

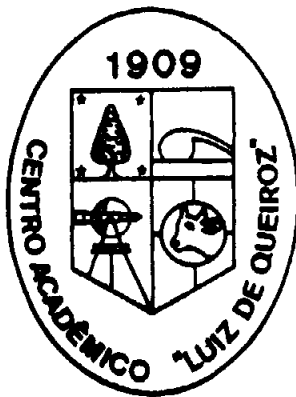
USP · ESALQ · DEPTO. DE SILVICULTURA

SEÇÃO DE QUÍMICA, CELULOSE E PAPEL

TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

CELSO EDMUNDO B. FOELKEL

LUIZ ERNESTO G. BARRICHELO



dos Acadêmicos de Agronomia,
Engenharia Florestal e Ciências Domésticas da
Escola Superior de Agricultura "LUIZ DE QUEIROZ"
Universidade de São Paulo

Reconhecido de Unidade Pública por Lei Estadual
n. 4885 de 4-1-1966 e Municipal n. 408 de 16-6-1964

Rua Voluntários de Piracicaba, 489
Telefones: 9-4070 e 9-8070 - Caixa Postal, 74
13400 - PIRACICABA - Estado de São Paulo

CENTRO ACADÊMICO "LUIZ DE QUEIROZ"
DEPARTAMENTO EDITORIAL
PIRACICABA

1975

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
DEPARTAMENTO DE SILVICULTURA

Dr. CELSO EDMUNDO B. FOELKEL
Seção de Química, Celulose e Papel
DS - ESALQ - USP

TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

Celso Edmundo Bochetti Foelkel
Luiz Ernesto George Barrichelo

P R E F Á C I O

A finalidade desta obra sobre "Tecnologia de Celulose e Papel" foi a de se constituir em texto básico para os alunos do Curso de Graduação em Engenharia Florestal da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo. Desta forma, ênfases especiais foram dadas às relações entre as matérias-primas e seus produtos finais, abordando-se, por outro lado, de forma mais superficial, os diferentes processos para produção, branqueamento e refinação da celulose e para fabricação do papel.

Os autores

Julho de 1975

C O N T E Ú D O

<u>Capítulo</u>	<u>Página</u>
I Tecnologia: meta para o desenvolvimento	1
II Histórico e desenvolvimento da indústria de celulose e papel	3
III Política governamental brasileira frente a produção de celulose e papel	19
IV Matérias-primas fibrosas para a fabricação de celulose para papel	28
V Introdução à obtenção de celulose para papel	31
VI Produção de pastas mecânicas e mecânico-química	37
VII Processos alcalinos de produção de celulose	45
VIII Processos ácidos de produção de celulose	66
IX Processos semi-químicos de produção de celulose	76
X Outros processos de produção de celulose	80
XI Branqueamento da celulose	83
XII Refinação ou moagem da celulose	93
XIII Celulose e papel propriedades e testes.	98
XIV Fluxograma industrial da fabricação de celulose sulfato não branqueada	107
XV Generalidades sobre a fabricação do papel	113
XVI Coníferas (Gymnospermae) e folhosas (Angiospermae) na fabricação de celulose e papel	123

<u>Capítulo</u>	<u>Página</u>
XVII	Celulose de <u>Eucalyptus</u> spp 131
XVIII	Celulose de <u>Pinus</u> spp 140
XIX	Celulose de <u>Araucaria</u> sp 144
XX	Celulose de Bambu 147
XXI	Celulose de Bagaço de Cana 149
XXII	Celulose de outros tipos de fibras ... 152
XXIII	Misturas de celuloses 161
XXIV	Relações entre características da ma- deira e propriedades da celulose e pa- pel 164
XXV	Produção de madeira com característi- cas desejáveis para a fabricação de celulose 177
XXVI	Relações entre propriedades da celulo- se e do papel 180
XXVII	Avaliação da matéria-prima fibrosa pa- ra produção de celulose 186
XXVIII	Água: qualidade e tratamento 190
XXIX	Efluentes das fábricas de celulose e papel 194
XXX	Perspectivas futuras para a tecnologia da celulose e papel 197
XXXI	Literatura citada, consultada e reco- mendada 199

CAPÍTULO I

TECNOLOGIA: META PARA O DESENVOLVIMENTO

Na fase atual de expansão econômica em que se encontra o Brasil, o desenvolvimento tecnológico e científico é uma das tarefas mais importantes que o país enfrenta. Ciência e tecnologia representam hoje, as forças capazes de mover qualquer país em direção de sua expansão. Engenho e criatividade não faltam ao povo brasileiro para tornar pujante o seu desenvolvimento industrial.

Além disso, não se deve ter preconceitos quanto a eventuais importações de tecnologia. A tecnologia estrangeira pode ser fixada, absorvida e aperfeiçoada, transformando-se em energia motriz para o desenvolvimento.

Com base na evolução científica e tecnológica é que haverá, conforme Garnerio (1), oportunidade de:

- a) assegurar ritmo de desenvolvimento a níveis elevados,
- b) adquirir, pelo aumento de produtividade e aperfeiçoamento do processo produtivo, a competitividade de nossos produtos nos mercados internacionais,
- c) diminuir o grau de dependência das conquistas tecnológicas externas,
- d) possibilitar o aproveitamento dos amplos recursos naturais e humanos que possuímos,
- e) introduzir métodos e processos adequados à plena utilização dos fatores de produção,
- f) formar recursos humanos suficientes, em quantidade e qualidade, para constituir o patrimônio de conhecimentos científicos e tecnológicos,

g) propiciar a todos os setores produtivos e de serviços, os recursos necessários a um crescimento que se torne independente de importações, melhorando nossa balança comercial.

CAPÍTULO II

HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

1. INTRODUÇÃO

A fabricação da celulose e papel é uma das práticas mais antigas do mundo, ao mesmo tempo que sua indústria se constitui numa das mais desenvolvidas. É difícil comparar, em tamanho, esta indústria com outras, devido aos múltiplos usos tanto da celulose como do papel. Nos Estados Unidos, por exemplo, a indústria de celulose, papel e cartão ocupa o nono lugar, por seu tamanho, dentre as 142 indústrias manufatureiras do país, de acordo com o Departamento de Comércio dos U.S.A. Ocupa o terceiro lugar entre as indústrias de artigos não duradouros, sobrepujada apenas pela indústria de produtos químicos orgânicos e pela indústria do petróleo. A indústria do papel ocupa o primeiro lugar como geradora de insumos para seu próprio uso e o sétimo como compradora de outras fontes. Da indústria do papel dependem diretamente as indústrias impressoras, editoras, embaladoras e muitas outras.

Tamanho foi a importância que o papel tomou na vida diária do homem que o consumo de papel por indivíduo passou a ser considerado como um dos índices de avaliação do padrão de vida de uma região. Isto se deve ao crescimento tremendo que sofreu a indústria papelreira e às possibilidades potenciais imensas para seu desenvolvimento futuro.

2. HISTÓRIA ANTIGA DO PAPEL

Antes da invenção do papel, o homem esculpia suas anotações em pedra, inscrevia-as em lápides de argila ou as escrevia em papiro ou pergaminho. O papiro foi o precursor do papel sendo seu uso conhecido em épocas tão remotas quanto 2.400 A.C. 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.

O pergaminho era obtido da pele de animais e seu uso atualmente é indicado somente para diplomas e certos documentos públicos.

O descobrimento da arte de fabricar papel pertence aos chineses. Não se conhece com exatidão como este se deu, porém a maioria dos historiadores se refere ao ano de 105 D.C. como a época mais provável de sua invenção. Nesse ano Tsai-Lun informava ao Imperador da China sua descoberta.

Parece que os primeiros papéis foram obtidos a partir da "amoreira" (Broussonetia papyrifera) e posteriormente, em maior escala, a partir do bambu. A arte foi-se desenvolvendo paulatinamente: descobriu-se que passando substâncias gelatinosas obtidas de peixes sobre as folhas estas se tornavam mais lisas. Papéis de melhor qualidade passaram a ser obtidos atritando-se a folha com pedras lisas.

A primeira fábrica de papel foi instalada no Século VI pelos chineses, em Samarkanda. Com a captura desta cidade pelos mouros, estes aprenderam a fazer papel e difundiram sua técnica para o mundo todo. Tal foi a atenção dada pelos árabes a esta indústria que por muito tempo foram considerados como os primeiros elaboradores do papel.

3. PEQUENO HISTÓRICO DA FÁBRICA DO PAPEL NA AMÉRICA

O primitivo papel americano também foi conseguido a partir de plantas tropicais da família Moraceae. Este trabalho foi realizado pelos maias e astecas, que também foram os primeiros a usar o papel para fins culturais.

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 realmente alcançou grande desenvolvimento entre nós — a Cia. Melhoramentos de São Paulo S.A.

A partir de 1920 nossa indústria papeleira passou a sofrer um explosivo desenvolvimento a ponto de estarmos hoje entre as maiores do mundo.

4. 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 muito boa, mas como consumidor é péssima. Em fins de 1968 o Brasil e a Espanha juntaram-se ao seleto grupo das nações que produzem mais de 1 000 000 de toneladas curtas de papel e papelão (1 tonelada curta = 907 kg). Em 1972 o Brasil produziu 1 367 000 toneladas métricas, ficando como o 14º maior produtor. O Brasil é o primeiro país da América

Latina com tal produção. A produção de papel no mundo é concentrada em 19 nações que perfazem 90% do total. O restante é a contribuição de mais de 70 outros países.

O maior produtor mundial de celulose e papel são os Estados Unidos da América, com produções respectivamente de 37 e 38% dos totais mundiais. O Japão, com carência de matéria-prima e situado em condição geográfica desfavorável produziu 9 458 000 toneladas métricas de celulose e 13 648 000 t.m. de papel e papelão, quantidades estas só superadas pelos EE.UU. (em papel e papelão) e pelos EE.UU. e Canadá (em celulose).

Em termos de produção de celulose a posição do Brasil é ainda mais favorável. Em 1972 classificou-se como a 11ª maior produtor, com 1 029 000 toneladas métricas. Entretanto, quando necessitamos de uma medida de aferição do escoamento destes produtos no mercado interno notamos que a situação brasileira é péssima. O consumo "per capita" brasileiro de papel, ou seja, o consumo por habitante em 1 ano é baixíssimo. Neste setor o Brasil está colocado em companhia de países tipicamente sub-desenvolvidos como Malta, Coreia do Sul, Malásia, Filipinas, Rodésia, etc.

O aumento da produção de celulose, papel e papelão e do consumo "per-capita" de 1960 a 1972 teve a seguinte progressão na América Latina:

Quadro II.1

País	Celulose (1000 ton.métricas)		Papel e Papelão (1000 ton. métricas)		Consumo "per-capita" (kg/ano)	
	1960	1972	1960	1972	1960	1972
Brasil	311	1029	464	1367	9,5	16,5
México	236	433	408	981	14,5	23,0
Argentina	88	287	327	726	29,0	39,6
Chile	104	355	111	245	9,5	25,4
Colômbia	-	193	42	250	5,0	14,0
Venezuela	-	23	40	230	20,0	34,0

Em países mais desenvolvidos no mesmo período, o crescimento foi bem mais significativo:

Quadro II.2

País	Celulose (1000 ton. mé- tricas)		Papel e pa- pelão (1000 ton. mé- tricas)		Consumo "per- capita" (kg/ano)	
	1960	1972	1960	1972	1960	1972
EE.UU.	21912	42278	31100	53805	195,9	279,0
Canadá	10145	17319	7817	11520	127,2	166,0
Suécia	4971	8308	2151	4562	120,4	193,0
Japão	3532	9458	4512	13648	46,8	123,8
Finlândia	3693	6284	1978	4965	70,9	140,0

Nestas estatísticas o Brasil mostra um elevado a-
créscimo na produção, mas entra tristemente com a escassa
progressão de 9,5 para 16,5 kg/habitante/ano no consumo. Is-
to quer dizer que há uma estagnação neste índice e que esta
é um sinal de regressão se levarmos em conta o crescimento
populacional e econômico do país.

A seguir são apresentados alguns quadros para per-
mitir uma melhor visualização da posição brasileira frente
a produção e consumo de celulose e papel.

Quadro II.3: Produção de Celulose em 1972

Classificação	País	Produção (1000 ton. métricas)
1º	Estados Unidos	42 278
2º	Canadá	17 319
3º	Japão	9 458
4º	Suécia	8 308
5º	U R S S	7 419
6º	Finlândia	6 284
7º	China	3 000
11º	BRASIL	1 029
13º	Itália	864
15º	Espanha	810
17º	Índia	747
18º	África do Sul	680
20º	Austrália	623
	América do Norte	59 597
	América Latina	2 531
	Europa	35 869
	Ásia	15 610
	África	1 010
	Total Mundial	114 617

Quadro II.4 : Produção de Papel e Papelão em 1972

Classificação	País	Produção (1000 ton. métricas)
1º	Estados Unidos	53 805
2º	Japão	13 648
3º	Canadá	11 520
4º	U R S S	7 425
5º	Alemanha Ocidental	5 855
6º	Finlândia	4 965
7º	Suécia	4 562
9º	Reino Unido	4 338
13º	Espanha	1 470
14º	BRASIL	1 367
17º	Austrália	1 142
20º	México	1 103
	América do Norte	65 325
	América Latina	4 252
	Europa	47 970
	Ásia	22 462
	África	1 017
	Total Mundial	141 026

Quadro II.5 : Consumo "per-capita" de papel e papelão em 1972

Classificação	País	Consumo (kg/hab./ano)
1º	Estados Unidos	279
2º	Suécia	193
3º	Canadá	166
4º	Dinamarca	151
5º	Suiça	144
6º	Finlândia	140
7º	Holanda	137
56º	BRASIL	16,5
92º	Paraguai	2,7
110º	Índia	1,9

5. BRASIL: CONSUMO, PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO
E IMPORTAÇÃO DE CELULOSE, PAPEL, PA-
PELÃO E PASTA MECÂNICA

5.1. A realidade nacional

É fato bem sabido que as grandes nações como URSS, China, Brasil, Índia, Indonésia, aumentam satisfatoriamente sua produção mas não conseguem atingir o consumo interno ideal.

O aumento de produção é desejável, mas estamos entrando cada vez mais numa fase de acirrada competição, sendo necessário por isso a escolha adequada da expansão, quer em qualidade, quer em produtividade.

Embora a classificação do Brasil seja boa como produtor de celulose e papel, a realidade é que o país carece e em muito destes produtos essenciais ao desenvolvimento.

Alguns aspectos da realidade brasileira são de interesse ressaltar e apreciar, embora de maneira sucinta, a fim de melhor se situar frente ao problema:

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

b) a organização atual da indústria nacional de papel demonstra nítida tendência de se situar na região sul e em parte da leste. Isso se justifica pelo apoio de uma infra-estrutura mais desenvolvida em virtude de: fontes de matéria-prima disponíveis, transportes e rodovias fáceis, energia abundante, recursos monetários, etc.;

c) o consumo de celulose é crescente e de papel aumenta principalmente para os tipos "imprensa" e "embalagem" ;

d) a capacidade de produção brasileira aumenta promissoramente e vislumbra-se para dentro de poucos anos a auto-suficiência no setor;

e) das pastas celulósicas atualmente preparadas no país, 15% são representados por Araucaria angustifolia, 35% por Pinus sp e 45% por Eucalyptus sp ;

f) considerando o padrão dos grandes centros, a produção só passa a ser economicamente rentável a partir de 20 ton/dia;

g) o setor de papel receberá nos próximos anos grande impulso em virtude da posta-em-marcha do Programa Nacional de Papel e Celulose, do Governo Federal.

5.2. Aspectos econômico-estatísticos do setor

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 papelero no Brasil.

5.2.1. Resumo da situação papeleira do Brasil em 1972

- População: 96.500.000 hab.
- Consumo "per-capita" de papel e papelão: 16,5 kg/hab/ano
- Fábricas de celulose e pasta mecânica: 67
- Fábricas de papel e papelão: 135

- Produção (em toneladas métricas)
 - Papel e papelão 1 367 000
 - Celulose química 890 000
 - Pasta mecânica 139 000
 - Consumo de aparas 248 000

- Importação (em toneladas métricas)
 - Celulose 145 500
 - Papel e papelão 250 000
 - Fontes: Suécia, Finlândia, Canadá, USA, Chile

- Exportação (em toneladas métricas)
 - Celulose 139 000
 - Papel e papelão 8 385
 - Destinos: Argentina, Uruguai, Bolívia e Noruega

5.2.2. Quadros ilustrativos da situação brasileira em celulose e papel

Quadro II.6: Capacidade nominal instalada das fábricas brasileiras em 1973

Capacidade (ton/dia)	Celulose	Papel
1 a 10	13	32
10 a 20	2	33
20 a 30	3	17
30 a 40	3	13
40 a 50	3	8
50 a 100	4	17
100 a 200	3	8
200 a 300	2	-
300 a 400	2	2
700 a 800	1	-

Quadro II.7 : Capacidade nominal instalada de fábricas de celulose por tipos de fibras em 1973 (em ton/dia)

Tipo de fibra	Celulose
Fibra longa	
- branqueada	225
- não branqueada	1 010
Fibra curta	
- branqueada	1 271
- não branqueada	1 125
Total	3 631

Quadro II.8 : Capacidade nominal instalada de fábricas de papel por categorias em 1973 (em ton/dia)

Tipo de papel	Produção/dia
Impressão	1 007
Escrita	627
Embalagem	2 484
Industriais	635
Cartões e cartolinas	536
Total	5 289

Quadro II.9 : Produção brasileira de alguns tipos de papel em 1973 (toneladas)

Tipo	Produção
- Para caixas e forros	
Miolo	167 498
Capas de 1ª	133 665
Capas de 2ª	65 732
- Off-set	99 662
- Kraft para outros fins	49 495
- Kraft para sacos multifolhados	127 227
- Cartão duplex	1 041 133
- Impressão	118 446
- Cartão branco para embalagem	19 083
- Papelão	37 570
- Crepon para fins sanitários	17 030

Quadro II.10 : Fabricantes de papel mais representativos em 1973 (produção em toneladas)

Indústria	Produção
Indústrias Klabin Paraná de Celulose ..	220 110
Ind. Papel Simão	96 215
Champion Papel e Celulose	70 864
Papel e Celulose Catarinense	65 039
Cia. Suzano de Papel e Celulose	54 197
Olinkraft Celulose e Papel	49 688
Rigesa-Celulose, Papel e Embalagens ...	40 375

Quadro II.11 : Produção de celulose por tipos em 1973 (em toneladas)

Tipo	Produção
- Fibra longa	
- branqueada	48 235
- não branqueada	281 593
- Fibra curta	
- branqueada	383 554
- não branqueada	258 305

Quadro II.12 : Fabricantes de celulose mais representativos em 1973 (produção em toneladas)

Indústria	Produção
- Indústria Klabin Paraná de Celulose	129 866
- Indústria Celulose Borregaard	121 500
- Cia. Suzano de Papel e Celulose	114 526
- Champion Papel e Celulose	99 064
- Indústria de Papel Simão	89 856
- Papel e Celulose Catarinense	69 201
- Olinkraft Celulose e Papel	60 180
- Ripasa Celulose e Papel	41 505

Quadro II.13 : Distribuição geográfica da produção de celulose por tipos de fibras em 1973 (em toneladas)

Estado	Fibra longa	Fibra curta
Santa Catarina	149 395	-
Paraná	103 414	39 655
Rio Grande do Sul	28 736	129 801
São Paulo	8 221	450 847
Bahia	5 800	-
Pernambuco	4 358	13 939

Quadro II.14 : Consumo de matérias-primas fibrosas em 1973

Matéria-prima	Quantidade
- Fibra longa	
bambu	53 037 ton.
fórmio	4 128 ton.
linter	3 996 ton.
sisal	153 308 ton.
pinheiro	1 905 302 esterres
- Fibra curta	
acácia	29 855 esterres
eucalipto	3 493 032 esterres
bagaço	221 688 ton.

Quadro II.15 : Produção brasileira de pasta mecânica e mecano-química em 1973 (em toneladas)

Estado	Pasta mecânica	Pasta mecano-química
Paraná	74 291	55 092
Pernambuco	519	-
Santa Catarina	14 984	-
Rio Grande do Sul	613	-
São Paulo	13 284	-

Quadro II.16 : Produção líquida de celulose para dissolução em 1973 (em toneladas)

Matéria-prima	Produção
Madeira	57 227
Outras	42 490
Total	99 717

5.3. Índices Gerais de Produtividade

A "produtividade bruta" das nossas fábricas, ou seja, produção em toneladas/ano/empregado, varia tanto, que não é possível nem se comparar fábricas que operam em condições mais ou menos iguais, com linha de produção e qualidade do produto semelhantes. Entre os valores encontrados, a produtividade bruta média está na ordem de 30 t/ano/empregado, valor em torno do qual se verificaram fortes variações.

A produtividade da mão-de-obra, ou seja, a relação direta entre a produção efetiva e o número de empregados, pode ser afetada pelos seguintes fatores principais:

- a) estrutura técnica da fábrica
- b) esquema de produção (um ou mais tipos de papel)
- c) tipo e qualidade do papel

Verifica-se que as fábricas de papel higiênico geralmente apresentam produtividade baixa porque empregam grande contingente de mão-de-obra, na secção de rebobinagem, corte, etc. Fábricas que produzem papéis especiais também apresentam produtividade baixa.

- d) gramatura do papel

Certa fábrica de São Paulo atinge uma produtividade alta de 70 t/ano/empregado porque produz cartões duplex de alta gramatura.

- e) tamanho da fábrica
- f) localização: contribui para baixar a produtividade à medida que a mão-de-obra disponível no local não possua maior qualificação para o trabalho industrial.

5.4. Insumos Básicos Unitários

5.4.1. Madeiras e Fibras Regionais

Segundo dados da CEPAL, o consumo de madeira de coníferas para a produção de 1 ton de celulose sulfato não branqueada, inteiramente seca, é de 5,00 m³ de madeira sólida descascada. A Olinkraft informa utilizar 4,3 m³, tendo então um rendimento de 14% a mais que os dados da CEPAL.

Para madeiras de fibras curtas a CEPAL indica um consumo de 4,00 m³ por tonelada de celulose. A Indústria de Celulose Simão, trabalhando com eucalipto, informa usar 7,00 m³ de madeira empilhada com casca equivalente a 4,2 m³ de madeira seca sem casca. As espécies mais comuns de eucalipto consumidas no Brasil são: E.alba, E.grandis e E.saligna, com densidade decrescente na ordem citada.

Quanto às fibras regionais foram apuradas:

Sisal	2,5 ton/ton celulose seca
Bagago de cana	6,0 ton/t.c.s.
Bambu	2,0 ton/t.c.s.

5.4.2. Materiais Diversos

Cal
Sulfeto de sódio
Sulfato de sódio
Enxofre

5.4.3. Outros Insumos

Telas e feltros
Vapor (1,5 ton vapor/ton celulose seca)
Energia elétrica (1.200 KWH/t.c.s.)

C A P Í T U L O I I I

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 futuro próximo. As projeções para 1980 indicam que o mundo sofrerá uma falta de aproximadamente 15 milhões de toneladas de celulose e de 20 milhões de toneladas de papel. 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 4/12/1974 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:

	Capacidade de produção a atingir(1000T)
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 Ministério 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 se

tor, estabelecerá o esquema de cooperação para aplicação co ordenada das medidas a serem adotadas.

VI - O Ministério da Agricultura encarregar-se-á de promover ações destinadas a garantir matéria-prima para a auto-suficiência brasileira em papel e celulose e a 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 (1 000 T)

<u>Anos</u>	<u>Papéis</u>	<u>Celulose</u>
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\$ 40 milhões.

Importações

Ano	Papel		Celulose	
	1000 ton.	1000 dólares	1000 ton.	1000 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 éxportação 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
- Pasta mecânica	37
Total	2.758

Admitida a viabilização 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 Especial de Exportação, objetivando aumentar 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, visando 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;

B) No setor industrial:

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

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

- Estimular a compra de equipamentos 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 caulim, 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

B) No setor industrial:

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

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

- Estimular a compra de equipamentos 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."

C A P Í T U L O I V

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS PARA A FABRICAÇÃO DE CELULOSE PARA PAPEL

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 crescente da indústria. Inicialmente a preferência era por fibras de vegetais arbustivos como o papiro, o linho, a amoreira. Depois passou-se a usar palhas de gramíneas e fibras de algodão para finalmente, há pouco mais de um século, adotar-se em definitivo a madeira como a principal matéria-prima para fabricação de 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 ritmos extraordinários. Atualmente, em escala mundial, a madeira representa aproximadamente 90% da matéria-prima que a indústria de celulose utiliza.

Entretanto, nem todo tipo de madeira ou de outras fibras vegetais servem para se fabricar papel industrialmente. 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,
- d) ser facilmente renovável,
- e) fornecer ao produto final as características desejadas, especialmente com respeito a sua resistência.

Existem diversas maneiras de se elaborar uma classificação de fibras. A classificação encontrada a seguir tem si-

C A P Í T U L O I V

MATÉRIAS-PRIMAS FIBROSAS PARA A FABRICAÇÃO DE CELULOSE PARA PAPEL

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 crescente da indústria. Inicialmente a preferência era por fibras de vegetais arbustivos como o papiro, o linho, a amoreira. Depois passou-se a usar palhas de gramíneas e fibras de algodão para finalmente, há pouco mais de um século, adotar-se em definitivo a madeira como a principal matéria-prima para fabricação de 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 ritmos extraordinários. Atualmente, em escala mundial, a madeira representa aproximadamente 90% da matéria-prima que a indústria de celulose utiliza.

Entretanto, nem todo tipo de madeira ou de outras fibras vegetais servem para se fabricar papel industrialmente. 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,
- d) ser facilmente renovável,
- e) fornecer ao produto final as características desejadas, especialmente com respeito a sua resistência.

Existem diversas maneiras de se elaborar uma classificação de fibras. A classificação encontrada a seguir tem si-

II. FIBRAS ANIMAIS

A. Lã

III. FIBRAS MINERAIS

A. Asbestos

B. Vidro

IV. FIBRAS ARTIFICIAIS

A. Celulose regenerada: rayon

B. Poliamidas: nylon

C. Poliacrílicos: Orlon

D. Poliéster: Dacron

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

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

C A P Í T U L O V

INTRODUÇÃO À OBTENÇÃO DE CELULOSE PARA PAPEL

1. INTRODUÇÃO

A preparação da celulose é a fase inicial da manufatura 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 utilizado pelo fabricante. Serão vistos aqui somente os processos que alcançaram grande projeção industrial, não obstante possam ser utilizados outros processos que forneçam celulose de 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.

2. SEPARAÇÃO DAS FIBRAS

As fibras se mantêm unidas na madeira e em outras matérias fibrosas por meio de forças adesivas próprias dos polímeros intercelulares (lignina e carboidratos). A simples explicação de que a lignina atua como o único adesivo das fibras celulósicas não é uma explicação satisfatória: durante a maioria das reações que ocorrem na obtenção de celulose (por processos químicos), eliminam-se outros compostos diferentes da lignina e que se encontram copolimerizados ou "enxertados" com a lignina. Na obtenção de pasta mecânica (sem eliminação da lignina) a separação das superfícies ocorre tanto entre as fibras como através das paredes das mesmas (quebra das fibras).

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 da energia química é utilizada a mecânica obtem-se fibras inteiras, fibras danificadas e pedaços de fibras. A utilização só de energia mecânica permite a obtenção de fibras inteiras, fibras danificadas, pedaços e aglomerados de fibras e material fino, sem estrutura.

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

Ao se moer, por exemplo, um pedaço de madeira úmida contra uma pedra de um desfibrador, os elementos fibrosos 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. Este 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 mecanicamente, nota-se uma menor necessidade de energia mecânica. A energia química do NaOH rompeu algumas forças intercelulares adesivas (processo soda a frio). No produto final notam-se fibras mais completamente separadas que no caso anterior. Há neste caso muito pouca eliminação de lignina, mas algumas hemicelulosas se dissolvem. A este tipo de processo dá-se o termo geral de Processos Químico Mecânicos ou Mecano-químicos.

Ao se tratar cavacos de madeira com Na_2SO_3 e Na_2CO_3 em condições de elevada temperatura (170°C), alta concentração de reativos químicos e próximo a pH neutro, dissolve-se quantidade alta de lignina e carboidratos, e 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 condi

ções específicas de tempo, pressão, temperatura e concentração de reagentes. Conforme o balanço entre estas condições de deslignificação podem-se obter celuloses "mais duras" (maior teor de lignina residual), "mais moles" ou celuloses em início de degradação em virtude de condições drásticas de cozimento.

3. PROCESSOS COMERCIAIS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

3.1. Conceitos de rendimentos em produção de celulose

3.1.1. Rendimentos gravimétricos

São expressos pela relação porcentual entre o peso absolutamente seco de celulose (bruta, depurada ou rejeitos) e o peso absolutamente seco de material fibroso empregado.

3.1.2. Rendimentos base volume

São definidos como os pesos de celulose a.s., em toneladas, obtidos a partir de 100 m³ sólidos de madeira descascada.

3.1.3. Rendimentos por área

São definidos como os pesos de celulose a.s. em toneladas, obtidos a partir da madeira coletada em um hectare de floresta.

3.2. Classificação dos processos comerciais segundo o rendimento

<u>Processos</u>	<u>Rendimentos (%)</u>
Mecânicos	90 - 95%
Químico-mecânicos e semi-químicos	65 - 90%
- Soda a frio	
- Sulfito Neutro	
- Bissulfito semi-químico	
- Sulfato semi-químico	
- Soda semi-químico	
- Outros	
Químicos	
- Processos de alto rendimento	50 - 65%
Kraft e algumas de suas modificações	
Sulfito e algumas de suas modificações	
- Normais	40 - 50%
Sulfato	
Soda	
Sulfito ácido	
Bissulfito	
Outros	

3.3. Classificação dos processos comerciais segundo o pH

Os processos comerciais de obtenção de celulose cobrem praticamente todo o intervalo de variação do pH. A maior parte destes processos se baseia na utilização de alguns poucos reagentes químicos contendo enxofre, oxigênio, hidrogênio e bases de alta ou média solubilidade. Conforme o tipo de composto químico que se encontra presente em solução aquosa 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 (1,0 - 3,0)	Neutro (6,0 - 8,0)	Alcalino (12,0 - 14,0)
	(4,5)	
Processos: Sulfito ácido (SO_2 , HSO_3^- , H^+)	Sulfito Neutro (SO_3^{2-})	Kraft/sulfato (S^{2-} , SH^- , OH^-)
	Bissulfito (HSO_3^-)	Soda (OH^-) Soda a frio (OH^-)

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

4. CARACTERÍSTICAS DAS CELULOSES E USOS

4.1. Pasta Mecânica

- resistências físicas reduzidas
- baixo custo
- boa capacidade de impressão
- alta opacidade

Usos

- papel de jornal, papel para livros de segunda, catálogos, revistas, papel para desenho de segunda, papéis absorventes (guardanapos, toalhas, higiênicos, etc.), papéis para parede, papelão.

4.2. Celulose Semi-química

Características bastante variáveis de processo para processo.

Usos

- papelão corrugado, papel de jornal, papéis absorventes, papel para impressão, escrita e desenho.

4.3. Celulose Sulfato/Kraft

Escura, opaca, bastante resistente.

Usos

a) Não branqueada

- papéis, papelões e cartões para embalagens e revestimento.

b) Branqueada

- papéis de primeira para embalagens, impressão (livros, mapas, etc.), etc.

4.4. Celulose Sulfito

Mais transparente que a sulfato e menos resistente que esta.

Usos

- papéis para escrita, impressão, etc.

C A P Í T U L O V I

PRODUÇÃO DE PASTAS MECÂNICA E MECANO-QUÍMICA

1. PROCESSOS MECÂNICOS

Conforme o próprio nome sugere, estes processos se valem exclusivamente de energia mecânica para a conversão da madeira a uma pasta denominada pasta mecânica. Praticamente todo a madeira é aproveitada, na qual se tem tanto celulose como lignina. O rendimento destes processos é assim bastante alto, variando entre 90 - 97%. Os processos químicos, ao contrário, dissolvem a lignina em quase sua totalidade, de modo que o rendimento da celulose química é aproximadamente a metade que o da pasta mecânica.

Embora a maior parte da pasta mecânica produzida se ja empregada na fabricação de papel jornal (onde entra em sua composição na proporção de 70 - 90%), com algumas operações adicionais pode-se produzir pasta mecânica de melhor qualidade, possível de ser usada para confecção de livros e outros tipos comerciais de papel. Pastas mecânicas de qualidades inferiores são utilizadas na fabricação de produtos moldados (suporte para ovos, pratos e bandejas de papel, etc.), papelão, papel higiênico, etc. Outros produtos como toalhas e guardanapos de papel carregam alta porcentagem de pasta mecânica.

Existem inúmeras razões para o grande uso da pasta mecânica:

- a) baixo custo
- b) alta opacidade
- c) alta absorvência
- d) maciez
- e) facilidade de impressão: as fibras quebradas podem absorver tinta com rapidez nas impressoras a altas velocidades
- f) não tem necessidade de refinação, pois seu grau de moagem é elevado após a manufatura

- g) deságua facilmente na máquina formadora de papel
- h) responde bem à prensagem (prensa úmida) na máquina de papel

Apesar das vantagens citadas o processo encontra muitas limitações. Uma delas é que, devido sua extrema simplicidade, o controle de qualidade do produto final é mais difícil de se conseguir. A maior limitação entretanto é que papéis que contém alto teor de pasta mecânica tem baixas permanência e resistência. Um papel é permanente quando a perda de sua alvura com consequente amarelecimento, é bastante lenta. Como a pasta mecânica contém alto teor de compostos não celulósicos, estes sofrem oxidação devido a ação da luz solar e do calor, formando compostos coloridos. O papel obtido de pasta mecânica tem portanto baixa resistência e baixa durabilidade.

Outra limitação do processo é a alvura da pasta mecânica que é de 40 a 50%, quando se processa uma madeira clara. O alveamento da pasta mecânica é feito com hidrossulfitos de zinco ou sódio ou com peróxidos. O ganho em alvura é porém muito pequeno, atingindo-se elevações na alvura de 8 a 11%.

Um detalhe importantíssimo a ser considerado na produção de pasta mecânica é a qualidade da matéria-prima. Os primeiros fabricantes de pasta mecânica experimentaram diversas fibras vegetais como as provenientes de palhas, resíduos de culturas agrícolas e outras, para finalmente optarem pelas fibras de madeira. Hoje, a fonte mais importante de matéria-prima é a madeira e ela é, ao mesmo tempo, a responsável direta pelas variações na qualidade da pasta mecânica produzida. A qualidade da pasta variará com as diferentes espécies, com a unidade da madeira, com sua idade, com seu grau de deterioração, com sua cor, com sua densidade, etc. As madeiras densas requerem maior gasto de energia e outras condições especiais para processamento, enquanto as madeiras leves são mais facilmente processadas. A preferência é para madeiras leves e claras a fim de se obter a pasta mecânica mais facilmente e de cor mais clara. São usadas, por estas razões, as madeiras de coníferas, embora a moderna tecnologia possibilite a obtenção de pasta mecânica de folhosas.

1.1. Processo mecânico clássico

Consiste em se forçar a madeira contra uma pedra giratória cilíndrica ou rebolo, imersa em água. Apesar de sua grande simplicidade, a tecnologia da pasta mecânica não tem merecido muita atenção em todo o mundo. Importante neste processo é que não se possui um controle indicativo do que está acontecendo no processamento. As diferenças em qualidade só são observadas depois que o produto está pronto.

Esta ação de forçar-se a madeira contra o rebolo provoca a separação mecânica das fibras. Existem diversas teorias para explicar a forma como as fibras se soltam da madeira. Uma teoria relativamente bem aceita é a de Klemm. Segundo este autor, o processo pode ser dividido em dois estágios:

Primário: devido o atrito da pedra com a madeira eleva-se a temperatura e atinge-se o ponto de plastificação da lignina, que é por volta de 180°C. Um aquecimento maior queima a madeira e prejudica a qualidade da pasta. O resfriamento é feito com o auxílio de chuveiros e pela água que banha a base do rebolo. Com a lignina plastificada, a pedra vai tender a escovar as fibras, separando-as uma das outras.

Secundário: as fibras já separadas, continuam a sofrer atrito, e neste estágio ocorre o desfibrilamento das mesmas.

Evidentemente, seria interessante se obter uma pasta mecânica contendo somente fibras inteiras e desfibriladas. Tal não acontece pois na composição da pasta mecânica aparecem ainda fragmentos de fibras, finos, pó ou farinha de madeira e pequenos aglomerados de fibras.

De uma forma geral, o processo se inicia com a chegada da madeira à fábrica, na forma de toras, limpas e sem casca, com comprimentos variáveis de 40 a 150 cm, dependendo do desfibrador. Os desfibradores constam de um rebolo

no qual a madeira é forçada para a separação das fibras. Para se manter a temperatura apropriada a pedra ou rebolo é parcialmente imersa numa bacia com água. A pasta obtida vai sendo misturada na água corrente e levada até os depuradores de rejeitos grosseiros, ou sejam, pedaços maiores de madeira. A seguir, a suspensão diluída é enviada aos depuradores de rejeitos finos, onde os mesmos são separados. Esta suspensão, com consistência entre 0,8 a 2% é a seguir engrossada e depois prensada para eliminação da maior parte do excesso de água. Os rejeitos separados nos depuradores sofrem redução de tamanho em refinadores de discos e retornam ao processo, incorporando-se à pasta diluída recém obtida nos desfibradores. Para uma eficiente operação da fábrica, deve-se reduzir ao mínimo as perdas de madeira.

Como as fibras da madeira são paralelas ao eixo da árvore, as toras são desfibradas no sentido de seu comprimento, para que se separem fibras inteiras do bloco de madeira. Já foram realizados inúmeros estudos sobre a posição da tora em relação ao rebolo, mas aquela citada foi a que mostrou resultados mais satisfatórios.

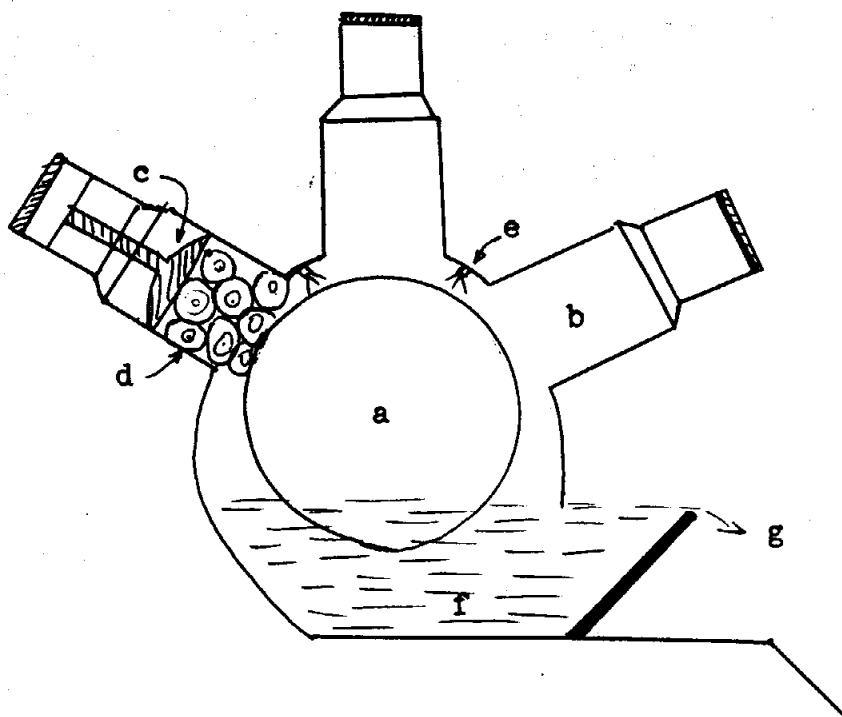


Figura VI.1 : Desfibrador de três gavetas

- a - rebolo
- b - gaveta
- c - equipamento hidráulico
- d - madeira
- e - chuveiros
- f - bacia
- g - suspensão de fibras

Todos os desfibradores constituem-se, em essência, de uma pedra girando a alta velocidade, contra a qual é prensada a madeira. O modo de prensagem e de abastecimento do desfibrador variam de modelo para modelo.

Os primeiros tipos de rebolo usados em desfibradores comerciais eram de pedras naturais. Tratando-se de pedras naturais, variavam demais quanto a dureza, aspereza, textura, granulação e rapidez de desgaste. Além disso, uma pedra com bom aspecto podia ter uma falha oculta e ser rejeitada após poucos dias de uso. Por volta de 1920, várias tentativas sem sucessos foram feitas para se substituir a pedra natural por rebolos artificiais de cimento e outros materiais adesivos. Como o material empregado se dilatava pelo excesso de calor, normalmente ocorriam trincas que inutilizavam o rebolo. O êxito só foi alcançado quando do aparecimento dos rebolos segmentados. Os segmentos são produzidos separadamente e depois montados sobre um cilindro central que pode ser de ferro fundido ou de concreto. Os segmentos podem ser de cerâmica ou de cimento, variando em cada um o tipo de granulação abrasível. No de cimento a granulação é de quartzo e nos de cerâmica é de carbeto de silício.

O desenvolvimento dos rebolos artificiais permitiu um controle mais rigoroso da qualidade da pasta, em razão das características bastante uniformes dos mesmos. Por outro lado, o custo do rebolo por tonelada de pasta mecânica é muito mais baixo, porque as pedras artificiais duram de 2 a 5 anos, enquanto as naturais duravam uns poucos meses.

Conhecidos que são o processamento e as características das matérias-primas, podem-se eleger os seguintes fatores como responsáveis pela qualidade da pasta mecânica:

- a) espécie de madeira
- b) umidade da madeira (mínimo de 30%)
- c) pressão da madeira contra o rebolo
- d) granulação do rebolo
- e) velocidade periférica do rebolo

- f) temperatura desenvolvida
- g) consistência de trabalho
- h) ângulo da madeira contra o rebolo

1.2. Pasta mecânica refinada

O processo se baseia também na utilização somente de energia mecânica, só que neste caso usam-se refinadores de discos e cavacos de madeira. Atualmente está-se usando também serragem de madeira para a produção de pasta mecânica refinada. Algumas vezes faz-se uma pré-impregnação dos cavacos com vapor, para um desfibramento mais fácil.

2. PROCESSOS QUÍMICO-MECÂNICOS OU MECANO-QUÍMICOS

Os processos químico-mecânicos são aqueles que se baseiam num ligeiro amolecimento da madeira pela ação química para depois completar o desfibramento por ação mecânica. São processos quase que exclusivamente usados para folhosas e resíduos agrícolas. Consistem inicialmente na impregnação da madeira na forma de toras, lascas, cavacos ou palitos com um agente químico (NaOH , Na_2SO_3 , NaHSO_3 , etc.), a quente ou a frio, sob ou sem pressão, por difusão, etc. Do ponto de vista industrial a impregnação é uma operação bem interessante, pois permite uma ruptura de muitas ligações entre as fibras e facilita a separação das mesmas de forma bem mais econômica. O único inconveniente é que muitas vezes a impregnação é acompanhada por um escurecimento da madeira, o que diminui a alvura da pasta final.

A seguir, a madeira amolecida é desfibrada em desfibradores ou em refinadores de discos.

O rendimento dos processos químico-mecânicos é por volta de 80 - 85%. Pastas mecano-químicas de boa qualidade são obtidos de madeira de Eucalyptus. Estas pastas normalmente entram na proporção de 45% na fabricação do papel

Jornal brasileiro, sendo o restante composto de 20% de celulose sulfito branqueada e 35% de pasta mecânica de Araucaria angustifolia.

O processo soda a frio é o mais difundido entre os processos químico-mecânicos, porém seu estudo mais detalhado não é finalidade deste trabalho.

C A P Í T U L O V I I

PROCESSOS ALCALINOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de celulose se constitui na primeira fase da produção de papel.

Sob o ponto de vista técnico, o termo "celulose" compreende o resíduo fibroso proveniente da deslignificação parcial ou total da matéria-prima vegetal empregada.

Pelos processos químicos a separação ou individualização das fibras é conseguida através do uso de produtos químicos que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média e que une os elementos fibrosos entre si.

Essa operação inicial de deslignificação recebe o nome de cozimento ou digestão que é conduzido sob determinadas condições de temperatura, tempo, composição do licor, etc.

Os processos alcalinos são aqueles nos quais os licores de cozimento são constituídos de hidróxidos ou bases inorgânicas e/ou sais de reação básica.

Entre os processos alcalinos, o processo sulfato ou kraft é o mais importante e o mais difundido. As principais razões estão apoiadas na sua simplicidade, rapidez, versatilidade quanto às matérias-primas bem como pelas excelentes características da celulose produzida e possibilidade da recuperação econômica do licor residual.

2. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS ALCALINOS

Os principais tipos de processos alcalinos são:

2.1. Processo cal

Utiliza como agente de deslignificação o hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 . É empregado para resíduos agrícola

C A P Í T U L O V I I

PROCESSOS ALCALINOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de celulose se constitui na primeira fase da produção de papel.

Sob o ponto de vista técnico, o termo "celulose" compreende o resíduo fibroso proveniente da deslignificação parcial ou total da matéria-prima vegetal empregada.

Pelos processos químicos a separação ou individualização das fibras é conseguida através do uso de produtos químicos que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média e que une os elementos fibrosos entre si.

Essa operação inicial de deslignificação recebe o nome de cozimento ou digestão que é conduzido sob determinadas condições de temperatura, tempo, composição do licor, etc.

Os processos alcalinos são aqueles nos quais os licores de cozimento são constituídos de hidróxidos ou bases inorgânicas e/ou sais de reação básica.

Entre os processos alcalinos, o processo sulfato ou kraft é o mais importante e o mais difundido. As principais razões estão apoiadas na sua simplicidade, rapidez, versatilidade quanto às matérias-primas bem como pelas excelentes características da celulose produzida e possibilidade da recuperação econômica do licor residual.

2. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS ALCALINOS

Os principais tipos de processos alcalinos são:

2.1. Processo cal

Utiliza como agente de deslignificação o hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2 . É empregado para resíduos agrícolas

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.

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.

Os termos sulfato e kraft podem ser usados indistintamente para se referir ao mesmo processo. Entretanto na Europa, costuma-se estabelecer diferenças entre eles. A diferença entre processo sulfato e kraft estaria no fato deste último produzir uma celulose com teor de lignina residual mais elevado o que torna, na maioria dos casos, anti-econômico e não recomendado tecnicamente o branqueamento da mesma.

O processo sulfato seria empregado geralmente para folhosas na produção de celulose branqueável. O kraft seria empregado para coníferas visando a obtenção de celulose não-branqueável com excepcionais resistências físico-mecânicas. Aliado a este fato obtém-se altos rendimentos.

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

3. PROCESSO SULFATO OU KRAFT

3.1. Variáveis do processo

Existe um grande número de fatores influenciando o rendimento e a qualidade final da celulose pelo processo sulfato ou kraft. As principais são: matéria-prima vegetal, licor de cozimento, relação licor-madeira, tempo de cozimento, temperatura de cozimento, tipo de digestor, etc.

3.1.1. Matéria-prima vegetal

a) Espécie e tipo de fibra

Das matérias-primas fibrosas empregadas no processo sulfato ou kraft a madeira é a mais importante. Não obstante qualquer outro tipo de vegetal fibroso é passível de ser tecnicamente empregado no processo em questão.

Os principais tipos de madeira comercialmente empregados podem ser classificadas entre coníferas e folhosas. As primeiras se caracterizam por possuírem 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.

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

b) 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.

c) 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 dificultam a depuração e branqueamento da celulose.

d) 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.

e) Umidade

A influência do teor de umidade da madeira empregada no processo sulfato ou kraft tem mostrado ser insignificante (3).

f) Tempo e condições de armazenamento

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 e a maioria das conclusões são ainda contraditórias dado o grande número de variáveis envolvidas.

De u'a maneira geral, a madeira recém-cortada tem-se mostrado de melhor qualidade para a produção de celulose.

g) Tamanho 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.

O tamanho dos cavacos não é tão importante como sua uniformidade. Cavacos muito grandes são mais difíceis de serem penetrados pelo licor de cozimento e como resultado ficam sub-cozidos o que aumenta os teores de rejeitos e lignina residual da celulose.

Cavacos muito pequenos, misturados com cavacos normais são super-cozidos, o que leva a uma diminuição do rendimento e resistências físico-mecânicas da celulose.

3.1.2. Licor de cozimento

O licor de cozimento do processo sulfato ou kraft, fundamentalmente, é uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) que atuam como agentes de deslignificação.

O licor industrial contém uma série de outros sais de sódio que aparecem durante o cozimento ou na recuperação. Os principais são: carbonato (Na₂CO₃), sulfato (Na₂SO₄), sulfito (Na₂SO₃) e tiosulfato (Na₂S₂O₃).

Os termos mais comuns dos processos alcalinos são dados a seguir:

a) Produtos químicos totais - todos os compostos de sódio do licor, expressos como Na₂O

b) Alcali total - inclui NaOH + Na₂S + Na₂CO₃ + Na₂SO₄, expresso como Na₂O

c) Alcali total titulável - inclui NaOH + Na₂S + Na₂CO₃, expresso como Na₂O. Nota: em termos práticos o "álcali total" equivale ao "álcali total titulável".

d) Alcali ativo - inclui NaOH + Na₂S, expresso como Na₂O. O álcali total é geralmente expresso em percentagem sobre o peso a.s. da madeira empregada.

m) Licor negro - é o licor recuperado dos digestores após o cozimento. Possui uma composição complexa.

n) Licor verde - é um licor intermediário obtido durante a recuperação, logo após a queima do licor negro e antes de sofrer causticação. Predomina Na_2S e Na_2CO_3 .

Nos termos citados, a referência para expressão é o Na_2O . O composto Na_2O realmente não ocorre em liberdade no licor de cozimento porém ele é usado como padrão para facilidade e simplificação de cálculos.

A tabela abaixo apresenta os principais compostos de sódio presentes no licor, suas fórmulas, pesos moleculares e fatores de conversão.

TABELA I - Fatores de conversão para os compostos de sódio.

COMPOSTO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	FATOR DE CONVERSÃO	
			Comp. em Na_2O	Na_2O no comp.
(Óxido de Sódio)	(Na_2O)	(62)	(1,000)	(1,000)
Hidróxido de sódio	NaOH	40	0,775	1,290
Sulfeto de sódio	Na_2S	78	0,795	1,258
Sulfeto ácido de sódio	NaHS	56	0,554	1,807
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	106	0,585	1,710
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	142	0,437	2,290
Sulfito de sódio	Na_2SO_3	126	0,492	2,032
Tiossulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158	0,392	2,635

As principais variáveis do processo relacionadas com a composição do licor de cozimento são: álcali ativo e sulfidez.

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 pre-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 a uma diminuição do rendimento, % de rejeitos, teor de lignina residual, etc.

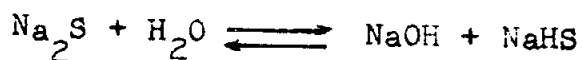
Para a produção de um dado tipo de celulose, a diminuição do álcali ativo geralmente requer em contrapartida, menor relação licor-madeira, maior temperatura ou maior tempo de cozimento.

Altas concentrações de álcali ativos não são recomendadas dado o ataque que a celulose e hemiceluloses podem sofrer o que diminui o rendimento e produz uma celulose de resistências físico-mecânicas inferiores.

Sulfidez

A sulfidez do licor é dada pela presença do Na_2S . Normalmente se emprega de 20 a 30% de sulfidez o que corresponde de 2 a 6% de Na_2S , como Na_2O , sobre a madeira absolutamente seca empregada no cozimento.

O sulfeto de sódio em solução se hidrolisa conforme mostrado a seguir:



Esta reação é reversível e como tal existe um equilíbrio entre os quatro reagentes mostrados na equação. Dado este fato, o sulfeto de sódio presente ao licor aumen

ta a disponibilidade de hidróxido de sódio conforme vai sendo consumido durante o cozimento.

Por outro lado o sulfeto de sódio aumenta a velocidade e efetividade da remoção da lignina, provavelmente porque o grupo $-SNa$ reage com a mesma tornando-a mais solúvel e evitando reação de condensação. Isto posto, durante o cozimento, sulfato ou kraft forma-se tiolignina juntamente com lignina sódica.

Outra vantagem da presença do sulfeto de sódio é inibir em parte o ataque do hidróxido de sódio sobre a celulose e com isso melhorar a qualidade da pasta celulósica final. A natureza redutora do Na_2S evita a oxidação da celulose dando como resultado pasta celulósica com reduzidos teores de oxi-celulose.

Um dos inconvenientes do sulfeto de sódio é formar durante o cozimento uma série de compostos de odores desagradáveis entre os quais se destacam os mercaptanos e tio-éteres.

3.1.3. Relação licor-madeira

A relação licor-madeira fornece o volume de licor empregado para uma determinada quantidade absolutamente seca de madeira. É expresso em termos de litros/kg ou m^3/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 3:1 a 6:1. Dependendo do tipo de digestor pode-se trabalhar com relações bastante baixas o que se constitui numa vantagem quando o licor é recuperado.

3.1.4. Tempo e temperatura de cozimento

O tempo de cozimento está associado a outras variáveis como a temperatura, concentração, relação licor-madeira, etc. Qualquer alteração nestas variáveis tende a aumentar ou diminuir o tempo de cozimento para se conseguir uma celulose a um dado rendimento e qualidade.

Normalmente o tempo de cozimento é expresso em função de: "tempo até temperatura máxima" e "tempo à temperatura máxima".

Para nossas condições o tempo até temperatura máxima oscila de 1 a 2 horas e o tempo à temperatura máxima entre 30 minutos a 1 hora para madeira de folhosas e entre 1 a 2 horas para madeira de coníferas.

As temperaturas máximas usuais oscilam entre 165 e 180°C. O licor de cozimento à temperatura ambiente dissolve apreciáveis quantidades da madeira. A velocidade de dissolução é sobremaneira aumentada a altas temperaturas, quando chega a dobrar a cada acréscimo de 10°C. O efeito da temperatura em si tem pequeno efeito sobre as resistências da celulose enquanto que o rendimento tende a cair com o seu aumento, pois a altas temperaturas, o ritmo de remoção da holocelulose tende a exceder ao da lignina.

Fator H - é um fator que combina o tempo e a temperatura como uma única variável: qualquer combinação do tempo com a temperatura de cozimento que dê o mesmo fator H conduz a celuloses similares. O fator H é útil quando se deseja alterar o tempo ou temperatura do cozimento e obter um mesmo tipo de celulose.

3.1.5. Tipo de digestor

Os digestores empregados na produção de celulose sulfato ou kraft podem ser:

- a) contínuos
- b) descontínuos ("Batch")

Os digestores descontínuos podem ser:

- i) Estacionários
- ii) Rotatórios ou giratórios

Quanto ao aquecimento, o mesmo pode ser direto e indireto.

A circulação do licor pode ser natural ou forçada.

4. PROCESSO SULFATO OU KRAFT FASE-VAPOR: deslignificação alcalina rápida

O conceito de deslignificação alcalina rápida foi desenvolvido por Kleinert (4).

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 residual ou final.

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

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 significativas para o mesmo teor de lignina residual.

Com base nestes dados, Kleinert propôs um processo kraft modificado: "A uma temperatura suavemente superior a 180°C pode-se remover altas quantidades de lignina em 10-20 minutos, enquanto se retém mais celulose e as propriedades mecânicas das fibras não sofrem redução substancial". As vantagens preconizadas pelo autor são: economias de tempo, energia e reagentes químicos.

O processo consiste basicamente em:

- a) pré-vaporização 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

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 sabido que o licor se move no interior da madeira através dos sistemas capilares devido a diferenças de pressões aplicadas. Este fluxo depende das características morfológicas da madeira e principalmente do ar presente na mesma. A remoção do ar da madeira, seguida por penetração forçada do licor, pode ser realizada de inúmeras formas, to

das se baseando em diferenças de pressões: aplicação de ciclos de vácuo e pressão consecutivos, aquecimento, vaporização e condensação do vapor criando vácuo, etc.

5. PROCESSO SULFATO OU KRAFT COM PRÉ-HIDRÓLISE

O processo sulfato ou kraft com pré-hidrólise foi proposto por G.A. Richter em 1930.

O processo é essencialmente uma hidrólise ácida das hemiceluloses seguida de um cozimento sulfato ou kraft convencional.

A hidrólise pode ser conseguida por ácidos mine-rais fortes a temperaturas relativamente baixas, porém a subsequente remoção dos ácidos é complicada. A técnica moderna utiliza a acidez desenvolvida na própria madeira em cozimento com água: os grupos acetilos das hemiceluloses formam ácido acético para dar um pH entre 3 e 4. Para se conseguir uma hidrólise efetiva nesta acidez são requeridas temperaturas similares aquelas dos cozimentos normais ou seja de 160 a 180°C durante 30 minutos a 2 horas.

Durante a pré-hidrólise são dissolvidos 15 a 20% da madeira: parte é constituída de lignina de baixo peso molecular, parte são extrativos solúveis em água, porém a principal fração dissolvida é constituída de hemiceluloses. Porisso, a pré-hidrólise tem particular interesse quando se deseja preparar celulose com alto teor de alfa-celulose e baixo teor de pentosanas. A pré-hidrólise pode ser ainda usada para aumentar a branqueabilidade ou para produzir celulose de resistências superiores.

As principais variáveis envolvidas na fase da pré-hidrólise são: temperatura máxima, tempo até e a temperatura máxima. A relação água-madeira tem se mostrado de importância secundária.

Enquanto um cozimento normal dá um rendimento de 45 - 55%, dependendo da espécie vegetal, o rendimento do cozimento com pré-hidrólise é de 35-40%.

Após a pré-hidrólise a celulose sulfato ou kraft das folhosas tende a conter mais pentosanas que a celulose das coníferas. Apesar disto as folhosas são mais viáveis pelo fato das coníferas conterem maior teor de lignina com tendências a reações de condensação ácida do que decorre em maior teor de rejeitos e maior dificuldade para branqueamento.

6. PROCESSO SULFATO OU KRAFT COM POLISSULFETOS (Na_2S_n)

O processo sulfato ou kraft com polissulfetos se caracteriza por conter um maior teor de enxofre no licor de cozimento.

A grande vantagem deste processo é resultar em rendimentos excepcionalmente altos em termos de celulose e acelerar o ritmo de deslignificação da madeira, o que resulta numa celulose de qualidade superior.

Uma das desvantagens reside no fato de que os sistemas de recuperação normalmente empregados para o processo sulfato ou kraft convencional são inadequados para o processo em questão. Outra desvantagem relacionada com a recuperação é aumentar a poluição gasosa dado o fato do licor conter elevadas quantidades de compostos redutores de enxofre.

7. PROCESSO SULFATO OU KRAFT COM SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

É um processo empregado em dois estágios: na primeira fase os cavacos são tratados com sulfeto ácido de sódio dentro do digestor. Em seguida o pH é abaixado para formação de H₂S que penetra para dentro dos cavacos.

Na segunda fase os cavacos são tratados com um licor contendo NaOH e Na₂S, aquecidos a 170°C durante certo tempo para se conseguir o grau de deslignificação desejado.

As vantagens deste processo em relação ao sulfato ou kraft convencional são:

- a) maior rendimento
- b) menor teor de rejeitos
- c) celulose não-branqueada resultante mais clara
- d) requer menor álcali ativo

8. PROCESSO SULFATO OU KRAFT COM BOROIDRETO DE SÓDIO

Este processo é uma variação do convencional ao qual se adiciona em torno de 1% de NaBH₄ o que resulta numa série de vantagens:

- a) menor consumo de álcalis
- b) maior rendimento
- c) maior ritmo de deslignificação
- d) maior alvura da celulose

9. RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

Uma das grandes vantagens do processo sulfato ou kraft é a possibilidade de recuperação econômica dos produtos químicos do licor de cozimento que é fundamental porque:

- a) evita o desperdício dos agentes de deslignificação cuja reposição constante tornaria menos econômica a operação da fábrica
- b) torna possível o aproveitamento de calor pela queima da matéria-orgânica contida no licor
- c) reduz o efeito polutivo de cursos d'água a que são lançados os efluentes da fábrica

Na lavagem da celulose é obtido um líquido escuro com aproximadamente 15% de sólidos totais, rico em compostos de sódio e matéria orgânica, denominado licor negro. Parte deste licor retorna ao digestor para completar volume em um novo cozimento e parte é encaminhada à recuperação.

9.1. Evaporação do licor negro (LN)

A primeira seção do sistema de recuperação é a evaporação e o seu objetivo é concentrar o licor negro até cerca de 60% de sólidos totais.

O licor negro vindo dos lavadores com 14-16% de sólidos é inicialmente evaporado em evaporadores de "múltiplo efeito" dos quais sai com cerca de 50% de sólidos totais. A seguir passa por evaporadores de "contato direto" que eleva sua concentração para 55-60%.

Esta evaporação se torna necessária para que o licor entre na caldeira de recuperação em condições que possibilitem sua combustão.

9.2. Caldeira de recuperação

Esta seção consta de três estágios:

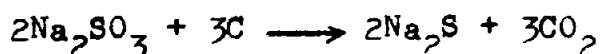
1º estágio: completa-se a evaporação do licor negro até atingir 60-65% de sólidos

2º estágio: denominado queima ou combustão. A matéria orgânica é queimada numa fornalha especial, utilizando-se o calor produzido para a geração de vapor.

O licor vindo para este estágio recebe a adição de Na_2SO_4 ou Na_2SO_3 . Durante a queima esses sais são reduzidos a Na_2S agindo como redutor o carbono proveniente da matéria orgânica, conforme é mostrado na equação:



ou



O sódio presente no licor se combinará a diversos ânions, principalmente carbonato e sulfeto, ficando seus sais em estado de fusão na parte inferior da fornalha.

3º estágio: retiram-se os sais de sódio fundidos por meio de canaletas localizadas no fundo da fornalha e a seguir os mesmos são dissolvidos em água, dando origem ao chamado licor verde (LV), cujos principais componentes são Na_2S e Na_2CO_3 . Esta dissolução poderá também ser feita em licor verde diluído.

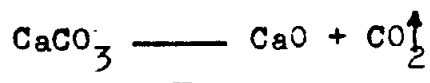
9.3. Causticação e decantação do licor verde

A fase final da recuperação visa transformar o licor verde em licor branco com uma determinada concentração de álcalis. Dos sais que constituem o licor verde, o sulfeto de sódio é agente de deslignificação enquanto que o carbonato de sódio é praticamente inativo. Assim sendo é necessário converter o Na_2CO_3 em NaOH . Isso é conseguido tratando-se o licor verde com Ca(OH)_2 que é obtido a partir de CaO como mos trado a seguir:



O licor produzido nos tanques de decantação é enviado para os clarificadores onde ocorre a decantação do carbonato de cálcio juntamente com os sólidos em suspensão. No final obtém-se o licor branco e um depósito de lama de carbonato.

Esta lama possui uma concentração aproximada de 15% de sólidos. Enviada para um filtro a vácuo é concentrada para cerca de 55%, sendo a seguir calcinada no chamado forno de cal que regenera o CaO , o qual volta ao ciclo:



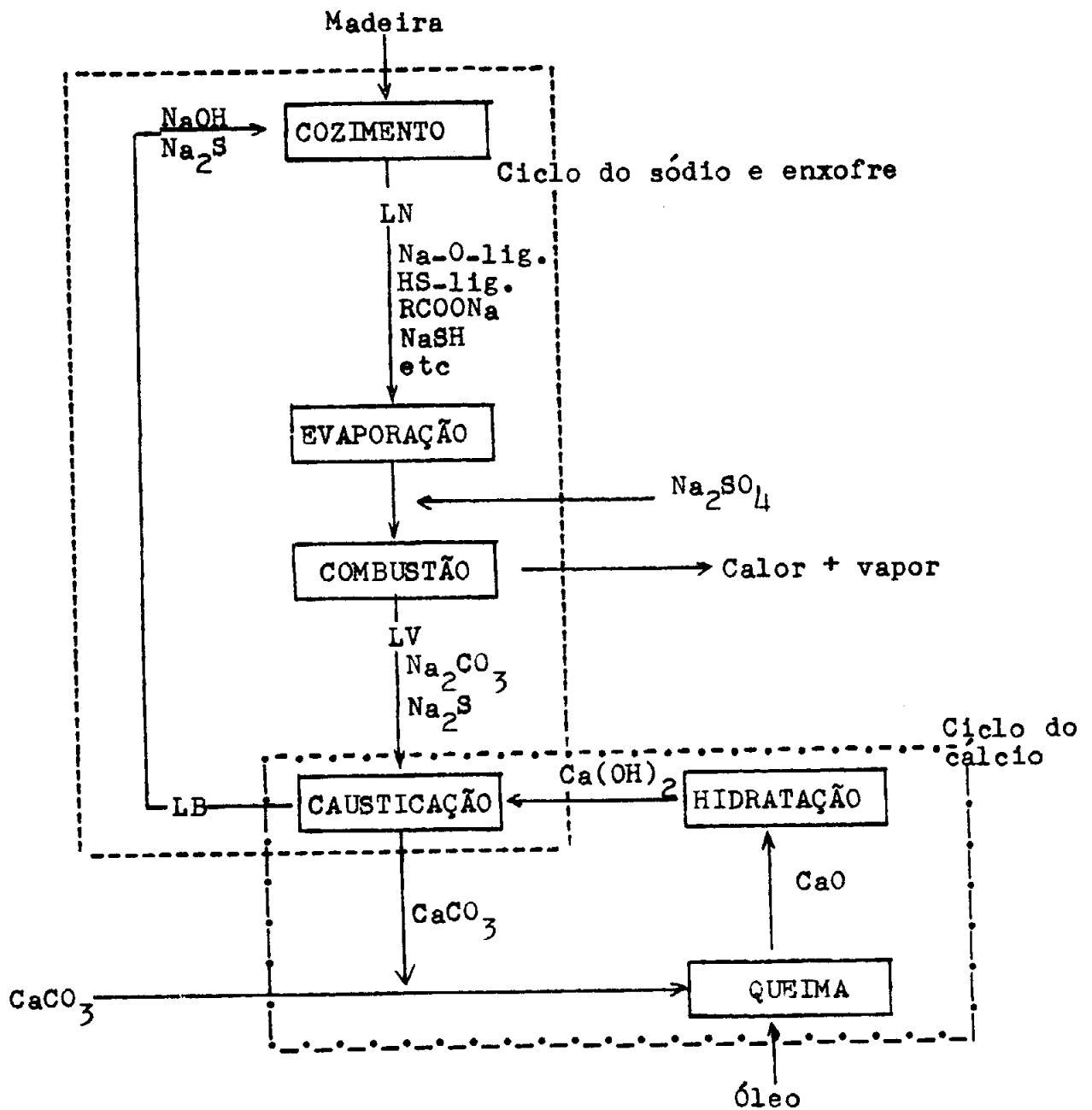
O licor branco (LB) obtido contém NaOH e Na_2S em determinadas concentrações além de outros sais de sódio, principalmente, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Este licor é reusado para um novo cozimento. Quando necessário adiciona-se NaOH para compensar as perdas decorrentes do processo.

Estas perdas acontecem, apesar do ciclo ser fechado, devido aos seguintes fatores:

- a) reagentes químicos que permanecem combinados com a celulose após a lavagem

- b) arrastamento de gases pela chaminé
- c) funcionamento anormal do equipamento
- d) vazamentos

O fluxograma seguinte mostra, resumidamente, as principais fases da recuperação do licor negro do processo sulfato ou kraft.



CAPÍTULO VIII

PROCESSOS ÁCIDOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

À semelhança dos alcalinos, estes processos visam a produção de celulose química para papel e outros derivados.

O principal processo ácido é o PROCESSO SULFITO, que apresenta sobre o processo sulfato ou kraft as seguintes vantagens: dá maior rendimento em celulose; a celulose não-branqueada é mais clara e pode ser refinada mais facilmente. São desvantagens: o processo sulfito não pode ser aplicado a todas as espécies vegetais, necessita geralmente períodos de cozimentos mais longos, a recuperação do licor residual apresenta problemas em certos casos e a qualidade da celulose é inferior à Kraft em termos de resistência.

De acordo com Sanyer e colaboradores (1) o processo sulfito pode ser assim classificado:

- a) Sulfito ácido - quando o pH do licor de cozimento está entre 1,5 e 2,5
- b) Bissulfito - aquele em que o pH do licor de cozimento varia de 2,5 a 5,5
- c) Sulfito neutro - processo que é considerado como semi-químico no qual o pH do licor de cozimento está entre 5,5 e 8,5
- d) Sulfito em dois estágios - no qual o pH do licor de cozimento pode apresentar os seguintes intervalos:
 - 1º estágio: 5,0 a 7,5 ou 1,5 a 5,5
 - 2º estágio: 1,5 a 3,0 ou 7,5 a 9,0

2. VARIÁVEIS DO PROCESSO

2.1. Matéria-prima

a) Espécie vegetal

Como anteriormente citado, o processo sulfito pode apresentar certos problemas dependendo da espécie vegetal empregada. As maiores limitações dizem respeito a extrativos que certas espécies podem conter e que atuam como inibidores da deslignificação. Outros extrativos, como as resinas de Pinus, poderão permanecer com a celulose quando se utiliza o processo sulfito-ácido pois a mesma é insolúvel no licor de cozimento. Sua presença causa uma série de transtornos no processamento posterior da celulose dentro da indústria. Devido a isso, para as espécies resinosas são recomendados os processos bissulfito e sulfito em dois estágios.

b) Densidade básica

A densidade básica é um fator importante dada sua correlação com o rendimento volumétrico do processo. Por outro lado, as madeiras mais densas e menos porosas apresentam maiores dificuldades para a penetração do licor de cozimento e este fato é particularmente prejudicial neste processo.

c) Composição química

O rendimento em celulose é predominantemente influenciado pela composição química da madeira.

Um alto teor de lignina na madeira requer normalmente maiores períodos de cozimento ou condições mais drásticas para se conseguir um dado grau de deslignificação da celulose.

Normalmente as folhosas pelo fato de conterem maiores teores de celulose e hemiceluloses que as coníferas, dão maior rendimento em celulose.

Conforme anteriormente citado, alguns extrativos principalmente compostos fenólicos que ocorrem no eucalipto (tani-

nos) e outros que ocorrem no cerne dos pinos (pinosilvina) tendem a se condensarem com a lignina e retardar a velocidade da deslignificação e/ou reduzir os ions bissulfito com formação de tiosulfato.

d) Casca

A presença da casca, ao contrário do processo sulfato ou kraft, se constitui num problema relativamente grave devido o fato desta conter um grande número de extrativos insolúveis no licor de cozimento e com isso impurificarem a celulose resultante.

e) Umidade

A umidade da madeira é considerada uma variável importante no processo sulfito. Geralmente a madeira muito seca diminui o rendimento, produz uma maior quantidade de rejeitos e resulta numa celulose de qualidade inferior.

A umidade da madeira por outro lado regula a penetração do licor de cozimento: madeira muito seca requer mais tempo para o umedecimento e muito úmida interfere e retarda a difusão do licor nos cavacos. Experiências de laboratório e industriais mostram que o teor ótimo de umidade dos cavacos está em torno de 40%.

f) Cavacos

Os cavacos devem ser uniformes para uma perfeita e homogênea distribuição dos agentes de deslignificação. Ao contrário do processo sulfato ou kraft, a qualidade da celulose sulfito é muito sensível aos danos mecânicos ocasionados sobre os cavacos na picagem da madeira, transporte para silos e/ou digestores, compressão, etc.

2.2. Licor de cozimento

2.2.1. Generalidades

O licor de cozimento do processo sulfito é constituído de uma solução de bissulfito de cálcio, magnésio, sódio ou amônio, isolados ou em mistura, na qual poderá haver ou não um excesso de anidrido sulfuroso dissolvido ou combinado com a água para formar ácido sulfuroso. O processo bissulfito base-magnésio recebe industrialmente o nome de processo magnefite.

No processo sulfito ácido, dado o baixo pH do licor de cozimento, há um excesso relativamente grande de anidrido sulfuroso. No processo bissulfito o anidrido sulfuroso em excesso poderá ser bastante reduzido ou praticamente não existir livre.

A composição do licor é estimada por procedimentos analíticos adequados e os resultados expressos como: %SO₂ total, %SO₂ livre, %SO₂ combinado, pH e % da base (como óxido).

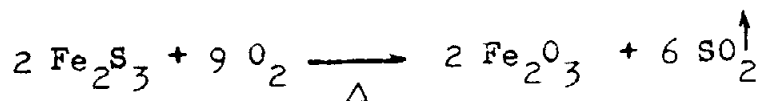
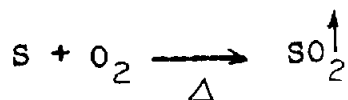
O SO₂ total é determinado por iodometria; o SO₂ livre é determinado por acidimetria e representa o excesso do requerido estequiometricamente para formar sulfito normal com o metal; o SO₂ combinado é obtido subtraindo-se o SO₂ livre do total.

2.2.2. Preparo do licor de cozimento

O preparo do licor de cozimento consta, fundamentalmente, de três fases a saber: obtenção do SO₂, absorção do SO₂ e fortificação.

a) Obtenção do SO₂

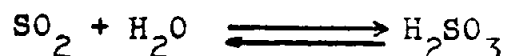
É conseguida através da queima do enxofre ou ustulação do pirita



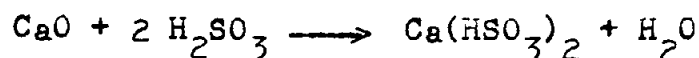
Tal operação é feita em aparelhos especiais, que no caso do enxofre, recebe o nome de "forno de enxofre" no qual o mesmo, no estado de fusão recebe um fluxo controlado de oxigênio atmosférico visando a formação de SO_2 com um mínimo teor de SO_3 .

b) Absorção do SO_2

A absorção do SO_2 é feita em torres especiais na qual o óxido, hidróxido ou carbonato do metal em solução ou suspensão em água recebe em contra-corrente um fluxo de SO_2 que reage com os mesmos. Para o caso da base cálcio temos por exemplo:



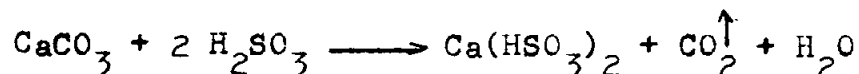
No caso de óxido:



No caso de hidróxido:



No caso de carbonato:



c) Fortificação

Consiste em se continuar passando SO_2 pela solução de bissulfito além do requerido para a formação do sal. Esta operação visa elevar o teor de SO_2 livre no licor de cozimento e conseqüentemente abaixar o pH.

Quando se trabalha com a base cálcio, deve-se ter uma quantidade considerável de SO_2 livre (geralmente 30 a 90% do total) para evitar a precipitação do mesmo na forma de sulfito de cálcio ($CaSO_3$) durante o cozimento.

Quando se usa magnésio, sódio ou amônio o teor de SO_2 livre pode ser reduzido pois os sulfitos normais dos

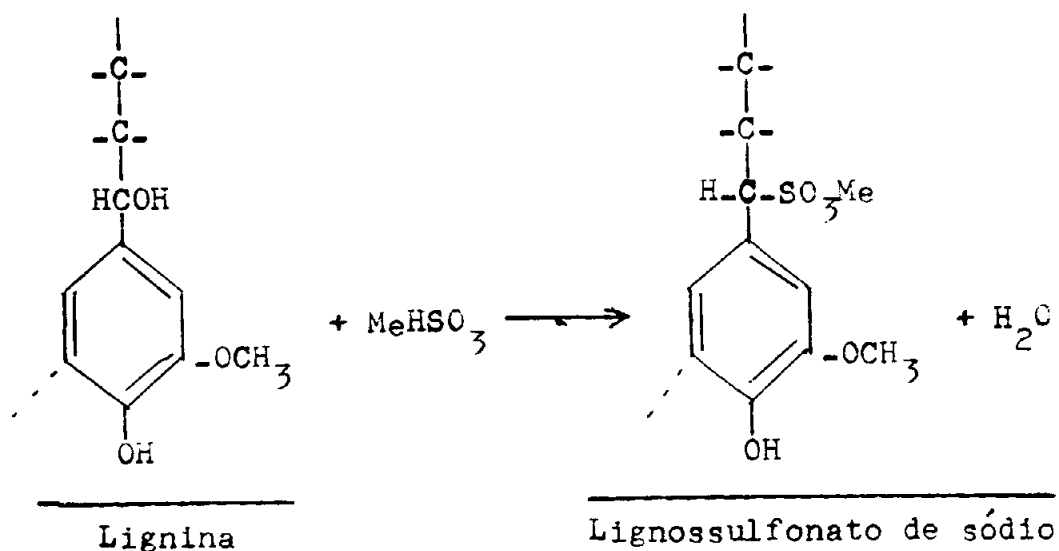
metais citados são mais solúveis que do cálcio.

2.2.3. Concentração do licor

Em termos de SO_2 total normalmente é empregado um licor com 4 a 7%. A vantagem de se trabalhar com licores mais concentrados reside no fato de se poder diminuir a temperatura máxima de cozimento.

Os teores de SO_2 livre e combinado são muito variáveis em função do pH do licor de cozimento. A principal função do SO_2 combinado é impedir a polimerização da lignina em produtos de condensação de coloração marrom-escuro a negro.

A principal reação que ocorre durante o cozimento é a sulfonação através da qual a lignina reage com o bissulfito dando ácidos lignossulfônicos ou lignossulfonatos que se dissolvem no licor:



Os lignossulfonatos são de grande importância prática e obtidos como sub-produtos do processo sulfito.

2.2.4. Penetração do licor

Ao contrário dos licores alcalinos, o licor sulfito penetra os cavacos somente através da direção longitudinal e através de aberturas naturais como poros, pontuações e lúmen das fibras. Isso se deve ao fato das paredes celulares serem impermeáveis a licores de natureza ácida. Como visto anteriormente a penetração do licor é grandemente influenciada pela densidade da madeira e teor de umidade. Outro fator importante a ser considerado é a presença de tilose que pode obstruir os vasos das folhosas dificultando a passagem do licor de cozimento.

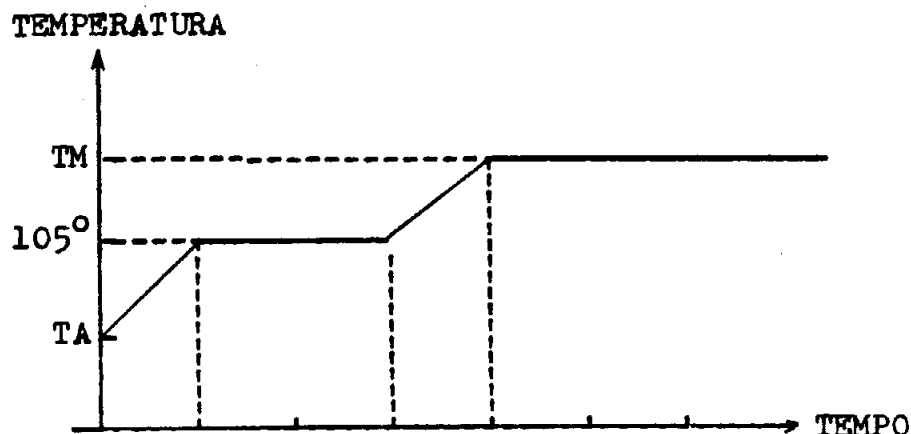
2.3. Temperatura máxima

A temperatura máxima de cozimento é, talvez, a variável mais importante. Com elevação da temperatura, a velocidade da reação aumenta, a deslignificação se processa mais rapidamente ao mesmo tempo que a celulose e hemiceluloses são atacadas diminuindo o rendimento. Durante a primeira parte do cozimento a rapidez de remoção dos polissacarídeos excede a da lignina, mas só são removidos aqueles facilmente hidrolisáveis.

Um aquecimento rápido "queima" o cozimento devido a condensação da lignina ou lignossulfonatos na presença de SO_2 e na ausência de aniônios bissulfito (HSO_3^-) ou cationios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+).

A velocidade de penetração do SO_2 na forma gasosa é maior que do bissulfito que penetra dissolvido no licor. Atingindo-se a temperatura máxima, o SO_2 na ausência do HSO_3^- causa os efeitos acima citados. Por isso a temperatura não deve exceder 110°C se os cavacos não estiverem completamente embebidos pelo licor de cozimento. Devido a esse fato costuma-se manter a temperatura de cozimento durante 1 a 3 horas ao redor de 105°C ou aplicar pressão para favorecer a penetração

do licor de cozimento, após o que, a temperatura é elevada até a temperatura máxima de cozimento, conforme é mostrado no esquema:



O rendimento e a qualidade da celulose aumentam com o cozimento conduzido a temperaturas mais baixas.

É comum usar-se temperaturas máximas de 140 a 150°C para o processo sulfito-ácido e entre 160 e 170°C para o bissulfito.

2.4. Pressão de cozimento

Sua importância reside no controle exercido sobre a composição do licor de cozimento dentro do digestor.

É normal se trabalhar com pressões variando de 5 a 10 kg/cm².

2.5. Tempo de cozimento

O tempo de cozimento é bastante variável em função da composição do licor, tipo de madeira empregada, temperatura máxima, tipo de celulose a ser obtida, etc.

Normalmente os processos sulfitos-ácidos requerem mais tempo de cozimento que os bissulfitos. Os primei-

ros operam com tempo variando de 8 a 20 horas e os segundos entre 3 a 8 horas.

2.6. Relação licor-madeira

Expresso em função de litros ou m^3 de licor por kg ou t de madeira a.s. Variam de 2:1 a 6:1. Relações mais estreitas apresentam a vantagem de produzirem licores residuais mais concentrados e portanto mais facilmente recuperáveis.

3. RECUPERAÇÃO DO LICOR RESIDUAL

A recuperação do licor sulfito residual é feita através dos seguintes fases:

3.1. Evaporação ou concentração do licor residual, liberando SO_2 que retorna para a preparação de licor branco.

3.2. Combustão do licor concentrado, da mesma maneira liberando SO_2 que é reaproveitado.

3.3. Conversão química dos sais fundidos nos agentes de deslignificação citados.

Das bases citadas, somente o cálcio apresenta sérios problemas técnicos e econômicos para a recuperação.

4. SUB-PRODUTOS DO PROCESSO SULFITO

O licor residual do processo sulfito se constitui numa importante matéria-prima para a fabricação de vários derivados.

Um dos mais importantes é a vanilina produzida por hidrólise alcalina de lignossulfonatos isolados ou li-

cor residual concentrado. Em ambos os casos a hidrólise é conduzida na presença de solução concentrada de soda cáustica a altas temperaturas e pressões. A vanilina tem largo emprego na indústria alimentícia como essência aromatizante para doces, balas, confeitos, sorvetes, etc.

Os principais usos dos ácidos lignossulfônicos e lignossulfonatos são: agente de dispersão na indústria da borracha, tingimento de tecidos, manufatura de inseticidas, produtos de cerâmica, plásticos, construção civil, etc.

Outra utilização do licor residual é na obtenção de álcool etílico pela fermentação dos açúcares nele dissolvidos ou na produção de furfural. Ainda pode ser fermentado para a produção de proteínas.

PROCESSOS SEMI-QUÍMICOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

Os processos semi-químicos são intermediários entre os processos químicos e mecânicos anteriormente descritos. Consistem basicamente na produção de celulose através de dois estágios: no primeiro a matéria-prima é submetida a um tratamento químico suave que visa a remoção parcial da lignina ou sua degradação e amolecimento. Este estágio é imediatamente seguido por um tratamento mecânico através de refinadores que visam separar ou individualizar as fibras.

Estes processos foram desenvolvidos primordialmente visando o aproveitamento integral da madeira, resíduos de serrarias, etc., com sensível redução dos custos. Em segundo lugar, visando a produção de celulose com rendimentos excepcionalmente elevados. E finalmente, objetivando a utilização de folhosas para a obtenção de celulose com propriedades que, por um lado, se aproximam das celuloses químicas e por outro das pastas mecânicas provenientes de coníferas.

Atualmente, a produção mais generalizada é na produção de celulose semi-química para "miolo" de papelão a partir de madeira de folhosas.

Em princípio, qualquer dos processos químicos poderão ser aplicados na produção de celulose semi-química bastando para isso utilizar condições de cozimento mais suaves, tais como: diminuição da concentração dos agentes de deslignificação no licor, menor temperatura ou tempo de cozimento, etc.

2. MATÉRIAS-PRIMAS

Qualquer matéria-prima fibrosa pode ser empregada nos processos semi-químicos, porém é usual e mais difundido o uso de madeira tanto de folhosas como coníferas.

As folhosas são mais viáveis pois são menos resistentes ao tratamento químico dado o fato de possuírem menos lignina que as coníferas e ainda darem uma celulose com maior rendimento e de qualidade superior para as finalidades atualmente em uso.

De u'a maneira geral a madeira sem casca produz uma celulose semi-química de qualidade superior e consome menos reagentes no tratamento químico.

Quanto aos cavacos, são recomendados cavacos menores que aqueles utilizados para a produção de celulose química visando uma melhor e mais rápida penetração do licor de cozimento.

3. CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS SEMI-QUÍMICOS

Existe um número muito grande de processos semi-químicos viáveis técnica e economicamente. Os mais importantes atualmente são:

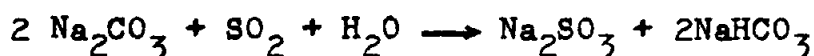
- Sulfito neutro base sódio ou amônio (NSSC)
- Bissulfito semi-químico
- Kraft semi-químico usando licor verde

4. PROCESSO SULFITO NEUTRO

De todos os processos semi-químicos o sulfito neutro é o mais difundido.

O licor de cozimento consiste de uma solução de

sulfito de sódio (Na_2SO_3) ou sulfito de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$ tamponado por um dos bufferes seguintes: carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) ou licor verde do processo sulfato ou kraft ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$). Quando se usa sulfito de amônio o ritmo de deslignificação é mais rápido porém a celulose produzida é mais escura e de qualidade inferior. A presença das substâncias-tampões ("buffers") é para manter o pH do licor de cozimento em torno de 7-8 pois as mesmas neutralizam os ácidos orgânicos que são formados acima de 120°C . Além disso esses compostos controlam a corrosão do equipamento e aumentam o rendimento. De todos eles o NaHCO_3 é o mais recomendado pelo fato de produzir uma celulose mais clara. Neste caso específico o licor de cozimento é preparado borbulhando-se anidrido sulfuroso numa solução de carbonato de sódio:



Buffer consistindo de licor verde é geralmente empregado quando a indústria que emprega este processo possui em anexo uma linha de produção de celulose sulfato ou kraft, com recuperação de licor negro. Isto posto, parte do licor verde é desviada para a unidade de produção de celulose sulfito neutro.

A relação reagente/buffer é em torno de 4:1 quando se deseja obter celuloses branqueáveis e 7:1 para celulose não branqueável.

Normalmente são empregadas as seguintes condições para a produção de celulose:

- % Na_2SO_3 sobre a madeira a.s. 8 - 20%
- % buffer sobre a madeira a.s. 2,5 - 5%
- Relação licor-madeira (m^3/t) 3 a 5:1
- Temperatura máxima de cozimento ($^\circ\text{C}$) 160-185
- Tempo total de cozimento (h) 2 - 6

O rendimento do processo gira em torno de 65 a 75%. Devido este alto rendimento e a baixa percentagem de produtos

químicos empregados por tonelada de celulose, o licor residual do processo normalmente possui um baixo teor de sólidos (7 a 10%). Apesar disto, a recuperação dos agentes de deslignificação é tecnicamente possível e empregada em diversas unidades que operam em escala industrial.

5. OUTROS PROCESSOS

Dos demais processos citados, o processo bisulfito semi-químico produz uma celulose de resistências físico-mecânicas inferiores a produzida pelo NSSC. Apesar de deslignificar a matéria-prima mais facilmente, este processo é relativamente pouco empregado.

O processo kraft semi-químico usando licor verde é de introdução recente e a grande vantagem sobre o NSSC é o menor custo da instalação da indústria e particularmente atraente para as fábricas que utilizam o processo sulfato ou kraft convencional.

CAPÍTULO X

OUTROS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

Neste capítulo serão discutidos superficialmente alguns outros processos de obtenção de celulose e que mercê de sua razoável importância merecem ser conhecidos pelo leitor.

1. PROCESSO MASONITE

Consiste basicamente em se amolecer os cavacos ou pedaços de madeira finamente divididos pela ação de vapor saturado a elevadas pressões. A pressão interna é aumentada até se tornar maior que a pressão do vapor, então, a pressão externa é subitamente desligada. Isso faz com que os cavacos sofram uma explosão, dividindo-se em fibras e aglomerados de fibras.

2. PROCESSO TERMO-MECÂNICO

Foi inventado em 1931 por Arne Asplund, ganhando por isso o nome de processo Asplund. Baseia-se no fato da lignina plastificar-se entre temperaturas de 165 a 200°C, permitindo que as fibras sejam separadas por simples ação mecânica.

3. PROCESSO CELDECOR POMÍLIO

Também conhecido por processo soda-cloro, é um método contínuo de deslignificação que usa torres a pressão atmosférica para tratamentos alternados com NaOH e Cl₂. É geralmente usado para produção de celulose a partir de palhas de gramíneas e de bagaço de cana-de-açúcar.

4. PROCESSO NÍTRICO

É um processo bastante antigo mas limitado principalmente por razões econômicas. Essencialmente, é um processo em dois estágios. No primeiro estágio, o ácido nítri

CAPÍTULO X

OUTROS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

Neste capítulo serão discutidos superficialmente alguns outros processos de obtenção de celulose e que mercê de sua razoável importância merecem ser conhecidos pelo leitor.

1. PROCESSO MASONITE

Consiste basicamente em se amolecer os cavacos ou pedaços de madeira finamente divididos pela ação de vapor saturado a elevadas pressões. A pressão interna é aumentada até se tornar maior que a pressão do vapor, então, a pressão externa é subitamente desligada. Isso faz com que os cavacos sofram uma explosão, dividindo-se em fibras e aglomerados de fibras.

2. PROCESSO TERMO-MECÂNICO

Foi inventado em 1931 por Arne Asplund, ganhando por isso o nome de processo Asplund. Baseia-se no fato da lignina plastificar-se entre temperaturas de 165 a 200°C, permitindo que as fibras sejam separadas por simples ação mecânica.

3. PROCESSO CELDECOR POMÍLIO

Também conhecido por processo soda-cloro, é um método contínuo de deslignificação que usa torres a pressão atmosférica para tratamentos alternados com NaOH e Cl₂. É geralmente usado para produção de celulose a partir de palhas de gramíneas e de bagaço de cana-de-açúcar.

4. PROCESSO NÍTRICO

É um processo bastante antigo mas limitado principalmente por razões econômicas. Essencialmente, é um processo em dois estágios. No primeiro estágio, o ácido nítri

co é usado para remover a lignina e outros carboidratos não celulósicos, sem causar danos às fibras. O segundo estágio consiste numa extração alcalina das nitro-ligninas que se encontram incrustadas nas fibras.

5. PROCESSOS HIDROTRÓPICOS

Consistem na solubilização da lignina por certos sais conhecidos como hidrotropicos. Estes sais, em geral, são sais de ácidos orgânicos solúveis em água. Embora os processos hidrotropicos não sejam comerciais é interessante conhecê-los devido a diferente forma de se encarar a deslignificação. Estes sais, como por exemplo, o xilenosulfato de sódio, atuam como catalizadores. Eles não são consumidos durante o processo e podem ser recuperados para reutilização.

6. PROCESSO ORGANOSOLV

É conhecido já há algum tempo, que algumas substâncias orgânicas, como o álcool etílico, são capazes de solubilizar a lignina a temperaturas elevadas e em solução aquosa. A celulose produzida é de qualidade semelhante à sulfito, embora sua produção comercial seja ainda anti-econômica.

7. PROCESSOS USANDO OXIGÊNIO

O desenvolvimento de novos processos para produção de celuloses de maneira mais econômica e protegendo o meio ambiente tem sido motivo de inúmeros estudos. Em particular, a substituição do enxofre dos processos tradicionais por oxigênio está sendo bastante estudada para o estabelecimento de métodos que não causem poluição ambiental.

A maior parte da literatura atual utilizando-se oxigênio molecular na deslignificação está confinada ao branqueamento de celuloses kraft e soda. Entretanto, alguns

métodos de produção de celulose já foram desenvolvidos, utilizando-se o oxigênio molecular associado com NaOH ou com NaHCO_3 . As celuloses obtidas são de razoáveis resistências e altos rendimentos.

Embora se reconheça há longo tempo que o oxigênio molecular é um agente oxidante da lignina, seu uso na produção da celulose tem encontrado duas limitações muito sérias. A primeira consiste na baixa solubilidade do oxigênio nos licores de cozimento, e, a segunda refere-se à despolimerização oxidativa que ele causa nos carboidratos da madeira, principalmente na celulose. O estudo e o desenvolvimento de novos processos usando o oxigênio devem buscar os parâmetros ideais que governem o ritmo e a seletividade da deslignificação. Sabe-se atualmente que se pode proteger os carboidratos da madeira pela adição de íons Mg^{2+} e I^- . Isto provoca um aumento do rendimento e da viscosidade e da resistência da celulose.

C A P Í T U L O X I

BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

A alvura das celuloses geralmente se determina com base na reflexão de uma luz quase monocromática ($457\text{ m}\mu$) por meio de um medidor padrão. Na maioria dos países, o aparelho mais comumente utilizado é o da General Electric. Como padrão, usa-se uma placa de óxido de magnésio de alvura conhecida. Os valores de alvura expressam-se como a porcentagem de luz refletida por amostra, em comparação com a refletida pela superfície padrão completamente branca.

As celuloses não branqueadas, geralmente exibem valores de alvura que variam de 25 a 65 unidades G.E. O processo sulfito dá em geral celulose bruta mais branca que as produzidas pelos processos sulfato, soda ou semi-químicos. As pastas mecânicas, com valores de alvura entre 40 a 60 unidades G.E., ocupam uma posição intermediária.

2. CAUSAS DA COR ESCURA DA CELULOSE BRUTA

Obviamente as holoceluloses (celulose e hemiceluloses) não contribuem para a cor escura da celulose bruta, porque são brancas. Por meio dos tratamentos químicos usados na obtenção de celulose, tampouco se transformam facilmente em compostos coloridos. A única influência destes compostos na cor é um ligeiro amarelecimento por efeito dos álcalis.

Ainda que se desconheça a natureza química exata dos compostos coloridos, em geral se aceita que a lignina residual das celuloses brutas dá origem a maior parte dos compostos cromóforos. A lignina em si absorve luz fora da faixa visível (abaixo de $350\text{ m}\mu$) e como consequência não contribui para dar cor à celulose. Porém os ligno-compostos formados por processos de oxi-redução durante o cozimento (espe -

cialmente quinonas), absorvem a luz visível. Os compostos coloridos associados à lignina representam não só uma, mas diversas estruturas químicas e estão presentes em pequenas quantidades em comparação com o total de lignina.

Os extrativos da madeira também contribuem para a cor de certas celuloses, especialmente das pastas mecânicas.

Os íons de metais pesados como os de ferro e cobre podem formar complexos coloridos com os compostos fenólicos presentes na celulose e assim intensificar a sua cor.

Ocasionalmente a presença de casca finamente dividida ou de ácidos húmicos da água da fábrica podem escurecer a cor da celulose.

Dependendo do tipo e da quantidade de luz absorvida por estes diferentes compostos cromóforos é que se notam as variações de cor da celulose (cinza, marrom, etc.).

3. FORMAS DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

Branquear significa eliminar os compostos não celulósicos ou transformá-los em outros que refletem a luz. É um processo de purificação da celulose.

Existem portanto dois procedimentos para branquear a celulose.

A. Branqueamento sem deslignificação

Baseia-se na utilização de agentes seletivos de branqueamento, que transformam uma parte dos grupos cromóforos, sem alterar porém a lignina. Este método se usa para celuloses com alto teor de lignina (pasta mecânica) semi-química e químico-mecânica).

Nestes casos a deslignificação não é desejável já que diminuiria em muito o rendimento.

B. Branqueamento com deslignificação

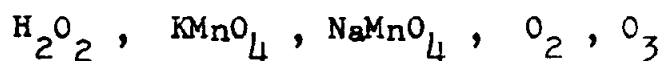
Este último método permite uma eliminação quase total da lignina e compostos cromóforos. É utilizado para celuloses químicas, que contêm um teor relativamente pequeno de lignina residual. Unicamente mediante este método é que se pode efetuar um branqueamento permanente a altos valores de alvura (80-88°GE).

Com branqueamento sem deslignificação é difícil alcançar valores de alvura superiores a 70°GE.

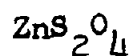
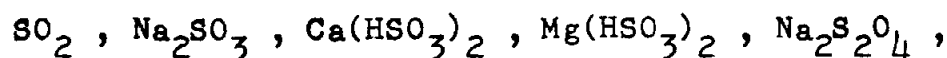
4. PRODUTOS QUÍMICOS PARA BRANQUEAMENTO

A eliminação ou transformação parcial dos grupos cromóforos pode ser conseguida usando agentes oxidantes e redutores. Atualmente, por processos de oxidação chega-se a um branqueamento melhor e mais permanente. Nem o método redutor, nem o oxidante produzem um efeito permanente no branqueamento. Pela ação combinada da luz e do oxigênio do ar, certos grupos químicos se transformam gradualmente em compostos coloridos. Este efeito, chamado reversão da cor, é particularmente pronunciado para o branqueamento com redutores.

4.1. Principais Oxidantes



4.2. Principais redutores



5. INDICAÇÕES DA LIGNINA RESIDUAL

Antes de se iniciar o branqueamento deve-se conhecer a celulose em questão e sua finalidade. Isto é necessário para tornar o processo mais econômico, sem desperdício de agentes químicos e de fibras que seriam degradadas por efeitos drásticos do branqueamento.

A quantidade a se usar do agente de branqueamento é função do teor de lignina e compostos não celulósicos presentes na celulose. Como a análise química destes compostos é demorada, são usados outros métodos mais rápidos, para indicar o teor dos mesmos na celulose:

- Número de Permanganato
- Número KAPPA
- Número de Roe

O índice mais usual no Brasil é o Número de Permanganato.

Conforme varia o KMnO_4 N^o, varia a facilidade de branqueamento:

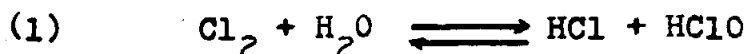
<u>KMnO_4 N^o</u>	<u>Branqueamento</u>
menor que 10	muito fácil
de 10 a 25	fácil
de 25 a 35	difícil

Celuloses com número de permanganato maior que 25 são passíveis de serem branqueadas, porém isto não é feito uma vez que haveria consumo elevado de produtos químicos.

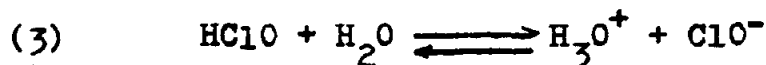
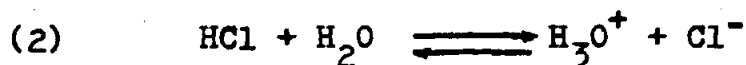
6. O CLORO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Os branqueamentos que se baseiam na utilização do cloro como agente oxidante são os mais comuns. Este elemento ou é utilizado na forma gasosa (introduzido na suspensão de fibras) ou como água de cloro. Em última análise, o cloro vai reagir

com a água:



Estes dois ácidos por sua vez sofrem hidrólise:



A hidrólise do ácido clorídrico é muito mais pronunciada que a do ácido hipocloroso. Mais importante que isto é o seguinte: "as quantidades de todos estes reagentes na forma iônica, nesta solução, são dadas pelo pH".

forma de ocorrência

pH menor que 2,0 Cl_2

pH \pm 5,0 HClO

pH maior que 9,0 ClO^-

A temperatura tem sua influência especialmente na reação (1): o seu aumento provoca um deslocamento do equilíbrio para a direita.

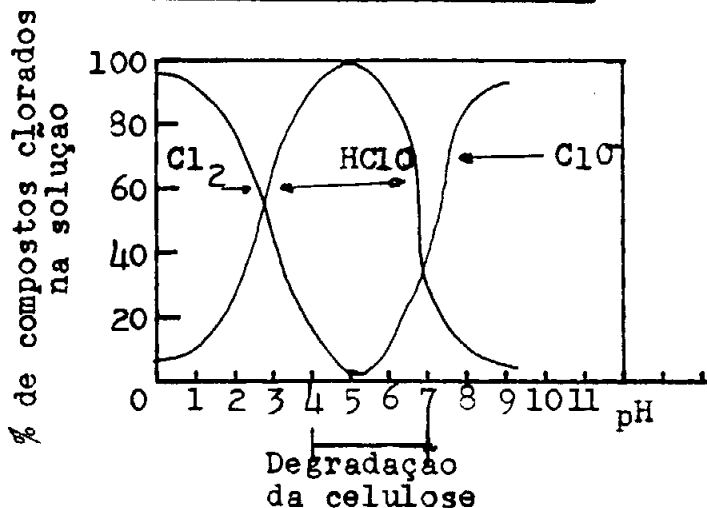
Quadro XI.1 : Composição da solução aquosa de cloro em diferentes níveis de pH (%)

pH	Cl_2	HClO	ClO^-
2	49,1	50,9	-
3	7,5	92,5	-
4	0,5	99,5	-
5	-	99,5	0,4
6	-	96,5	3,6
7	-	72,2	27,0
8	-	21,2	78,0
9	-	0,9	99,0
11	-	0,1	99,5

Tanto o cloro elementar como o íon ClO^- degradam a lignina sem exercer uma ação demasiadamente drástica sobre a fração carboidrato da celulose. O ácido hipocloroso porém exerce alta ação degradante sobre a celulose. Isto significa que a degradação da celulose será extremamente pronunciada se o pH for mantido entre 4 e 7.

O branqueamento é portanto conduzido a pH acima de 8 e abaixo de 2.

FIGURA XI.1 - Concentração de compostos clorados em solução aquosa, em função do pH.



7. O PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

O branqueamento das fibras celulósicas é uma importante etapa na fabricação da celulose para papel. Antigamente o branqueamento da celulose era conseguido pela ação da luz solar sobre a celulose úmida. Este processo praticamente não sofreu alterações até o Século XVIII.

O branqueamento químico iniciou-se com o descobrimento do cloro elementar por SCHEELE, e a observação de que este elemento exercia uma poderosa ação sobre a fibra de celulose. Outros químicos descobriram mais tarde que o gás cloro podia dar origem a hipocloritos, que eram capazes de tornar incolo-

res ou solúveis em água, os pigmentos ou materiais corantes.

O cloro e seus compostos permanecem até hoje como as melhores e mais econômicos agentes de branqueamento de celuloses químicas. Para pasta mecânica, onde o teor de lignina é muito alto, agentes redutores como os hidrossulfitos de sódio e zinco, e oxidantes como a água oxigenada, têm dado melhores resultados.

Uma elevada alvura não é a única característica importante na celulose branqueada. A celulose deve ter também boas propriedades para a fabricação do papel, sendo importante que estas propriedades não se percam durante o branqueamento.

7.1. Procedimento padrão

O branqueamento da celulose pode-se conseguir com um ou mais estágios. O estágio é a fase do branqueamento que se inicia com a adição do produto químico, reação do mesmo e concluída com a lavagem da celulose.

O desenvolvimento de processos com vários estágios propiciou a obtenção de celuloses com elevada brancura a custos econômicos.

O procedimento mais comum em branqueamento envolve 3 estágios:

a) Cloração ácida (C)

Visa degradar a lignina, transformando-a em cloro-ligno-compostos-solúveis.

b) Extração Alcalina (E)

Remoção de parte dos cloro-ligno-compostos insolúveis em água, mas solúveis em solução alcalina quente.

c) Branqueamento propriamente dito com
Hipoclorito (H)

Consiste na oxidação dos compostos não celulósicos restantes, por ação do hipoclorito. Deve-se ter um mínimo de produtos a serem oxidados, porque quantidades elevadas de hipoclorito degradam a celulose.

Existem muitos outros esquemas para branqueamento:

C / E / H

C / E / H / H

C / E / C / E / H

C / E / H / P

C / E / H / D

P = peróxido

D = dióxido de cloro

7.2. Cloração Ácida

Neste estágio adiciona-se Cloro elementar a uma suspensão de fibras em água. Este estágio contribui marcantemente para a separação da lignina, mas não possui uma ação de branqueamento. É uma continuação da purificação iniciada na etapa de digestão.

Condições gerais

- a) % do reagente: 50 a 90% do cloro total, necessário para o branqueamento;
- b) Consistência: 3 a 4%;
- c) pH : inferior a 2;
- d) Temperatura: 20 a 30°C;
- e) Tempo: 45-60 minutos

7.3. Extração Alcalina

A etapa da cloração visa a separação da maior quantidade possível de lignina, antes da oxidação pelo hipoclorito.

Dos cloro-ligno-compostos formados, aproximadamente a metade é separada pela lavagem com água, no final do estágio. Os que sobram não são solúveis em água, mas são relativamente solúveis em soluções alcalinas quentes.

O NaOH, usado para manter a alcalinidade neste estágio, não tem efeito na resistência da celulose, ou seja, não exerce efeito degradante na mesma.

Condições gerais

- a) Consistência: 10 - 18%
- b) pH: 11,0 a 11,5
- c) Temperatura: 60 a 80°C
- d) Tempo: 1 - 2 horas
- e) % Reagente: 0,7 - 2,5%

7.4. Branqueamento com Hipoclorito

Visto que os hipocloritos (cálcio ou sódio) não são específicos para a lignina e outras impurezas, devem-se manter cuidadosamente as condições gerais para reduzir o ataque dos mesmos sobre a celulose.

Condições gerais

- a) % do reagente: diferença da cloração
- b) pH: 9
- c) Temperatura: 35-50°C
- d) Tempo: 3-8 horas
- e) Consistência: 5-18%

7.5. Dióxido de Cloro

O uso do dióxido de cloro como agente de branqueamento aumentou consideravelmente nos últimos anos. A ampla aceitação deste agente se deve ao elevado valor de alvura que ele conduz, sem atacar a celulose.

7.6. Peróxidos

Os peróxidos atuam sobre os grupos cromóforos, sem alterar muito a celulose e a lignina. Têm-se mostrado mais efetivos para branqueamento de celuloses obtidas de processos de alto rendimento.

C A P Í T U L O X I I

REFINAÇÃO OU MOAGEM DA CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se atualmente que todas as propriedades básicas, como as propriedades físico-mecânicas e óticas, dependem da estrutura do papel, que é uma rede tridimensional de fibras distribuídas mais ou menos ao acaso. O modo mais comum de se modificar estas propriedades é por tratamento mecânico do material fibroso na presença da água, em um moinho ou refinador. São comuns, até hoje, discussões semânticas acerca dos significados dos vocábulos moagem e refinação. Essencialmente querem dizer a mesma coisa em termos de tecnologia de celulose e papel, pois as ações sobre as fibras são semelhantes. O significado de moagem na indústria de celulose é similar ao encontrado na linguagem comum: a fibra sofre moagem através golpes sucessivos em um moinho, os quais afetam sua estrutura. Já a palavra refinação nada tem a ver com o seu uso comum que significa purificação. Refinação na indústria de celulose é o método para converter a matéria-prima fibrosa numa condição mais indicada para a formação da folha na máquina de papel. De qualquer forma, a ação do moinho tem a mesma natureza daquela do refinador, e ambos os vocábulos podem ser usados indistintamente.

Moer ou refinar uma celulose consiste em se fazer circular uma suspensão de fibras entre dois elementos, cada um possuindo um conjunto de barras, em máquinas que mantêm uma diferença de velocidade entre estes dois elementos. Quando as fibras passam através das barras em movimento sofrem ação mecânica de cisalhamento em consequência das forças de fricção desenvolvidas entre fibras e água, fibras e aglomerados de fibras e barras.

Um problema sério no caso da refinação ou moagem da celulose é a maneira de expressá-las quantitativamente. As alterações que as fibras sofrem durante esta operação somente podem ser avaliadas como resultados médios para todo o conjunto de fibras e obtidos através testes empíricos e

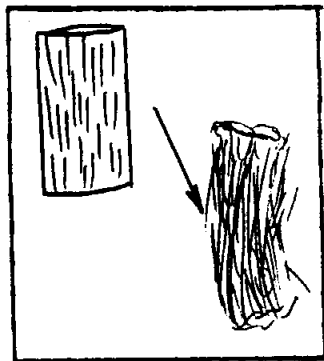
arbitrários. As tentativas para investigar a uniformidade da ação mecânica falham quando se tentam separar as fibras em classes de graus de tratamento recebido.

2. EFEITO DO MATERIAL FIBROSO

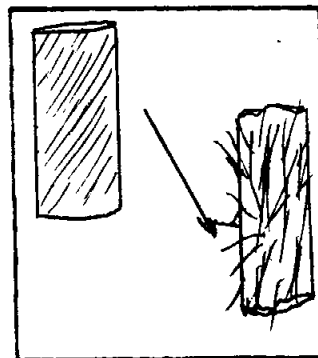
O material a ser tratado consiste numa mistura heterogênea de fibras vegetais por uma série de razões. A madeira que é a matéria-prima básica apresenta alta variabilidade entre espécies, dentro da espécie e dentro da própria árvore. Por outro lado, ocorrem variações entre fibras que podem ser atribuídas ao processo de produção de celulose, incluindo as ações de picagem, cozimento, separação de fibras, branqueamento, etc. Devido a extrema variabilidade do material fibroso, a refinação ou moagem colabora ainda mais para tornar este material mais desuniforme, já que existem fibras mais ou menos propensas a reagir ao tratamento mecânico.

3. EFEITO DA REFINAÇÃO NA ESTRUTURA DA FIBRA

Deve-se ressaltar inicialmente que o tipo, tamanho, composição e estrutura das fibras exercem importante papel nas características que se desenvolverão durante a refinação. As fibras são compostas de diversas paredes nas quais as fibrilas se arranjam de forma definida. O ângulo fibrilar varia de camada para camada dentro de uma fibra e varia também conforme o tipo de fibra. Este ângulo tem influência muito grande no comportamento da fibra à refinação: Por exemplo, no caso das fibras do lenho, o ângulo fibrilar é quase nulo, e, durante a refinação, as fibrilas tendem a se separar em feixes, principalmente nas extremidades. No caso das celuloses químicas de fibras de madeira, o ângulo fibrilar é bem maior (20° a 70°), e depois da remoção da camada de lignina externa, as fibrilas se separam sobre a superfície da fibra. No caso das fibras de pasta mecânica, com alto teor de lignina, é quase impossível ocorrer a fibrilação ou desfibrilamento, exceto onde as fibras foram quebradas ou amassadas.



linho



madeira

A ação de refinação se manifesta por alterações físicas nas fibras, todas ocorrendo simultaneamente. As principais modificações são:

- a) a parede primária, rica em lignina, é danificada e com o decorrer da refinação é removida,
- b) a fibra se hidrata e se incha,
- c) a fibra sofre desfibrilamento ou fibrilação
- d) a fibra tem seu comprimento reduzido por ação de corte
- e) a fibra sofre colapso devido a perda da rigidez e aumento da flexibilidade
- f) no caso de refinação muito severa a fibra perde sua característica fibrilar e se transforma num material gelatinoso, com alta habilidade para ligação

3.1. Fibrilação ou desfibrilamento

É a desintegração da parede celular em suas fibrilas. Existem dois tipos de desfibrilamento, interno e externo, embora os dois efeitos sejam concomitantes:

a) externo: é a liberação das fibrilas mais externas da parede celular. Esta ação promove um aumento da superfície externa da fibra e maior área torna-se disponível para as ligações inter-fibras.

b) interno: consiste nas quebras de ligações entre fibrilas adjacentes da parede celular, com a subsequente penetração de água e separação de uma fibrila da outra. Este fenômeno aumenta a flexibilidade da fibra, provocando seu colapso em fases mais adiantadas de refino.

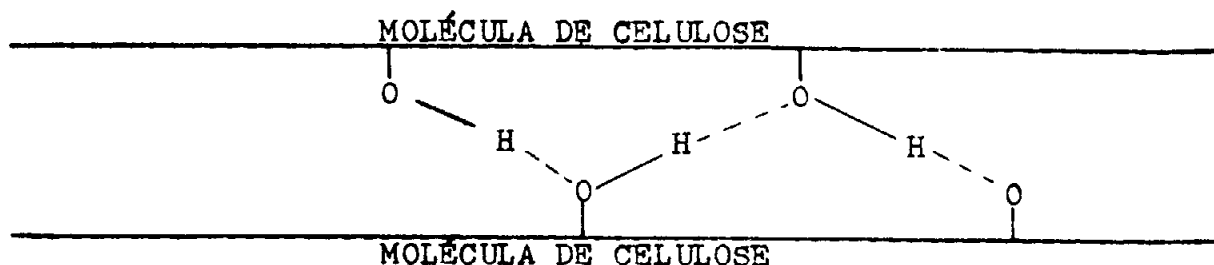
3.2. Embebição, hidratação ou inchamento

A celulose tem alta afinidade pela água, sendo um material bastante higroscópico. A retenção de moléculas de água pelas fibras celulósicas é denominada embebição ou hidratação. Como esta embebição é acompanhada por um aumento de volume da fibra, o fenômeno é também conhecido como inchamento.

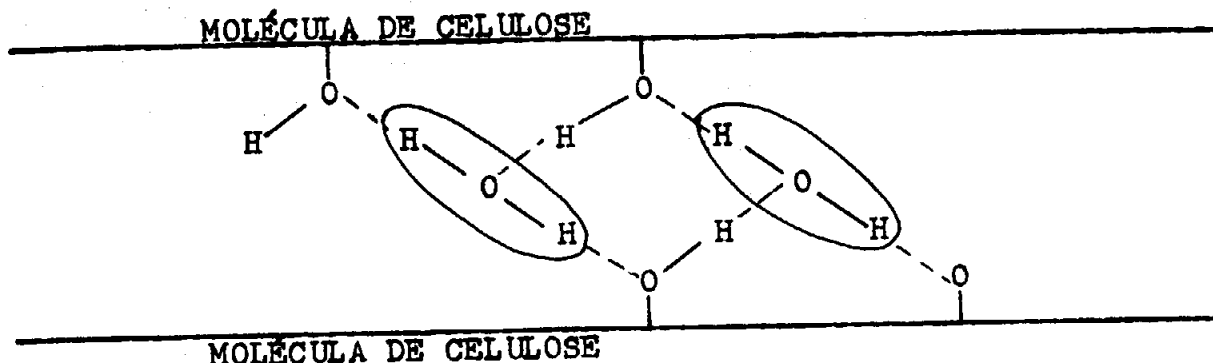
3.3. Ligação inter-fibras

Embora a natureza das ligações inter-fibras no papel não tenha sido ainda completamente revelada, existe considerável evidência que ela é devida a pontes de hidrogênio. Sabe-se perfeitamente que o simples entrelaçamento das fibras e fibrilas não é a causa principal da resistência do papel, embora também colaborem para isso.

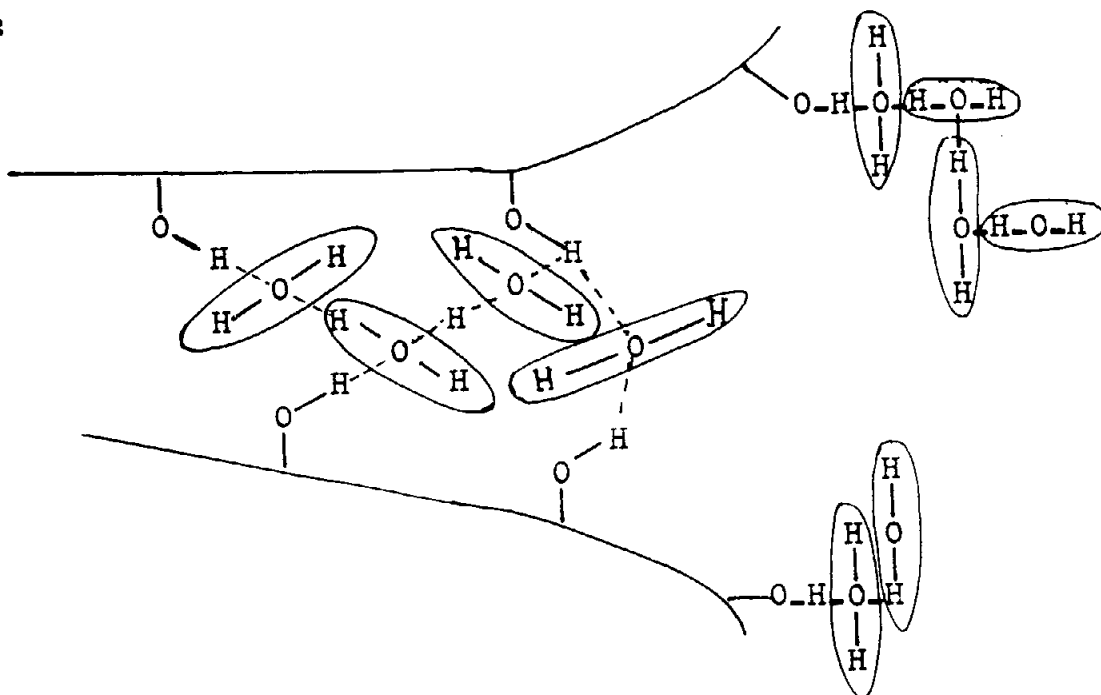
O hidrogênio tem a capacidade de atuar como uma ponte entre dois átomos eletronegativos, unindo-os. No caso da molécula de celulose, o átomo de hidrogênio serve como ligação a dois átomos de oxigênio, conforme mostra a figura abaixo:



A adição de moléculas de água vai tornando a força de ligação cada vez mais fraca, em virtude da quebra de simetria. A seguir pode-se observar que a simetria é mantida e a força de coesão é alta, quando apenas uma camada de moléculas de água é introduzida entre duas moléculas de celulose.



Quando quantidades adicionais de água são introduzidas, as ligações entre moléculas adjacentes de celulose são em menor número, e o papel perde resistência. Efeito inverso é observado durante a secagem: conforme a água é removida, as moléculas remanescentes de água tornam-se mais orientadas e as moléculas de celulose tornam-se mais ligadas. O máximo de resistência no papel é obtido se toda a água for eliminada. Uma visualização do fenômeno de formação de pontes de hidrogênio irregulares devido a sorção de água em excesso, é dada a seguir:



C A P Í T U L O X I I I

CELULOSE E PAPEL: PROPRIEDADES E TESTES

1. INTRODUÇÃO

Embora a maioria dos papéis sejam feitos essencialmente das mesmas matérias-primas, existe considerável variação nas suas propriedades. Apesar disso, a importância dos testes da celulose e do papel nas indústrias é muitas vezes deixada em segundo plano. Produção e produtividade, é óbvio, são requisitos fundamentais em qualquer empreendimento econômico, porém qualidade é em muitos casos o fator decisivo. Por isso o sucesso de um empreendimento na indústria papeleira está intimamente relacionado a um eficiente programa de ensaios, para uma melhor avaliação do produto final.

A maioria dos testes são de caráter empírico, ou seja, desenvolveram-se para medir alguma propriedade especial através de um procedimento determinado. Desafortunadamente, cada laboratório desenvolveu no passado o seu teste para uma dada propriedade. Não se tinham assim pontos de referência para comparar celulosas ou papéis obtidos e testados em locais diferentes. Por exemplo, existem umas cinquenta maneiras de se medir a colagem do papel.

Nos últimos anos algumas associações têm procurado estabelecer ensaios padrões e o intento das mesmas tem sido muito bem recebidos pelos fabricantes e pesquisadores. A grande vantagem conseguida é a expressão de uma dada propriedade numa mesma "linguagem". Neste particular podem ser citados alguns órgãos devidamente autorizados pelos governos de seus países:

- Technical Association of Pulp and Paper Industry - T.A.P.P.I. United States of America
- Technical Section of the British Paper and Board Makers' Association. Inglaterra.
- Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - A.B.C.P. Brasil.
- e outras

2. CARACTERÍSTICAS DO PAPEL

As características do papel são divididas em físicas, mecânicas, óticas, químicas, elétricas e microscópicas.

2.1. Físicas

- Espessura
- Unidade
- Peso específico aparente
- Volume específico aparente
- Gramatura
- Porosidade
- Lisura
- etc.

2.2. Óticas

- Cor
- Alvura
- Opacidade
- etc.

2.3. Químicas

- pH
- Teor de celulose
- Teor de cinzas
- etc.

2.4. Elétricas

- Condutividade elétrica
- etc.

2.5. Mecânicas

- Resistência à tração
- Resistência ao arrebentamento
- Resistência ao dobramento
- Resistência ao rasgo
- Esticamento
- etc.

2.6. Microscópicas

- Tipos de fibras
- Comprimento de fibras
- Distribuição das cargas, aditivos e cola
- etc.

Existem ainda muitas outras propriedades como por exemplo as do papel quando úmido:

- Resistência à penetração de água (teste de colagem)
- Resistência a úmido
- etc.

3. TESTES NA CELULOSE: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA

A resistência da celulose é uma das suas características mais importantes. Tanto as dimensões como as ligações entre fibras são importantes na resistência. A celulose pode ser testada antes de se fazer o papel a fim de se avaliar suas características. Como a celulose sem refinação tem resistências muito baixas, ela deve ser refinada para depois ser testada. Os testes mais comuns são: gramatura, espessura, peso específico aparente, arrebentamento, rasgo, dobramento e tração. Normalmente em laboratório a celulose é testada a diferentes graus de moagem.

A fim de se reduzir ao mínimo os erros nestes testes, deve-se executá-los com o máximo cuidado. Existem numerosas fontes de variação que devem ser cuidadosamente controladas para não se obter resultados distorcidos.

4. AMOSTRAGEM PARA TESTES

Em qualquer teste para celulose ou papel, é importante que se faça uma amostragem perfeita para que os resultados sejam representativos. Muitas das propriedades dependem sobretudo da gramatura e da formação, por isso testes de uma única folha podem dar resultados muito diferentes da média de diversas folhas. Na própria folha as propriedades podem variar de ponto para ponto. Portanto o teste deve dar um resultado médio em que são consideradas estas variações. Importante a se considerar no caso de testes de papéis formados em tela móvel, é a direção a se ensaiar. Isso porque, durante a formação da folha, as fibras se alinham na direção da máquina e condicionam assim diferentes propriedades mecânicas conforme o sentido em que são tiradas as amostras. Convencionou-se então ensaiar os papéis nas duas direções mais antagônicas: direção da máquina e perpendicularmente à direção da máquina.

5. ACONDICIONAMENTO DAS FOLHAS PARA TESTES

Como a celulose é um material higroscópico, o teor de umidade da folha é influenciado sobretudo pela umidade relativa do ar. Para que os resultados sejam comparáveis há necessidade de que a celulose ou papel sejam testados em condições padronizadas de umidade relativa e temperatura. Para trabalhos precisos, a amostra deve ficar no ambiente padrão pelo menos 24 horas para entrar em equilíbrio com o mesmo. Para trabalhos rotineiros, 2 horas é o suficiente, já que as maiores trocas de umidade ocorrem no início. As condições padrões para testes da celulose e papel são:

TAPPI - Umidade Relativa: $50 \pm 2\%$
Temperatura: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$

A.B.C.P. - Umidade Relativa: $65 \pm 2\%$
Temperatura: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

6. TESTES FÍSICOS

6.1. Umidade (% seco)

Para facilidades de cálculos ao invés de se expressar umidade, usa-se calcular o % seco.

% seco da celulose ou do papel é definido como a porcentagem em peso de matéria seca de uma folha, depois de seca a uma temperatura de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

6.2. Gramatura

É definida como peso em gramas de celulose ou papel por metro quadrado de superfície.

6.3. Espessura

É medida num micrômetro e expressa em milímetros. Afeta quase todas as propriedades físicas, óticas e elétricas do papel.

6.4. Peso específico aparente

É comumente calculado dividindo-se a gramatura pela espessura da amostra. Como a folha de papel ou celulose é um material poroso, o peso específico assim determinado é um peso específico aparente. Isso se deve à utilização do volume total da amostra, levando-se em conta inclusive o volume de poros ou vazios.

$$\text{Peso específico aparente} = \frac{G}{E} \cdot 0,001$$

(g/cm³)

G = gramatura em g/m²

E = espessura em mm

0,001 = fator de conversão de unidades

6.5. Volume específico aparente

É o inverso do peso específico aparente:

$$V_e = \frac{1}{P_e}$$

(cm³/g)

onde:

P_e = peso específico aparente em g/cm³

V_e = volume específico aparente em cm³/g

6.6. Porosidade

O papel é um material altamente poroso, como mostra seu baixo peso específico (0,5 a 0,8) quando comparado com o da celulose pura (1,5).

A resistência do papel à penetração de ar é frequentemente usada como indicador da porosidade. Este teste dá o tempo que um volume determinado de ar (usualmente 100 cc) demora para atravessar uma área unitária (1 polegada quadrada) da folha de celulose ou papel, sob uma pressão constante.

6.7. Formação

A formação é definida como a uniformidade com que as fibras estão distribuídas na folha. Ela é julgada visual e subjetivamente, olhando-se a folha contra uma fonte de luz.

6.8. Lisura

Diz respeito à perfeição da superfície do papel.

7. TESTES MECÂNICOS

A resistência é bastante interessante para a maioria dos papéis pois os mesmos estão frequentemente submetido a forças em sua utilização.

Papel resistente é um termo vago uma vez que se deve especificar cuidadosamente o tipo de resistência apresentada.

7.1. Resistência à tração

É usualmente expressa em comprimento de auto-ruptura : é o comprimento de uma tira uniforme de papel que é suficiente para rompê-la sob a ação de seu próprio peso quando suspensa pela extremidade. É expresso pela seguinte relação:

$$CR = \frac{P \cdot 10^6}{G \cdot L}$$

onde:

CR = comprimento de auto-ruptura em metros

P = carga de ruptura média em kg

G = gramatura

L = largura da tira em mm

10^6 = fator de conversão

Quando a tira tem 15 mm de largura

$$CR = \frac{200.000 \cdot P}{3 \cdot G}$$

7.2. Esticamento ou Alongamento

Muitos aparelhos para testes de tração são equipados com medidores de alongamento que é tomado assim que a carga para ruptura é determinada.

O termo esticamento nos testes de papel mede a elongação até a ruptura que o papel sofre sob tensão. O resultado é expresso como porcentagem do comprimento original.

7.3. Resistência ao Arrebentamento ou Estouro

É expressa pelo Índice de Arrebentamento ou Estouro:

$$A = \frac{P}{G} \cdot 1000$$

A = Índice de Arrebentamento

P = pressão média (kg/cm²)

G = gramatura

1000 = fator de conversão

A pressão a considerar é a necessária para romper o papel, sendo aplicada por aparelhos diversos, dos quais os mais comuns são Mullen (hidráulico) e Schopper-Dolén (pneumático).

7.4. Resistência ao Rasgo

Expressa pelo Índice de Rasgo.

$$R = \frac{L \cdot 16 \cdot 100}{N \cdot G}$$

onde:

R = Índice de rasgo

L = Leitura média

N = número de corpos de prova empregado

G = gramatura

16 = fator de conversão

100 = área de rasgo (100 dm²)

7.5. Resistência ao Dobramento

Expressa pelo Número de Dobras Duplas.

O princípio deste teste é o contínuo dobramento sob tensão de uma tira de papel até esta se partir. Os resultados são sujeitos a variações, a menos que o corpo de prova tenha sido cuidadosamente climatizado e padronizado em sua largura.

C A P Í T U L O X I V

FLUXOGRAMA INDUSTRIAL DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE SULFATO NÃO BRANQUEADA

1. INTRODUÇÃO

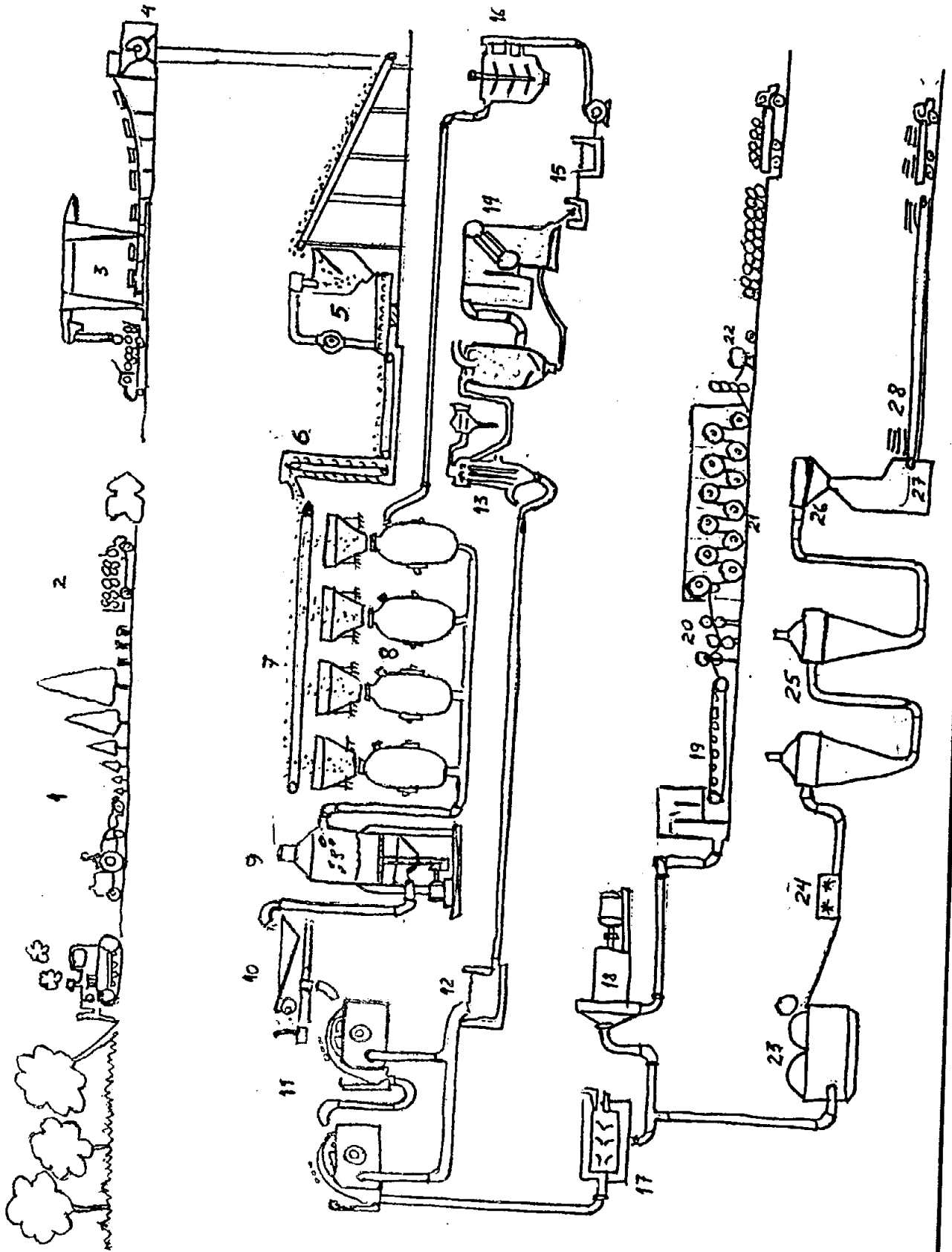
Neste capítulo serão apresentadas de forma sucinta, as principais operações industriais referentes à obtenção de celulose sulfato ou kraft não branqueada. Escolheu-se este processo para caracterização da obtenção industrial de celulose por ser o método mais importante atualmente para a produção de celulose química.

A título introdutório é a seguir apresentada a Figura XIV.1 que mostra uma esquematização geral da fabricação industrial de celulose sulfato. (Ver na página 108).

2. PREPARO DA MADEIRA

Toda madeira, para entrar no processamento industrial passa antes por uma série de operações cujo conjunto recebe a denominação geral de "exploração florestal". Para a Silvicultura o termo "exploração" significa todas as operações compreendidas entre a derrubada da árvore no campo e sua entrada na fábrica. As operações realizadas dependem sobretudo das condições encontradas no local e dos meios disponíveis para tal, porém, num sentido bastante objetivo, podemos resumí-las em corte e transporte. Para reafirmar a importância destas operações basta dizer que esta é a fase da exploração florestal que requer mais trabalho e capital. Uma exploração econômica é um importante requisito para o sucesso da prática florestal. Apesar da exploração entrar com aproximadamente 50% no custo final da madeira, esta é ainda entre nós relativamente barata, quando comparada com o preço europeu e norte americano. Isto nos permite obter um custo de fabricação de celulose similar ao destes centros adiantados, embora tenhamos altos custos de eletricidade e agentes químicos.

Figura XIV.1. : Fluxograma industrial da fabricação de celulose



1. Reflorestamento
2. Corte e transporte
3. Descarregamento
4. Picador
5. Classificador de cavacos
6. Elevador de cavacos
7. Silos
8. Digestores
9. Tanque de descarga
10. Peneira separadora de nós
11. Lavadores
12. Tanque
13. Evaporadores
14. Caldeira de recuperação
15. Causticadores
16. Decantador
17. Depurador
18. Refinador
19. Mesa plana
20. Prensa úmida
21. Secador
22. Papel
23. Prensa desaguadora
24. Afofadora
25. Ciclones secadores
26. Silo
27. Prensa enfardadora
28. Celulose

No Brasil a madeira chega à fábrica descascada e em toras de aproximadamente 2 metros de comprimento. É deixada armazenar no pátio de madeira e quando necessário, entra para a secção de preparo final da madeira para cozimento. Os fatores mais importantes nesta secção são: economia e limpeza. A limpeza é o fator mais importante para a produção de celulose de alta pureza. Nos últimos anos, o fator economia de madeira está sendo encarado de maneira mais séria e as operações no preparo da madeira são levadas de forma a haver uma perda mínima.

Para facilitar a penetração do licor, a madeira deve ser reduzida a fragmentos pequenos que na indústria recebem o nome de cavacos. Isto é feito em equipamentos denominados picadores. O picador consiste de um disco ao qual estão presas facas afiadas, levemente salientes: a extremidade da tora faceia a faca e esta, pela velocidade com que gira o disco, corta uma fatia finíssima da tora; esta fatia penetra por uma abertura no disco e dentro é quebrada em cavacos. O tamanho dos cavacos não é tão importante como sua uniformidade. Para classificá-los são usados jogos de peneiras que separam os cavacos maiores, os médios (ideais) e os pequenos ("finos"). Os maiores retornam ao picador para redução de tamanho, pois se entrarem no processo poderão sofrer uma sub-deslignificação. Os menores ou são jogados fora ou são queimados na caldeira, pois se permanecerem no processo sofrerão ataque drástico do licor de cozimento. Para folhosas, os cavacos finos podem permanecer pois mesmo sendo pequenos, possuem a maioria das fibras ainda inteiras, em virtude do menor comprimento de fibra.

Os cavacos de tamanho adequado são enviados (via esteiras ou elevadores de canecas) para os silos de armazenamento cuja finalidade é assegurar o abastecimento contínuo da fábrica.

Está-se tornando bastante difundido o armazenamento da madeira no pátio na forma de imensas pilhas de cavacos. Este processo de armazenamento permite uma série de

vantagens:

- a) menor necessidade de manipulação de toras na fábrica
- b) menores riscos pessoais (o setor correspondente ao pátio de madeira é o que apresenta maiores índices de acidentes numa fábrica de celulose)
- c) menor utilização de mão-de-obra
- d) menor área de pátio
- e) maior facilidade de movimentação do material (usam-se para isso tratores com lâminas)

3. DIGESTÃO OU COZIMENTO

O cozimento consiste numa hidrólise alcalina dos materiais não celulósicos e uma saponificação das resinas e gorduras. Estas reações químicas se processam para tornar os materiais solúveis e, portanto, facilmente removíveis. O cozimento é efetuado em digestores que são vasos cilíndricos de aço, com capacidade para altos volumes de cavacos. Os digestores variam consideravelmente quanto a capacidade de carga e quanto à maneira de circulação do licor. A operação de um digestor é relativamente simples. Os cavacos são retirados dos silos e descarregados diretamente nos digestores, ao mesmo tempo que é adicionado o licor branco na concentração desejada de reagentes. Ajustam-se os instrumentos de controle e o cozimento é levado a efeito nas condições pré-determinadas de pressão, temperatura e tempo.

4. DESCARGA DO DIGESTOR

Terminado o cozimento, descarrega-se o conteúdo do digestor (com auxílio de parte da pressão interna) para um tanque de descarga ou "blow tank". Neste tanque a celulose entra em contato com a atmosfera e perde

gases e parte do licor negro, que é drenado para fora. A simples expulsão da celulose do digestor para o tanque, sob pressão, é suficiente para individualizar as fibras.

5. SEPARAÇÃO DE REJEITOS GROSSIROS OU "NÓS"

A celulose recebe água, é diluída, e passa por uma peneira separadora de nós, onde os mesmos e os cavacos não digeridos são separados e seguem um dos seguintes caminhos:

- retornam ao digestor
- vão para a caldeira como combustível
- são desfibrados em refinadores de discos fornecendo pasta químico-mecânica

6. LAVAGEM DA CELULOSE

Os lavadores são equipamentos destinados a separar as fibras do licor negro que ainda permanece misturado a elas. São tambores de aço recobertos por uma tela de aço inox. O tambor tem um movimento rotativo no sentido horário e está mergulhado na suspensão de fibras. Ao se movimentar, as fibras aderem-se à tela e o líquido se escoia através das fibras e tela. Normalmente a celulose é lavada em uma série de três lavadores. O único lavador em que a celulose é lavada com água é o terceiro. No segundo a celulose é lavada com o filtrado do terceiro e no primeiro, com o filtrado do segundo. O filtrado do primeiro lavador é enviado à secção de evaporação para recuperação.

7. DEPURAÇÃO

Após lavagem a polpa é diluída e flue para os depuradores onde são separados os rejeitos (feixes de fibras e diminutos cavacos não cozidos).

8. DESTINOS DA CELULOSE

A celulose não branqueada, lavada e depurada pode seguir um dos seguintes caminhos:

- sofrer branqueamento
- ser prensada e vendida a fábricas de papel
- entrar diretamente para a fábrica de papel, se a indústria for integrada (produzir celulose e papel)

GENERALIDADES SOBRE A FABRICAÇÃO DO PAPEL

1. PAPEL: CONCEITUAÇÃO

O termo papel é genericamente dado a uma folha, formada, seca e acabada em uma máquina de papel, partindo-se de uma suspensão de fibras vegetais as quais foram desagregadas, refinadas e depuradas e tiveram ou não adição de outros ingredientes para dar ao produto final, características de utilização. Atualmente o papel pode ser também obtido de outros tipos de fibras, particularmente minerais ou sintéticas. O papel era usado inicialmente como um meio para escrever, entretanto com o desenvolvimento da civilização sua expansão foi enorme e papéis para escrever correspondem hoje a uma quantidade pequena do total produzido.

2. MANUFATURA DO PAPEL

É ela quase uma operação mecânica apesar dos aspectos químicos e físicos serem todos importantes na determinação final das propriedades da folha. A tendência das fibras celulósicas é de se unirem e assim permanecerem depois de secas: é este o princípio da fabricação do papel.

2.1. Desintegração da celulose

A primeira etapa na fabricação do papel consiste na preparação da chamada pasta, massa ou polpa para papel. Para isso retiram-se dos depósitos os tipos de fibras necessários à obtenção do papel desejado: a celulose apresenta-se na forma de chapas, semelhantes a papelão. Certos tipos de papéis são fabricados com uma espécie apenas de celulose, outros contém diversos tipos de fibras. A operação consiste na separação das fibras que se uniram durante a formação das placas. Esta separação é feita num enorme tanque de massa, cheio de água onde a celulose em placa é submetida à ação de facas giratórias em alta velocidade.

2.2. Refinação da massa

As fibras celulósicas na forma que vieram do cozimento ou branqueamento não servem para a obtenção de papéis de boa qualidade. Devem sofrer antes um tratamento mecânico conhecido por refinação. Durante a refinação, a fibra que está em suspensão na água submete-se a um processo puramente mecânico. Como consequência tem-se os seguintes fatos:

- a) destruição da primeira camada (parede primária) da fibra acompanhada do desfibrilamento superficial das paredes
- b) liberação dos grupos hidróxilos sobre a superfície externa da fibra, que adsorvem a água (ligações eletrostáticas). Isto provoca um inchamento da celulose.

Sob a ação do esmagamento e da hidratação as fibras ficam mais elásticas e mais plásticas, condicionando assim um contato mais íntimo entre as mesmas, dentro da folha de papel e aumentando as suas forças de ligação.

Durante uma refinação suave predomina o processo de hidratação (desfibrilamento) das fibras, enquanto que uma refinação severa conduz a um encurtamento das fibras pelo corte.

Desde os tempos em que apareceram as primeiras indústrias papeleras até hoje foram utilizadas variadíssimas concepções de máquinas refinadoras. Uma visando o corte intensivo das fibras, outras, querendo evitá-lo e conseguir somente desfibrilamento. Tentaram-se máquinas para encurtar o tempo de refinação, procuraram-se outras para economizar energia, etc.

As máquinas mais difundidas nas indústrias são classificadas em três grupos:

- Holandesas
- Refinadores cônicos
- Refinadores de discos

Para ensaios em laboratório existem diversos tipos de moinhos:

- Moinho Jokro
- Moinho Valley
- Moinho P.F.I.
- Moinho Lampen

2.3. Colagem do Papel

O papel é colado para resistir à penetração de líquidos, ou mais especificamente, resistir a penetração de água ou soluções aquosas.

Existem dois tipos de colagem de papel:

a) Colagem Interna: ocorre quando os materiais de colagem são misturados com a suspensão aquosa das fibras durante o processo de transformação em folha.

b) Colagem superficial: ocorre quando os materiais de colagem são aplicados na folha formada e parcialmente seca do papel.

A colagem superficial é quase tão velha quanto o papel. Quando o papel foi inventado na antiga China, por

muitos séculos ele foi usado exclusivamente para escrever . Para impedir a rápida penetração da tinta as folhas de papel eram mergulhadas em soluções diluídas de gomas ou outros adesivos e depois secadas ao ar.

2.3.1. Aplicações dos papéis colados

Os seguintes tipos de papel são usualmente colados:

- papéis de embrulho ou embalagens
- sacos de papel
- papéis de escrever
- papel off-set (para impressão colorida)
- papel sulfite
- papel buffon
- papéis envoltórios de alimentos
- cartolinas
- pratos de papelão

Como exemplos de papéis que não sofrem colagem:

- papel de jornal
- toalhas e guardanapos de papel
- papel higiênico
- papel mata-borrão
- papéis absorventes
- papel de filtro

2.3.2. Matérias-primas para colagem interna

Os vários produtos usados para a colagem interna são enumerados na lista abaixo:

Colas

Precipitantes

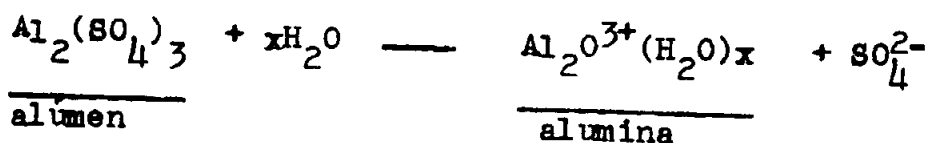
Cola de breu	alúmen
Emulsões de cera	aluminato de sódio
Colas fortificadas	resina ácida coloidal
Emulsões betuminosas	sais de metais trivalentes
Latex, silicônios	sais de metais trivalentes

2.3.3. Química da Colagem Interna com Cola de breu

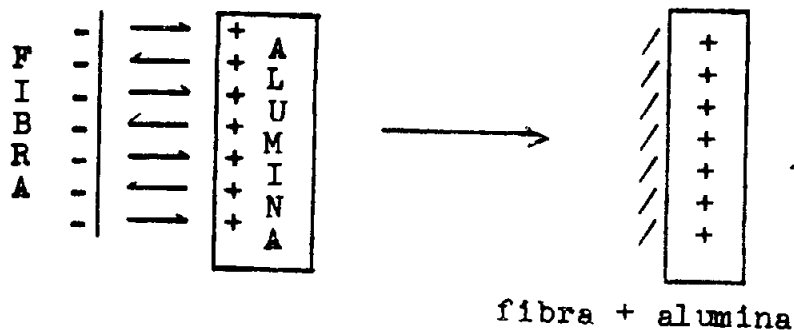
A química da colagem interna do papel é um assunto bastante controverso, existindo diversas teorias para explicá-la. Para mostrar a complexidade do assunto basta dizer que até 1948 existiam 1895 referências na literatura mundial sobre o mesmo.

Dentre as teorias propostas para explicar a colagem interna com breu uma bastante aceita é a "Teoria Eletrocoloidal" de Ostwald e Lorentz. Estes autores, através o uso de um eletróforo determinaram como sendo negativa a carga elétrica das fibras celulósicas.

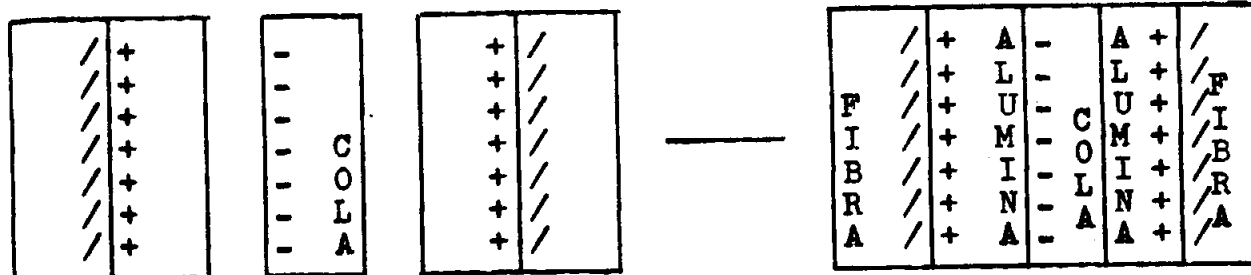
Por outro lado, o alumínio quando em solução aquosa origina a formação da alumina, de carga elétrica positiva.



Em virtude das diferenças de cargas, a alumina precipita-se sobre as fibras, formando uma capa sobre elas. Como há um excesso de alumina o conjunto fica carregado positivamente.



A cola de breu em solução aquosa e a um pH 4,5 - 5,0 é negativa e atrai os conjuntos de fibra e alumina.



2.3.4. Colagem Superficial

A colagem superficial difere da colagem interna porque o agente de colagem (amido ou goma animal) é aplicado à superfície do papel onde cimenta as fibras ao corpo do papel e deposita um filme mais ou menos contínuo na superfície do papel. A vantagem da colagem superficial é que este filme liso e fino, produzido na superfície do papel, não será raspado pela pena quando o papel for escrito e não permitirá o espalhamento da tinta. A resistência à penetração de óleo no papel é aumentada, visto que os poros superficiais do papel são obstruídos.

2.4. Adição de cargas

Cargas para papel são produtos inorgânicos adicionados à massa a fim de melhorar a qualidade do papel com respeito a certas propriedades.

As cargas mais comumente utilizadas são:

- argila (caolim)
- silicatos naturais
- carbonato de cálcio
- sulfato de cálcio
- dióxido de titânio

Pela utilização de cargas, pode-se obter melhorias nas seguintes propriedades do papel:

- textura (superfície)
- impressão
- gramatura: consegue-se um aumento na gramatura usando-se um material inerte e relativamente barato
- opacidade
- alvura

2.5. Aditivos Especiais

São produtos que praticamente não alteram o peso do papel, mas que colaboram para melhorar suas propriedades físico-mecânicas e superficiais.

Os principais aditivos, normalmente utilizados na indústria papeleira são:

- amido
- latex
- resinas artificiais

2.6. Coloração do papel

O papel é tingido por meio de corantes, geralmente de natureza orgânica, que são misturados à massa de celulose antes que a folha seja formada.

Cuidados especiais devem ser tomados na preparação das cores para manter um produto de cor uniforme.

2.7. Formação da Folha

No passado, a fabricação de papel era um processo inteiramente manual. No final do século XVIII surgiu na França um processo para a fabricação automática do produto que porém não chegou a alcançar sucesso. Mas a máquina contínua, praticamente igual a atual, nasceu com os irmãos Fourdrinier, na primeira metade do século XIX. Desde então, grandes aperfeiçoamentos nas técnicas de fabricação fizeram da indústria do papel uma das mais importantes do mundo econômico.

Após a preparação, a massa já está quase pronta a ser enviada à máquina formadora. Deve ter no entanto uma consistência exata para não haver variações na gramatura do papel produzido. O controle da consistência é feito numa caixa de alimentação ou de entrada, pouco antes da máquina formadora.

A máquina formadora é constituída de 2 secções:

A) Secção Úmida - Consiste inicialmente de uma tela para onde a suspensão de fibras é enviada. Esta tela executa um movimento horizontal contínuo e sobre ela vai sendo formada a folha úmida. Nesta secção há retirada de água da massa de 3 formas:

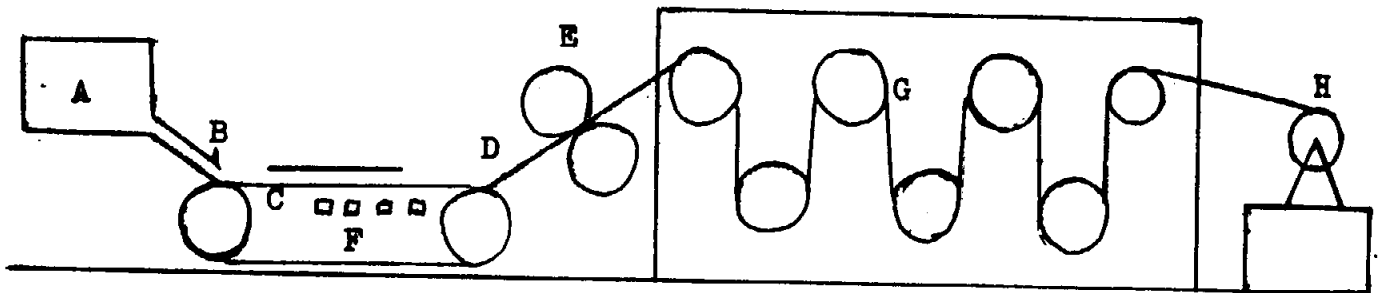
- por gravidade
- por vácuo (caixas de vácuo)
- por prensagem

Na saída da tela a folha úmida sofre uma prensagem entre dois cilindros (prensa úmida) onde é efetuada a última retirada de água nesta secção.

B) Secadores - A folha de papel produzida na secção úmida da máquina desliza a seguir sobre cilindros aquecidos. Dessa maneira o papel vai-se enxugando. Esta vem a ser a última forma de retirada de umidade do papel (por aquecimento) e justamente a mais onerosa.

No final do processo de fabricação o papel é enrolado em um cilindro. Uma vez cheio, o rolo é rebobinado, formando cilindros menores que são mais facilmente transportados.

Figura XV.2 : Máquina Formadora (Fourdrinier)



- A - Caixa de entrada
- B - Nível para controlar entrada da suspensão de fibras
- C - Tela
- D - folha úmida
- E - prensa úmida
- F - caixas de sucção
- G - cilindros secadores
- H - rolo de papel ou bobina

C A P Í T U L O X V I

CONÍFERAS (Gymnospermae) E FOLHOSAS (Angiospermae)

NA FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

1. INTRODUÇÃO

Embora representando 50% da área florestal que recobre o globo, as folhosas por muito tempo foram deixadas em segundo plano pelos produtores de papel. Este desinteresse decorria do fato destas espécies não ocorrerem em maciços puros, de muitas delas absorverem água com grande facilidade impedindo o transporte fluvial, de apresentarem densidades geralmente elevadas e, principalmente por apresentarem menor comprimento de fibra pois importância especial foi dada a esta dimensão da fibra durante muitos anos. Era conceito difundido que a resistência do papel estava associada unicamente ao comprimento das fibras. A partir de 1960 passou-se a observar que outras características da madeira influenciam de maneira complexa muitos aspectos da produção do papel.

O grande desenvolvimento que vem sofrendo nos últimos anos a indústria papeleira passou a pressioná-la no sentido de se obter mais e de forma mais barata, as matérias-primas vegetais indispensáveis ao seu funcionamento. O sucesso alcançado pelas espécies do gênero Eucalyptus na produção de papel e celulose em países mediterrânicos, latino-americanos e na Austrália contribuiu decisivamente para a quebra do errôneo conceito que só de coníferas se obtinha papel de boa qualidade. Além das considerações sobre as características anatômicas das madeiras, o fator econômico muito contribuiu para o aumento da utilização das folhosas pela indústria de celulose. A madeira de coníferas custa pelo menos 20% e às vezes 50% mais que a de folhosas.

Todas estas observações não querem significar porém que a utilização de madeira de folhosas para produção de celulose seja recente. Em 1853, um processo para transformar madeira de bétula em celulose foi patenteado na Inglaterra .

No ano seguinte, a primeira fábrica comercial usando o álamo como matéria-prima foi fundada na América. Celulose de eucalipto também foi produzida com sucesso há mais de meio século, tendo sido estabelecida em Portugal a primeira fábrica.

2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MADEIRAS DE CONÍFERAS

As madeiras de coníferas são bastante uniformes em estrutura. Os principais elementos lenhosos são os traqueídeos, chamados comumente de "fibras" e as células de parênquima. Volumetricamente, a relação percentual entre traqueídeos e parênquima é 9:1. Os traqueídeos são células longas em relação ao seu diâmetro: variam de 1 a 9 mm em comprimento e de 30-60 microns em diâmetro ou largura. Algumas espécies apresentam anéis de crescimento bem definidos, compostos de um lenho inicial de células com paredes delgadas, e de um lenho tardio, com traqueídeos de paredes espessas. Tanto comprimento de fibra como espessura da parede celular variam bastante em coníferas. Há considerável variação destas características entre espécies, dentro da espécie e dentro de uma única árvore. Em virtude da uniformidade da estrutura, as alterações na espessura da parede são intimamente correlacionadas com a densidade da madeira. Por esta razão a densidade é usualmente aceita como um bom índice de qualidade da madeira. Existe também uma alta correlação entre densidade da madeira e relação lenho inicial/lenho tardio, visto que o aumento da porcentagem de lenho tardio corresponde a maior quantidade de fibras com paredes espessas. Assim, em termos práticos a densidade pode ser utilizada para se avaliar a qualidade da madeira. Entretanto, deve-se levar em consideração que muitas vezes a porção central do caule, devido a formação do cerne, tem suas cavidades celulares preenchidas por extrativos, e a densidade é bastante alta, sem que haja correlação com espessura da parede ou relação entre lenhos inicial e tardio.

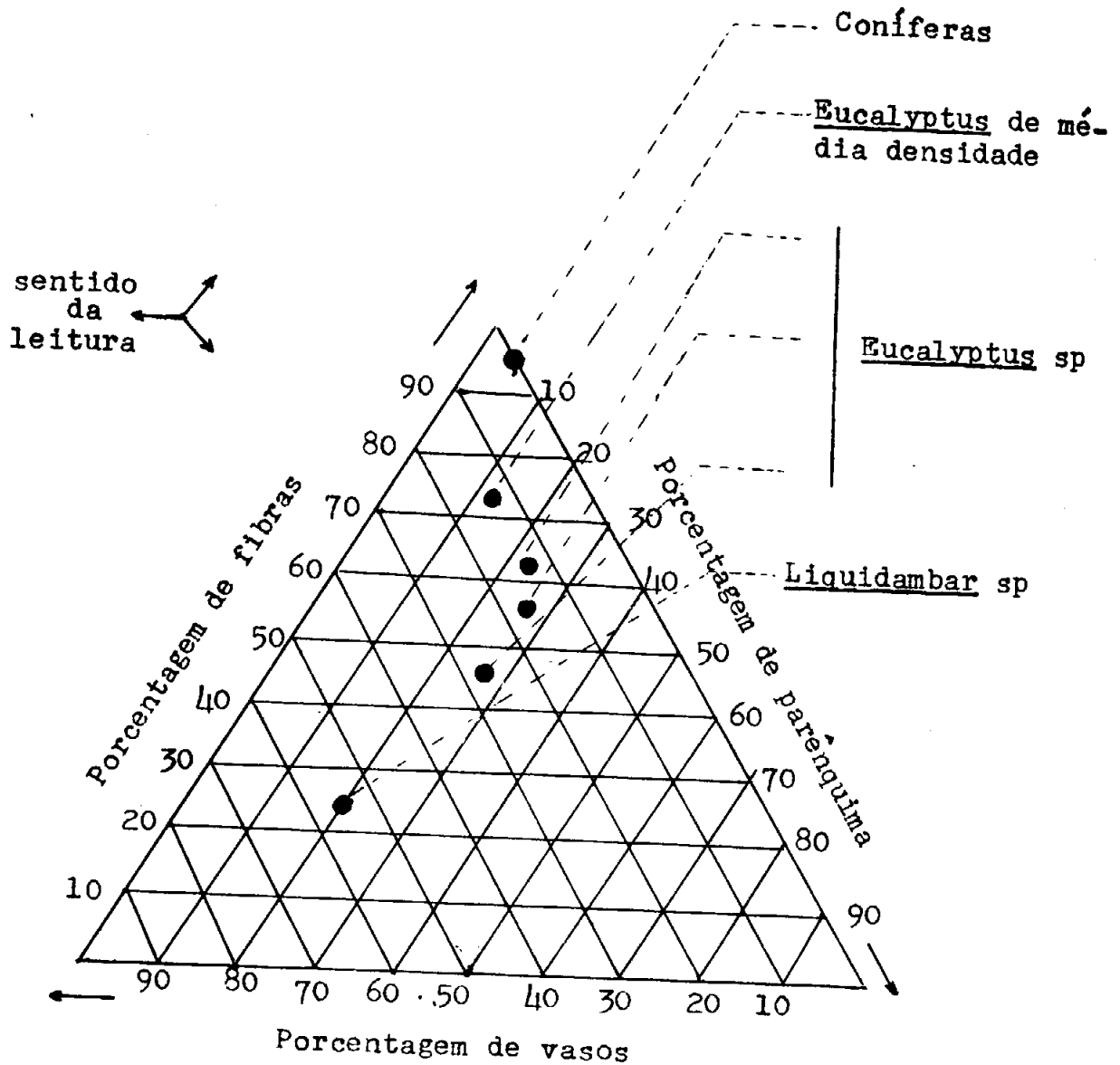
3. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MADEIRAS DE FOLHOSAS

Além do número extremamente maior de espécies que compõem este grupo de vegetais, existe uma ampla variação na estrutura de suas madeiras. Vasos, parênquima, fibras libríformes, fibro-traqueídeos e outras células especializadas arranjam-se em inúmeras formas para compor suas madeiras. Também para folhosas, o comprimento da fibra e a espessura da parede celular são características importantes. Entretanto para estas madeiras a densidade não depende apenas da espessura da parede celular, mas também da proporção dos vários tecidos presentes. Dentro de uma espécie, esta proporção é mais ou menos constante e a espessura da parede controla as variações de densidade. Isso é verdadeiro também dentro de muitos gêneros. Entretanto, para espécies de gêneros diferentes, as variações em densidade não mostram apenas a espessura da parede mas também a proporção e dimensão dos elementos presentes. As fibras libríformes de folhosas são curtas e finas. O comprimento varia de 0,7 a 2 mm e a largura de 10 a 30 microns. Os vasos são muito mais largos: sua largura pode variar de 50 microns ou menos até 300 microns. As células parenquimatosas são curtas, de paredes delgadas e com largura semelhante à das fibras.

Do exposto anteriormente, conclue-se que para folhosas, a avaliação de uma madeira para produção de celulose deve levar em conta o número e o arranjo dos tecidos lenhosos constituintes, além de se considerar o comprimento da fibra e a espessura da parede celular. Evidentemente, não se deve esquecer que muitas outras características da madeira influenciam a qualidade da celulose. Densidade da madeira, comprimento de fibra e espessura da parede celular são parâmetros fáceis de se medir e por isso são intensivamente usados em avaliação das qualidades das madeiras.

A determinação da proporção entre fibras libríformes, vasos e parênquima (radial e longitudinal) é feita em seções transversais da madeira, com o auxílio do microscópio .

Frey-Wissling & Aeberli, citados por Dadswell & Wardrop (1960), apresentaram um método gráfico para relacionar estes três tipos de elementos anatômicos. O método consiste num triângulo equilátero, em que cada lado corresponde às porcentagens de um determinado elemento anatômico:



Observe-se por exemplo que as madeiras de coníferas localizam-se próximo ao vértice superior do triângulo . Muitas espécies de Eucalyptus também se situam perto deste ápice . Quanto mais próximo a este vértice, maior o teor de fibras que a madeira contém.

4. VANTAGENS DAS CELULOSES DE FOLHOSAS (FIBRAS CURTAS)

Serão enumeradas aqui, algumas das propriedades em que as folhosas são superiores às coníferas, e a seguir aquelas em que são inferiores. A exposição das vantagens e desvantagens conduzirá naturalmente ao estudo da viabilidade da mistura dos dois tipos de celulose, na qual poderão ser combinadas as propriedades desejáveis de ambas.

As vantagens das pastas de folhosas incluem as seguintes:

a) Fibras mais curtas oferecem melhor formação

O termo formação é usado na indústria papeleira para se referir às variações localizadas na densidade superficial da folha. Se um pedaço de papel é colocado contra a luz, variações na opacidade podem ser geralmente percebidas, indicando que diferentes quantidades de material obstruem a passagem da luz em determinadas áreas da folha. Esta aparência mosqueada se deve a uma floculação das fibras durante o processo de fabricação do papel, quando as fibras estão dispersas em água. As fibras mais longas emaranham-se mais facilmente uma nas outras e esse maior grau de floculação acarreta pior formação.

b) Fibras mais finas dão melhores propriedades superficiais

Em igualdade de condições, as fibras mais finas tendem a dar uma folha com superfície mais lisa.

c) Boas propriedades mecânicas

Fibras curtas podem produzir papéis com propriedades mecânicas muito boas. Alta resistência ao rasgo, porém, não pode ser conseguida com fibras curtas somente.

d) Menor resistência ao fluxo

As celulosas de fibras curtas, quando dispersas em água ou outros líquidos, mostram uma menor resistência ao fluxo que celulosas de fibras longas.

e) Menor teor de lignina na madeira

As folhosas normalmente contêm menos lignina que coníferas (valores médios de 22 e 29% respectivamente). Como o teor de celulose é quase o mesmo para folhosas e coníferas, a diferença no teor de lignina é compensada pelo teor mais elevado de hemicelulosas nas folhosas (ao redor de 35%) contra aproximadamente 28% para coníferas). O menor teor de lignina pode resultar num consumo menor de produtos químicos durante o cozimento e em tempos mais curtos de digestão.

f) Maior teor de hemicelulosas

As hemicelulosas são constituintes desejáveis nas celulosas, do ponto de vista de aumentar o rendimento e pelos efeitos benéficos na ligação interfibras e na resistência da celulose.

5. DESVANTAGENS DAS CELULOSAS
DE FOLHOSAS

a) Menor resistência ao rasgo

O ensaio de rasgo é diferente da maioria dos ensaios das propriedades do papel, porque a carga é aplicada sobre uma área muito pequena, resultando em altas concentrações de pressão. No papel as fibras mais longas distribuem

a carga mais efetivamente que as fibras curtas. Um traqueído, tendo comprimento maior, necessita de uma força maior para arrancá-lo do resto da estrutura da folha. Na prática a resistência ao rasgo das celuloses de folhosas pode ser elevada pela incorporação de fibras longas de coníferas.

b) Resistência ao dobramento

O comprimento de fibra tem influência direta na resistência ao dobramento, principalmente a baixos graus de moagem. Sob estas condições, a um mesmo grau de refinação, as celuloses de coníferas podem apresentar resistências ao dobramento de 10 a 15 vezes maiores que as de folhosas. Com o prolongamento da refinação, as ligações interfibras aumentam, provocando uma elevação na resistência ao dobramento. Nestas condições pode-se obter alta resistência ao dobramento mesmo para celulose de fibras curtas.

c) Menor resistência da folha úmida

A importância da resistência da folha úmida na fabricação do papel reside na relação que ela mantém para a velocidade na qual a máquina pode correr sem que haja quebras frequentes na parte úmida.

d) Impressão

A presença de vasos em folhosas pode ser prejudicial quando forem obtidos papéis de impressão a partir de madeira das mesmas: fragmentos de vasos podem tender a se levantar da superfície da folha durante a operação da impressão.

e) Efeitos da refinação

A refinação das fibras de celulose produz numerosos efeitos primários, entre eles o desfibrilamento (afrouxamento da estrutura fibrosa) e cortes transversais das fibras. O desfibrilamento facilita a ligação entre as fibras e o corte, por diminuir o comprimento médio das fibras, le-

va a uma melhor formação. Com celulosas de fibras curtas deve-se minimizar a ação de corte, enquanto que com fibras longas o encurtamento pode ser desejável para melhorar a formação.

CAPÍTULO XVII

CELULOSE DE Eucalyptus spp

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com a crescente demanda de madeira para a produção de celulose e com a importância cada vez maior que as madeiras de folhosas adquirem para este fim, o gênero Eucalyptus tem-se constituído numa das principais fontes de matéria-prima de fibras curtas. Entretanto, devido a grande diversidade de espécies existentes, é difícil considerá-lo como fornecedor de uma madeira bem definida para a produção de celulose. Além disso, a facilidade de hibridação entre muitas espécies do gênero colabora para uma maior desuniformidade nas qualidades de suas madeiras. Estes, dentre outros fatores, obrigam aos pesquisadores em genética florestal e em tecnologia de celulose para papel, juntamente com técnicos industriais, a acurados estudos visando obter a maximização das características desejáveis para determinados fins.

Aproximadamente duas dezenas de espécies de Eucalyptus desenvolvem-se com alto vigor, produzindo madeira em ciclos curtos, em nosso país. Dentre as muitas utilizações destas madeiras, destacam-se postes, mourões, dormentes, madeira serrada e celulose para papel. Para esta última finalidade entretanto, apenas duas espécies, Eucalyptus saligna e Eucalyptus grandis formam aproximadamente 80% da matéria-prima consumida pela indústria. Outras espécies que se desenvolvem a contento e são utilizadas ou se constituem em espécies potenciais para tal utilização são: E.globulus, E.robusta, E.viminalis, E.citriodora, E.tereticornis, E.paniculata, E.maculata, E.decaisneana, E.urophylla, E.maculata, E.pilularis e E.camaldulensis.

2. O GÊNERO EUCALYPTUS

O gênero Eucalyptus, descrito por L'Heritier, pertence à família das Mirtáceas e conta com cerca de seiscentas espécies e grande número de variedades e híbridos. Com exceção de umas poucas espécies, a grande maioria é originária da Austrália, onde formam densas e vastas florestas. Atualmente acha-se disseminado por quase todas as regiões tropicais e sub-tropicais do planeta, encontrando condições extremamente propícias na região centro-sul do Brasil.

3. CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

Dentro do gênero Eucalyptus existem amplas diferenças entre as espécies para a produção de celulose. Dentre estas diferenças destacam-se: espécie, idade, tamanho da árvore, qualidade silvicultural da árvore e qualidade da madeira. Basicamente, as principais causas determinantes do comportamento das madeiras de Eucalyptus na produção de celulose são: densidade da madeira e teor de extrativos. Para processos químicos e semi-químicos, o teor de extrativos influencia particularmente o consumo de reagentes químicos e o rendimento em celulose. A densidade da madeira exerce sua maior influência nas propriedades estruturais e mecânicas do papel ou papelão. A indústria de celulose geralmente limita a seleção da matéria-prima às madeiras de baixa a média densidades. Entretanto, a utilização de madeiras densas para fabricação de papéis para impressão e escrita tem sido preconizada e adotada com sucesso.

A principal característica da madeira de Eucalyptus é o seu baixo comprimento de fibra, que varia normalmente entre 0,7 a 1,2 mm. Este detalhe é de fundamental importância pois, para uma mesma quantidade de madeira, em comparação com outras folhosas, Eucalyptus possui muito mais fibras. Esta característica confere alta capacidade de ligação entre as diminutas fibras e assegura-se assim a obtenção de papéis de boa resistência.

Com a finalidade de permitir uma perfeita visualização das principais características da madeira de diversas espécies, são apresentados os Quadros XVII.1 e XVII.2.

Quadro XVII.1 : Dimensões das fibras e densidade básica de madeiras de Eucalyptus spp

E s p é c i e	F i b r a			Densidade básica da madeira ₃ (g/cm ³)
	Comprimento (mm)	Largura (μ)	Espessura da parede (μ)	
<u>E.saligna</u> (8 anos)	0,759	15,77	4,61	0,530
<u>E.saligna</u> (13 anos)	0,945	18,44	5,22	0,610
<u>E.paniculata</u> (6 anos)	0,871	16,72	6,02	0,680
<u>E.paniculata</u> (10 anos)	0,938	16,94	6,16	0,721
<u>E.citriodora</u> (7 anos)	0,915	15,50	5,37	0,637
<u>E.citriodora</u> (13 anos)	0,943	15,89	5,74	0,738
<u>E.maculata</u> (7 anos)	0,885	17,15	4,51	0,647
<u>E.tereticornis</u> (7 anos)	0,828	14,80	4,23	0,512
<u>E.grandis</u> (7 anos)	1,060	18,60	3,20	0,581
<u>E.robusta</u> (6,5 anos)	1,070	19,00	3,40	0,452
<u>E.viminalis</u> (11 anos)	1,130	16,80	3,40	0,512
<u>E.decaisneana</u> (3 anos)	0,907	18,70	3,50	0,466
<u>E.globulus</u> (4 anos)	1,030	17,30	3,40	0,479

Quadro XVII.2 : Composição química da madeira de Eucalyptus spp (%).

E s p é c i e	Solubilidade			Teor de		
	agua quente	álcool benze- no	NaOH 1%	Celulo se Cross & Be- van	ligni- na	pento sanas
<u>E. saligna</u> (8 anos)	4,71	1,57	17,76	61,52	18,66	18,75
<u>E. saligna</u> (13 anos)	7,42	1,67	20,77	57,36	21,60	16,85
<u>E. paniculata</u> (6 anos)	4,34	0,95	15,43	62,98	17,76	24,95
<u>E. paniculata</u> (10 anos)	5,52	1,32	16,11	58,44	26,48	19,62
<u>E. citriodora</u> (7 anos)	4,09	2,86	16,89	61,45	15,30	23,53
<u>E. citriodora</u> (13 anos)	4,48	2,68	19,32	56,72	17,75	18,12
<u>E. maculata</u> (7 anos)	4,57	2,07	19,92	58,82	17,53	24,73
<u>E. tereticornis</u> (7 anos)	5,05	0,56	17,23	60,22	22,82	19,25
<u>E. grandis</u> (7 anos)	3,2	2,60	13,70	55,00	26,20	17,30
<u>E. decalpsneana</u> (3 anos)	1,9	1,4	17,70	52,70	23,60	18,90
<u>E. viminalis</u> (11 anos)	3,8	1,60	12,2	52,40	23,20	17,30

Os valores apresentados nos Quadros XVII.1 e XVII.2 foram compilados de diversos trabalhos de pesquisas realizados no Departamento de Silvicultura da Escola Superior de Agricultura "LUIZ DE QUEIROZ".

4. PRODUÇÃO DE CELULOSE DE MADEIRA DE EUCALYPTUS

Todos os eucaliptos podem ser transformados em celulose pelos processos tradicionais e produzem celuloses de qualidades variáveis, dependendo de inúmeros fatores inerentes ao próprio processo ou à qualidade da madeira. Frequentemente árvores jovens são mais propícias para este fim que madeiras adultas da mesma espécie, as quais produzem celuloses não tão satisfatórias.

4.1. Histórico

4.1.1. No mundo

A primeira referência relativa à utilização de madeira de Eucalyptus para produção de celulose provem de Portugal. Celulose sulfito foi obtida por D.E. Bergqvist, em 1906, a partir de E.globulus. Entretanto, devido a competição com a celulose mais barata de esparto, somente em 1919 - 1920 é que se passou a produzir comercialmente celulose sulfito branqueada de eucalipto em Portugal, que a exportava para a Inglaterra.

É sabido também que pasta mecânica de Eucalyptus globulus e E.camaldulensis era produzida em escala comercial por volta de 1914-1918 na Espanha. Alguns estudos são relatados nesta mesma época na França (pela Escola Papeleira de Grenoble) e nos Estados Unidos (E.globulus, E.cladocalyx e E.tereticornis). As celuloses obtidas nos Estados Unidos o foram pelos processos sulfato, soda e "hipo" (lixívia contendo NaOH e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). E.globulus produziu celuloses de boas qualidades, E.tereticornis era menos satisfatório e E.cladocalyx conduziu a celuloses de baixas qualidades.

Na Austrália, onde se localizavam as maiores áreas florestais com Eucalyptus, os problemas iniciais foram maiores que nos outros países. Isso se devia às florestas naturais mistas, com inúmeras espécies e com árvores a diferentes

idades. Era difícil obter-se um material uniforme para pesquisas. As primeiras tentativas bem sucedidas foram realizadas por volta de 1914 com E.globulus e E.regnans. Em 1914 - 1915, um famoso engenheiro do Forest Products Laboratory (Madison, Wisconsin, USA), conduziu experimentos com E.regnans, E.globulus e E.obliqua, para produção de celulose soda. Os resultados obtidos pelo eminente pesquisador foram desencorajadores e supôs-se que não existia muito futuro para a indústria de celulose de eucalipto. O governo australiano entretanto, enviando amostras para estudos na Noruega, Canadá e Carolina do Norte (EE.UU.), recebeu respostas totalmente favoráveis à produção de celulose sulfato e soda de E.dalrympleana e E.delegatensis. A partir daí, investigações sistemáticas de inúmeras outras espécies passaram a ser realizadas e atualmente na Austrália pode-se encontrar informações sobre dezenas de espécies, digeridas pelos mais diferentes processos de obtenção de celulose. A produção comercial australiana repousa sobre as espécies E.regnans, E.obliqua, E.globulus, E.marginata, E.diversicolor, E.calophylla, E.delegatensis, E.eugenioides e E.sieberiana, dentre outras.

A partir de 1940, houve um incremento maciço do uso de Eucalyptus em muitos países, tais como: Angola, Brasil, Chile, Congo, Espanha, Índia, Itália, Marrocos e Portugal. O processo dominante é o sulfato embora pastas semi-químicas (CSSC e NSSC) sejam também comuns. É importante mencionar-se ainda que relativos sucessos são obtidos pelos processos mecânicos, bissulfito e pré-hidrólise sulfato, em alguns países. Pasta mecânica de boa qualidade é rara a partir de Eucalyptus, a não ser aquela obtida de árvores maduras de E.regnans, na Austrália.

Watson & Cohen (1969) apresentaram interessante quadro histórico relativo a países produtores de celulose de Eucalyptus e que se encontra a seguir, adaptado pelos autores deste trabalho.

Quadro XVII.3 : Países produtores de celulose de Eucalyptus spp

Países	Principais espécies	Processos	Produção iniciada	
			em laboratório	comercialmente
África do Sul	<u>E.saligna</u> <u>E.grandis</u>	Sulfato Sulfito NSSC Mecânico	1943	1944
Angola	<u>E.saligna</u>	Sulfato	-	1962-1963
Austrália	vide texto	Sulfato Sulfito NSSC Soda Mecânico	1914	1924
Brasil	<u>E.saligna</u> <u>E.grandis</u> <u>E.urophylla</u>	Sulfato NSSC Meçano- químico	1925-1927	1927
Chile	<u>E.globulus</u> <u>E.viminalis</u> <u>E.citriodora</u>	Sulfato	-	-
Espanha	<u>E.globulus</u> <u>E.camaldulensis</u>	Sulfato Bissulfato	1945-1950	1945-1950
Índia	<u>E.globulus</u> <u>E.grandis</u>	Sulfato Soda CSSC Mecânico	1942	1962
Israel	<u>E.camaldulensis</u>	Sulfato CSSC	-	-
Itália	<u>E.camaldulensis</u> <u>E.trabuti</u> <u>E.botryoides</u> <u>E.viminalis</u> <u>E.saligna</u>	Sulfato NSSC CSSC Bissulfato Mecânico	1954	1965-1966
Marrocos	<u>E.camaldulensis</u>	Sulfato	-	-
Portugal	<u>E.globulus</u> <u>E.camaldulensis</u> <u>E.saligna</u>	Sulfato NSSC Sulfito Pré-hidrólise Sulfato	1900-1906	1906-1920

CSSC/ processo semiquímico soda a frio

NSSC/ processo semiquímico sulfito neutro

4.1.2. No Brasil

O Brasil foi um dos primeiros países a utilizar Eucalyptus para a produção de celulose e atualmente esta indústria tem expandido enormemente.

Em 1925, a Companhia Paulista de Estradas de Ferro, responsável através do Dr. Edmundo Navarro de Andrade pela introdução dos eucaliptos no Brasil, enviou para o Forest Products Laboratory, em Madison, Wisconsin, USA, madeiras de E. saligna (15 anos) e E. tereticornis (13 anos) para experiências visando a produção de celulose. As celuloses foram obtidas pelos processos sulfato, soda, sulfito e mecânico. O processo mecânico mostrou-se anti-econômico devido o alto consumo de energia para a produção de pasta de baixa qualidade. Os processos alcalinos forneceram rendimentos satisfatórios para celulose branqueada (38 a 46%). Celulose sulfito de boa qualidade foi obtida de E. saligna enquanto aquela obtida de E. tereticornis era bem inferior.

Baseada nestes resultados, a firma Gordinho-Braune & Cia., em Jundiaí-S.P. iniciou em 1927-1928 a fabricação de vários tipos de papel com celulose sulfito de E. saligna em mistura com celuloses importadas ou pasta mecânica de Araucaria angustifolia.

Depois do êxito alcançado por esta pequena firma, anos mais tarde, outras indústrias se dedicaram à fabricação de papel de Eucalyptus. Dentre as pioneiras podem ser citadas: Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo, Cia. Melhoramentos de São Paulo, Cia. Suzano de Papel e Celulose, Indústrias de Papel Simão, Champion Papel e Celulose, Indústrias Klabin do Paraná de Celulose, dentre outras. Atualmente inúmeras indústrias se dedicam à produção de celuloses sulfato, sulfito, bissulfito, sulfito neutro, soda a frio e pasta mecano-química de Eucalyptus. Por outro lado, muitas outras estão em fase de implantação para esta finalidade.

4.2. Propriedades das celuloses

Pasta mecânica de boa qualidade não é produzida a partir das madeiras de Eucalyptus que se desenvolvem entre nós. A pasta mecano-química, usada em pequena porcentagem em misturas para fabricação de papel jornal, é relativamente escura e necessita um alvejamento para esta utilização. A celulose bissulfito mostra razoável resistência e alvura para a celulose não branqueada. Celulose semi-química obtida pelo processo sulfito-neutro apresenta altos rendimentos e resistências razoavelmente boas.

O tipo de celulose química mais comum no Brasil é aquele obtido pelo processo sulfato. As pastas assim produzidas caracterizam-se por elevadas resistências à tração e ao arrebentamento e relativamente boa resistência ao rasgo. Os rendimentos conseguidos através um processo tradicionalmente possuidor de baixos rendimentos que é o sulfato, podem ser considerados bons (45-55% para celulose não branqueada e 40-50% para celulose branqueada). O branqueamento deste tipo de celulose é relativamente fácil. Uma celulose sulfato de Eucalyptus saligna com número de permanganato entre 15 a 17 pode ser branqueada pelo processo tradicional em três estágios (cloração ácida, extração alcalina e hipoclorito) até 80% de alvura, usando-se apenas 5-6% de cloro ativo e 1,5% de NaOH, sobre o peso de celulose absolutamente seca.

Utiliza-se celulose de Eucalyptus para a fabricação de quase todos os tipos de papel, cartolinas e papelões, destacando-se os papéis para escrita e impressão, embalagens, industriais, etc.

CAPÍTULO XVIII

CELULOSE DE Pinus

1. O GÊNERO Pinus

O gênero Pinus engloba mais de 100 espécies e a maioria delas representa importante fonte de matéria-prima para a indústria de transformação de madeira. Os Pinus também se constituem nas principais coníferas utilizadas mundialmente na fabricação de celulose. Existem algumas razões para que isso ocorra: sua madeira possui uma combinação não usual de boas propriedades, os recursos florestais são facilmente renováveis e as celulosas obtidas são geralmente de ótima qualidade.

2. CARACTERÍSTICAS DAS MADEIRAS

Existe publicada na literatura mundial uma considerável quantidade de artigos a esse respeito. Para efeito de melhor compreensão, dividiu-se este capítulo em dois estudos: madeira juvenil e madeira adulta.

2.1. Madeira juvenil em Pinus

Há muito tempo se reconhece que a madeira formada inicialmente na maioria das plantas lenhosas é diferente da formada na maturidade das mesmas. Esta madeira recebe a denominação de madeira juvenil enquanto a madeira formada nos estágios mais avançados da idade da árvore chama-se madeira adulta. Não existe transição abrupta entre os estágios de juvenilidade e maturidade. A transição é gradual e ocorre durante alguns anos. Em nossas condições, Foelkel e colaboradores (1975) assinalam que Pinus elliottii encerra seu período de juvenilidade entre os 7 e 9 anos.

As características da madeira juvenil diferem consideravelmente quando comparadas com as da madeira adulta da mes-

ma árvore. Normalmente observa-se que a madeira juvenil possui menor densidade, fibras mais curtas e de paredes mais delgadas, menor proporção de lenho tardio e maior teor de lignina.

2.2. Madeira adulta em Pinus

Dimensões das fibras e composição química das madeiras de Pinus são provavelmente os assuntos mais estudados na ciência da madeira. Entretanto, em virtude das variações entre espécies, entre árvores da mesma espécie e dentro da mesma árvore, os resultados são expressos como amplas faixas de variação.

Algumas características obtidas de madeiras de Pináceas que se desenvolvem a contento no Brasil são apresentadas a seguir, no Quadro XVIII.1.

Quadro XVIII.1. : Características das madeiras de Pinus sp

Característica	Comprimento da fibra (mm)	Espessura da parede celular (μ)	Densidade básica (g/cm^3)	Extratos em álcool benzeno (%)	Teor de celulose (%)	Teor de lignina (%)
Espécie						
<u>P.elliottii</u> (8 anos)	3,1	5,4	0,420	2,9	49,1	29,8
<u>P.taeda</u> (11 anos)	2,8	5,0	0,316	2,1	48,8	28,8
<u>P.caribaea</u> var. hondurensis(8 anos)	3,6	5,1	0,347	1,7	46,3	30,8
<u>P.caribaea</u> var. caribaea (4 anos)	2,8	9,7	0,334	-	-	-
<u>P.caribaea</u> var. bahamensis(6 anos)	3,0	10,0	0,427	-	-	-
<u>P.oocarpa</u> (6 anos)	3,0	5,7	0,362	-	-	-
<u>P.oocarpa</u> (12 anos)	3,6	7,8	0,412	-	-	-
<u>P.oocarpa</u> (13 anos)	3,8	9,0	0,441	-	-	-
<u>P.elliottii</u> (6 anos)	-	-	0,329	5,7	48,6	29,2
<u>P.elliottii</u> (9 anos)	-	-	0,338	3,0	48,4	28,2
<u>P.elliottii</u> (12 anos)	-	-	0,344	3,5	52,0	26,0
<u>P.taeda</u> (6 anos)	-	-	0,328	2,8	52,3	29,1
<u>P.taeda</u> (9 anos)	-	-	0,328	2,8	51,1	28,2
<u>P.taeda</u> (12 anos)	-	-	0,335	3,3	52,4	28,7
<u>P.elliottii</u>						
-madeira juvenil	1,5-2,5	5-7	0,30-0,35	3-5	48-50	29-30
-madeira adulta	3,0-4,0	7-10	0,40-0,45	2-3	50-52	26-28

3. PRODUÇÃO DE CELULOSE

Em razão dos problemas encontrados para produção de celulose de Pinus por métodos ácidos, estas madeiras são usualmente processadas em meio alcalino. Celulose kraft de Pinus representa a maior porcentagem das celuloses químicas produzidas no mundo. A região sul dos Estados Unidos da América constituiu-se desde 1940, na maior produtora mundial de celulose kraft de fibra longa. O sul do Brasil também vem-se desenvolvendo rapidamente na produção de celulose de Pinus e futuramente deverá se constituir num grande fornecedor latino-americano de fibras longas.

Além da celulose química kraft, obtém-se também pasta mecânica de boa qualidade com madeira de Pinus. Entretanto, a presença de alta quantidade de resina e de madeira juvenil e a alta proporção de lenho inicial nas madeiras mais jovens colaboram no aparecimento de problemas tecnológicos durante processamento mecânico da madeira, principalmente no caso de pasta mecânica obtida em refinadores de discos.

Relativamente às propriedades das celuloses, argumenta-se que celuloses de Pinus possuem alta resistênciã ao rasgo, porém resistências à tração e ao arrebatamento apenas regulares. As madeiras juvenis, com fibras mais curtas e de paredes mais delgadas, possuem menor rigidez e maior flexibilidade que as fibras adultas. Estas características colaboram no aumento da ligação inter-fibras na folha de papel, com consequente aumento nas resistências à tração e ao arrebatamento e diminuição na resistênciã ao rasgo. Madeiras juvenis promovem ainda a obtenção de menores rendimentos em celulose, em comparação com os conseguidos para madeiras adultas.

C A P Í T U L O X I X

CELULOSE DE Araucaria sp

1. O GÊNERO ARAUCARIA

O gênero Araucaria compreende menos de 10 espécies, confinadas à América do Sul e à região Sudoeste do Pacífico. Araucaria angustifolia é a mais importante conífera sul-americana. É a única conífera nativa de valor comercial no Brasil e constitui-se ainda na maior fonte de matéria-prima de fibra longa para a indústria brasileira de celulose e papel.

2. CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

Até o presente, muito pouco se tem pesquisado acerca das madeiras de Araucaria. Alguns poucos trabalhos (1,2,3,4) são encontrados, onde os autores investigaram as características anatômicas, químicas e físicas da madeira e as propriedades da celulose obtida. A falta de informações precisas sobre a idade exata das madeiras é sério problema nas pesquisas, já que as espécies deste gênero desenvolvem-se em florestas virgens. Ainda por esta razão, a madeira é caracterizada por uma falta de uniformidade.

Como características principais, a madeira de Araucaria é bem conhecida como possuidora de fibras bastante longas, as maiores entre as coníferas (1), alto teor de celulose e baixo teor de extrativos. O comprimento de fibra frequentemente alcança 7 a 9 mm, com média ao redor de 5 mm. A densidade básica da madeira varia entre 0,400 a 0,585 g/cm³ (5).

Uma análise bastante acurada da madeira de Araucaria angustifolia foi realizada por Foelkel (4) e os resultados estão apresentados no Quadro XIX.1.

Quadro XIX.1. : Características anatómicas, químicas e físicas da madeira de Araucaria angustifolia, conforme Foelkel (4).

Característica da madeira	Intervalo de confiança a 95%	Unidade
- Comprimento de fibra	5,15 \pm 0,45	mm
- Largura da fibra	47,11 \pm 4,64	μ
- Diâmetro do lúmen	34,22 \pm 2,90	μ
- Espessura da parede	6,44 \pm 1,35	μ
- Densidade básica	0,420 \pm 0,019	g/cm ³
- Coeficiente de enfeitura das fibras	109 \pm 7	-
- Coeficiente de flexibilidade das fibras	73 \pm 4	%
- Fração parede das fibras	27 \pm 4	%
- Relação comprimento da fibra/espessura da parede celular	810 \pm 98	-
- Índice de Runkel das fibras	0,376 \pm 0,074	-
- Relação de Mulsteph das fibras	0,470 \pm 0,057	-
- Número de Boiler das fibras	0,308 \pm 0,048	-
- Solubilidade da madeira em:		
a) água fria	1,4 \pm 0,7	%
b) água quente	2,0 \pm 1,1	%
c) NaOH 1%	7,3 \pm 0,8	%
d) álcool-benzeno	2,2 \pm 0,8	%
e) éter etílico	1,7 \pm 1,0	%
Teor de		
a) pentosanas	7,2 \pm 0,7	%
b) lignina	29,3 \pm 1,2	%
c) celulose Cross & Bevan	53,4 \pm 1,4	%
d) cinzas	0,3 \pm 0,1	%

3. PROPRIEDADES DAS CELULOSES

Embora a madeira de Araucaria angustifolia possua muitas características conhecidas por seu importante efeito nas propriedades da celulose, sua celulose não apresenta a alta resistência que deveria ser esperada. Alta resistência ao rasgo é a principal característica destas celulosas, mas concomitantemente, as resistências à tração e ao arrebentamento se mostram baixas para coníferas (1 e 4). Outra propriedade importante que as celulosas desta madeira possuem é o alto rendimento em comparação com outras espécies de coníferas. Esta última propriedade é do mais alto significado econômico nos tempos atuais.

A madeira de Araucaria angustifolia é comumente designada entre nós pelo processo sulfato, entretanto, seu processamento por métodos ácidos não apresenta inconvenientes, já que o teor e a qualidade de seus extrativos não interferem nestes processos. Uma outra grande utilização da madeira de Araucaria angustifolia é a produção de pasta mecânica pelo processo mecânico. Sua madeira de média densidade, baixo teor de extrativos e cor clara é amplamente favorável a esta utilização.

Os principais produtos obtidos de madeira de Araucaria angustifolia são: papel de jornal (contém 60 a 70% de pasta mecânica desta espécie), papel de embalagem (contém 70 a 100% de celulose sulfato desta espécie), capa de papelão corrugado (contém 90 a 100% de celulose sulfato desta espécie), dentre inúmeros outros.

C A P Í T U L O X X

CELULOSE DE BAMBU

1. INTRODUÇÃO

A utilização dos bambus como matéria-prima para a indústria de celulose é prática de bastante sucesso em alguns países tropicais, como por exemplo, China, Índia, Japão, Filipinas e mesmo no Brasil. Alguns problemas tecnológicos são enfrentados pela indústria quando se utilizam deste material, entretanto são problemas que podem ser corrigidos, visto que a celulose produzida é de excelente qualidade.

Os bambus são plantas lenhosas pertencentes à família das Bambusaceas ou das Gramineas, conforme alguns autores. Consistem de 2 partes distintas: um colmo lenhoso com ramos e folhas e um rizoma subterrâneo. Sua cultura é de fácil manejo e podem ser explorados economicamente a partir do terceiro ano, sugerindo-se um ciclo de 3 a 5 anos.

As principais espécies de bambu do ponto de vista papeleiro são:

Phyllostachys spp

Bambusa tuldoides

Bambusa vulgaris

Dendrocalamus spp

A variabilidade na produtividade dos diversos tipos de bambu é evidente. Em geral, admite-se que estas espécies produzam em média 25 toneladas de matéria seca por hectare.

2. CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS, QUÍMICAS E FÍSICAS

Existe grande variação nos dados da literatura com referência às características morfológicas dos bambus. Estas diferenças se devem principalmente a: espécie, localização geográfica, idade, posição no colmo, dentre outros. O comprimento médio das fibras varia de 1,5 a 4,4 mm, com predominância média de 2,2 a 2,6 mm. A largura da fibra varia desde 7 até 27 μ ,

com média de 14 μ . Os elementos de vaso podem alcançar larguras de 100 μ . A espessura média da parede das fibras está na ordem de 6 a 8 μ .

Com respeito às determinações químicas, tem-se observado os seguintes valores médios:

Solubilidade:

- em água quente: 8-10%
- em álcool/benzeno: 4-6%
- em NaOH 1%: 25%

Teor de:

- lignina: 20%
- pentosanas: 20%
- celulose: 60%
- alfa-celulose: 30%
- cinzas: 2%
- sílica: 1%

A densidade básica média dos bambus está por volta de 0,5 a 0,6 g/cm³

3. PRODUÇÃO DE CELULOSE

Existem inúmeros métodos propostos para obtenção de celulose de bambus. Em geral os mais comuns são: processo soda, processo sulfato, processo sulfito neutro. As celuloses obtidas mostram bom rendimento, alta resistência ao rasgo e razoáveis resistências à tração e ao arrebentamento. Estas celuloses são particularmente recomendadas para produção de papéis kraft de alta resistência ou para misturas com tipos inferiores de celuloses.

CELULOSE DE BAGACO DE CANA

Dentre as matérias-primas de origem agrícola, o bagaço de cana é a mais importante para a produção de celulose. Constitui-se ainda numa das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papeleira. É um material abundante e facilmente acessível em muitos países. No Brasil, onde a indústria açucareira atingiu um estágio de desenvolvimento excepcional, existe a possibilidade de se incrementar maciçamente o uso do bagaço para fabricação de celulose. Entretanto, a maior parte deste bagaço é utilizada como combustível nas caldeiras dos engenhos açucareiros e apenas as sobras são vendidas às fábricas de celulose. Isso encarece a obtenção do material pois pequenas quantidades de diversas fontes devem ser adquiridas. Há ainda a se considerar o problema de ser a cana-de-açúcar uma cultura sazonal, ou seja, produz apenas numa determinada época do ano. Surge assim a necessidade de se armazenar o bagaço para o período da entre-safra. Esta operação é onerosa e é acompanhada por uma perda de material por deterioração.

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

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

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

Em geral aceita-se como verdadeiro que a grande chave no sucesso da fabricação de celulose de bagaço é a separa -

ção da medula da fibra. Entende-se por medula o material correspondente às células parenquimatosas isodiamétricas e que continham o caldo de cana. Por fibras, entende-se os longos feixes libero-lenhosos que conduziam a seiva no vegetal. Existem diversos métodos de desmedulamento que funcionam com sucesso. Qualquer método entretanto cai nas seguintes categorias:

- métodos "a seco" : envolvem a separação da medula depois do bagaço ter secado durante o armazenamento
- métodos "a úmido": em que o bagaço é desmedulado quando sai das moendas, com 50% de umidade
- métodos que envolvem diluição: o desmedulamento é realizado com o auxílio da diluição do bagaço em água

Existem inúmeras variações de métodos na literatura e na prática, os mais eficientes são os que combinam pelo menos duas das três formas de desmedulamento anteriormente citadas.

Em uma análise geral de uma amostra representativa de bagaço de cana produzida na maior região canavieira do país (Piracicaba-S.P.) verificou-se os seguintes resultados médios:

- teor de medula: 30%
- comprimento da fibra: 1,7 mm
- largura da fibra: 25,7 μ
- espessura da parede celular: 7,0 μ
- teor de holoceluloses: 82,5 %
- teor de alfa-celulose: 40%
- teor de lignina: 15%
- teor de pentosanas: 30%
- solubilidade em álcool-benzeno: 2,5%

Atualmente, praticamente todos os tipos de celulose podem ser produzidos com bagaço, desde pasta-mecânica até celulose química branqueada de elevada alvura. O processo a

se utilizar porém depende do produto final desejado. Por exemplo:

- a) pasta mecânica: produzida em refinadores de discos
- b) pasta químico-mecânica: obtida por um ligeiro amolecimento do bagaço com NaOH seguido de ação mecânica. É utilizada para fabricação de papelões e chapas duras tipo "dura - tex".
- c) pastas semi-químicas de alto rendimento: os processos usados são o soda a frio e o sulfito neutro
- d) pastas químicas: os processos mais usuais são: soda, soda-cloro ou Celdecor-Pomilio , sulfato e sulfito neutro. Todos fornecem excelentes celuloses. O processo soda-enxofre é também bastante usado.
- e) alfa-celulose: obtida pelo processo pré-hidrólise sulfato. Os processos ácidos não são utilizados porque produzem celulose de baixa resistência e qualidade.

Antigamente a celulose de bagaço era considerada como boa apenas para misturas com outras celuloses mais resistentes. Hoje, com o aperfeiçoamento da tecnologia é possível fabricar-se papéis de excelente qualidade apenas com celulose de bagaço. Celuloses de bagaço são usadas para quase todos os tipos de papéis: embalagem, impressão, escrita, sanitários, impermeável, miolo de papelão ondulado, capa de cor rugado, papelões branqueados, periódicos e mesmo papel jornal.

C A P Í T U L O X X I I

CELULOSE DE OUTROS TIPOS DE FIBRAS

1. INTRODUÇÃO

Desde a invenção do papel há muitos séculos passados, inúmeras matérias-primas fibrosas têm sido utilizadas para sua fabricação. Muitas delas atualmente não são mais utilizadas, quer por sua exaustão como fonte econômica de fibras, quer por sua substituição por outras mais promissoras.

Este capítulo tem como finalidade familiarizar o leitor a alguns outros tipos de materiais fibrosos que foram, são ou serão utilizados pela indústria papuleira em escala industrial.

A maior parte do papel produzido no mundo é feita a partir de fibras lenhosas. Entretanto um grande número de outras fibras colaboram na produção papuleira e entre estas incluem-se tanto fibras vegetais como fibras artificiais. Muitos tipos especiais de papel exigem outras fibras que não sejam de madeira. Em regiões onde a oferta de madeira é limitada, procuram-se utilizar fibras regionais como palhas, bagaço, folhas de carnaúba, etc.

Os tipos de fibras que merecerão estudo neste capítulo podem ser agrupados em três grandes grupos:

- A. Fibras de vegetais não lenhosos
- B. Fibras de madeiras
- C. Fibras recicladas

2. FIBRAS DE VEGETAIS NÃO LENHOSOS

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

Em 1972, a produção mundial de celulose a partir deste tipo de fibras alcançou 6 300 000 toneladas métricas, ou seja, pouco menos que 5% da produção mundial. Neste total incluiam-se:

bagaço = 1 000 000 ton. a.s.

palhas de cereais = 2 000 000 ton. a.s.

bambu = 1 360 000 ton. a.s.

linter de algodão = 330 000 ton. a.s.

Estes são os principais tipos de vegetais não lenhosos, porém outros são também usados: esparto, abacá, sisal, fórmio, crota-lária, linho, kenaf, folhas de carnaúba, etc.

O potencial mundial de fibras desta espécie mostra uma disponibilidade anual de 1 bilhão de toneladas de material bruto. A conversão total destes materiais em celulose colocaria à disposição de um mundo ávido por fibras, cerca de 400 000 000 toneladas de celulose. A adaptação de novos métodos de colheita e transporte poderia colocar na indústria grande parte deste material que hoje é desperdiçado. O maior uso destas fibras aguarda tão somente uma necessidade econômica maior.

Fibras como as de palhas de cereais, bagaço de cana, kenaf e bambus deverão em futuro próximo constituir-se num excelente complemento para as fibras de madeira.

São apresentadas a seguir algumas das principais características de algumas fibras que não foram ainda tratadas nesta obra:

2.1. Linter de algodão (Gossypium sp)

As fibras de algodão são fibras das sementes de algumas espécies do gênero Gossypium. O algodão que é usado na fabricação do papel pode ter sido antes em tecido, tendo sido desprezado pela indústria têxtil como retalhos ou proveniente de trapos velhos. Frise-se que a fabricação de papel a partir de trapos floresceu bastante há 1,5 séculos atrás, antes da utilização das fibras de madeira.

As fibras que acompanham a semente do algodão variam consideravelmente em comprimento. As fibras longas, conhecidas por "lint" são destinadas à indústria têxtil e as fibras curtas, "linter", são usadas para fabricação de algodão hidrófilo e para a fabricação de alfa-celulose para rayon, acetato de celulose, etc. As fibras do linter são mais escuras, mais curtas e possuem paredes mais espessas que as fibras do "lint". Em geral as fibras de algodão possuem as seguintes dimensões médias:

- comprimento:
intervalo de variação: 10 a 40 mm
média: 18 mm
- largura:
intervalo de variação: 12 a 38 μ
média: 20 μ

2.2. Tegumento fibroso do côco (Cocos nucifera)

São fibras obtidas na "casca" do coco. Os principais países produtores são Índia e Ceilão. Estas fibras são altamente lignificadas e suas dimensões médias são: comprimento : 0,7 mm; largura: 20 μ .

2.3. Linho (Linum usitatissimum)

O linho (Linum usitatissimum) é cultivado em muitas partes do mundo, principalmente para confecção de tecidos. Sua fibra é usada principalmente para tecidos resistentes, lincas, cordões, etc. Constitue-se também em fonte de fibras para a indústria de papéis especiais (mapas, cigarros, carbono, etc.). Existe ampla variação nas dimensões das fibras em razão da diversidade de espécies, heterogeneidade do material (casca e lenho são digeridos concomitantemente), etc. O comprimento médio da fibra é de 33 mm e a largura 19 μ .

2.4. Juta (Corchorus capsularis)

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

2.5. Rami (Boehmeria nivea)

São fibras longas de extrema resistência e de composição quase exclusivamente celulose. A média para o comprimento é 120 mm e para a largura 50 μ .

2.6. Crotalária (Crotalaria juncea)

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

2.7. Kenaf (Hibiscus cannabinus)

É um vegetal de ciclo anual que cresce principalmente na Índia, Paquistão, Cuba e Estados Unidos. É uma planta fibrosa de grande potencial para a indústria papeleira. O comprimento médio de sua fibra é 5 mm e a largura 21 μ .

2.8. Abacá (Musa textilis)

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

2.9. Sisal (Agave sisalana)

O sisal constitui-se hoje numa das principais fibras duras plantada no mundo. No Brasil, sua importância é bem grande, especialmente levando-se em conta ser o país um dos maiores produtores mundiais e exportadores da citada fibra.

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

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

2.10. Fórmio (Phormium sp)

As fibras de fórmio conduzem a celulose de alta resistência. São fibras longas (7 mm) e estreitas (15 μ).

2.11. Abacaxi (Ananas sp)

As fibras das folhas do abacaxizeiro são facilmente distinguíveis de outras fibras por serem longas (5 mm) e extremamente estreitas (6 μ). Quimicamente, estas fibras possuem maior teor de celulose (81%) que a maioria das outras fibras obtidas de folhas de vegetais.

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

As palhas são obtidas de vegetais pertencentes à família das gramíneas. A planta como um todo (caule e folhas) é usada como matéria-prima para produção de celulose. Como consequência, a celulose de palhas contém fibras, células parenquimatosas, etc. Estes materiais são usados para fabricação de papel em regiões onde a madeira não é abundante (Europa, Filipinas, China). A celulose, obtida geralmente pelo processo soda, é usada na forma branqueada ou não, para a fabricação de papéis e papelões.

3. FIBRAS DE MADEIRAS

3.1. Acácia negra (Acacia mollissima)

A acácia é uma espécie lenhosa plantada no sul do país com a finalidade de se obter tanino a partir da casca. A madeira está sendo usada por indústrias de celulose e aglomerados e também como lenha. O comprimento médio das fibras é próximo a 1 mm.

3.2. Bracatinga (Mimosa bracatinga)

A bracatinga (Mimosa bracatinga) é uma essência nativa, abundante no Paraná e Santa Catarina, que em virtude de seu rápido desenvolvimento e fácil manejo, tem interessado as indústrias de transformação da madeira. A densidade média de sua madeira está ao redor de $0,5 \text{ g/cm}^3$ e o comprimento médio das fibras entre 0,8 a 1,7 mm.

A qualidade da celulose, embora inferior à do eucalipto, é passível de atender a demanda para certos tipos de papel e papelão.

3.3. Embaúba (Cecropia sp)

Embaúba é o nome genérico dado a plantas da família das Moráceas, gênero Cecropia, atingindo cerca de 50 espécies. A madeira é muito leve (densidade = $0,2 \text{ g/cm}^3$) e esbranquiçada, sendo usada comumente para fabricação de caixas, celulose, palitos de fósforo, etc. O comprimento médio das fibras é 1,0 - 1,5 mm e a largura 50μ . A celulose obtida a partir desta matéria-prima é de boa qualidade, embora inferior àquelas de eucaliptos.

3.4. Kiri (Paulownia sp)

A utilização da madeira de kiri para produção de celulose é um assunto relativamente controverso. Não resta dúvidas que a celulose obtida a partir desta maté -

ria-prima é de boa qualidade, se bem que inferior à do eucalipto. Torna-se, entretanto, imprescindível, um planejamento racional para estudos de manejo florestal e exploração desta madeira a fim de se cogitar de seu valor econômico para o citado fim.

Importante fator a ser levado em consideração na utilização desta madeira é sua baixa densidade básica, próxima a $0,20 \text{ g/cm}^3$. O comprimento médio das fibras está na ordem de 1 mm.

3.5. Gmelina (Gmelina arborea)

É uma espécie nativa da Ásia que introduzida no norte do Brasil tem-se mostrado bastante promissora. Possui rápido desenvolvimento e fácil exploração. A densidade básica média da madeira é $0,4 \text{ g/cm}^3$ e o comprimento de fibra varia de 0,8 a 1,3 mm. A qualidade da celulose é razoável.

3.6. Boleira (Joannesia princeps)

É uma espécie nativa, de ampla ocorrência no território brasileiro, de rápido desenvolvimento e possuidora de madeira leve (densidade = $0,35 \text{ g/cm}^3$), branca e utilizada principalmente em caixotaria, palitos, fósforo, lápis, etc. O comprimento médio das fibras é de 1,5 - 2,0 mm. A celulose obtida desta madeira mostra razoáveis resistências à tração e arrebentamento e alta resistência ao rasgo.

3.7. Ucuuba (Virola surinamensis)

A madeira de ucuuba tem bastante aplicação na fabricação de laminado. O resíduo desta conversão é boa fonte de fibras para celulose, produzindo papel de boa qualidade.

A ucuuba apresenta densidade da madeira variando de 0,55 a 0,60, comprimento médio das fibras próximo a 1,5 mm e espessura das paredes 6μ .

3.8. Resíduos florestais

Atualmente, especial atenção tem sido dada à conversão de resíduos florestais (casca, serragem, costaneiras, cepas, raízes, galhos, folhas, etc.) em celulose. Evidentemente, trabalhando-se com materiais não homogêneos, o controle da qualidade da celulose é mais difícil de ser conseguido. Entretanto, tem-se obtido celuloses de qualidades semelhantes às de algumas madeiras de folhosas.

3.9. Madeiras de florestas tropicais mistas de folhosas

Com a crescente escassez de fibras e com a evidente carência deste produto a curto prazo, os olhos do mundo estão se voltando também para as enormes reservas florestais tropicais, como por exemplo, a Floresta Amazônica. O uso não racional deste tipo de reserva vegetal pode conduzir a sérios problemas ecológicos. A sua substituição por maciços homogêneos, cogitada por alguns técnicos, é também um risco ecológico muito grande, além de se constituir num atentado à ^{floresta} fibra e fauna. O uso da madeira de algumas espécies de rápido desenvolvimento e existentes em frequência suficiente para abastecer fábricas de celulose é uma possibilidade viável. Algumas espécies que podem ser citadas para tal finalidade são: cupiúba (Goupia glabra), pará-pará (Jacarandá copaia), marupá (Simaruba amara), embaúba (Cecropia sp), morototó (Didymopanax morotoni), etc.

3.10. Soqueira do algodoeiro

Devido a obrigatoriedade do arrancamento e queima das soqueiras do algodoeiro no estado de São Paulo, a sua transformação em celulose apresenta amplas possibilidades.

O comprimento médio das fibras está ao redor de 1 mm. A celulose obtida deste sub-produto agrícola produzem papéis de resistências razoáveis, à exceção da resistência ao rasgo.

4. FIBRAS RECICLADAS

A utilização de aparas, papel velho, fibras secundárias ou fibras recicladas constitui-se numa interessante alternativa para o abastecimento de fibras de muitas indústrias de papel. Sendo a maioria dos papéis descartável após sua utilização, urge que se incentive sua reciclagem para economia dos recursos naturais. O maior inconveniente nesta operação é a perda de resistência das fibras com o aumento do número de vezes que são recicladas.

MISTURAS DE CELULOSES

Existe atualmente na indústria papaleira um pronunciado movimento no sentido de se intensificar o uso de misturas de celulosas na fabricação de quase todos os tipos de papel. Há principalmente um grande interesse em se misturar celulosas de fibras longas e curtas. Existem algumas razões para esta prática: disponibilidade de matéria-prima, melhoria na qualidade e/ou barateamento do produto final, economia no processo, versatilidade na fabricação de diversos tipos de papel, aproveitamento de excedentes lenhosos, etc. O mais comum é se tentar conseguir melhores propriedades físico-mecânicas de celulosas de baixa resistência, como pasta mecânica, celulosas obtidas de resíduos de cereais (palhas), bagaço de cana, etc.

Um fator que tem contribuído sobremaneira para a intensificação da prática de se misturar dois ou mais tipos de celulosas é a escassez crescente de madeira de coníferas. Os fabricantes de papel veem-se assim pressionados no sentido de estudar o aproveitamento de outras essências fibrosas, geralmente folhosas de rápido crescimento, para a mistura com a celulose de fibra longa. Embora este tipo de mistura acarrete a diminuição de algumas propriedades do papel, como sua resistência ao rasgo, melhora outras como formação, lisura e operabilidade da máquina de papel.

Existem diversas formas de se obter misturas de celulosas e as principais serão discutidas sumariamente a seguir:

1. Cozimentos conjuntos de dois ou mais tipos de madeiras

A possibilidade de cozimentos conjuntos de madeiras para a produção de celulose, especialmente pelo processo kraft, tem sido demonstrada experimentalmente com relativo sucesso. Entretanto, muitas objeções são ainda levantadas, ba

seadas na teoria que os cozimentos conjuntos causam degradação parcial da celulose mais fácil de se deslignificar (geralmente folhosas), diminuindo assim a resistência das pastas. Outra consideração a ser levantada é que os cavacos de folhosas absorvem mais álcali, resultando num aumento da quantidade de cavacos parcialmente cozidos de coníferas, quando a mistura é destes dois tipos de madeiras. Outros autores entretanto negam o fundamento da teoria acima, afirmando que cozimentos conjuntos ou misturas em separado conduzem a produtos de qualidades similares. Atualmente, com o encarecimento da mão-de-obra para as operações realizadas no campo, como descascamento e desgalhamento e com a valorização da madeira, muitas fábricas se dedicam à utilização integral da árvore. Assim, cozimentos conjuntos de madeiras de tronco, Ramos, raízes, casca e também resíduos florestais ou de serraria como serragem, costaneiras, etc., são realizados. Evidentemente, o controle de qualidade do produto final deve ser muito mais acurado para se obter homogeneidade e constância do mesmo.

2. Misturas de duas ou mais celuloses refinadas separadamente

É o tipo mais comum de se misturar celuloses. Com esta prática procura-se aproveitar ao máximo as qualidades inerentes de cada uma das celuloses. Por exemplo: é sabido que as coníferas possuem fibras longas e esta característica confere à celulose alta resistência ao rasgo. A máxima resistência ao rasgo para coníferas é geralmente obtida a tempos curtos de refinação. É usual misturar-se celuloses bem refinadas de folhosas (com resistências à tração e ao arrebitamento bem desenvolvidas) com celuloses pouco refinadas de coníferas (com alta resistência ao rasgo). O produto final deverá possuir boas resistências ao rasgo, tração e arrebitamento.

Outra prática não muito comum, mas altamente desejável em certas circunstâncias, é a de se adicionar 10 - 20% de celulose de folhosa rica em hemiceluloses e altamente

refinada (a ponto de se transformar num "limo") a outro tipo de celulose não muito refinada. Este "limo" ou "gel" de celulose de folhosa, agindo como um agente de ligação entre fibras aumentará significativamente as resistências à tração e ao arrebentamento.

Entretanto, quando se misturam celulosas não se visa apenas a melhoria de resistências. Pode-se melhorar, por exemplo, a formação do papel misturando-se uma pequena porcentagem de celulose de folhosa à celulose de conífera, cuja tendência para floculação é acentuada. Costuma-se também ganhar alguns pontos na alvura de certas pastas não branqueadas (pasta mecânica ou celulose sulfito) adicionando-se pequenas quantidades de celulose branqueada.

Outro exemplo era a fabricação de papéis sanitários e higiênicos a partir unicamente de madeira de coníferas. Quando testou-se a produção destes papéis a partir de misturas de celulosas de folhosas e coníferas, notou-se que o papel obtido apresentava resistência e absorvência similares ao original, porém maior lisura que o produzido somente de conífera.

3. Mistura das celulosas antes da refinação

Neste caso as celulosas são misturadas nas proporções consideradas adequadas e a seguir refinadas. Este tipo de mistura exige perfeito conhecimento dos produtos a serem misturados e uma perfeita definição do produto que se deseja. Para certos tipos de papel, a mistura das celulosas antes da refinação tem-se mostrado mais recomendável que a refinação em separado.

Em resumo, existem diferentes maneiras de se obter misturas de celulosas, mas para qualquer dos casos é importante se conhecer perfeitamente o que, quanto, quando, como e onde se misturar.

C A P Í T U L O X X I V

RELAÇÕES ENTRE CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA E PROPRIEDADES DA CELULOSE E PAPEL

1. INTRODUÇÃO

O estudo das relações entre as características da madeira e as propriedades da celulose correspondente têm sido motivo de intensa pesquisa nos últimos 50 anos. Muitos dos resultados obtidos pelos inúmeros pesquisadores que se dedicam a este campo são conflitantes. A maioria das conclusões dos primeiros pesquisadores indicam a densidade da madeira e o comprimento da fibra como os principais fatores afetando a qualidade da celulose. Atualmente, mais e mais ênfase se tem dado a medições mais sofisticadas e a relações entre algumas destas características.

O efeito das características da madeira nas propriedades do papel é importante em razão da heterogeneidade física das fibras na madeira. É sabido que as propriedades de um papel produzido de uma espécie de madeira variam bastante em relação a um papel similar obtido de outra espécie. É por isso que se torna importante conhecer quais os fatores inerentes à madeira que afetam as qualidades do papel.

Os vários fatores que influenciam a qualidade da celulose e papel podem ser classificados em:

a) anatômicos ou morfológicos

- comprimento da fibra
- largura da fibra
- espessura da parede celular
- relações entre as dimensões fundamentais

b) físicos

- densidade básica
- relação lenho inicial/lenho tardio
- teor de madeira juvenil
- teor de madeira de reação
- teor de nós

c) inerentes à própria fibra

- ângulo micelar ou fibrilar
- resistência da fibra individual
- densidade da parede celular

d) químicos

- teor de lignina
- teor de celulose
- teor de hemiceluloses
- teor de extrativos e cinzas

A diferenciação entre fibra da madeira e fibra de celulose é importante. O termo "fibra", como é geralmente designada a celulose, pasta ou polpa celulósica, engloba todo e qualquer tipo de célula lenhosa na mesma. A maioria destas células são traqueídeos, no caso de coníferas, e fibras libriformes, fibro-traqueídeos, elementos de vaso e células parenquimatosas, no caso de folhosas.

Quando se considera a madeira como fonte de fibra, dois fatores devem ser considerados: rendimento em celulose e sua qualidade. O primeiro depende das características da madeira antes do cozimento e do processo empregado na conversão enquanto o último depende das características anatômicas das fibras e das modificações ocorridas nelas devido ao processo de conversão. A qualidade desejada para a celulose depende do produto final. Assim as qualidades da fibra para produzir papel kraft resistente diferem daquelas para papel de impressão. Como existe grande variabilidade na madeira dentro e entre árvores da mesma espécie e entre espécies diferentes, é fácil

obter-se as qualidades desejadas no produto final, alterando-se alguma destas variáveis ou trabalhando-se com misturas de celulosas. Desta forma, a disponibilidade de matéria-prima a preços convenientes torna-se muitas vezes mais importante que as características da madeira e as de suas células.

2. FATORES ANATÔMICOS E MORFOLÓGICOS

O papel pode ser definido como uma fina rede plana, constituída de fibras depositadas em vários ângulos. As fibras ao se inter cruzarem formam pontos de ligação que dão resistência ao papel. As características destas fibras, principais componentes do papel, são importantes para conferir ao mesmo as propriedades desejadas.

2.1. Comprimento da fibra

Há alguns anos atrás admitia-se o comprimento da fibra como a mais importante característica para a determinação das propriedades do papel, especialmente sua resistência. Atualmente tem-se reconhecido que muitas outras características da madeira apresentam fortes relações com a qualidade do papel. Entretanto, a importância do comprimento da fibra deve ser tomada em conta, principalmente porque inúmeros autores mostraram que as resistências dos papéis à tração, ao arreben tamento e ao rasgo são altamente influenciadas por ele. Encon tra-se na literatura os seguintes tipos de relação entre re sistência e comprimento de fibra (CF):

$$\text{Resistência à tração} = k_1 \times (CF)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Resistência ao arreben tamento} = k_2 \times (CF)$$

$$\text{Resistência ao rasgo} = k_3 \times (CF)^{\frac{3}{2}}$$

A relação entre comprimento de fibra e resistências à tração e ao arreben tamento é bem aceita entre os pesquisado res, enquanto que com a resistência ao rasgo ocorrem certas conflitâncias. Vários autores admitem que a resistência ao ras go está intimamente relacionada com o comprimento de fibra en-

quanto outros postulam que a densidade da madeira é o principal fator, e o comprimento da fibra é de importância secundária.

A influência do comprimento da fibra na resistência do papel se explica considerando que com fibras longas há menor possibilidade que estas se separem da estrutura do papel quando se submete o mesmo a um esforço. Há autores que apontam uma maior capacidade de desfibrilamento às fibras longas, aumentando assim a possibilidade de ligações entre fibras.

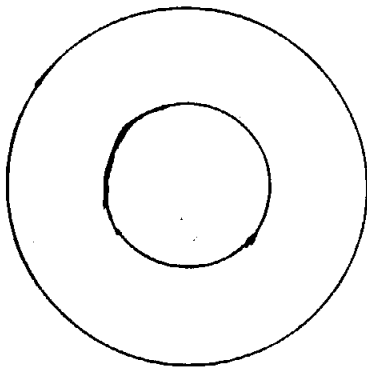
2.2. Largura da fibra

É uma das características cuja relação com a qualidade da celulose é mais obscura. De forma geral parece que a largura da fibra não exerce influência nas propriedades da celulose. Alguns autores, entretanto, admitem uma correlação negativa entre largura da fibra e resistência ao arrebentamento: o aumento em largura da fibra resulta numa diminuição da resistência ao arrebentamento.

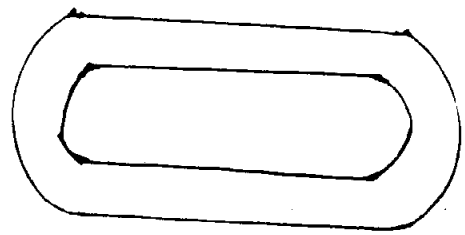
2.3. Espessura da parede celular

A espessura da parede celular é um dos fatores que mais se relaciona com a resistência da celulose. Por outro lado, como fibras com paredes mais espessas possuem maior teor relativo de celulose que fibras de paredes delgadas, existe também uma correlação positiva entre a espessura da parede celular e o rendimento em produção de celulose.

Se uma parede celular é espessa, a fibra tenderá a manter a sua forma original na folha de papel. As fibras com paredes delgadas sofrem colapso devido à ação de forças de compressão na fabricação do papel, e adquirem a forma de fitas.



fibra de parede es-
pessa (forma tubu -
lar)



fibra de parede delgada
após colapso (forma de
fita)

As fibras tubulares na estrutura do papel não se ajustam perfeitamente, dando origem a papéis pouco densos, de baixa resistência à tração e ao arrebitamento e com alta opacidade.

As fibras de paredes delgadas formam folhas mais densas e devido sua maior flexibilidade, ocorre maior ligação entre as fibras. Isso conduz a papéis com maior resistência à tração e ao arrebitamento e menor opacidade.

A resistência ao rasgo mantém uma relação altamente positiva com a espessura da parede celular. Fibras de paredes espessas produzem papéis de alta resistência ao rasgo.

2.4. Relações entre as dimensões fundamentais das fibras

Atualmente, as relações entre as dimensões fundamentais das fibras têm sido reconhecidas como mais importantes, em certos casos, que as próprias dimensões tomadas isoladamente. Alguns índices foram criados e mostram-se de relativo valor na interpretação das qualidades da celulose.

2.4.1. Índice de enfieltramento

É definido como a relação entre o comprimento e a largura da fibra.

Há muito tempo que esta relação é citada na literatura como um dos parâmetros associados com a resistência do papel, mas carece ainda de maior suporte tal afirmativa. Alguns autores notaram que esta relação não tem apreciável efeito nas propriedades do papel. Outros argumentam que é uma propriedade que não possui amplo espectro de variação, porque normalmente fibras mais longas são também mais largas. Existem, entretanto, algumas referências na literatura que associam esta relação com as resistências ao rasgo e ao arrebatamento. De forma geral, não se pode porém esperar que esta relação forneça informações básicas sobre as propriedades da celulose.

2.4.2. Coeficiente de flexibilidade

É expresso pela relação entre o diâmetro do lúmen e a largura da fibra, em porcentagem.

Quanto maior esta relação mais flexível se torna a fibra e ocorre assim maior possibilidade de ligações inter-fibras na fabricação da folha de papel. Com isso, aumentam-se as resistências à tração e ao arrebatamento e diminui-se a resistência ao rasgo (esta última, em certas condições).

2.4.3. Fração parede

É a relação porcentual entre a espessura da parede celular e a metade da largura da fibra.

Em geral admite-se que quando a fração parede de um certo tipo de material fibroso é maior que 40%, este não fornecerá celulose de qualidade satisfatória. Isso porque as fibras serão extremamente rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldades na inter-ligação das mesmas. Esta relação mantém proporcionalidade positiva com a resistência ao rasgo e nega-

tiva com as resistências à tração, ao arrebetamento e com o peso específico aparente.

2.4.4. Índice de Runkel

É definido como a razão entre duas vezes a espessura da parede celular e o diâmetro do lúmen.

Runkel observou que as fibras de madeira, com o índice por ele desenvolvido menor que a unidade, produziam celuloses de boa qualidade, com boa capacidade de interligação. Quando este índice era maior que a unidade as madeiras não eram satisfatórias para a produção de celulose de boa qualidade.

Inúmeras pesquisas mostraram que este índice guarda o mesmo tipo de relação com a qualidade da celulose que a espessura da parede celular e a fração parede.

3. FATORES FÍSICOS

3.1. Densidade da madeira

As variações na densidade da madeira afetam tanto o rendimento como a qualidade da celulose. Quando o rendimento é expresso em bases volumétricas (peso a.s. de celulose/volume de madeira), então a densidade da madeira é o mais importante fator para determinar o rendimento. O aumento da densidade da madeira promove aumento nos rendimentos bruto e depurado, teor de rejeitos e há resistência ao rasgo, enquanto diminui as resistências à tração e ao arrebetamento e o peso específico do papel.

Uma importante questão que se levanta é se todos os fatores que contribuem para elevar a densidade da madeira afetam as propriedades da celulose da mesma forma.

Outra consideração é o fato de muitas madeiras possuírem altos teores de extrativos, o que colabora para o aumento da sua densidade. Neste caso não há correspondência com o rendimento em celulose porque os extrativos são quase

que totalmente removidos pelo processo de conversão a celulose. A densidade obtida com base na madeira livre de extrativos é então mais indicada para correlacionar-se com o rendimento em celulose.

3.2. Relação lenho inicial/lenho tardio

Nas espécies que possuem acentuadas diferenças entre os lenhos inicial e tardio, a relação entre estes dois componentes do anel de crescimento afeta tanto o rendimento como a qualidade da celulose.

Há muito tempo que se reconhece que as celuloses obtidas dos lenhos inicial e tardio possuem diferentes propriedades. Sabe-se que a madeira do lenho tardio possui fibras com paredes mais espessas, maior densidade, maior teor de hemicelulose e alfa-celulose e menor teor de lignina, em relação à madeira do lenho inicial. Estas características diferentes fazem com que a relação entre estes dois tipos de lenho seja importante na determinação das qualidades da celulose. Celuloses obtidas de madeira de lenho tardio mostram maior rendimento, alta resistência ao rasgo e baixas resistências à tração e ao arrebitamento, bem como baixo peso específico aparente. As celuloses obtidas de madeira de lenho inicial mostram características opostas.

A relação ótima entre lenho inicial e lenho tardio depende do uso do produto final.

3.3. Teor de madeira juvenil

Há muito tempo se sabe que a madeira que é formada nos primeiros anos da vida da árvore é diferente daquela que é formada mais tarde. A primeira é denominada madeira juvenil e a última madeira adulta. As características das madeiras juvenil e adulta da mesma árvore diferem sensivelmente.

Madeira juvenil possui fibras curtas e de paredes delgadas, baixa densidade, altos teores de lignina e de madeira de reação.

Atualmente, em razão da crescente demanda de madeiras, mais e mais ênfase tem-se dado à produção de celulose a partir de madeira juvenil. Uma grande quantidade deste tipo de madeira é normalmente disponível dos primeiros destabastes em florestas de pináceas. A qualidade da celulose obtida de madeira juvenil é bastante diferente daquela de madeira adulta. Suas principais características são: baixo rendimento, altas resistências à tração e ao arrebitamento e baixa resistência ao rasgo.

3.4. Teor de madeira de reação

Madeira de reação, ou seja, madeira de compressão em coníferas e madeira de tensão em folhosas, é menos desejável que madeira normal para a fabricação de papel. Geralmente a presença destas madeiras anormais causam efeitos adversos no rendimento e resistência da celulose.

A madeira de compressão de coníferas, possuindo maior teor de lignina, requer cozimentos mais longos e apresenta dificuldades no branqueamento. A celulose apresenta sempre menor resistência que a normal.

A madeira de tensão de folhosas apresenta elevado teor de celulose e menores teores de lignina e pentosanas. Esta madeira é mais facilmente digerida e produz celulose química fácil de se branquear, mas extremamente fraca. Ela produz, porém, celulose para dissolução de alta qualidade.

3.5. Teor de nós

A quantidade de nós presente na madeira exerce efeito negativo na qualidade da celulose. Geralmente estes nós são difíceis de digerir e permanecem na celulose como rejeitos. Há desta forma um consumo de reagentes químicos

que foi desperdiçado nos nós. Em virtude de suas fibras anormais, a resistência da celulose é diminuída pela presença de nós na madeira.

4. FATORES INERENTES À PRÓPRIA FIBRA

4.1. Ângulo micelar ou fibrilar

É o ângulo formado entre o eixo longitudinal da fibra e as microfibrilas de celulose da camada S_2 da parede secundária. Dentro de uma árvore, o ângulo micelar varia com o comprimento da fibra, sendo mínimo para as fibras mais longas. Em virtude desta correlação, o ângulo micelar é indicativo do comprimento da fibra e pode dar assim, alguma informação da parte da árvore de onde as fibras são originárias.

O ângulo micelar participa marcadamente na resistência da fibra individual. Existe uma relação bem definida entre ângulo micelar e resistência à tração da fibra: pequeno ângulo está correlacionado com alta resistência à tração. Uma relação inversa existe entre ângulo micelar e resistência ao dobramento: fibras de algodão com ângulo micelar bem aberto possuem resistência ao dobramento bem superior que fibras de rami, com ângulo muito pequeno.

4.2. Resistência da fibra individual

Evidentemente, constitui-se num problema bastante grande, a medição da resistência de cada fibra individualmente. Entretanto, já foi devidamente demonstrado que a resistência da fibra à tração na sua direção longitudinal contribui significativamente para as propriedades do papel. Atualmente admite-se que a resistência do papel depende da relação entre a resistência à tração das fibras individuais e a resistência ao cisalhamento das ligações inter-fibras. Uma quebra na folha de papel pode ser considerada como uma reação em cadeia, iniciada pela quebra da fibra ou ligação mais

fraca. Esta quebra provoca uma distribuição adicional de forças nas fibras e ligações adjacentes, causando novas quebras, até que uma completa ruptura da folha tenha ocorrido.

4.3. Densidade da parede celular

Sabe-se que existem diferenças entre as densidades da parede celular para coníferas e folhosas. A influência desta característica nas propriedades da celulose não foi ainda bem investigada. Aparentemente, um aumento na densidade da parede celular tem mesmo efeito que um aumento na sua espessura.

5. FATORES QUÍMICOS

Existem inúmeras evidências que as variações na composição química da madeira são menos importantes que as características morfológicas e físicas da madeira para se determinar a qualidade da celulose. Isto é particularmente aplicável às coníferas, onde a variação na composição química de suas madeiras não é considerável. Já no caso de folhosas, devido a grande variabilidade de espécies, os teores de polissacarídeos e lignina, além dos extrativos e cinzas, variam muito mais, a ponto de algumas vezes limitarem a utilização de uma determinada espécie para produção de celulose.

Além disso, a literatura mundial é incapaz de fornecer informações sobre os níveis ideais dos constituintes da madeira que produziriam celuloses de melhores qualidades.

5.1. Teor de lignina

A lignina é um constituinte considerado indesejável para a produção de celuloses químicas. Durante as operações de cozimento e branqueamento a finalidade é removê-la o mais possível sem causar apreciável dano às fibras. Além da quantidade de lignina presente na madeira é importante se conhecer a sua distribuição na parede celular. Normalmente as madeiras de folhosas possuem menor teor de lignina que as

coníferas e numa forma mais acessível na parede celular, localizando-se em sua maior proporção mais externamente na fibra.

A lignina que permanece na celulose após as operações de conversão colabora para que a fibra se torne mais rígida, resultando quando em altos teores, em papéis de baixa resistência e alta opacidade.

5.2. Teor de celulose

A celulose é o principal constituinte da pasta e é ela que determina a maioria das propriedades da celulose e papel. Exerce influência na resistência da fibra individual, nas ligações entre fibras e associada com as hemiceluloses determina as características da pasta celulósica quer em termos de rendimento e de resistência.

5.3. Teor de hemiceluloses

As hemiceluloses que permanecem na pasta após a deslignificação formam um gel na superfície das fibras e em seus espaços interfibrilares. Isso torna a fibra mais flexível, já que este gel atua como um lubrificante.

Em virtude de suas qualidades desejáveis, a maior parte dos processos de obtenção de celulose procura remover o mínimo possível de hemiceluloses.

5.4. Teor de extrativos

Os extrativos presentes na madeira são normalmente destruídos durante o processamento químico. Assim, altos teores de extrativos conduzem a baixos rendimentos em celulose. As quantidades de extrativos que permanece na celulose são muito pequenas e seus efeitos na qualidade da celulose são insignificantes.

Existem entretanto certos tipos de extrativos em algumas pináceas que impedem a conversão destas madeiras por processos ácidos. Outro efeito indesejável que certos extrativos causam é a redução da alvura de celuloses branqueadas.

5.5. Teor de cinzas

O efeito do material inorgânico presente na madeira sobre a qualidade do papel é muito pouco estudado . Parte dos sais são solubilizados durante a conversão e outra parte permanece na celulose podendo-se complexar com compostos orgânicos, originando compostos cromatóforos que prejudicam a alvura da celulose branqueada.

C A P Í T U L O X X V

PRODUÇÃO DE MADEIRA COM CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS PARA A FABRICAÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o antigo conceito que se tinha de im plantar florestas visando a máxima produção volumétrica já está superado. O técnico florestal moderno além de se preocupar com produção e produtividade, também está atento para a obtenção de madeira de qualidade satisfatória. A qualidade da madeira se refere a sua capacidade para preencher os requisitos necessários para a fabricação de um dado produto.

Cada um dos tipos de papel atualmente disponíveis seria mais eficientemente produzido a partir de um tipo particular de madeira ou misturas de madeiras tendo características específicas. Evidentemente, não é possível ter-se madeiras especiais para cada tipo de papel, mas é admissível se desenvolver madeiras para amplas categorias de produtos como por exemplo, papel jornal, papéis absorventes, papéis de embalagem, papéis para escrita e impressão, etc. Conhecidas as propriedades desejáveis em cada categoria de papel a se produzir, pode-se avaliar quais as características que a madeira deve possuir para produzi-las. No capítulo XXIV desta publicação, uma revisão relativamente completa das relações entre as características da madeira e as propriedades da celulose é apresentada.

Com base nos conhecimentos das variações das propriedades das madeiras e de suas causas, é possível se estabelecer métodos para produzir a madeira com as qualidades desejáveis. A produção de sementes melhoradas, o melhoramento florestal e as práticas de manejo florestal são fatores importantes no estabelecimento das propriedades da madeira. O conhecimento das influências das práticas silviculturais na qualidade da madeira é portanto fundamental. Práticas como fertilização mineral, irrigação, desbastes,

escolha do espaçamento, preparo do solo, etc., todas afetam o ritmo de crescimento das árvores, logo a atividade cambial e consequentemente a produção e a qualidade da madeira. Um outro fator que influencia as propriedades da madeira posta à disposição das fábricas de celulose é a necessidade do máximo retorno de capital a partir do empreendimento florestal. Este fator tem levado, em países de silvicultura adiantada, ao uso de maiores quantidades de madeiras de desbastes e de ponteiros de árvores para produção de celulose, reservando-se a madeira de melhor qualidade para serrarias e laminados.

2. POSSÍVEIS ALTERNATIVAS PARA ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS FIBRAS

Segundo Zobel (1), praticamente tudo o que se faz a uma árvore tem como resposta uma alteração das propriedades de sua madeira. Assim, sugere as seguintes técnicas capazes de alterar as características das fibras de madeira:

2.1. Tratamentos mecânicos ou químicos durante o processo de conversão

As qualidades da madeira podem ser alteradas por métodos mecânicos ou químicos durante a fabricação da celulose. Por exemplo, o grau de cozimento ou branqueamento afeta drasticamente as qualidades da fibra.

2.2. Exploração florestal

Atualmente deve-se levar em conta a idade do povoamento e a localização da madeira dentro da árvore. A idade é importante porque a tendência é o encurtamento das rotações e a utilização de madeiras de desbastes realizados em estágios iniciais de desenvolvimento do povoamento florestal. Conforme citado anteriormente, a utilização de ponteiros e ramos e também de raízes pela indústria de celulose está crescendo bastante em países desenvolvidos. Isso se deve à utilização da madeira de melhor qualidade para fins mais nobres como serraria e laminados.

2.3. Manejo florestal

A influência das práticas silviculturais nas qualidades da madeira constitui um amplo campo de estudos. Algumas revisões bem completas, como a de Fielding (2) podem melhor esclarecer o leitor acerca das inter-relações conhecidas neste aspecto.

2.4. Espécies e procedências

É bem sabido que madeiras de diferentes espécies ou da mesma espécie porém procedentes de zonas ecológicas diferentes possuem madeiras de características diferentes.

2.5. Melhoramento florestal

Numerosos estudos mostram que a maioria das características da madeira possuem alta herdabilidade. Dentre estas, densidade da madeira, comprimento da fibra e relação entre os lenhos inicial e tardio são as características que melhor respondem à seleção como método de melhoramento florestal.

O melhoramento florestal em geral possui três objetivos básicos:

- a) desenvolver árvores com a maior proporção possível de madeira de boa qualidade
 - b) produzir povoamentos mais uniformes quanto ao desenvolvimento e quanto a qualidade da madeira
 - c) aumentar ao máximo a produtividade, aumentando o ritmo de crescimento e/ou a densidade da madeira
- (3)

C A P Í T U L O X X V I

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES DA CELULOSE E DO PAPEL

1. INTRODUÇÃO

As celuloses obtidas por diferentes processos e a partir de diferentes matérias-primas variam bastante em suas características papeleiras. Os principais fatores inerentes à celulose e que influenciam as propriedades das folhas de papel são agrupados em:

- A. Fatores morfológicos
 - comprimento da fibra
 - espessura da parede celular
 - teor de finos
 - efeito da refinação
- B. Fatores físicos
 - grau de polimerização
 - resistência da fibra individual
- C. Fatores químicos
 - teor de lignina
 - teor de hemiceluloses
 - efeitos do branqueamento
- D. Fatores topoquímicos
 - distribuição dos vários componentes dentro das camadas da parede celular
- E. Fatores físico-químicos
 - cornificação irreversível por secagem
 - histerese

Embora a indústria de celulose tenha sofrido uma grande expansão nos últimos 50 anos, os dois processos básicos de deslignificação da madeira continuam a ser os processos kraft ou sulfato (alcalino) e sulfito (ácido) e suas modificações. Desta forma, serão apresentados também neste capítulo algumas das principais diferenças entre celuloses obtidas por

estes dois métodos de transformação da madeira.

2. FATORES MORFOLÓGICOS

Conforme discutido no capítulo XXIV, são propriedades morfológicas importantes o comprimento da fibra e a espessura da parede celular. Os tipos de correlação entre estas características e a propriedade do papel já foram discutidos anteriormente.

O estado em que se encontram as fibras celulósicas por efeito da refinação é também fator importante no estabelecimento das características do papel. De uma maneira geral, fibras que sofreram refino suave possuem grande número de fibrilas liberadas da rede estrutural (desfibrilamento) e fornecem papel com maiores resistências à tração e ao arreben-tamento. Uma moagem mais intensa colabora no corte de maior número de fibras e a resistência ao rasgo diminui. Refinação extremamente drástica destrói a estrutura fibrilar, obtendo-se com isso um material desintegrado, pastoso que pode ser usado como agente de ligação inter-fibras ou ainda na fabricação de papéis especiais (vegetal, impermeável, etc.).

A ação de corte em fibras longas auxilia em muitos casos a formação na máquina de papel.

O teor de "finos" (pequeníssimos fragmentos de fibras e células de parênquima) exerce importante ação na qualidade da celulose, quer colaborando na elevação do grau de moagem com conseqüente prejuízo no desaguamento na máquina de papel, quer colaborando na melhoria da ligação inter-fibras.

3. FATORES FÍSICOS

Tem sido demonstrado experimentalmente que a resistência do papel como um todo se eleva com o aumento do grau de polimerização das moléculas de celulose. Este tipo de inter-relação só é válido para um mesmo tipo de celulose (exemplo: celulose sulfato de eucalipto, etc.). Sabe-se que as celuloses sulfato possuem cadeias celulósicas com menor grau de polimerização que as sulfito porém sua resistência é bem

superior.

A resistência intrínseca da fibra isolada influencia em muito a resistência do papel. Pode-se assumir que a resistência à tração de uma fibra de madeira pode atingir até 40 000 metros, quando expressa em comprimento de auto-ruptura. Se a resistência da fibra fosse transferida integralmente ao papel, a resistência à tração do mesmo poderia atingir até 20 000 m. Entretanto isso não é possível em razão dos processos exigidos na conversão da madeira e fabricação do papel. Em média, a resistência à tração do papel é apenas 40-50% da resistência da fibra individualmente considerada.

4. FATORES QUÍMICOS

Dentre os fatores químicos, a quantidade e o tipo de hemiceluloses são de primária importância. A literatura demonstra que um certo teor mínimo de hemiceluloses é indispensável na fabricação do papel. Hemiceluloses são, genericamente, compostos plásticos que auxiliam na interligação das fibras e facilitam a refinação da celulose. Celuloses sulfito, ricas em hemiceluloses são de fácil refino. Por outro lado, celuloses sulfato apresentam também alto teor de hemiceluloses, porém sua refinação exige maior dispêndio de energia. Isso é atribuído ao fato de as hemiceluloses presentes nas celuloses sulfato serem mais hidrofóbicas em virtude da maior parte ser oriunda de uma reprecipitação nas fibras, de hemiceluloses que estavam dissolvidas no licor.

O teor de lignina tem marcante influência na resistência do papel. Alguns autores admitem a existência de um ótimo teor de lignina na celulose, onde máximas resistências e rendimentos depurados são obtidos. Outros argumentam a inexistência deste ponto ótimo, sendo da opinião que teores crescentes de lignina na celulose sempre colaboram no decréscimo da resistência do papel.

Na prática industrial o branqueamento da celulose implica numa queda da resistência da mesma, em razão da degradação das cadeias celulósicas. Se o branqueamento fosse

executado de forma correta, sem ataque à celulose, a resistência do papel aumentaria durante o mesmo. Este aumento dependeria do teor de lignina da celulose não branqueada. Branqueamentos executados em múltiplos estágios, usando agentes suaves como cloritos e dióxidos de cloro, podem conduzir a alvuras de 85 a 91% sem perda de resistência da celulose.

5. FATORES TOPOQUÍMICOS

O tipo e a distribuição dos componentes químicos da parede celular da fibra celulósica afetam inúmeros processos na sua conversão a papel. A maioria dos fatores topoquímicos são de origem relativa à matéria-prima. A madeira de tensão de folhosas possui muitas vezes uma camada gelatinosa interna, que é rica em celulose e completamente desprovida de lignina. Madeira de compressão de folhosas contém lignina em alta quantidade. A celulose da madeira de tensão é atacada drasticamente pelo licor de cozimento, já que não recebe a proteção da lignina. As fibras de madeira de compressão são mais difíceis de branquear em virtude de seu alto teor de lignina ao longo de toda a parede celular.

O tipo e a distribuição da lignina e hemiceluloses residuais, presentes na fibra da pasta celulósica são importantes características na determinação de propriedades do papel. Celuloses obtidas pelo processo sulfito possuem estes componentes mais concentrados na superfície da fibra, enquanto celuloses sulfato os possuem distribuídos mais ou menos uniformemente ao longo da espessura da parede. Nas celuloses sulfato as camadas superficiais são resistentes já que possuem um baixo teor de lignina comparativamente às celuloses sulfito. As celuloses sulfito possuem na superfície externa das fibras alto teor de hemiceluloses de cadeias curtas e facilmente solúveis, além de um alto teor de lignina. Isso explica a menor resistência destes tipos de celulose em confronto com a obtida para as pastas kraft.

6. FATORES FÍSICO-QUÍMICOS

Os efeitos que a secagem da celulose promovem na qualidade da celulose são assuntos bastante estudados. Estes efeitos estão basicamente relacionados com os fenômenos de histerese dos compostos celulósicos. A secagem da celulose colabora na formação de ligações irreversíveis na estrutura molecular da mesma, o que implica numa maior dificuldade na sua re-hidratação para formação do papel. As propriedades de inter-ligação das fibras ficam prejudicadas e a resistência tende a decrescer com o número de vezes que esta celulose sofre secagem.

7. DIFERENÇAS PRINCIPAIS ENTRE CELULOSES SULFITO E SULFATO

A utilização da madeira como fonte de fibras para a fabricação de papel está associada com o problema de decisão do processo mais recomendável para promover a deslignificação. Além das considerações econômicas de ordem direta envolvidas, é necessário considerar os usos a que a celulose será destinada. O conhecimento das diferenças entre os tipos de celuloses poderá ser valiosa contribuição no planejamento para modificações no processo ou no produto final.

As principais diferenças entre celuloses sulfito e sulfato são apresentadas a seguir.

Quadro XXVI.1 : Resumo das principais diferenças entre as celulosas sulfito e sulfato.

Propriedade	Celulose Sulfato	Celulose Sulfito
- Composição química		
- alfa-celulose	-	maior
- pentosanas	maior	-
- hemiceluloses	similar	similar
- Necessidades para branqueamento	maior	-
- Resistência	maior	-
- Resposta à moagem	-	maior
- Capacidade de hidratação	-	maior
- Remoção da parede primária	-	mais fácil
- Reversão de cor	melhor	-
- Opacidade	maior	-
- Volume específico	maior	-
- Estabilidade dimensional	melhor	-

C A P Í T U L O X X V I I

AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA FIBROSA PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Uma das principais finalidades de um laboratório de tecnologia de celulose e papel é a de examinar as possibilidades de inúmeras matérias-primas para satisfazer a demanda interna da indústria. Isso é particularmente verdadeiro no Brasil, onde a diversidade de espécies fibrosas é enorme. É comum nestes laboratórios, receber-se uma pequena amostra de um material, às vezes duvidosamente identificado, acompanhado da pergunta se o mesmo é bom para a fabricação de papel.

Evidentemente a resposta não pode ser direta, principalmente ao se levar em conta que cada tipo de papel requer qualidades específicas e que muitas vezes são antagônicas. Por exemplo, os papéis para impressão requerem alta alvura, textura suave e certa opacidade. Já os papéis para embalagem exigem alta resistência mecânica, sendo sua cor e suavidade de menor importância.

O estudo de uma matéria-prima para produção de celulose pode ser feito de três maneiras: imitando no laboratório as condições industriais, estudando as características básicas da matéria-prima ou associando ambos os métodos anteriores. Em laboratórios pequenos e mal aparelhados a possibilidade de se estudar o material por qualquer dos três métodos é reduzida. Em geral nestes casos as informações fornecidas são muito superficiais. No caso de laboratório com mais equipamentos e com pessoal técnico especializado é possível tanto a imitação das condições industriais como a previsão da qualidade do papel a partir das propriedades fundamentais da matéria-prima.

Usualmente, o método da imitação das condições industriais é o de aceitação mais generalizada. Em geral, prepara-se uma série de celulosas usando diferentes condições de cozimento e diferentes processos de deslignificação. A seguir estas celulosas são testadas quanto a sua resistência e outras propriedades específicas. Embora existam dezenas de características de importância para o papel, apenas 3 ou 4 pro-

priedades são observadas, em razão de sua importância fundamental. São elas: resistência ao rasgo, ao arrebentamento, à tração e ao dobramento.

Os métodos propostos para obtenção de celulose, refinação, formação de folhas e ensaios físico-mecânicos, químicos e óticos são numerosos. Embora certas instituições tenham lutado para uma padronização internacional, pouco se conseguiu. Os métodos mais usuais no Brasil são os elaborados pela A.B.C.P. (Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel) e T.A.P.P.I. (Technical Association of the Pulp and Paper Industry).

Os resultados obtidos nos ensaios são normalmente relacionados com o tempo ou o grau de moagem e mais recentemente com o peso específico aparente das folhas.

Aparentemente este método, ao tentar imitar a condição industrial, seria o ideal. Entretanto, devido as diferenças nos métodos e equipamentos de laboratório e industriais, torna-se muito difícil transferir as conclusões tiradas no laboratório para a indústria. Outro detalhe a se mencionar é que frequentemente diferentes laboratórios testando as mesmas matérias primas pelos mesmos métodos fornecem resultados diferentes em valores absolutos como em ordem relativa de grandeza. Pode-se daí concluir que este método permite, antes de mais nada, estimar-se superficialmente a qualidade de uma matéria-prima. Somente a produção industrial porém, é que vai elucidar definitivamente se o material se presta ou não para seus propósitos. O método apresenta entretanto boa aplicação para se classificar por ordem de qualidade diversas matérias-primas.

O segundo método de estudo da matéria-prima, embora ainda não totalmente desenvolvido, é o método da avaliação através das suas propriedades fundamentais. Consiste na determinação de inúmeras características básicas da matéria-prima e através delas, estimar-se a qualidade da celulose resultante. É um método que tem ganhado projeção nos dias atuais, em razão do grande número de pesquisas já publicadas no assunto. Para maior clareza, as propriedades da matéria-prima são agrupadas em: propriedades anatômicas ou morfológicas, propriedades físicas, propriedades inerentes à própria fibra e propriedades químicas.

micas. Conhecendo-se o tipo de relação que cada uma das características fundamentais do material guarda com a qualidade da celulose correspondente, é possível se estimar sua aplicabilidade para produção de determinados tipos de papel. No capítulo XXIV desta publicação discutiram-se as inter-relações existentes entre cada uma das características da matéria-prima com a qualidade da celulose. Por outro lado, no capítulo XXVI foram analisadas as relações entre as propriedades da celulose e as propriedades do papel obtido da mesma.

O terceiro método, ou seja, o método associado, permite uma melhor avaliação da matéria-prima. Consiste em se identificar perfeitamente o material do ponto de vista de suas características fundamentais e depois produzir celuloses e testá-las, procurando imitar as condições industriais. Com base nos resultados obtidos nos dois tipos de métodos, avalia-se a matéria-prima com maior clareza para a produção de celulose e papel. Uma maneira resumida de realizá-lo é procurar selecionar algumas das propriedades fundamentais do material e depois de convertê-lo a celulose, realizar alguns testes mais importantes. Por exemplo:

1. Propriedades fundamentais da matéria-prima

Coníferas

- a) comprimento de fibra
- b) espessura da parede celular
- c) relação lenho inicial/lenho tardio: o ideal é se ter entre 15 a 50% de lenho tardio
- d) densidade básica da madeira
- e) teor de holocelulose e alfa-celulose
- f) teor de extrativos

Folhosas

- a) comprimento de fibra
- b) espessura da parede celular
- c) fração parede
- d) índice de Runkel
- e) relação entre fibras e vasos, raios e parênquima
- f) densidade básica da madeira

- g) teor de extrativos
- h) teor de holocelulose, alfa-celulose e hemiceluloses

2. Propriedades da celulose

- a) rendimentos bruto e depurado e teor de rejeitos
- b) consumo de reagentes químicos na deslignificação e no branqueamento
- c) alvura após branqueamento
- d) resistência à tração, ao arrebatamento, ao rasgo e ao dobramento
- e) peso específico aparente, esticamento e porosidade

ÁGUA: QUALIDADE E TRATAMENTO

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos mais importantes compostos usados por uma fábrica de celulose e papel. Ela está envolvida em quase todos os processos básicos destas indústrias. Justifica-se assim a necessidade de água abundante e de boa qualidade.

As duas principais fontes de água disponíveis às fábricas são as naturais (rios, lagos, poços artesianos, etc.) e as de utilidade pública (água tratada pelos departamentos municipais de água).

2. QUALIDADE DA ÁGUA

A qualidade da água é geralmente classificada conforme seus valores de dureza: água dura e água mole. Os constituintes que produzem a dureza da água são principalmente os sais de cálcio e magnésio, embora outros minerais também a influenciam. Água mole, por outro lado, é aquela com baixo teor de minerais.

A água pode ser também classificada em ácida ou alcalina. Estas propriedades são determinadas pelos tipos de rochas que a água percorreu e pelo tratamento que ela sofreu. Água ácida é encontrada em regiões cujas rochas são graníticas ou areníticas, enquanto água alcalina origina-se em regiões cujas rochas são calcárias.

As principais especificações de uma água para ser usada em fabricação de papel são as seguintes:

- a) cor: influencia alvura e cor dos papéis
- b) sólidos suspensos: afetam a cor e a alvura dos papéis. Além disso as fibras retêm estes sólidos por atração capilar e se formam manchas e imperfeições nas folhas.

- c) compostos de ferro: o ferro causa amarelecimento do papel branqueado, além de sua presença ser danosa aos papéis fotográficos.
- d) compostos de manganês: são indesejáveis porque afetam a alvura dos papéis branqueados.
- e) dureza: conforme a dureza da água haverá necessidade de se corrigir o pH com alúmen ou cal, pois muitos processos na fabricação da celulose e papel são extremamente dependentes do pH.
- f) sílica: afeta principalmente a fabricação de celuloses para dissolução de alta qualidade.

3. TRATAMENTO DA ÁGUA

Os principais processos de purificação da água são conhecidos por: sedimentação, coagulação e filtração.

3.1. Sedimentação

Consiste em se permitir que parte dos sólidos suspensos se sedimente em tanques especiais. Agentes de floculação ou coagulação podem ser usados para aumentar a velocidade de sedimentação. Entre estes agentes destacam-se: alúmen, sulfato de ferro na presença de cal, etc.

3.2. Coagulação e decantação

Consiste na adição de reagentes químicos que formam precipitados gelatinosos com os sais alcalinos presentes na água. Os principais agentes coagulantes são sulfatos de ferro ou alumínio. O processo usualmente ocorre ao mesmo tempo da decantação.

3.3. Filtração

O processo consiste na remoção das impurezas por meio de filtros de areia, filtros pressurizados, etc.

4. DUREZA DA ÁGUA

Água dura é indesejável na fábrica de celulose e papel porque interfere em numerosos processos durante a manufatura destes produtos, a saber:

a) durante a lavagem de celuloses sulfito causa a precipitação nas fibras de resinatos insolúveis de cálcio e magnésio. Isso dificulta o branqueamento destas pastas.

b) na produção de celulose soda, ocorrem reações entre o NaOH com os sais da água;

c) a água dura causa a precipitação de muitos mordentes usados para a coloração dos papéis,

d) o uso constante de água dura provoca o acúmulo de sais em encanamentos e na tela da máquina formadora, obstruindo-os. Este problema é particularmente sério nas caldeiras de vapor.

e) causa redução na colagem clássica com alúmen e cola de breu, devido às reações dos sais da água com o breu.

Existem dois tipos de durezas da água: temporária e permanente.

4.1. Dureza temporária

É aquela causada por bicarbonatos de cálcio e magnésio. Pode ser removida por ebulição ou por adição de cal hidratada. Ambos os métodos conduzem à formação de carbonatos menos solúveis.

4.2. Dureza permanente

É aquela causada pela presença de sulfato de cálcio ou magnésio e que não pode ser removida pela ação da ebulição. Esta forma de dureza é usualmente removida pelo tratamento com Na_2CO_3 , que reage com o sulfato formando carbonatos menos solúveis.

Os sais precipitados são removidos tanto por filtração como decantação.

Um processo de amolecimento da água dura bastante eficaz é o método da troca de bases. Consiste em se tratar a água dura com alumínio silicato de sódio, formando-se alumínio silicato de cálcio e sulfato de sódio.

C A P Í T U L O X X I X

EFLUENTES DAS FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL

1. INTRODUÇÃO

A partir do início deste século e especialmente na década atual a poluição do ar e das águas vem preocupando seriamente os povos de todo o mundo. Ao mesmo tempo que se observa um desenvolvimento em todos os campos de atividade humana, o incremento da poluição está sendo tal que os governos, cientistas e o próprio povo em geral entraram em luta incansável, objetivando evitar e diminuir a poluição.

As indústrias de papel e celulose são particularmente grandes fontes de poluição do ar e dos recursos hídricos. Entretanto, a maioria dos processos em uso permitem o controle eficaz dos agentes poluentes, se bem que às custas de elevados investimentos.

2. CONCEITO DE EFLUENTES

Estritamente falando, a palavra "efluente" significa "o que flue para fora de". Ela se aplica a líquidos e gases em particular e para sólidos, somente quando estes são carregados por um destes meios (líquido ou gasoso). O efeito do efluente é a poluição e isto é reconhecido como um processo em que, por algum modo, mudam-se as propriedades do ar ou da água. A simples introdução de água quente ou colorida numa corrente constitui um ato de poluição.

3. POLUIÇÃO DO AR

A indústria de celulose apoia-se basicamente num principal elemento para a maioria dos processos de conversão utilizados: o enxôfre. Este elemento tem a característica de formar compostos cujo odor é considerado desagradável pelo homem e este odor é facilmente detectável. As mercaptanas liberadas pela utilização do processo sulfato, por exemplo, são notadas pelo olfato humano na ordem de partes por bilhão quando presentes no ar. É por isso que a tendência atual nas pesquisas é a busca

de processos que não utilizam compostos contendo enxofre, como por exemplo, processo soda/oxigênio, etc.

Existem maneiras, embora dispendiosas, para controlar a poluição do ar: filtros, precipitadores eletrostáticos de impurezas, etc. No Brasil, praticamente inexistente o controle da poluição do ar nas fábricas de celulose e papel.

4. POLUIÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

4.1. Causas de poluição da água

Conforme visto anteriormente, qualquer coisa que altere de algum modo as propriedades da água é um poluente. As principais causas de poluição pela indústria de papel e celulose são:

- a) sólidos suspensos
- b) materiais que produzem reações tóxicas em plantas e animais
- c) gases dissolvidos
- d) pigmentos coloridos
- e) materiais não tóxicos mas que absorvem o oxigênio da água

Os principais efluentes da indústria de celulose e papel são:

- a) líquidos contendo reagentes químicos e matéria orgânica: licor negro, licor residual do branqueamento, etc.
- b) água drenada da suspensão de fibras na máquina de papel, sempre contendo fibras, cargas, aditivos, cola, anilinas, tintas, etc.
- c) água extraída do papel na etapa de secagem

4.2. Demanda biológica ou bioquímica de oxigênio (DBO)

É a medida do efeito de poluição de um efluente devido sua ação de absorção de oxigênio da água.

4.3. Métodos de tratamento dos efluentes

4.3.1. Métodos físicos

Os principais métodos físicos são os mesmos utilizados no tratamento e purificação da água, estudados no Capítulo XXVIII: sedimentação, flotação e filtração. O método mais usual é o da flotação, com boa ação de clarificação e remoção de partículas sólidas dos efluentes.

4.3.2. Métodos bioquímicos ou biológicos

São os métodos mais estudados e bastante recomendados atualmente. O processo mais comum consiste no tratamento aeróbico do efluente com o desenvolvimento de microrganismos que oxidam o material orgânico e reduzem drasticamente a D.B.O.

4.4. Outras medidas a aplicar

Visando reduzir ao máximo a poluição dos recursos hídricos pela introdução de efluentes contaminados, as seguintes medidas podem ser adotadas pelas indústrias:

- a) re-utilização ou reciclagem da água no interior da fábrica
- b) recuperação de fibras
- c) recuperação de outros tipos de sólidos suspensos: caolin, pigmentos de titânio, etc.
- d) recuperação do licor negro

PERSPECTIVAS FUTURAS PARA A TECNOLOGIA DA CE-
LULOSE E PAPEL

Atualmente, com a constante instabilidade no preço e no fornecimento do petróleo e a evidência de sua exaustão para um futuro próximo, o desenvolvimento do chamado "papel sintético" sofreu duro golpe. Isso irá obrigar a utilização, por muito tempo ainda, das fibras vegetais como fonte de matéria-prima para a produção de celulose e papel. Tomando-se por base esta assertiva, a indústria de celulose não precisa, a princípio, preocupar-se com alterações bruscas de tecnologia para enfrentar a concorrência de produtos similares. Entretanto, com a crescente pressão das leis anti-poluição e da escassez cada vez maior de matérias-primas, duas modificações básicas se impõem para a indústria de celulose e papel:

a) desenvolvimento de processos não poluidores tanto para a fabricação de celulose como durante sua conversão a papel,

b) melhor utilização das matérias-primas fibrosas (uso de resíduos e fibras secundárias, reciclagem do papel, desenvolvimento de processos de maior rendimento, etc.).

Por outro lado, o encarecimento constante da energia promoverá a curto prazo, alterações na tecnologia de forma a se tentar diminuir o custo em energia/tonelada de celulose ou papel produzido.

Estas alterações, necessárias a curto prazo, exigirão grandes investimentos em pesquisas para desenvolvimento de moderna tecnologia, adaptada as novas condições.

É fato bem comprovado que o consumo de papel está correlacionado positivamente com o desenvolvimento econômico. Assim sendo, necessidades cada vez maiores deste produto se farão sentir e sintomas de carência do mesmo são esperados proximamente.

O Brasil, mercê de suas excelentes condições climáticas, com desenvolvimento acelerado de espécies lenhosas,

como p.e., Pinus sp e Eucalyptus sp, pode-se constituir num grande fornecedor mundial de celulose e papel. A evidência desta possibilidade motivou ao Governo Federal a implantação do PNPC (Programa Nacional de Papel e Celulose) visando a auto-suficiência do país neste setor a curto prazo, e na transformação do Brasil num grande exportador, a médio prazo.

C A P Í T U L O X X X I

LITERATURA CITADA, CONSULTADA E RECOMENDADA

Capítulo I

1. Garnero, M. - "Tecnologia, fator vital de expansão", Em "O Estado de São Paulo", edição de 17/11/74, p 55 (1974)

Capítulo II

1. Anônimo - "Relatório Estatístico 1973", Associação Paulista dos Fabricantes de Papel e Celulose, 49 pp. , (1973)
2. Anônimo - Química e Derivados 4 (40):44-51, (1969)
3. Anônimo - Pulp and Paper International, Review Number 1973, 15(8):3-198, (1973)
4. Carvalho, W.A.T. - O Papel 31(2):27-44, (1970)
5. Chaloub, L. - O Papel 31(2):56-58, (1970)
6. Leone, J.C. - Em "Análise estatística sobre a estrutura da indústria brasileira de celulose e papel, III Seminário de Papel e Cartão, ABCP, (1969)
7. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)

Capítulo III

1. Programa Nacional de Papel e Celulose, Governo Federal , Brasília, D.F.

Capítulo IV

1. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol I: Pulp" McGraw-Hill Book Co., (1962)

Capítulo V

1. Barrichelo, L.E.G. - Em "Utilização da madeira para celulose", Curso sobre Usos e Comercialização de Produtos Florestais, mimeografado, 14 pp, (1968)
2. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)
3. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, 1ª edição, (1965)
4. Stephenson, J.N. - Em "Pulp and Paper Manufacture, Vol.I: Preparation and Treatment of Wood Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1950)

Capítulo VI

1. Barrichelo, L.E.G. - Em "Utilização da madeira para celulose", Curso sobre Usos e Comercialização de Produtos Florestais, mimeografado, 14 pp, (1968)
2. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol. I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)

3. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, 1ª edição, (1965)

Capítulo VII

1. Casey, J. - Em "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol I", Interscience Publishers Inc, (1960)
2. Boenisch, A.; Zvinakevicius, C. & Spilzner, R. - Boletim da Universidade do Paraná nº 11, (1963)
3. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, (1965)
4. Kleinert, T.N. - "Pulp and Paper Magazine of Canada" 275, T-283, (1964)
5. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology Vol I - Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)
6. Nolan, W.J. - Paper Processing Chem 26, (março a junho 1972)
7. Nolan, W.J. - Paper Mill News 76(2):20-32, (1953)
8. Sanchez, J.R.R. - Boletim 12 del Instituto Forestal Latinoamericano de Investigacion y Capacitacion, (1963)
9. Samuelson, O. & Sjoberg, L.A. - Svensk Papperstidning (14):583-588, (1972)
10. Sanyer, N. - Tappi 51(8):48A-51A, (1968)
11. Vinje, M.G. & Worster, H.E. - Tappi 52(7):1341-1345, (1969)
12. Aurell, R. & Hartler, N. - Tappi 46(4):209-215, (1963)

Capítulo VIII

1. Sanyer, N. & Chidester, G.H. - Em "Manufacture of Wood Pulps. The Chemistry of Wood", Interscience Publishers (1963)
2. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, (1965)
3. Casey, J.P. - Em "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol I", Interscience Publishers, (1960)
4. Wenzl, H.F.J. - Em "Sulphite Pulping Technology", Local Wood Trade Journal Co., (1965)
5. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)
6. Barrichelo, L.E.G. - Em "O uso da madeira de Eucalyptus saligna Smith na obtenção de celulose pelo processo bissulfito base magnésio", tese de doutoramento, ESAL USP, (1971)

Capítulo IX

1. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)
2. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, (1965)
3. Worster, H.E. - Paper Trade Journal 157(34):31-37, (1972)

Capítulo X

1. Kleinert, T.N. - Tappi 57(8):99-102, (1974)
2. Landucci, L.L. & Sanyer, N. - Tappi 57 (10):97-100, (1974)
3. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)

Capítulo XI

1. Casey, J.P. - Em "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol I: Pulp", Interscience Publishers, (1961)
2. Foelkel, C.E.B. - "Branqueamento em três estágios de celulose sulfato de Eucalyptus saligna," Serie Divulgação e Pesquisa. TP-C/12, ESALQ-USP, 14 pp, (1974)
3. Higham, R. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford Press, (1963)
4. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., 1962

Capítulo XII

1. Bolam, F.M. - Em "Stuff Preparation for Paper and Paperboard Making", Pergamon Press, (1965)
2. Higham, R.A. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford University Press, (1963)
3. Nordman, L. - Paper Technology 9(6):480-483, (1968)

Capítulo XIII

1. ----- Normas Técnicas ABCP: Celulose e Papel, Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel
2. ----- Normas Técnicas TAPPI: Celulose e Papel, Technical Association of the Pulp and Paper Industry
3. Barrichelo, L.E.G. - "Influência da gramatura sobre as propriedades físico-mecânicas da celulose", II Convenção Anual ABCP, (1969)
4. Casey, J.P. - Em "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol III: Paper", Interscience Publishers, (1961)
5. Higham, R.A. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford University Press, (1963)
6. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology, Vol II: Paper", McGraw-Hill Book Co., (1962)

7. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, (1965)

Capítulo XIV

1. Panshin, A.J. ; Harrar, E.S.; Baker, W.J. & Proctor, B. - Em "Forest Products, their sources, products and utilization", McGraw-Hill Book Co., (1950)

Capítulo XV

1. Anônimo - Em "Enciclopédia Ciência Ilustrada", fascículo 62, Editora abril, (1970)
2. Anônimo - Em "Enciclopédia Ciência Ilustrada", fascículo 72, Editora Abril, (1970)
3. Casey, J.P. - Em "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol II: Papermaking", Interscience Publishers, (1961)
4. Higham, R.A. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford University Press, (1963)
5. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology Vol II: Paper", McGraw-Hill Book Co., (1962)
6. Shaletich, M. - "Processo e equipamentos para refinação de massa para papel", Seminario sobre papel, ABCP, (1967)

Capítulo XVI

1. Casey, J.P. - "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol I, Vol III", Interscience Publishers (1961)
2. Dadswell, H.E. & Wardrop, A.B. - Appita 13(5):161-173 (1960)
3. Higgins, H.G. - "Fibras longas e curtas na fabricação de papel", III Seminario de Papel e Cartão, ABCP, (1969)
4. Pereira, R.A.G. - "Celulose sulfato de madeira de espécies de eucalipto", II Convenção Anual ABCP, (1969)
5. Rydholm, S.A. - Em "Pulping Processes", Interscience Publishers, (1965)

Capítulo XVII

1. Barrichelo, L.E.G. - Em "O uso da madeira de Eucalyptus saligna na obtenção de celulose pelo processo bissulfito base magnésio", ESALQ-USP, tese de doutoramento, 85 pp, 1971
2. Foelkel, C.E.B.; Barrichelo, L.E.G. & Milanez, A.F. - "Estudo comparativo das madeiras de Eucalyptus saligna, E. paniculata, E. citriodora, E. maculata e E. tereticornis para a produção de celulose sulfato", ESALQ-USP, 83 pp, (1975)
3. Foelkel, C.E.B. - "Produção em laboratório de celulose sulfato de madeira de Eucalyptus globulus. Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/1, ESALQ-USP, 14 pp, (1974)
4. Foelkel, C.E.B. - "Produção de celulose sulfato a partir de madeira de Eucalyptus robusta", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/2, ESALQ-USP, 12 pp, (1974)
5. Foelkel, C.E.B. & Barrichelo, L.E.G. - "Utilização da madeira de Eucalyptus viminalis como matéria-prima para produção de celulose sulfato", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/3, ESALQ-USP, 22pp, (1974)
6. Foelkel, C.E.B.; Barrichelo, L.E.G. & Higa, A.R. - "Eucalyptus decalveana como fonte de madeira para produção de celulose sulfato", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/4, ESALQ-USP, (1974)
7. Foelkel, C.E.B. & Barrichelo, L.E.G. - "Deslignificação alcalina rápida de madeira de Eucalyptus saligna para produção de celulose", ESALQ-USP, 11 pp, (1974)
8. Foelkel, C.E.B. - "Rendimentos em celulose sulfato de Eucalyptus spp em função do grau de deslignificação e da densidade da madeira", IPEF 9:61-77, (1974)
9. Pereira, R.A.G. - "Celulose sulfato de madeira de espécies de eucalipto", II Convenção Anual ABCP, (1969)
10. Watson, A.J. & Cohen, W.E. - Appita 22(4):xvii - xxxii, (1969)

Capítulo XVIII

1. Foelkel, C.E.B. - "Unbleached kraft pulp properties of some of the Brazilian and U.S. pines", tese de mestrado, S.U.N.Y. College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, N.Y., USA, 192 pp, (1973)
2. Foelkel, C.E.B. & Ferreira, M. ; Nehring, J.H. & Rolim, M. B. - "Variabilidade no sentido radial de madeira de Pinus elliottii", ESALQ-USP, 14 pp, (1975)

3. Foelkel, C.E.B. - "Variação das características da madeira e propriedades da celulose sulfato de Pinus oocarpa em função da idade do povoamento florestal", Série Divulgação e Pesquisa TP-C/15, ESALQ-USP, 9 pp, 1974
4. Barrichelo, L.E.G.; Foelkel, C.E.B.; Tamezawa, J. & Brito, J.O. - "Variação da densidade básica e composição química de madeiras de Pinus elliottii e Pinus taeda em função da idade", Série Divulgação e Pesquisa T. 1, 6 pp, (1974)

Capítulo XIX

1. Rys, L.; Aron, G. & Overbaeck, W. - Tappi 35(4):147-156 (1952)
2. von Koeppen, A. & Sitzman, L. - Appita:264-289, (1954)
3. Phillips, F.H. & Watson, A.J. - Appita:156-166, (1959)
4. Foelkel, C.E.B. - Em "Unbleached kraft pulp properties some of the Brazilian and U.S. Pines", tese de mestrado, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, N.Y., USA, 192 pp, (1973)
5. Anônimo - The Timberman: 41-42, (Maio 1928)
6. Redko, B.V.P. & Guimarães, J.P.M. - O Papel 3(2):31-36 (1970)
7. Foelkel, C.E.B.; Brito, J.O. & Martins, M.A.A. - "Características da madeira e propriedades da celulose kraft de no de Araucaria angustifolia", Série Divulgação Pesquisa TP-C/17, ESALQ-USP, 11 pp, (1974)

Capítulo XX

1. MacDonald, R.G. & Franklin, J.N. - "Pulp and Paper Manufacture, Vol II: Control, Secondary fiber, structural coating", McGraw-Hill Book Co., (1970)

Capítulo XXI

1. Libby, C.E. - Em "Pulp and Paper Science and Technology Vol I: Pulp", McGraw-Hill Book Co., (1962)
2. MacDonald, R.G. & Franklin, J.N. - Em "Pulp and Paper Manufacture, Vol II: Control, secondary fiber, structural board, coating", McGraw-Hill Book Co., (1970)
3. Valsechi, O. - Em "Tecnologia da celulose de bagaço de cana-de-açúcar para papel: estudos relativos a influência da medula", tese de cátedra, ESALQ-USP, 228pp, (1961)

Capítulo XXII

1. Assis, C.; Agotani, C.; Koleski, L.; Mantau, M.; Speltz, R.M. & Galat, W. - "Contribuição para aproveitamento da bracatinga mimosa na indústria papeleira", I Congresso Florestal Brasileiro, 15pp, (1968)
2. Atchison, J.E. - Tappi 57(11):5-6, (1974)
3. Barrichelo, L.E.G. - "Celulose sulfato de madeiras de kiri e eucalipto", I Convenção Anual ABCP, 15 pp, (1968)
4. Barrichelo, L.E.G. - "Características da celulose de embauba", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/21, ESALQ-USP, 13 pp, (1974)
5. Foelkel, C.E.B. & Higa, A.R. - "Celulose sulfato de Joannesia princeps", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/5, ESALQ-USP, 21 pp, (1974)
6. Foelkel, C.E.B. - "Celulose sulfato de sisal (Agave sisalana)", Serie Divulgação e Pesquisa TP-C/10, ESALQ-USP, 5 pp, (1974)
7. MacDonald, R.G. & Franklin, J.N. - Em "Pulp and Paper Manufacture, Vol II: Control, secondary fiber, structural board, coating", McGraw-Hill Book Co., (1970)
8. Redko, B.V.P. - "A acácia negra como fonte de celulose para papel" - I Seminario sobre Celulose e Conexos, ABCP, 5 pp, (1967)
9. Strelis, I. & Kennedy, R.W. - Em "Identification of North American Commercial Pulpwoods and Pulp Fibres", University of Toronto Press, 117 pp, (1967)
10. Overbeck, W. - "Pastas celulósicas de madeiras da Amazônia", Publicação nº 828, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 31 pp, (1968)

Capítulo XXIII

1. Arlov, A.P. - Proceedings of the 6th EUCEPA Symposium and 8th European TAPPI Meeting, 7 pp, (1962)
2. Blomqvist, L. - Proceedings of the 6th EUCEPA Symposium and 8th European TAPPI Meeting, 7pp, (1962)
3. Foelkel, C.E.B. & Barrichelo, L.E.G. - "Variação nas propriedades físico-mecânicas da celulose kraft de Araucaria angustifolia quando substituída parcialmente por celulose sulfato de Eucalyptus saligna", Convenção Anual ABCP, (1974)

Capítulo XXIV

1. Barefoot, A.C.; Hitchings, R.G. & Ellwood, E.L. - Tappi 47(6):343-356, (1964)
2. Barefoot, A.C.; Hitchings, R.G. & Ellwood, E.L. - Tappi 49(4):137-146, (1966)
3. Barefoot, A.C.; Hitchings, R.G.; Ellwood, E.L. & Wilson E.H. - North Carolina Agricultural Experiment Station Tech. Bul Nº 202, 88pp, (1970)
4. Byrd, V.L.; Ellwood, E.L.; Hitchings, R.G. & Barefoot A.L. - Forest Products Journal 15(8):313-320, (1965)
5. Dabswall, H.E. & Wardrop, A.B. - Appita 13(5):161-173 (1960)
6. Dinwoodie, J.M. - Tappi 49(2):57-67, (1966)
7. Foelkel, C.E.B. - Em "Unbleached kraft pulp properties of some of the Brazilian and U.S. pines", tese de mestrado, SUNY College of Environmental Science and Forestry, 192 pp, (1973)
8. Foelkel, C.E.B.; Diniz, A.S.; Garcia, W. & Ferreira, M - "Estudo da influencia da densidade da madeira na propriedades das celulosas kraft de Pinus elliottii obtidas a uma mesma condição de cozimento", Serie D, divulgação e Pesquisa TP-C/20, ESALQ-USP (1974)
9. Jayne, G. - Tappi 41(11):178A-180A, (1958)
10. Panshin, A.J. & de Zeeuw, C. - Em "Textbook of Wood Technology, Vol I", McGraw-Hill Book Co., 3ª ed., (1970)
11. Sugden, E.A.N. - Pulp and Paper Magazine of Canada:T-277-T-279, (junho 1967)

Capítulo XXV

1. Zobel, E. - Tappi 53(12):2322-2325, (1970)
2. Fielding, J.M. - Em "Handbook of Forest Products Research", Vol. 1, Ed. by R. S. Hartley & P. M. Cole, editores Academic Press, 1971
3. Dabswall, H.E. & Wardrop, A.B. - Appita 13(5):161-173, (1960)

Capítulo XXVI

1. Doughty, R.H. - Paper Trade Journal 95(10):31-38, (1932)
2. Jayme, G. - Tappi 41(11): 178A-183A, (1958)
3. Mc Kenzie, A.W. & Higgins, H.G. - Appita 14(3):127-142, (1960)
4. von Koeppen, A. - Tappi 47(10):589-595, (1964)

Capítulo XXVII

1. Sánchez, J.R.R. - Boletín nº 17 del Instituto Forestal Latino Americano de Investigación y Capacitación, Mérida, Venezuela, (1964)

Capítulo XXVIII

1. Higham, R.R.A. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford University Press, (1963)

Capítulo XXIX

1. Higham, R.R.A. - Em "Handbook of Papermaking", Oxford University Press, (1963)