é baixa, a qualidade da pasta produzida é deficiente. Normalmente deve-se manter a temperatura no poço do desfibrador (bacia - grinder pit), entre 70-80°C.

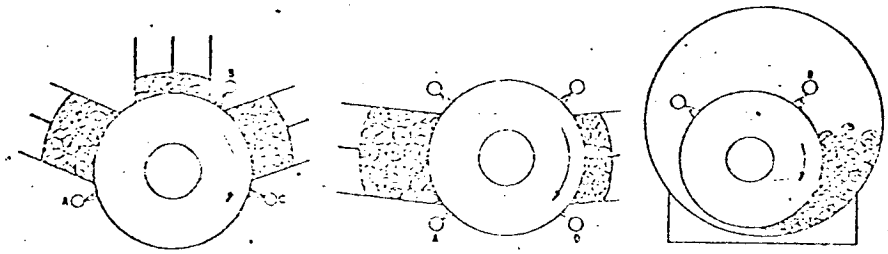


Figura 2-21. Distribuição de chuveiros em alguns tipos de desfibradores; A e B chuveiros reguladores da temperatura ; C e D chuveiros para limpar rebolo.

2.5.4 Consistência

Pode variar de 1 a 6%, porém com a nova orientação, na maioria dos casos, a consistência é mantida entre 0,8 e 1,2 %.

É conhecida também a influência da mesma sobre a qualidade da pasta produzida. As consistências mais baixas favorecem o processo de refinagem, proporcionando à melhor resistência física, acompanhada de SR° mais elevado (ou CSF mais baixo).

"Grinder Pit"; poço ou tina do desfibrador serve para coletar a pasta. O nível da pasta dentro do mesmo é um fator importante no desfibramento.

Normalmente este nível, controlado pela comporta da saída, é mantido alto, de modo que o rebolo fica parcialmente submerso. Este fato favorece o resfriamento e limpeza do mesmo e, do outro lado, contribui para a refinagem da pasta (as fibras seguem a pedra, entrando novamente na zona de desfibramen

to). A tendência de hoje, no entanto, é de baixar o nível de pasta na bacia, aumentar o volume de água nos chuveiros e, aumentar a pressão da madeira contra o rebolo e velocidade do mesmo para conseguir maior produção por unidade. É o chamado "pit-less grinder" - desfibramento sem a tina, melhor sem submersão do rebolo.

2.5.5 Velocidade periférica

Normalmente esta é 18-25 m/s. Há no entanto, opiniões e inclusive diversos trabalhos publicados a favor de maiores velocidades de até 40 m/s. Este aumento, acompanhado de maiores pressões e volumes de água nos chuveiros, pode proporcionar um considerável aumento da produção por unidade.

2.5.6 Energia

O consumo de energia durante o desfibramento depende de vários fatores, entre os quais, a pressão operacional, condições do rebolo, tipo de afiação e temperatura - são os mais importantes.

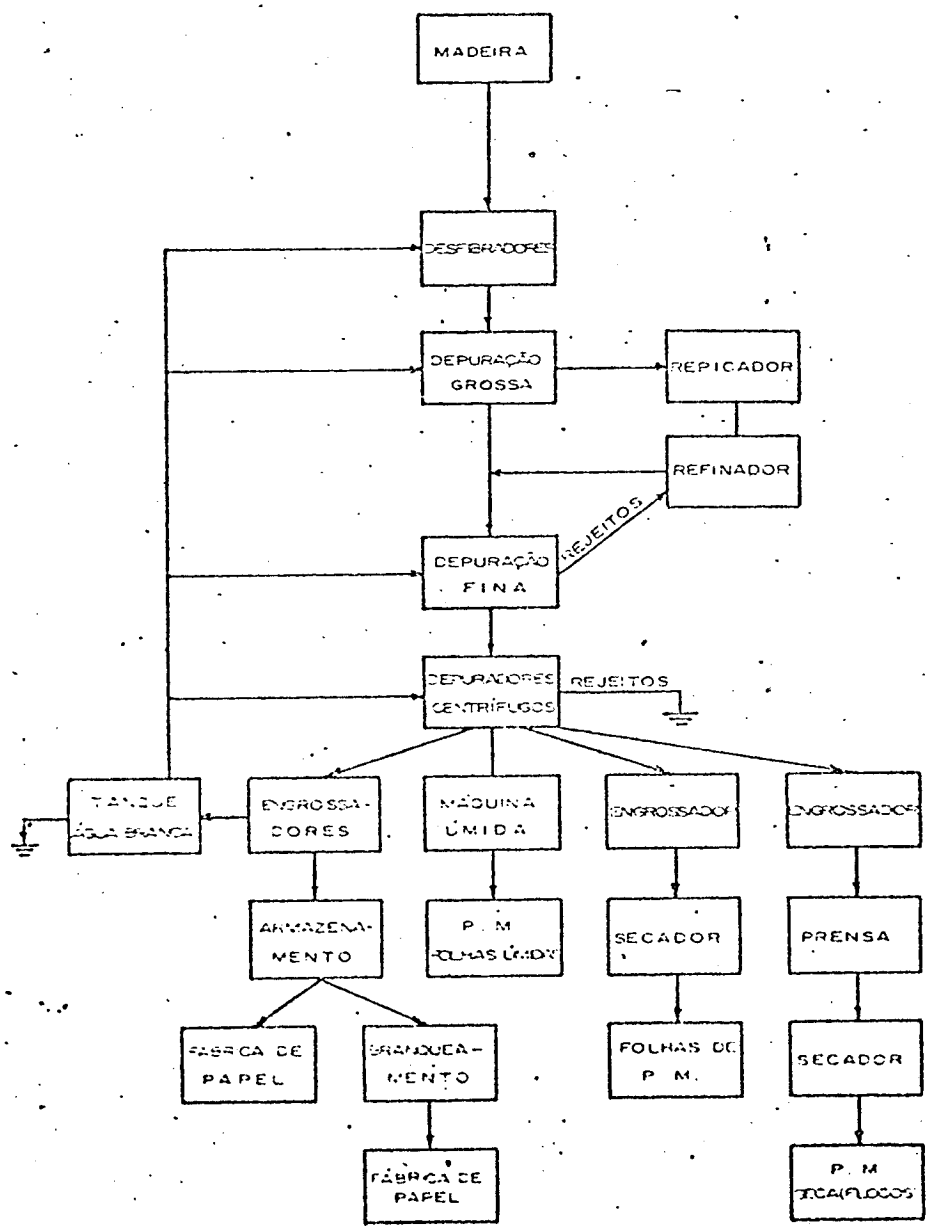
O consumo específico de energia aumenta: com progressivo alisamento do rebolo e aumento do grau de refinagem da pasta, fatores estes que contribuem para a queda da produção. Deve-se, portanto, procurar encontrar um ponto médio ótimo de modo que a produção seja alta, consumo de energia baixo e a qualidade de pasta boa, mantida a mais uniforme possível.

Nunca devemos esquecer que a produção da Pasta Mecânica não é apenas uma função da madeira, mas de energia também. Para cada tonelada de Pasta Mecânica comum são necessários 1500 a 1800 KWH de energia.

2.5.7 Depuração, refinagem e engrossamento

Não pretendemos retermos nestas operações visto que seus princípios teóricos, equipamentos e operação são os comuns para uso normal na indústria de celulose e papel em geral.

Quanto ao engrossamento gostaríamos de salientar a importância da água branca, oriunda desta operação. Contém considerável quantidade de finos e é utilizado novamente no processo como veículo ou diluente para pasta: chuveiros dos desfibradores, peneiras Johnson, depuração, etc.



Quadro 2 - 1 : Características principais de alguns tipos de Desfibradores

Tipo desfibrador	Compr. lascas (m)	Área desfibramento (m^2)	Força instalada (H.P.)	Velocidade periférica (m/s)	Produção diária (t/dia)
Multi-bolsas	0,61	0,92	625	19,20	17
Hidráulico-depósito Standard	1,24	1,64	1750	20,11	24
Super	1,27	2,32	2500	22,86	35
Great-Northern Standard	1,22	2,23	2750	22,86	37
Super	1,62	3,30	5000	24,38	60
De corrente-americanos					
29	1,22	0,90	1800	19,20	24
53	1,22	1,64	1750	22,86	25
58	1,22	1,78	2000	21,64	30
De corrente-Voith					
III	0,99	1,00	1000	19,20	25
V	0,99	1,20	2700	23,16	42
VI	0,99	1,35	3500	23,16	75
De anel (Roberts, Hydra Grinder)					
Mínimo	0,99	1,30	3000	25,90	60
Máximo	2,54	-	8000	25,90	80 ou mais

2.5.8 Estocagem da Pasta Mecânica - PM

É de grande importância salientar a necessidade de um sistema adequado para estocagem da pasta. Durante as paradas das máquinas de papéis os tanques servem como pulmão, evitando perdas de produção.

Os tanques de armazenamento, situados geralmente em baixo dos engrossadores ou filtros, devem ser suficientemente grandes para poder proporcionar uma suficiente capacidade de estoque (especialmente durante paradas de máquinas de papel para manutenção). Existem ao contrário, opiniões de alguns autores que, conjugam a queda da qualidade da pasta com excessivo tempo de armazenamento.

Os tanques para consistência média (de 4-6 %) são providos de agitadores, a fim de assegurar uma boa homogeneização de pasta produzida e, ao mesmo tempo, evitar a formação de zonas paradas - estagnadas, propícias à putrefação e fermentação em geral. Os tanques para consistência mais elevadas, geralmente de forma alta, não possuem agitação e sim uma rosca sem fim e uma série de chuveiros na sua parte inferior para retirar a pasta das mesmas. Se a pasta produzida não é consumida na própria indústria e deve ser transportada a técnica é um pouco diferente. O engrossamento é feito em filtros a vácuo até 12 % , em seguida uma prensa helicoidal de rosca sem fim até 40-45 %. O enfardamento é a fase final da operação. Existem também, para esta finalidade, máquinas formadoras que possuem engrossadores a vácuo, seguindo-se de 2 cilindros - prensas, cortador e enrolador de folhas automáticos. Conteúdo final é cerca de 45-56 %.

Para transporte à longas distâncias, ou estocagem mais prolongada, ou em países de clima quente, há necessidade de secar a pasta até 90-92 % de conteúdo seco. Esta operação é feita nas máquinas com cilindros aquecidos a vapor. O moderno processo de secagem "flash-drying" consiste na passagem da pas

ta através de duas torres, nas quais são injetados gases quentes, provenientes de combustor a óleo. Pasta Mecânica entra na primeira torre com 40-45 % de consistência, enfrentando a temperatura inicial de 200°C. A consistência aumenta para 60 - 70 %. Após a segunda torre a pasta fica seca ao ar (~8 % de umidade).

2.6 Controle de qualidade

Todo esforço e orientação na escolha dos métodos de controle devem ser feitos no sentido de proporcionar uma produção da Pasta Mecânica de qualidade aceitável pelas máquinas de papel, mais uniforme e de custo mais baixo possível. Neste sentido é que deve ser organizado o sistema de controle no laboratório. O que é necessário saber sobre as qualidades de uma Pasta Mecânica pode ser resumida em poucos itens:

a) Grau de refinagem (SR° ou CSF°);

b) Resistência física (seca e/ou úmida);

c) Filtrabilidade;

d) Comprimento de fibras e distribuição das mesmas;

e) Alvura e impurezas.

Visto que a Pasta Mecânica é constituída de uma mistura de fibras longas, curtas, finos, aglomerados de fibras, etc., todas elas provenientes de vários desfibradores diferentemente, deve-se escolher cuidadosamente o tipo e qualidade (frequência) de testes a serem executados pelo pessoal de controle. Apesar de parecer isto tão claro, não existe uma opinião uniforme a respeito e cada indústria, praticamente, aplica os testes e sistema de controle de melhor conveniência, de menos custo, adaptados às suas condições locais-específicas. Segundo a prática e de acordo com várias citações da literatura profis

sional sobre o assunto, os testes de maior aplicação seriam os seguintes:

a) SR° ou CSF;

b) Resistência à tração (seca e/ou úmida);

c) Classificação de fibras;

d) Controle de alvura.

Infelizmente, todos estes testes nem sempre são suficientes para avaliar devidamente a qualidade da pasta produzida, especialmente o que diz respeito ao seu comportamento nas máquinas, como componente principal do papel imprensa. O mais difícil, neste caso, seria a maneira de interpretá-los devidamente, justificando e prevendo em tempo, o comportamento da pasta nas máquinas e o bom desempenho das mesmas. Existe uma corrente de substituir estes tradicionais testes de laboratório por outros mais representativos e eficientes. Convém citar aqui o interessante trabalho de O.L. Forgacs, segundo o qual existem dois fatores L e S (Lenght e Shape Factor) capazes de representar melhor a qualidade e, sobretudo, prever comportamento da pasta nas máquinas durante a fabricação de papel para imprimir, papelões, cartolinas, etc.

Vários pesquisadores estão tentando introduzir estes novos testes, porque a idéia, sem dúvida alguma, é prometedora, faltando ainda muito trabalho e pesquisas para coroá-la de êxito.

Quanto a maiores detalhes sobre este assunto, como também a descrição mais detalhada de métodos tradicionais de controle, não comportaria esta aula e tempo para fazê-los.

3. PASTA MECÂNICA DE REFINADOR

3.1 Introdução

A idéia de se produzir pasta mecânica em refinadores não é nova. Desde 1920, quando os rejeitos da fabricação da pasta mecânica convencional passaram a ser reduzidos a pasta por ação de refinadores de disco, é que se pensava em adotar esta tecnologia. Este fato era vantajoso, pois permitiria a obtenção de pasta mecânica a partir de cavacos convencionais ou de resíduos de madeira que não eram utilizados para fabricação de celuloses.

Embora a idéia do processo seja antiga, a adoção da indústria por ele é recente, e isso aconteceu surpreendentemente rápido.

As experiências em escala piloto iniciaram-se por volta de 1954-55 e a primeira fábrica entrou em operações em 1958.

Existem boas razões para que este processo tenha tido uma aceitação tão rápida pelos fabricantes de pasta mecânica :

a) A possibilidade do uso de resíduos de madeira. Qualquer madeira que anteriormente era destinada apenas à fabricação de celulose química ou semi-química passou a se constituir em matéria-prima para pasta mecânica. Mesmo os resíduos de serraria fornecem pasta mecânica de qualidade aceitável pelo uso dos refinadores.

b) As madeiras tortas ou defeituosas que não podem ser usadas nos desfibradores convencionais, podem ser transformadas em cavacos e a seguir em pasta mecânica.

c) A mão-de-obra nas instalações com refinadores é menor que nas com desfibradores de rebolo.

d) O manuseio dos cavacos é muito mais simples que o manuseio de toras.

e) A pasta mecânica de refinador é um produto bem mais resistente que a pasta mecânica tradicional.

f) O controle de qualidade e uniformidade da pasta é mais simples e mais positivo nos refinadores do que nos desfibradores.

g) O grau de refino nos refinadores pode ser melhor controlado do que nos desfibradores.

h) Alvura e opacidade das pastas feitas nos refinadores são as mesmas que as preparadas nos desfibradores.

i) A unidade industrial é mais compacta, necessitando menor espaço que as fábricas com desfibradores.

j) O sistema é flexível. Por exemplo, pode-se mudar a madeira de conífera para folhosa sem ter que se alterar o sistema; pode-se também produzir pasta totalmente mecânica e pasta mecano-química com a mesma instalação.

l) Existe a possibilidade de se adicionar pequenas quantidades de agentes químicos para produção de uma pasta mecânica com resistência comparável às pastas sulfito e bissulfito.

Estas vantagens conduzem a outras vantagens adicionais na fabricação de papel jornal:

a) As máquinas podem ter suas velocidades aumentadas pois a pasta é mais resistente. Isso conduz a um aumento de produção por máquina.

b) É possível se diminuir a quantidade de celulose química adicionada no estoque. Desde que se diminua a quantidade de celulose química, o papel jornal será mais volumoso e opa-

co. Estas características são altamente desejáveis pois permitem uma redução na gramatura do mesmo.

Paralelamente a estas inúmeras vantagens, existem desvantagens como:

a) O consumo de energia é maior para a pasta mecânica de refinador (60-120 HPD/t para a de refinador contra 40-90 HPD/t para a de rebolo). Isso é verdadeiro até certo ponto, pois a melhoria das técnicas, do modelo dos discos e o uso de pré-tratamentos para amolecer os cavacos, têm permitido economias crescentes no consumo de energia. Levando-se em conta que a qualidade da pasta é melhor, esta desvantagem não é significativa.

b) O custo de manutenção dos refinadores de disco é maior que o de manutenção dos rebolos.

3.2 Matérias-primas

A grande vantagem deste processo é a possibilidade de se produzir pasta mecânica de aceitável qualidade a partir de praticamente qualquer tipo de madeira de conífera ou folhosa. Como o mundo está enfrentando uma escassez cada vez maior de madeira, podemos nos beneficiar deste processo pois ele permite o uso de materiais que até recentemente não tinham valor na fabricação de pastas tradicionais, como: ramos, ponteiros, lascas tortuosas, costaneiras, serragem e outros tipos de resíduos lenhosos de indústrias de conversão de madeira.

Inúmeras espécies que antes não poderiam ser usadas na fabricação de pasta mecânica convencional passaram a ser utilizadas com sucesso. Isso se deve também à possibilidade de se associar um pré-tratamento dos cavacos para amolecimento, remoção de resinas, etc. Este tratamento pode ser com água quente e/ou produtos químicos diversos. O pré-tratamento permite mui-

tas vezes a recuperação de valiosos sub-produtos como resinas, taninos, etc. Por outro lado, o pré-tratamento permite um abaixamento da energia/tonelada necessária para se produzir a pasta mecânica de refinador.

3.3. Princípios teóricos

Os primeiros estudos básicos sobre como se processa a separação das fibras por ação do refinador foram realizados por Atack e May, 1962.

Estes estudos mostraram que o desfibramento ocorre devido a sucessivas deformações visco-elásticas da madeira por compressão/descompressão da mesma entre as barras dos discos em rotação. A temperatura na zona de refinação atinge de 120 a 135°C.

Forgacs, 1963, observou que por este processo a parede das fibras era "descascada" na forma de fitas (serpentinas) e estas fitas eram retiradas no sentido das microfibrilas das várias camadas da parede celular. Esta liberação de estruturas com a forma de fitas explica a qualidade superior deste tipo de pasta.

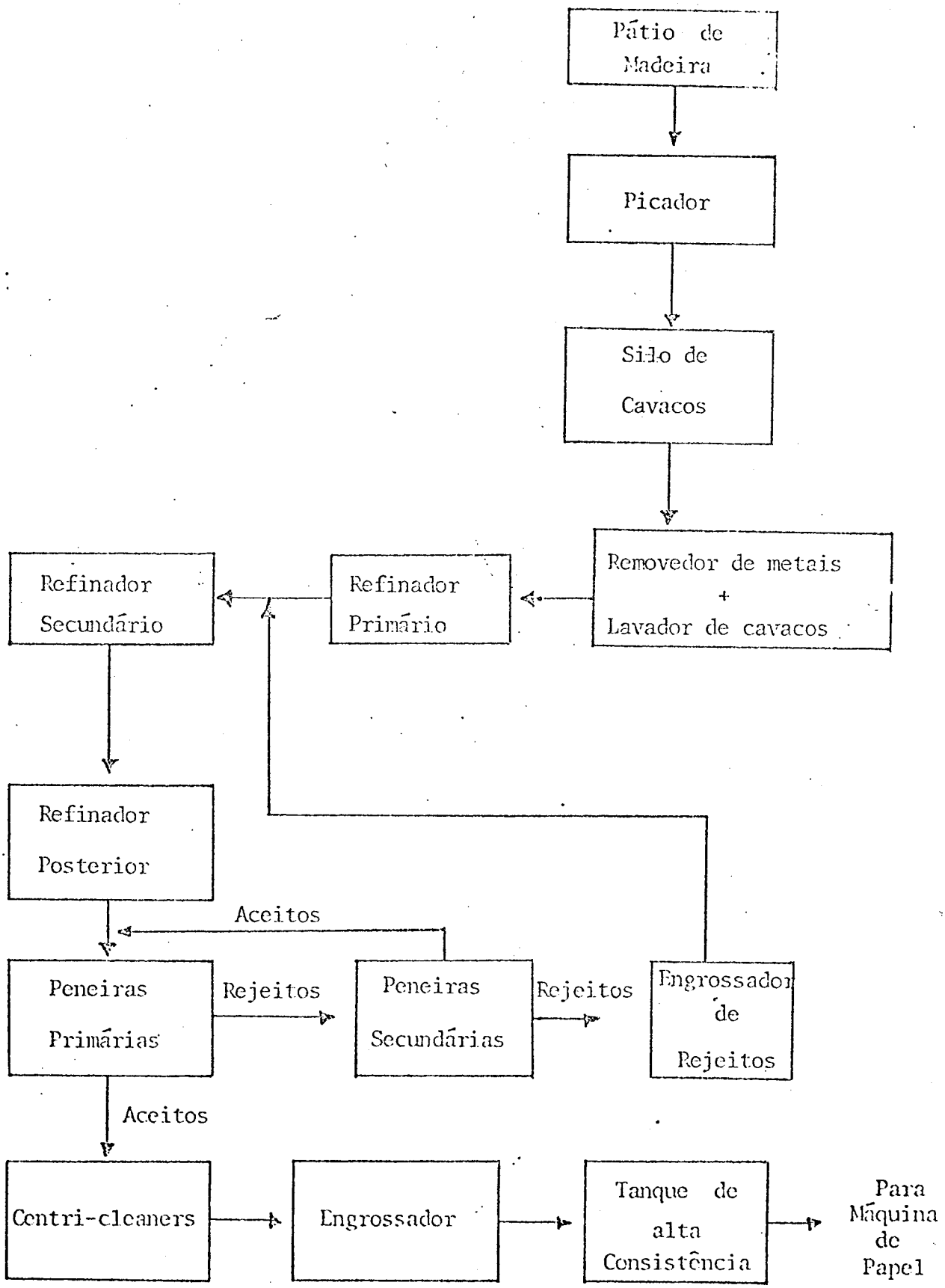
3.4 Tecnologia do processo

Em 1958 foi instalada a primeira unidade comercial de pasta mecânica de refinador pela Crown Zellerbach Corporation. O equipamento e tecnologia foram fornecidos pela então Bauer Bros Co. Hoje existem inúmeras instalações pelo mundo utilizando o processo, sendo que as duas principais companhias que fornecem tecnologia são a C. E. Bauer e a Asplund Defibrator.

Os sistemas adotados atualmente são simples e consistem basicamente de: picagem, refinação, depuração e limpeza. Quan-

do qualidade superior é desejada ou quando a qualidade da matéria-prima fibrosa é inferior, utiliza-se a adição de produtos químicos em pré-tratamento.

Um fluxograma simplificado da atual tecnologia é o apresentado na figura a seguir.



FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE PASTA MECÂNICA DE REFINADOR

Existem alguns ítens no fluxograma que necessitam explicações.

O manuseio de madeira e a sua transformação em cavacos são os convencionais. A madeira deve ser descascada. Os cavacos precisam ser lavados antes de serem refinados para eliminar impurezas.

Os refinadores primários são geralmente de discos duplos (Bauer) ou simples (Defibrator). A consistência de trabalho é de 15 a 25%. Água quente é usada para controlar a consistência. Entre 50 a 75% da energia total necessária é aplicada nesta fase.

Os refinadores secundários trabalham no sentido de desintegrar rejeitos e para regular a qualidade e o grau de refino.

A consistência de trabalho é de 8 a 25%. Em geral, estes refinadores são também de discos duplos ou simples.

O refinador posterior tem sido mais recentemente usado para se adicionar agentes alvejantes e para uniformizar a qualidade do produto.

A depuração é feita pela associação de peneiras vibratorias ou rotativas, e "centri-cleaners". Engrossadores são utilizados para trazer as consistências a níveis mais altos quando necessárias.

3.5 Equipamentos

Os mais importantes equipamentos são os refinadores de discos que podem ser de um ou dois discos rotativos.

O equipamento mínimo necessário para se produzir pasta

mecânica de refinador é:

- dois estágios de refinadores de discos (1000 a 6000 HP de potência e 1500 a 1800 rpm)
- peneiras vibratórias ou rotativas
- "centri-cleaners"

3.6 Pasta mecano-química de refinador

O processo de se amolecer o cavaco antes de refinar para melhorar a eficiência do refino e a qualidade do produto e se reduzir o consumo de energia, é particularmente aplicável a madeiras de folhosas .

As características físico-mecânicas e óticas destas pastas variam bastante, dependendo sobretudo das espécies utilizadas.

Os produtos químicos utilizados são a soda cáustica a frio (1,5 a 4% de NaOH base madeira seca) e o sulfito de sódio a quente (130°C, 1 a 6% de Na_2SO_3 base madeira seca).

Outros produtos químicos que também podem ser usados são $NaHSO_3$ e Na_2CO_3.

Quando se usa soda a frio, a qualidade da pasta é excelente quanto a resistência, o rendimento é alto (aproximadamente 92%), porém a alvura é baixa (32 a 48° GE). Com raras exceções, elas podem ser alvejadas em um único estágio para produção de papel jornal (55-60°GE) ou para papel de livros (65-70°GE).

O pré-tratamento com Na_2SO_3 resulta em rendimentos de 88 a 92%, com alvura entre 45 a 65°GE e com boa resistência . O alvejamento é fácil, aumentando-se de 5 a 10°GE com um sim-

ples tratamento com hidrosulfito.

O consumo de energia é similar tanto para o tratamento com soda cáustica ou sulfito de sódio, e variável entre 35 a 50 HPD/t.

3.7 Qualidade e usos do produto final

A pasta mecânica de refinador, por ser de qualidade superior à convencional, é destinada principalmente a papel jornal e papel para livros.

A qualidade desta pasta é bem diferente daquela obtida pelo rebolo. As resistências ao estouro e rasgo são superiores e a folha é menos densa a um mesmo grau de refino. Ela tem boas características para impressão e a formação é satisfatória.

Um problema que esta pasta apresenta é um fenômeno conhecido por latência. É a tendência que a fibra tem de se enrolar quando seca antes de ser transformada em papel.

O fenômeno é reversível pois a fibra se desenrola, quando batida em baixa consistência, a 85°C, durante 15 minutos . Esta operação é simples de ser realizada no laboratório, em pequena escala, mas de difícill execução em escala industrial.

4: PASTA TERMO-MECÂNICA

4.1 Introdução

Também é antiga a idéia de se refinar cavacos sob pressão. O processo Defibrator, desenvolvido em 1931, sugeria o refino de cavacos pressurizados e com vapor a 170°C, usando baixa quantidade de energia mecânica (menos de 10 HPD/t). A fibra resultante era escura e relativamente grosseira, em comparação com as obtidas por outros processos. A pasta era utilizada em vários tipos de chapas de madeira e não se cogitou de seu uso para papel, devido à sua cor escura.

Até 1960, o processo só existiu para fabricação de polpa para chapas de madeira. No início da década de 1960, passou se a estudar a possibilidade de usar o processo para pasta de papel. Em 1968, durante a Sexta Conferência Internacional de Pasta Mecânica, realizada em Atlanta, USA, Logan e colaboradores apresentaram os primeiros resultados sobre o uso de pasta termo-mecânica para papel.

O processo rapidamente ganhou aceitação e em 1975 existiam já instaladas algumas dezenas de fábricas pelo mundo, com capacidade instalada superior a dois milhões de toneladas/ano.

Como o processo é recente, são poucas as informações encontradas e persistem muitas indagações sobre as condições de otimização do processo e do produto final. Entretanto, frente às inúmeras vantagens que o produto oferece, é aceitável a idéia de se prever um grande sucesso para a pasta termo-mecânica.

As três principais companhias que oferecem tecnologia em fabricação de pasta termo-mecânica são: Asplund Defibrator, C.E. Bauer e Sprout Waldron.

Os dados existentes sobre pasta termo-mecânica são bastante animadores. Dentre as vantagens mais evidentes que o processo oferece, merecem destaque:

a) A produção de uma pasta de qualidade a partir de madeira de coníferas, permite uma considerável redução no teor de celulose química na fabricação de papel jornal. Há possibilidades de se usar apenas pasta termo-mecânica na fabricação de papel jornal.

b) O processo permite a utilização de resíduos de madeira como serragens, lascas, etc. É um processo que não é dependente da qualidade da madeira, sendo, aliás, bastante flexível quanto ao tipo e espécie. É recomendável para madeiras de coníferas e de folhosas de baixa a média densidade.

4.2. Matérias-primas

Conforme ressaltado anteriormente, o processo é pouco exigente quanto à qualidade da madeira, utilizando madeiras que até há pouco eram rejeitadas pela indústria de celulose. Possibilita ainda o uso de misturas de diferentes tipos de madeira.

4.3. Princípios Teóricos

Logan e colaboradores, em 1968, investigando a possível utilização da pasta termo-mecânica que era usada na fabricação de chapas de madeira, mostraram que se a temperatura da pasta que saía do refinador fosse reduzida rapidamente, a alvura se manteria a um nível possível de ser branqueada economicamente para produção de pasta para papel.

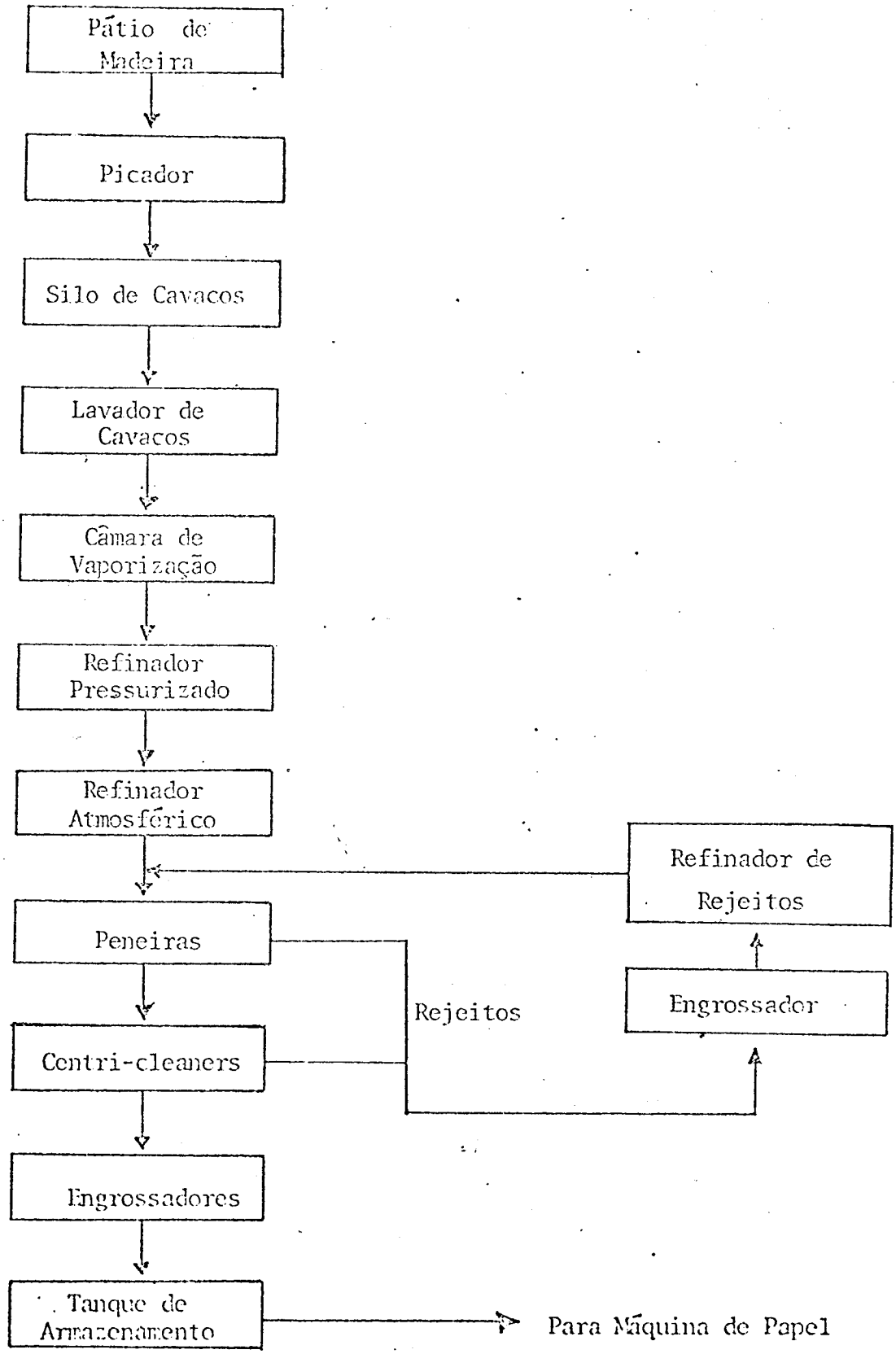
Outros trabalhos que se seguiram, Koran, 1968, 1970 e Atack, 1970, mostraram que a maneira de separação das fibras depende sobretudo do sistema temperatura ou pressão e do tempo de vaporização antes do refino.

Quando o refino ocorre a acima de 140°C, a lignina está passando por um estágio de amolecimento térmico, que é conhecido por transição vítrea. As fibras são liberadas intactas e cobertas com lignina amolecida. Ao se resfriar, a lignina se reverte ao estágio vítreo e torna-se um obstáculo ao desfibrilamento subseqüente das fibras separadas. A separação se dá na lamela média.

Por outro lado, a 120-130°C, as fibras são também separadas, porque a lignina também amolece, embora não atinja o estágio vítreo. A fratura, neste caso, ocorre preferencialmente na própria parede celular e as fibras se tornam facilmente desfibriláveis. Alguns autores sugerem como temperatura limite a de 130°C.

4.4. Tecnologia do Processo

Um fluxograma simplificado do processo é apresentado a seguir.



FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO TERMO-MECÂNICO

A matéria-prima que pode ser cavacos, serragem ou mistura de ambos, é lavada para remoção de impurezas, areia, etc. A seguir, ela é encaminhada para a câmara de vaporização, que pode ser um tubo horizontal alimentado por uma válvula rotatória, ou um tubo vertical alimentado por uma rosca sem fim. O tempo de vaporização é de 90 a 180 segundos. A seguir, o material é encaminhado ao refinador pressurizado, que opera à mesma pressão da câmara de vaporização. A consistência de refino é de 25-30% e a energia necessária depende do tipo de madeira que está sendo usada.

Parece haver um consumo de energia ótimo para cada tipo de material (cavaco, serragem) e para cada espécie de madeira.

O material relativamente fino, uniforme e volumoso recebe água num ciclone para resfriar as fibras quentes e reduzir a consistência para 20-25% para o segundo estágio de refinação, que é feito à pressão atmosférica. A energia aplicada neste segundo estágio, depende do tipo e espécie do material em uso e do tipo de papel que se deseja produzir. Em geral, a energia total é igualmente dividida entre os dois refinadores.

O material que deixa o segundo refinador é fino, uniforme, limpo e com baixo teor de feixes. Este material é enviado para depuração e em geral se obtém 5 a 15% de rejeitos.

Os aceitos das peneiras são enviados aos centri-cleaners e daí ao tanque de armazenamento e máquina de papel.

Os rejeitos são novamente refinados e retornam ao processo.

O consumo total de energia é de 60 a 120 HPD/t.

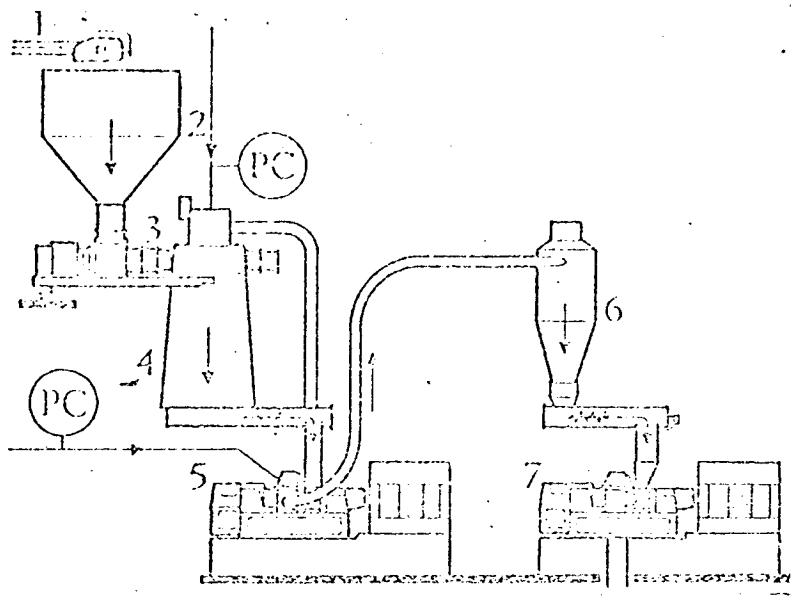


Figura 4-1. Processo termo-mecânico Asplund

1- Cavacos do lavador
2- Silo
3- Rosca de alimentação
4- Pré-aquecedor
5- Refinador pressurizado
6- Ciclone de pasta
7- Refinador atmosférico

4.5. Equipamentos

Os equipamentos para fabricação de pasta termo-mecânica são bastante simples e a unidade de produção de pasta termo mecânica é compacta.

Os equipamentos mínimos necessários para produção de pasta termo-mecânica são:

- refinador pressurizado (discos simples ou duplos, com 2000 a 16000HP e rotações de 1500 a 1800 rpm)
- refinador atmosférico (discos simples ou duplos)
- "centri-cleanérs".

Como o tempo de vaporização é inversamente proporcional ao teor de rejeitos, quando se aplica um tempo maior que dois minutos na vaporização, obtém-se praticamente pasta sem rejeitos.

Por outro lado, a pasta termo-mecânica tem um teor de feixes muito baixo. Assim, tem-se recomendado instalar os "centri-cleaners" apenas na fábrica de papel, sendo dispensável o uso dos mesmos na fábrica de pasta termo-mecânica.

A principal diferença entre os equipamentos C.E. Bauer e Asplund Defibrator é que os refinadores Bauer são de discos duplos e os Asplund de um único disco rotativo.

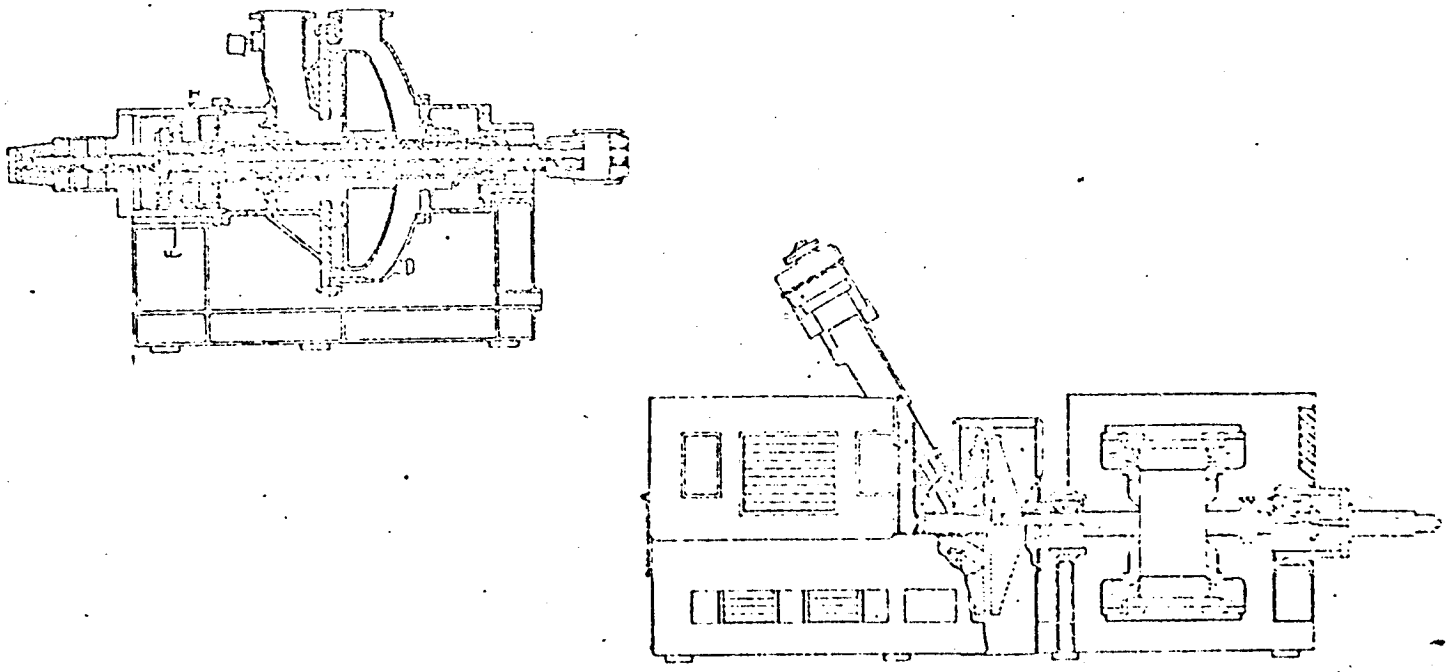


Figura 4-2. Refinadores de discos simples e duplos

4.6 Qualidades e usos

Tendo em vista a excelente qualidade da pasta termo-mecânica em termos de limpeza e resistência, ela é particularmente recomendada para utilizações mais nobres como papel jornal, livros, papel "tissue" e papelões.

A pasta termo-mecânica possui menor teor de feixes ; possui boa capacidade de ligação entre fibras; é mais resistente que a pasta mecânica convencional e que a pasta mecânica de refinador; possui maior densidade e tem boas características de impressão. É suficientemente forte para aguentar altas velocidades das prensas impressoras, tem boas características para impressão e pode ser transformada em papel jornal de gramaturas mais baixas.

Por outro lado, o processo termo-mecânico dá uma pasta com alvura ligeiramente inferior às pastas mecânica convencional e de refinador. Isso entretanto não é um problema sério , porque uma pequena quantidade a mais de agentes alvejantes como hidrosulfitos ou peróxidos trazem a alvura a níveis comparáveis. Outra forma de se corrigir esta menor alvura é se adicionar uma pequena quantidade de Na_2SO_3, sozinho ou juntamente com $NaHSO_3$, diretamente na câmara de vaporização ou no refinador pressurizado.

5. ALVEJAMENTO DE PASTAS MECÂNICAS

5.1. Introdução

Do ponto de vista químico, a madeira utilizada para fabricação de Pastas Mecânicas, é constituída de substâncias bastante complexas. Ao lado de compostos de peso molecular mais baixo e de pequena fração inorgânica, seus componentes principais são os polímeros de carboidratos e fenólicos.

Enquanto os carboidratos constituem as celuloses, o composto fenólico, denominado lignina, é responsável pela coloração dos produtos resultantes (pastas) da madeira.

Esta coloração de lignina deve-se à existência de certos grupos, chamados cromóforos, ligados à sua complexa fórmula molecular.

A alvura das pastas, que é uma das principais propriedades reclamadas, é diretamente proporcional à porcentagem de lignina.

Devido a seus altos rendimentos, considera-se que as pastas contêm a lignina em proporções iguais às de madeira, visto que o processo de delignificação ocorre apenas na presença de agentes delignificantes ($NaOH$, Na_2S, $NaHSO_3$, HNO_3 e outros) e em temperaturas superiores a 100^oC. O que se pretende, então, durante o processo de alvejamento, é modificar o caráter de grupos cromóforos de lignina, na superfície da fibra. Pela razão exposta, é fácil de se explicar a reversão de alvura de pastas, quando expostas à luz solar ou estocagem prolongada, pela modificação destes grupos que se tornam novamente coloridos.

O alvejamento de pastas depende de certos fatores, tais como qualidade de madeira, contaminação com casca, temperatura de pré-aquecimento, comprimento de fibras e propriedades óticas.

Levando-se em consideração o fato de que há uma diferença entre PM, PMR e PTM no que diz respeito a certas propriedades (comprimento de fibras e óticas), os processos de alvejamento devem ser bem selecionados.

Assim, por exemplo, o alvejamento da PTM com hidrossulfitos é mais difícil do que o de PM e PMR. No caso de peróxidos, parece que os valores em alvura atingidos são próximos.

É conhecido o fato de que, devido à impregnação de cavacos com vapor, a alvura da PTM é inferior em relação à da PM.

Também é conhecido o fato de que os finos da PM contribuem para melhor alvura inicial e que a percentagem de finos na PTM é inferior à PM.

A PTM é mais resistente que PM, devido ao melhor " fiber bonding", sendo este responsável pela mais baixa dispersão da luz ("Light Scattering").

Generalizando, pode-se afirmar que o melhor "Fiber Bonding" e a mais baixa porcentagem de finos contribuem para mais baixa dispersão da luz, que é quase uma função linear de alvura.

Os peróxidos e hidrossulfitos são os agentes alvejantes mais usados na atualidade.

A indústria papeleira conhece ainda outros produtos químicos com propriedades alvejantes, os quais, no entanto, ou não satisfazem objetivos pretendidos, ou são comercialmente inviáveis.

Pode-se citar entre os outros:

a) Hipocloritos: São os mais antigos alvejantes usados nas

indústrias de celulose e o principal reagente no sistema clássico de alvejamento C-E-H.

Cloro ativo ataca a lignina residual da celulose, formando um composto amarelado, solúvel em álcalis.

No caso de pasta de alto rendimento, onde a lignina continua praticamente intacta, esta coloração amarelada do produto final não conseguiu superar as exigências do mercado.

b) Borohidretos: Sal de sódio, o mais conhecido na indústria de papel, é considerado como forte agente redutor e frequentemente utilizado em laboratórios como um efetivo alvejante para pastas e celuloses alcalinas de alto rendimento. Seu uso industrial, devido ao alto custo, tornou-se anti-econômico.

c) Sulfitos: O uso destes reagentes redutores é conhecido há muito tempo, porém, o efeito em alvejamento é muito baixo. Sulfitos, na ordem de 1 a 2%, podem ser adicionados aos chuveiros dos desfibradores, proporcionando uma melhora em 2-3°GE, bem como uma considerável economia em energia (segundo Cochrane, de 6 a 8%).

Sulfitos-bissulfitos podem ser aplicados ainda na pré-impregnação da PMR ou PTM, ou aplicados diretamente na máquina formadora.

Além de baixa eficiência, proporcionam uma ação alvejante muito lenta e de caráter não permanente.

d) Ácido Peracético: É conhecido o seu efeito alvejante sobre a pasta e celuloses em experiências de laboratório. A baixa eficiência e alto custo tornam o seu uso comercial proibitivo.

5.2 Alvejamento com Hidrossulfitos

O uso de hidrossulfitos, como agentes alvejantes na indústria de papel, foi conhecido desde 1922. O uso limitado dos mesmos nos EE.UU. deu-se a partir de 1940. No entanto, apenas a partir de 1954, é que seu uso encontrou uma aplicação comercial em maior escala no alvejamento de PM, PMR, bem como agente descolorante no aproveitamento de fibras secundárias (aparas).

Hidrossulfito aparece no mercado como sal de Na ou Zn (pureza de 94% e 85%, respectivamente), na forma de um pó fino e cristalizado.

A eficiência de alvejamento depende de vários fatores, entre os quais a qualidade de madeira, pré-tratamentos, temperatura, pH e consistência, são os mais importantes.

Verificou-se que sua ação alvejante é melhorada, quando na presença de tri e polifosfatos ou EDTA, considerados como agentes sequestrantes de íons de metais pesados, ferro e cobre, principalmente.

Em determinadas condições, pode-se conseguir de até 10-11°GE, o que nem sempre é suficiente, especialmente quando pastas utilizadas têm sofrido uma vaporização ou pré-tratamento químico.

Considera-se que o componente ativo é o radical $S_2O_4^{2-}$, porém sua ação redutora sobre a lignina é ainda pouco estudada.

Dependendo das condições, as reações químicas, durante alvejamentos, podem ocorrer de várias maneiras.

Assim, na presença do material redutível, podemos ter:

1) $S_2O_4^{--} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_3^- + 2H^+$

2) $S_2O_4^{--} + 2H_2O \rightarrow S_2O_6^{--} + 4H^+$

3) $S_2O_4^{--} + 3H_2O \rightarrow HSO_3^- + HSO_4^- + 4H^+$

4) $S_2O_4^{--} + 4H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 6H^+$

Na ausência de material redutível:

5) $2S_2O_4^{--} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{--} + 2HSO_3^-$

Segundo experiências colhidas, deve-se procurar favorecer as reações 1) e 2), evitando a todo custo a reação 5).

As reações 3) e 4), apesar de fornecerem 4 a 6 átomos de H, são acompanhadas de produtos secundários que, devido ao seu caráter ácido, causam abaixamento do pH, descontrolam as condições ótimas, causando, inclusive, a decomposição de hidrossulfito, segundo a equação:

6) $2ZnS_2O_4 + 2H_2O + 3Zn(HSO_3)_2 \rightarrow 2ZnSO_4 + 3ZnS + 5H_2SO_4$

Como exemplo de condições ótimas para este tipo de alvejamento, poderíamos citar a recomendação dos próprios fabricantes:

Hidrossulfitos: 0,5 - 1,5% pasta a.s.

Temperatura : 50-60°C.

Tempo : ca. de 60 min.

Consistência : ca. de 4,0%.

pH : 5,5 - 6,0

São recomendados também outros aditivos, como por exemplo, EDTA-Na, fosfato tri-sódico e muitos outros que desempenham o papel de complexantes e estabilizadores de alvura. Muitas indústrias dispensam, freqüentemente, estes agentes complexantes, devido ao seu elevado custo.

Segundo D.R. Sparrow, Tappi, 39(7); 486-489(1959), a tabela a seguir dá-nos uma idéia quanto à eficiência de sequestrantes.

A D I T I V O S	°GE ganhos
Nenhum	7,7
1,0% fosfato mono-sódico	8,4
idem + pH tamponado a 6,0	8,3
0,5% tetra-polifosfato	10,7
0,5% tri-polifosfato	10,5
0,5% pirofosfato	10,7
0,5% EDTA	11,3
12 ppm íon ferroso	6,1
12 ppm íon ferroso + 0,5% tri-polifosfato	10,3
12 ppm íon cuproso	4,2
12 ppm íon cuproso + 0,5% tri-polifosfato	9,1

(* após 10 minutos de retenção)

O mecanismo da reação de alvejamento, propriamente dito, deve ocorrer segundo reação proposta pelo Freudemberg.

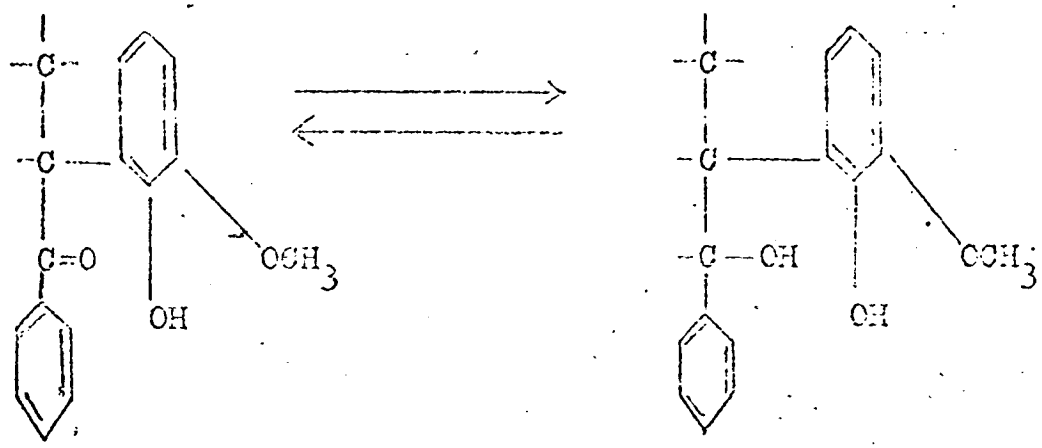


Figura 5-1: Reação de descoloração da lignina

É bem provável que existam ambas as formas, conforme sugerido acima. A lignina, no entanto, continua insolúvel, unida ao núcleo polissacarídeo. Conforme já mencionado, a reação da função quetônica para álcool secundário deve ter ocorrido no grupo cromóforo, alterando apenas a sua coloração.

a) Efeito de Hidrossulfito

Hidrossulfito de zinco, devido à fabricação mais fácil, é o sal de uso mais comum. No entanto, suas águas residuais são mais corrosivas em relação ao sal de sódio.

Também são mais poluentes para rios e lagos, especialmente para fauna pluvial.

O melhor efeito conseguido está ao redor do 0,5%, havendo, às vezes, a necessidade de aplicação de percentagens maiores. Todavia, aplicação acima de 1% não tem o efeito proporcional esperado. A fig. 5-2 dá-nos uma idéia quanto à eficiência de percentagem aplicada.

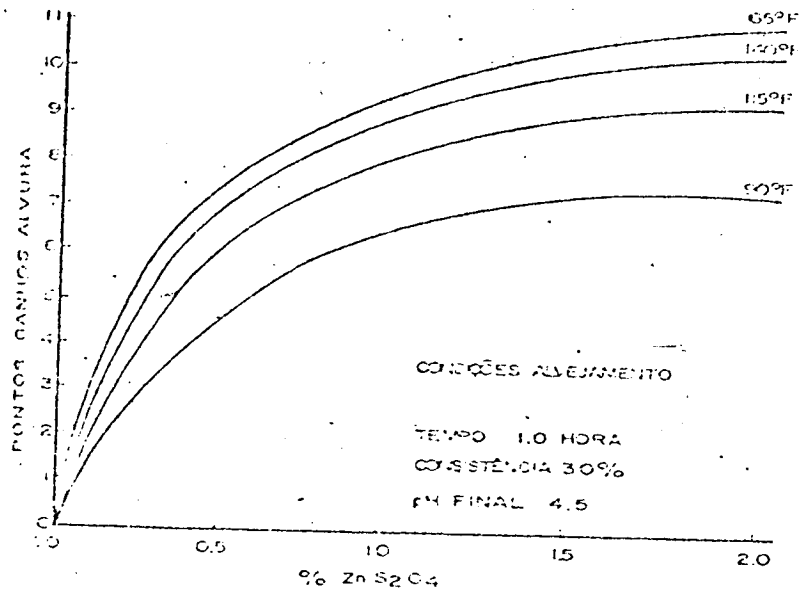


Figura 5-2.

Efeito da % hidrossulfito e temperatura

b) Efeito da Temperatura

Os níveis normais e práticos são compreendidos entre 43 e 65°C. Há casos, quando a temperatura aplicada chega a 110°C.

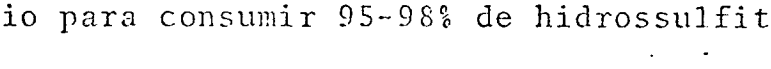
A compensação temperatura x tempo é válida apenas até certo ponto. A quantidade de pontos esperados em alvura a temperatura alta e tempo curto, não é igual àqueles conseguidos com temperatura baixa e tempo longo.

As temperaturas mais altas são usadas, geralmente, quando se aplica maiores percentagens de hidrossulfitos, isto é, quando se pretende atingir maiores níveis de alvura.

c) Efeito do Tempo de Retenção

O tempo de retenção depende da temperatura. De um modo geral, alvura sofre uma deteriorização se o tempo de reação é excedido. Porém, acima de 60°C, a deteriorização ocorre muito lenta (na ausência de ar).

Deve-se observar que a presença de ar na pasta, durante o alvejamento com hidrossulfito, é fatal, visto que ocorre reação no sentido não desejado e conforme a equação:



$$Na_2SO_4 + O_2 \Rightarrow NaHSO_4 + NaHSO_3$$

A tabela a seguir apresenta o tempo em minutos, necessário para consumir 95-98% de hidrossulfito aplicado.

Temperatura °C	Hidrossulfito aplicado % / pasta a.s.				
	0,23	0,46	0,69	0,92	1,58
32	60	90	180	240	260
40	45	60	120	180	240
60	30	45	60	90	120
74	15	30	45	60	60

(fonte: Virginia Chemicals & Smelting Co.)

Normalmente, e para níveis de hidrossulfitos normais, o tempo de retenção de 60 minutos é suficiente.

d) Efeito de Consistência

Aparentemente, a consistência não tem influência significativa sobre alvejamento. Normalmente, os níveis de consistência aplicados variam entre 3 e 5%. Aos níveis superiores a 6% a presença de oxigênio, mais difícil de ser eliminado, reduz o efeito de alvejamento.

5.3. Alvejamento com Peróxidos

Apesar do custo mais elevado e um processo mais complexo, os peróxidos são considerados os agentes alvejantes mais eficientes e recomendados, especialmente quando alvuras mais elevadas e não reversibilidade da cor são exigidas.

Descoberto em 1818 por L.J. Theward, o peróxido de hidrogênio foi usado inicialmente como antisséptico e em seguida como alvejante de fibras de origem animal (cabelo, lã).

Em 1905 e 1907, foram requeridas patentes alemã e americana, respectivamente, a fim de aplicá-lo como agente alvejante para pastas.

O uso comercial de peróxido em grande escala, deu-se somente por volta de 1941, com o arranque da primeira planta de branqueamento com peróxido nos EE.UU.

5.3.1. Reações

O mecanismo da reação química de peróxido é a mesma para qualquer aplicação, embora as condições específicas variam de acordo com a qualidade de pastas utilizadas.

A dissociação do produto ocorre segundo as equações:

$$H_2O_2 + 2NaOH \Rightarrow 2Na^+ + OOH^- + H_2O \quad (1)$$

$$Na_2O_2 + H_2O \Rightarrow 2Na^+ + OOH^- + OH^- \quad (2)$$

Reações básicas que ocorrem durante o alvejamento são:

$$H_2O_2 + NaOH \Rightarrow Na^+ + H_2O + OOH^- \quad (3)$$

$$OOH^- + \text{corante} \Rightarrow \text{corante oxidado} + OH^- \quad (4)$$

$$2H_2O_2 + \text{catalizador} \Rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (5)$$

As equações (3) e (4) representam a teoria aceita, de que a ação alvejante cabe ao íon perhidroxila, pela solubilização e descoloração de materiais corantes da lignina.

Aumentando-se a alcalinidade, aumenta-se também a concentração de íon perhidroxila, agente ativo de alvejamento.

Hidróxido de sódio ioniza, conforme a fórmula:

$$NaOH \Rightarrow Na^+ + OH^-$$

O íon hidroxila reage com íon de hidrogênio, formando água e deslocando as equações (1) e (2) para a direita

A presença de íons de metais pesados (Fe,Cu,Ni,Mn),bem como certas enzimas e catalases (proveniente de ação microbiana nas pastas), cataliza a decomposição de peróxido e reduz a capacidade alvejante do mesmo.

Surge daí a necessidade de se levar em consideração e assegurar o controle adequado, durante o alvejamento, das equações (3), (4) e (5), através das prevenções contra contaminação do sistema pelas impurezas metálicas e contaminação microbianas.

5.3.2. Componentes da Solução Alvejante

Comercialmente, a solução é preparada dos seguintes componentes: água, sulfato de magnésio (sal de Epson), silicato de sódio e, naturalmente, peróxido de hidrogênio ou sódio. O pH final da solução é controlado pela adição de NaOH ou de H_2SO_4.

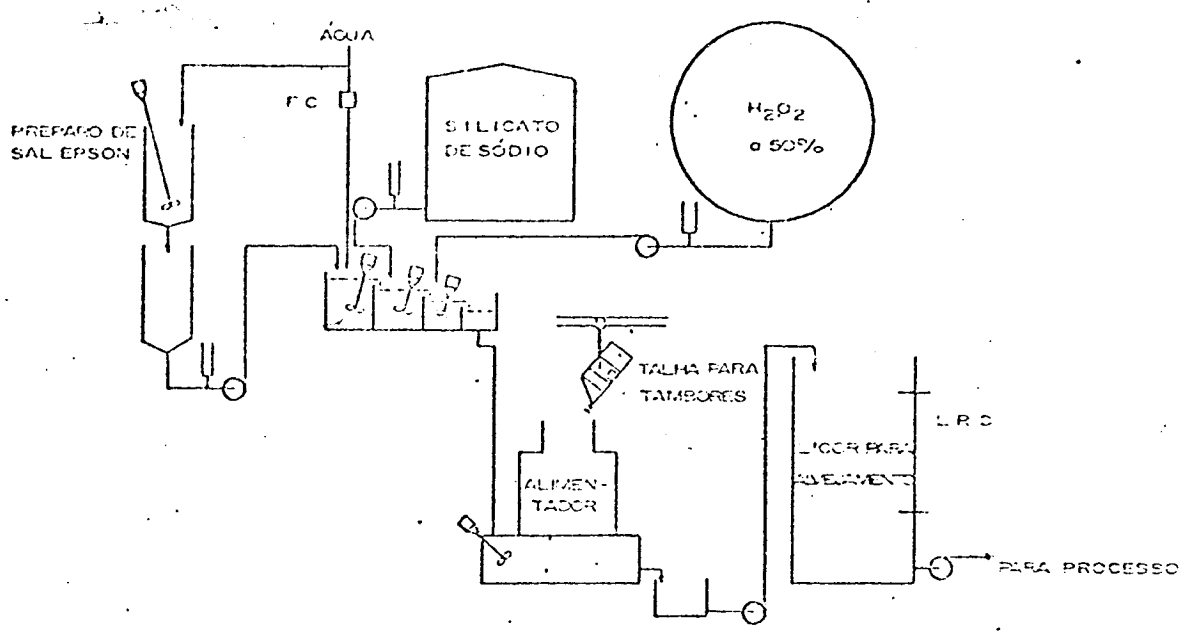


Figura 5-3 :

Preparação do licor de alvejamento de peróxido

a) Água - É indispensável o uso de água tratada, livre de sais de metais pesados e com baixo teor de matérias orgânicas. Mesmo em instalações de tratamento adequado, o teor desses elementos pode variar consideravelmente, conforme temporadas e condições de água bruta.
A maneira mais fácil de verificar a boa qualidade da água, consiste em preparar em escala laboratorial a solução alvejante e verificar periodicamente a sua estabilidade.

b) Sulfato de magnésio - É encontrado no mercado como sal cristalizado, acondicionado em sacos e tambores diversos. Sua fórmula é $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.
Reage com silicato de sódio, formando sal de magnésio, cuja propriedade de inibição de íons de metais pesados impede a decomposição de peróxidos.
A presença de Ca ou Mg em certas águas duras parece ter o mesmo efeito.

c) Silicato de sódio - Deve-se usar o produto com baixo teor de ferro, que normalmente é fornecido em tambores metálicos ou carros tanques. A solução tem uma densidade de 41°Be' e contém 25 - 29% de SiO_2 com respectivo equivalente em NaOH.

d) Peróxidos - Ambas as formas são equivalentes, quando comparadas na base de hidrogênio ativo. O peróxido de sódio comercial é fornecido em tambores metálicos com uma pureza de 96%, seu preço é mais caro do que o de hidrogênio, porque contém NaOH. Apresenta-se como um pó amarelado, sendo ao mesmo tempo um ativo oxidante e um álcali forte. No manuseio do mesmo, deverá ser tomada uma série de precauções. Em contato com matéria orgânica, o peróxido causa uma oxidação violenta, podendo ocorrer explosão.
O peróxido de hidrogênio industrial encontra-se no mercado na forma de uma solução aquosa de 35% a 70%.
Na medida do aumento da concentração, diminui o seu custo, porém, aumentam as medidas de segurança para o seu manuseio. Nas concentrações mais elevadas, o peróxido de hidrogênio é mais estável.
É fornecido geralmente em bombonas ou recipientes plásticos ou, então, em carros tanques.

5.3.3. O Processo de Alvejamento com Peróxidos

São os seguintes elementos básicos para o processo peróxido:

Sistema de preparo da solução alvejante,
Sistema de preparo de pasta (medição, pré-tratamento, etc),
Misturadores de vapor,
Capacidade de retenção,
Sistema de neutralização.

Conforme podemos observar na fig. 5-4, o alvejamento com peróxidos pode ser conduzido, basicamente, em três consis-

tências: baixa média e alta.

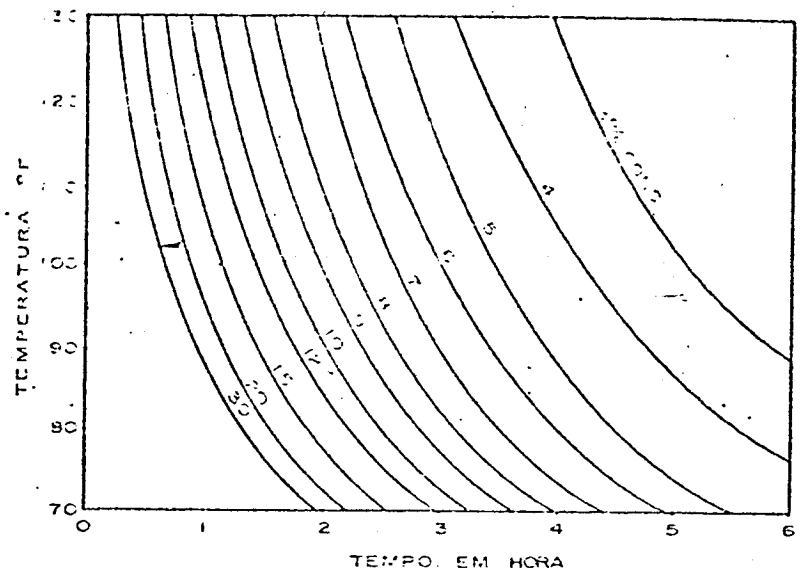


Figura 5-4 : Relações entre tempo, temperatura e consistência no alvejamento com peróxido

a) Alvejamento a baixa consistência - Traz a única vantagem de poder ser adaptado às instalações e equipamentos já existentes.
O consumo de reagentes e vapor, é mais elevado, sendo que o máximo de pontos atingidos dificilmente passa de 10°GE.
Adição da solução alvejante pode ser feita na sucção da bomba e o sistema de retenção pode ser substituído por um simples tanque com agitação. O tempo de retenção é de 4 horas ou mais.
No final da operação, adiciona-se uma solução de SO_2 (na bomba de descarga do tanque), a fim de neutralizar o álcali e precede-se uma lavagem.
Se usarmos dois ou mais tanques, teríamos uma operação semi-contínua.

b) Alvejamento a média consistência - É a variante mais comumente usada no alvejamento em um único estágio e, de pre

ferência em operação contínua.

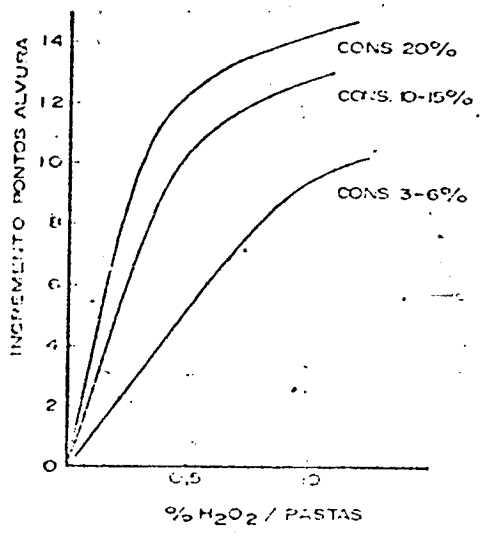


Figura 5-5 : Relação entre porcentagem de peróxido e ganho em alvura

Após engrossada nos filtros a vácuo, a pasta (10-15% cons) recebe aditivos e é encaminhada para um misturador de vapor, onde adiciona-se solução alvejante e vapor. A retenção é feita em torre descendente durante o tempo necessário para conseguir o consumo de 90% de peróxido aplicado. Após neutralização até pH 5-6, procede-se uma lavagem.

c) Alvejamento a alta consistência - É o sistema mais eficiente e economicamente mais viável. Após engrossamento até 10-12%, um filtro-prensa (de rosca ou de disco) aumenta a consistência até 20-35%.
Adição de alvejante, aquecimento e a mistura são efetuados, geralmente, num refinador de placas cônicas ou num misturador, especialmente desenhado para alta consistência. A retenção é feita em torres cônicas descendentes, equipadas no fundo com um sistema especial para descarga. Após neutralização-diluição, a pasta é lavada.

Os fatores que influenciam o alvejamento da pasta com peróxidos são comentados a seguir:

a) Efeito de peróxidos (%) - A resposta do efeito é muito constante e proporcional até aproximadamente 1% de peróxido sobre pasta a.s.. Acima desta percentagem, a curva(fig. 5-5) começa a sofrer uma deflexão acentuada. O efeito de peróxido, quando aplicado em mais de um estágio até um valor considerado máximo, é praticamente somativo.

b) Efeito da Temperatura - Embora a eficiência do alvejamento possa variar de um caso para outro, a fig. 5-4 mostra a influência de ambos os fatores sobre o resultado final. O incremento da temperatura exerce ao mesmo tempo a influência sobre dois fatores opostos: aumenta os pontos de alvura, mas contribui para a reversão de coloração.
Considera-se que, de um modo geral, a temperatura, durante o alvejamento, compreendida entre 32°C e 54°C, é suficiente para completar a reação no tempo de 2-4h e à consistência de 3-30%.

c) Efeito de Consistência - Na medida que aumentarmos a consistência, aumenta também a eficiência do alvejamento e encurta o tempo de operação (figs. 5-4 e 5-5).

d) Efeito do pH - Os valores, considerados ótimos, estão entre 10,0 - 11,0 e dependem da percentagem de NaOH, silicato ou próprio Na_2O_2 aplicados. A alcalinidade total ou livre elevada favorece a reação de alvejamento, mas contribui para a reversão da cor. Parece que a melhor quantidade de álcali total aplicado está na razão de 1,6 : 1,0 em relação ao peróxido aplicado. No entretanto, os níveis ótimos deverão ser estabelecidos para cada tipo de pasta utilizada e condições locais existentes.

e) Efeito do Tempo de Retenção - A própria figura 5-4 indica a interdependência do tempo, temperatura e consistência. A tendência geral, no entanto, leva à redução deste fator, visando reduzir custos de investimentos em torres ou tanques de retenção.

O quadro a seguir dá uma idéia, quanto às condições ótimas para alguns casos típicos:

	CONSISTÊNCIA (%)		
	Baixa	Média	Alta
H_2O_2 ou Na_2O_2 (%)	0,5-2,0	0,5-2,0%	0,5-2,0
NaOH (%)	1,2-1,0	1,2-1,0	1,2-1,0
Silicato de Sódio (%)	4-5	4-5	4-5
Sal de Epson (%)	0,5	0,5	0,5
pH	10,0-10,5	10,0-10,5	10,0-10,5
Tempo (h)	3- 6	1,5-3,0	1 - 2
Temperatura (^oC)	33-46	33-46	45

Frequentemente, onde se pretende atingir níveis elevados de alvura, ou quando a alvura inicial é muito baixa (pasta mecano-química, soda a frio), o processo peróxido é seguido pelo de hidrossulfito.

A figura 5-6 apresenta um fluxograma do processo em dois estágios, sendo que a sequência recomendada é sempre no sentido do alcalino para ácido.

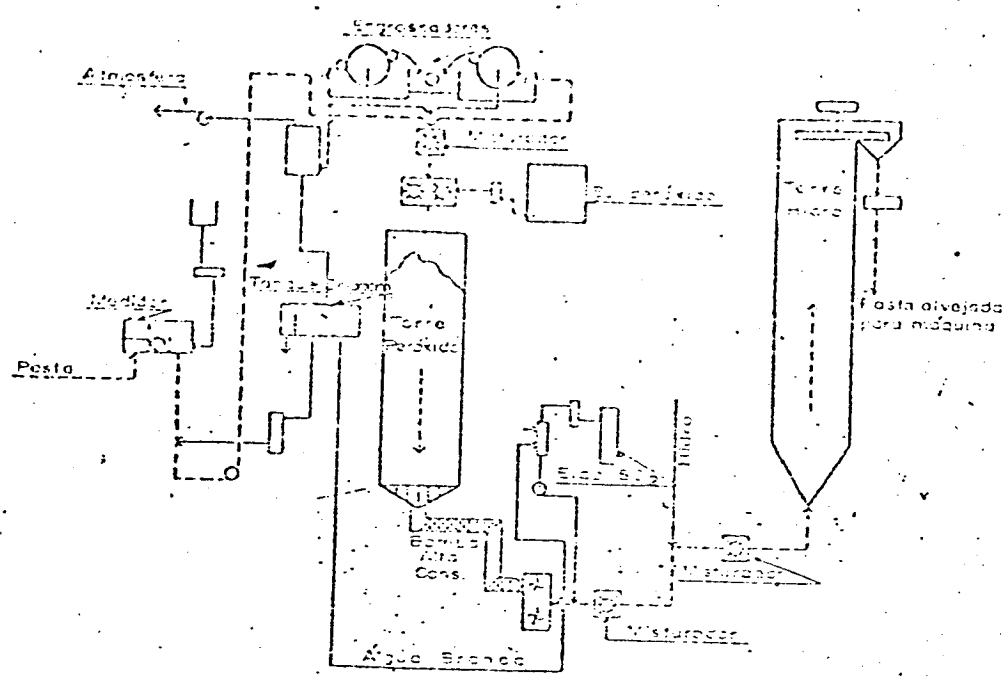


Figura 5-6 : Instalação para alvejamento com peróxido e hidrossulfito

Trata-se, no caso, de uma instalação contínua e a média consistência.

A pasta entra através do medidor, onde recebe alguns aditivos ($CaCl_2$, por exemplo), sendo encaminhada para filtros a vácuo para chegar a 10-15% de consistência. Antes de entrar na primeira torre, a pasta recebe a solução alvejante, passando por misturador. Em seguida, recebe a solução de SO_2, sendo diluída com água branca até aproximadamente 4% de consistência. No próximo misturador, adiciona-se a solução de hidrossulfito e a pasta passa para a segunda torre. Após ambos os estágios, a pasta é apenas lavada (às vezes não) e enviada para aproveitamento final.

6. COMPARAÇÕES ENTRE AS PASTAS MECÂNICA CONVENCIONAL, DE REFINADOR E TERMO-MECÂNICA

A pasta termo-mecânica é geralmente considerada superior em qualidade aos outros tipos de pasta mecânica. Esta superioridade tem sido demonstrada em inúmeros trabalhos encontrados na literatura.

6.1 Qualidade

A qualidade das pastas mecânicas são avaliadas por alguns índices dos quais os mais importantes são:

- grau de refino (°SR ou CSF)
- alvura
- teor de feixes
- classificação das fibras
- resistência ao estouro
- resistência à tração
- resistência ao rasgo
- volume específico aparente
- opacidade
- coeficientes de dispersão e absorção da luz

Infelizmente estes testes não são suficientes, em muitos casos, a fornecer informações sobre o comportamento da pasta nas máquinas de papel. O mais difícil é portanto a interpretação dos mesmos, extrapolando-se conclusões válidas rapidamente para o comportamento das folhas nas máquinas, visando um bom desempenho das mesmas.

Outros testes que são também utilizados na avaliação da qualidade de pastas mecânicas são:

- superfície externa específica
- fator "lenght" de Forgacs (L)
- fator "shape" de Forgacs (S)

Embora os fatores L e S de Forgacs prometam uma melhor correlação com a qualidade da pasta, ainda se fazem necessários mais estudos para uma melhor interpretação e avaliação das pastas mecânicas.

Uma comparação de qualidade entre as pastas mecânica convencional, de refinador e pasta termo-mecânica teria então que ser feita com base nos parâmetros tradicionais. É também difícil uma comparação exata entre os três tipos de pasta porque os dados industriais se referem a madeiras diferentes. Deve-se também levar em conta que a tecnologia para os processos em refinadores está sofrendo melhorias dia a dia, e resultados apresentados hoje, logo se tornarão obsoletos.

No quadro a seguir estão apresentados faixas de variação em termos de qualidade destes três tipos de pasta mecânica.

Quadro 6-1: Qualidades de diferentes tipos de pastas mecânicas

Propriedade \ Pasta	Mecânica Convencional	Mecânica de Refinador	Termo Mecânica
Rendimento, %	95	93-94	92-93
Energia total (HPD/t)	40- 90	60-120	60-120
Freeness, CSF	70- 200	70-200	70-200
Volume específico aparente, cm^3/g	2,1-2,8	2,1-2,9	2,0-2,7
Fator estouro	10- 20	10-25	15-35
Fator rasgo	30- 60	50-90	80-95
Auto-ruptura, km	1,5- 3,5	2,0-4,5	3,5-6,0
Elongação, %	0,5- 1,5	1,0-2,5	2,0-3,0
Alvura, ^{o}GE	55- 65	50-60	45-60
Opacidade, %	96- 98	96-98	94-97
Feixes, %	0,1- 0,8	0,1-0,8	0,05-0,2

Em resumo:

A pasta mecânica convencional requer menos energia que as outras duas por tonelada de pasta. Ela é a mais alva, possui maior coeficiente de dispersão de luz e produz normalmente um papel melhor acabado. O rendimento deste processo, que pode ser mais que 95 %, é o mais alto dos três processos. As desvantagens deste processo é que ele requer mais mão-de-obra e somente algumas madeiras de coníferas podem ser utilizadas. A pasta é a mais fraca das três, com menor estouro, rasgo e auto-ruptura e com fibras mais curtas.

O processo mecânico de refinador é mais versátil com respeito à matéria-prima. O rendimento é bom chegando a 94 %. É o processo que requer menor mão-de-obra dos três e também é o que necessita menores investimentos. O processo é de mais fácil automatização e controle que o processo de desfibrador. A pasta drena mais facilmente, é mais fácil de se controlar a qualidade e produz um papel mais resistente que a de desfibrador. O processo de refinador requer pelo menos 40 % mais energia que o processo clássico de desfibrador.

O processo termo-mecânico produz a pasta mais resistente das três. A alvura não é tão alta quanto as outras duas, sendo em média apenas 0,5°GE inferior à pasta mecânica de refinador e 3-5°GE inferior à pasta convencional. O rendimento é o mais baixo, por volta de 93%, porém o processo é o menos exigente em matéria-prima. A pasta contem menos feixes e pela sua melhor qualidade permite maiores velocidades da máquina de papel. Embora o processo use um estágio de vaporização, ele exige a mesma quantidade de energia que o processo mecânico de refinador.

6.2 Custos

Doyle, 1976 apresentou um estudo comparativo dos custos de capital e operacionais para os três processos de produção de pasta mecânica. Neste estudo hipotético, para uma fábrica de 400 toneladas/dia, os preços foram tomados como os de mercado, em novembro de 1975.

Os custos de capital ou investimentos necessários com base em tonelada seca ao ar por dia foram:

Processo	Investimento (US$/t.d.)
Mecânico convencional	53400
Mecânico de refinador	49900
Termo-mecânico	55100

Estes custos não incluem juros, capital de giro, peças de reserva e sistema de tratamento de efluentes.

Os custos de operação para os três processos, usando-se madeira de conífera seriam:

Processo	Custos operacionais (US$/t)
Mecânico de rebolo	114,93
Mecânico de refinador	122,23
Termo-mecânico	127,43

Estes valores incluem custos da madeira, mão-de-obra, energia, manutenção, produtos químicos, depreciação e administração, para rendimentos de 95% para processo de rebolo, 94 % para processo de refinador e 93% para processo termo-mecânico.

Embora o investimento necessário e os custos operacionais sejam maiores para o processo termo-mecânico, a sua vantagem está no fato que a sua pasta substitui uma maior quantidade de celulose química na fabricação do papel jornal.

Doyle, 1976 relatou os seguintes preços de celulose para fabricação de uma tonelada seca ao ar de papel jornal:

Mistura de celulose	Custo de celulose (US$/t)
30% kraft/70% pasta de rebolo	153,95
25% kraft/75% pasta de refinador	152,92
15% kraft/85% pasta termo-mecânica	145,06
10% kraft/90% pasta termo-mecânica	139,18

A economia em custos de celulose para o processo termo-mecânico é claramente evidente.

LITERATURA UTILIZADA E CONSULTADA

1. ATACK, D. - On the characterization of pressurized refiner mechanical pulps, 1970

2. ATACK, D. & MAY, W. D. - Frictional mechanism in the grinding process, 1958

3. ATACK, D. & MAY, W. D. - Pulp and Paper Magazine of Canada 64 (C) : T 75-83, 1963

4. BRITT, K. W.- Handbook of Pulp and Paper Technology, 1970

5. DOYLE, M. F.- Cost comparison of mechanical pulping processes. Pulp and Paper Magazine of Canada 77 (6): 27-30, 1976

6. FORGACS, O. - Pulp and Paper Magazine of Canada 64 (C) : T 89-118, 1963

7. GAVELIN, G. - Science and Technology of Mechanical Pulp Manufacture, 1966

8. HOLZER, W. F.-Paperi ja Puu 45 (11) : 617-622, 1963

9. KLEMM, K. - The interpretation of groundwood production by fiber technology, 1955

10. KLEMM, K. - Modern methods of mechanical pulp manufacture, 1958

11. KORAN, Z. - Svensk Papperstidning 71 (17) : 567-576, 1968

12. KORAN, Z. - Wood and Fiber : 247-258, 1970

13. LEASK, R. - A review of Thermo-mechanical pulping. Pulp and Paper Canada 76 (10) : 52-60, 1975

14. LIBBY, C. E.- Ciência y Tecnologia sobre Pulpa e Papel, CECSA, 1967

15. LOGAN, K. ; POWELL, F.; STANNERS, L. & SEPALL, O. - Some pre-

liminary experiments with pressurized refi - ning of wood chips, 1968

16. LORAS, V. - Brightening of thermo-mechanical pulp, Oslo , NPPRI

17. MACDONALD, R. - Pulp and Paper Manufacture, The Pulping of Wood, 1969

18. MAY, M. & ATACK, D.- Dynamics of a Viscoelastic Wear Par - ticle between Sliding Surfaces, 1963

19. POSCHMANN, F. J. - Modern reduction bleaching of groundwood, BASF, 1961

20. RYDHOLM, S. A. - Pulping Processes, 1965

21. UNIVERSITY OF MAINE - Industrial Lectures on Pulp and Paper Manufacture, 1952

22. WURTZ, O. - Fabricacion del Papel, 1956