

# da utilização do *pinus elliottii* aclimatado como fonte de celulose para papel

Autoria de:

João Paulo Martinelli Guimarães  
Beatriz Vera Pozzi Redko

Do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo — (Trabalho apresentado no 1.º Congresso Florestal Brasileiro no Paraná)

## RESUMO

A finalidade do presente trabalho preliminar é verificar o comportamento do *Pinus elliottii* aclimatado como fonte de celulose para papel, verificando a influência da resina da madeira no processo e nas pastas celulósicas resultantes. Foram efetuadas a análise química e micrográfica do material, cozimentos do tipo soda enxôfre com alcalinidade variando entre 8 e 20% de álcali ativo, bem como um cozimento do tipo sulfito neutro semi-químico. Nesses cozimentos foram determinados os rendimentos e as características químicas, físicas e mecânicas das pastas obtidas. Uma das pastas celulósicas foi branqueada pelo processo normal em três etapas e nas lixívia residuais dos cozimentos soda enxôfre foi verificado o teor de tall oil.

## INTRODUÇÃO

A política de reflorestamento levada a efeito nos estados da região sul do Brasil teve como consequência o plantio de cerca de 400 milhões de árvores de *Pinus elliottii* assim distribuídas: em São Paulo 200 milhões, no Paraná 65 milhões, em Santa Catarina 80 milhões e no Rio Grande do

Sul 15 milhões. Esse reflorestamento foi efetuado visando principalmente prover a indústria brasileira de papel de uma matéria prima de excelente qualidade.

No sul dos Estados Unidos a madeira de *Pinus elliottii* é excelente fonte de fibras longas e de pasta mecânica, mas no Brasil essa madeira tem apresentado problemas de utilização, problemas esses ocasionados pelo elevado teor de resina, 6,7%, em contraste com o *Pinus elliottii* americano, que apresenta 2,6(1). O excesso de resina apresentado pelo nosso *Pinus* impede o seu aproveitamento no preparo de pasta mecânica, devido a formação de uma emulsão espumosa quando do contacto da resina com a água e ainda causa problemas no cozimento soda enxôfre, como o consumo elevado de reagentes, formação excessiva de espuma e aumento do teor de rejeitos.

Por outro lado, esses inconvenientes acarretados por um excesso de resina podem ser contornados e compensados pelo aumento do teor de "tall oil" disponível na lixívia de cozimento.

## OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi verificar o comportamento da madeira de *Pinus elliottii* aclimatado frente a diversas condições do cozimento

soda enxôfre, desde as indicadas para obtenção de pastas celulósicas de alto rendimento até as indicadas para a fabricação de papéis de embalagem do tipo kraft e as utilizáveis em papéis economicamente branqueáveis. Nas lixívia produzidas foi verificado o teor de "tall oil". Foi também verificado o comportamento dessa matéria prima frente ao processo neutro, NSSC, indicado para a obtenção de pastas semiquímicas de rendimento elevado.

## MATERIAL

No presente trabalho foram utilizados cavacos provenientes de dez árvores de oito anos de idade, originárias de Capão Bonito e de Itapetinga, estado de São Paulo. Para cada cozimento a amostragem foi feita ao acaso na totalidade de material disponível.

Na tabela I estão registrados os resultados encontrados na análise química da madeira empregada, efetuada conforme especificam as normas da

ABCP (Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel). Dessa tabela também constam resultados de análises químicas de madeiras de *Pinus elliottii* americano, de Pinho do Paraná e de *Eucalyptus saligna*.

Nos resultados encontrados pode-se notar que o teor de soluto sem álcool benzeno da amostra de *Pinus elliottii* nacional, 6,7%, é bem superior ao da amostra americana, 2,6%.

## PREPARAÇÃO DAS PASTAS CELULÓSICAS

O material destinado ao estudo foi reduzido a cavacos de 5,0 x 2,0 x 0,3 cm.

Nos cozimentos soda enxôfre foram escolhidos teores de álcali ativo variando entre 8 e 20%, visando a obtenção tanto de pastas celulósicas de alto rendimento como de baixo teor de lignina residual. A temperatura de cozimentos escolhida foi de 170.°C e a duração de todos os cozimentos foi de 120 minutos à temperatura máxima.

TABELA I — ANÁLISE QUÍMICA

Material	P.elliottii nacional	P.elliottii americano	Pinho do Paraná	Eucalyptus saligna
Celulose — %	55,5	—	58,3	54,6
Lignina — %	26,6	28,0	28,5	25,5
Pentosanas — %	7,1	8,6	6,1	16,4
Cinzas — %	0,3	0,2	0,3	0,3
Solubilidade em:				
NaOH 1%	16,9	9,0	10,6	14,8
Água fria — %	1,8	—	1,7	1,1
Água quente %	3,8	2,5	2,5	1,0
Álcool benzeno — %	6,7	2,6	0,9	1,4

A diluição, relação lixívia-matéria seca, foi 4:1 e sulfidez, 25%. Para obtenção da pasta para o branqueamento, usou-se 18% de álcali ativo a 165°C por 180 minutos, com sulfidez de 25% e diluição 4:1. Está registrado na tabela II o desenvolvimento dos cozimentos alcalino sulfato.

O cozimento sulfito neutro foi efetuado usando-se 14% de sulfito de sódio e 7% de bicarbonato de sódio. A temperatura foi mantida 60 minutos a 120.º para pré-impregnação e em seguida 120 minutos a 170.ºC. Está registrado na tabela III o desenvolvimento desse cozimento (2).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nos cozimentos soda enxôfre a lixívia de soda e o enxôfre pulverizados foram adicionados esquiometricamente na autoclave, respeitando-se o excesso relativo à formação de tiosulfato. No cozimento sulfito neutro os reagentes, calculados estequiometricamente, foram adicionados à autoclave após diluição em água.

Para os cozimentos soda enxôfre foram utilizadas autoclaves giratórias de 2 litros de capacidade, aquecimento com vapor indireto e 2 rpm. Após os cozimentos as pastas foram lavadas e, quando necessário desfibradas em moinho Bauer. Efetuada a desintegração em "hidrapulper" por 15

minutos, foram as pastas depuradas em peneira plana com crivos de 0,3 mm de largura. O desaguamento foi manual, seguido de acondicionamento em sacos plásticos visando homogeneização da massa para ensaios posteriores.

Para cozimento da pasta branqueável e da pasta tipo NSSC foi utilizada autoclave giratória com 20 litros de capacidade, aquecimento elétrico e 2 rpm. Após o cozimento a pasta NSSC foi moída em moinho Bauer. A desintegração, depuração, desaguamento e condicionamento foram análogos ao caso anterior. -

Foram calculados os rendimentos em pasta celulósica correspondentes a todos os cozimentos sendo que nos soda enxôfre foi determinado o número de permanganato. As lixívia provenientes desses cozimentos foram aproveitadas para avaliação de "tall oil". A pasta proveniente do cozimento 200 foi branqueada pelo processo normal em 3 etapas: cloração, extração alcalina e hipocloração, sendo usado 4,6% do peso da pasta em cloro na cloração e 1,16 do peso da pasta em cloro, na hipo-cloração, obtendo-se 80°GE de branqueamento. Para os ensaios físico-mecânicos a moagem das pastas celulósicas foi feita em moinho Jokro e a moagem da pasta NSSC foi feita em holandesa Voith.

TABELA II — PINUS ELLIOTTII — DESENVOLVIMENTO DOS COZIMENTOS SODA-ENXOFRE

COZIMENTO	311a	311b	300a	300b	300c	300d	311d	200++
Alcali ativo como Na <sub>2</sub> O%	8	10	12	80	80	18	20	18
Tempo de elevação (min.)	105	105	8	14	16	80	105	125
Rendimento total %	72,9+	64,2+	54,1+	49,1	48,1	45,4	44,9	46,8
Rendimento depurado %	70,0	62,8	52,8	37,9	44,8	42,7	44,9	46,7
Rejeitos %	2,9	2,9	1,4	36,2	26,7	2,7	0,0	0,1
N.º KMnO <sub>4</sub>	>40	<40	<40	11,2	3,3	23,1	14,0	12,5
Alcali residual %	0,0	0,0	1,4	1,7	2,2	2,7	3,0	—
Alvura Elrepho filtro R46-TAPPI	10,7	10,0	14,0	22,2	24,9	26,8	27,0	—

Condições de cozimento: Temperatura 170°C — Sulfidez 25% Relação lixívia/matéria seca 4:1  
Tempo de cozimento 120 minutos.

+ Pastas celulósicas moidas em moinho Bauer.

++ Temperatura 165°C Tempo 180 minutos.

As folhas foram preparadas em formato tipo Rapid Kötten com a gramatura aproximada de 60g/m<sup>2</sup>. Foram as normas da ABCP referentes a ensaios físico-mecânicos, sendo que alguns resultados a 45°SR foram obtidos por interpolação matemática.

#### ESTUDO DA PASTA CELULÓSICA

O estudo micrográfico das fibras foi feito no conjunto das pastas obtidas nos diversos cozimentos efetuados. Na tabela IV estão registrados os resultados conseguidos.

Os resultados dos ensaios físico-mecânicos constam da tabela V e na tabela VI estão os resultados a 45°SR juntamente com o fator RF (/), produto dos valores máximos de resistência ao rasgo e a auto ruptura obtidos na curva de refinação. Das duas tabelas constam também, para efeito de comparação, resultados obtidos com Eucalipto saligna e com Pinho do Paraná.

Os resultados incluídos nas tabelas apresentadas mostram que, empregando-se o cozimento soda enxofre para tratar a madeira do *Pinus elliotii*, a partir de 8% de álcali ativo se produzem pastas de rendimento elevado e boa qualidade, apropriadas para a confecção de papelões lisos ou corrugados. Com 12% de álcali ativo, obtém-se do *Pinus elliotii* pastas de rendimento elevado e propriedades físico-mecânicas superiores às originárias de eucalipto, não branqueadas, apresentando apenas a cor mais escura. A partir da aplicação de 14% de álcali ativo, as pastas obtidas apresentaram resultados dos ensaios físico-mecânicos da mesma ordem de grandeza dos do Pinho do Paraná, sendo que a resistência do rasgo, inferior do *Pinus elliotii* devido ao seu menor comprimento de fibra, foi compensada pelo elevado valor atingido na resistência à auto ruptura. Bons resultados nos ensaios físico-mecânicos foram obtidos também com as pastas destinadas a branqueamento.

Posteriormente foram efetuados cozimentos

soda enxofre em tudo semelhantes aos descritos acima, com duração de 180 minutos, tendo diminuído de 80% o teor de rejeitos resultante. Usando-se diluição de 3:1 em vez de 4:1 houve diminuição semelhante no teor de rejeitos.

Devido ao elevado teor de incrustantes saponificáveis na madeira, a lixívia proveniente desses cozimentos apresenta teor de espuma mais elevado que a proveniente de outros cozimentos. Esse inconveniente pode ser contornado pela aplicação à espuma de anti-espumante em "spray" ou de ar a grande velocidade (4), destruindo assim as bolhas formadas.

TABELA III — PINUS ELLIOTTII — COZIMENTO SULFITO NEUTRO

Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	14%
NaHCO <sub>3</sub>	7%
Relação lixívia/ matéria seca	4:1
Condições de temperatura	
Tempo para elevação a 120°C	103 min
Tempo a 120°C	60 min
Tempo de elevação de 120 a 170°C	26 min
Tempo a 170°C	120 min
Rendimento após moagem em Bauer	74,9 %
pH final	8,4
Alvura Enrepho filro R-46 TAPPI	26,8

TABELA IV — PINUS ELLIOTTII — ESTUDO MICROGRÁFICO DAS FIBRAS

Dimensão (mm)	Comprimento	Largura
Valor médio	3.160	0.044
Valor máximo	5.080	0.080
Valor mínimo	1.740	0.020

TABELA V — PINUS ELLIOTTII — ENSAIOS FÍSICO-MECANICOS DAS PASTAS CELULÓSICAS

Cozimento	Tempo de moagem (min)	°SR	Auto ruptura (m)	Resistência ao arrebentamento kg/cm <sup>2</sup> +	Resistência ao rasgo g +	Dobras duplas
311a	0	13	2475	0,70	119	8
	50	43	5194	2,36	93	120
	60	45	5350	2,62	89	130
311b	0	13	2571	1,02	128	16
	75	42	6140	3,61	93	344
	77	45	6205	3,51	91	373
	80	50	6310	3,39	88	421
300a	0	13	3202	2,49	190	79
	45	45	6472	6,66	106	1769
	90	63	8320	6,44	103	2575
300b	160	70	8827	5,16	146	1161
	0	13	4384	3,12	227	180
	85	37	10244	8,19	119	3355
300c	95	45	10682	8,19	113	1892
	0	13	4322	3,28	257	238
	60	45	9366	6,82	108	3292
300d	70	49	9989	7,14	94	5224
	90	73	9968	7,75	130	2654
	0	14	4624	3,82	216	266
	60	45	9260	6,82	130	2656
311c	70	49	10493	7,15	108	3292
	90	83	9608	7,14	94	5224
	0	13	4525	2,59	221	158
	50	29	998	7,25	123	2604
200 Não Branqueado	65	45	10227	7,37	109	3025
	75	57	10400	7,46	115	3030
	0	14	2185	1,37	198	15
	45	25	5720	4,64	197	1598
	55	32	7058	5,47	177	27,76
200 Não Branqueado	60	40	7159	5,31	167	224
	75	55	6981	5,26	158	1448
	91	72	7265	5,67	140	1144
	0	14	2569	1,20	197	23
	50	34	6453	4,91	136	1300
60	44	660	5,09	130	1350	
65	60	6619	4,97	133	1423	

TABELA V — PINUS ELLIOTTII — ENSAIOS FÍSICO-MECANICOS DAS PASTAS CELULÓSICAS — Continuação

Cozimento	Tempo de moagem (min)	°SR	Auto ruptura (m)	Resistência ao arrebentamento kg/cm <sup>2</sup> +	Resistência ao rasgo g +	Dobras duplas
P.elliottii sulfito neutro	0	12	1979	0,54	61	4
	10	81	4805	2,23	35	210
Eucalipto (1)	15	29	7555	5,15	83	694
	30	32	9030	5,70	76	2791
	50	44	10915	5,28	81	4197
	52	45	11014	5,26	82	4300
P. Paraná (2)	0	15	2545	1,60	322	4300
	50	38	7080	4,60	106	5
	54	45	7320	4,80	105	1685
	60	59	7734	5,10	104	1700
						1728

+ Resultados relativos a folhas com 100 g/m<sup>2</sup> (2) Cozimento com 18% de álcali ativo 170°C(1) Cozimento com 13% de álcali ativo, 170°C, 60 minutos N.º KMnO<sub>4</sub> 12,660 minutos N.º KMnO<sub>4</sub> 20,4

TABELA V — PINUS ELLIOTTII — RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS INTERPOLADOS A 45°SR

Cozimento	Tempo de moagem (min)	Auto ruptura (m)	Resistência ao arrebetamento kg/cm	Resistência ao rasgo g	Dobras duplas	Fator BF
311a	60	5350	2,62	89	130	637
311b	77	6205	3,51	91	373	808
300a	45	6472	6,66	106	1769	1680
300b	95	10682	8,19	113	1892	2430
300c	60	9366	6,82	108	3292	2570
300d	60	9260	6,82	130	2656	2300
311c	65	10227	7,25	109	3025	2300
P. Paraná	54	7320	4,80	105	1700	2490
Eucalipto	52	11014	5,26	82	4300	914

Note-se que os tratamentos foram efetuados em condições suaves devido ao aquecimento das autoclaves ser por vapor indireto. Na indústria, trabalhando-se com condições mais enérgicas, como por exemplo aquecimento mais rápido, diminuiria o teor de rejeitos encontrado. Deve também ser levado em consideração o fato do processo ter sido efetuado com adição de soda e enxôfre na autoclave, havendo portanto a influência dos polissulfetos diferenciando os resultados dos obtidos numa instalação que dispunha de recuperação de lixívia.

Como a análise química dos cavacos após 8 meses de armazenamento apresentou teor de álcool benzol de 2,6% ao invés de 6,7% iniciais, o armazenamento do material sob a forma de cavacos secos melhorará ainda mais a qualidade da pasta obtida.

Os resultados do cozimento sulfito neutro foram bastante bons e boa foi a qualidade da pasta obtida, que poderá ser empregada com sucesso quer na fabricação de jornais e revistas, quer na de papelão corrugado e de papéis para embalagem.

#### AVALIAÇÃO DO "TALL OIL"

O "tall oil" é um dos principais sub-produtos da preparação da pasta celulósica pelo processo soda enxôfre. Esse processo transforma em sabões as substâncias gordurosas e resinas existentes na madeira e esses sabões ficam dissolvidos na lixívia negra resultante do cozimento. A lixívia negra, com os sabões resinosos e gordurosos dissol-

vidos, é concentrada em evaporadores de múltiplo efeito até poder ser queimada em queimadores especiais visando a recuperação de reagentes inorgânicos e de vapor.

Para a recuperação do "tall oil", após o estágio de evaporação em que a lixívia negra atinge de 22 a 28% de concentração de sólidos (5), transfere-se a lixívia para um tanque de separação a fim de que as escamas de sabão sejam retiradas da superfície. Essas escamas, que contém cerca de 60% (1) de sabão, são o material de base para a obtenção do "tall oil".

No presente trabalho, foi determinado o teor de "tall oil" das várias lixívias provenientes dos cozimentos soda enxôfre. O processo empregado para a retirada do "tall oil" foi o recomendado por Bolger, Tate e Hopfenberg (6). Esse processo consiste na concentração da lixívia negra residual até 22 a 25% de sólidos, seguida da adição à massa de um flocculante adequado: xileno, creosoto, var-sol solvesso, terebintina destilada.

TABELA VII — COMPOSIÇÃO DE TALL OIL(3)

Ácidos resinosos %	41,7 — 51,1
Ácidos graxos %	40,8 — 50,7
Não saponificáveis %	7,5 — 10,0
Índice de ácido com os não saponificáveis	174
Índice do ácido sem os não saponificáveis	190

TABELA VIII — PINUS ELLIOTTII —  
RENDIMENTO DE TALL OIL

	311a	311b	300a	300b	300e	300d	311c
Cozimento							
% Alkali							
Ativo	8	10	12	14	16	18	20
Rendimento							
tall oil							
% +	—	—	56	62	62	70	69
+ Porcentagem em relação ao total de solutos em álcool benzol existentes na madeira.							

Esses flocculantes provocam a aglomeração das partículas de "tall oil" dispersas na massa líquida e rapidamente se forma uma camada de "tall oil" na superfície do tanque.

Foram usados como flocculantes Solvesso 100 Solvesso 150.

Na tabela VII está registrada a composição do "tall oil" a partir de dados de literatura.

Dentre os componentes do "tall oil" se destacam ácido abiético o B-sitosterol e o B-sitostanol.

A fração dos ácidos graxos é a mais valiosa, pois podem ser usados como base de óleos secativos, depois de esterificação em glicerol ou pentatriol. A porção de ácidos resinosos é empregada na colagem de papel após a saponificação parcial com álcali, e também na indústria de tintas.

Na tabela VIII estão registrados os rendimentos de "tall oil" obtidos após os tratamentos efetuados.

## CONCLUSÃO

Podem ser obtidas excelentes pastas celulósicas a partir de *Pinus elliottii*. Quer as pastas semi-químicas, quer as pastas químicas apresentaram ótimos resultados nos ensaios físico-mecânicos. Com 16% de álcali ativo, 170°C por duas horas obteve-se a melhor pasta, superior mesmo às pastas obtidas a partir de Pinho do Paraná. A pasta celulósica branqueada apresentou elevado grau de alvura e, na recuperação do "tall oil", pode-se esperar obter até 90 kg de "tall oil" por tonelada de pasta celulósica produzida.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) — SVEN A. RYDHOLM — *Pulping Process* — Interscience Publishers — 1965.
- (2) — F. H. PHILLIPS, R. B. BAIM e A. J. WATSON — *An Assessment of Pulping Potential of Various Western Australian Wood — Species* — CSIRO N.º 49.
- (3) — JAYME G. BUTTEL H. — *Das Papeir* 1 8n.º 10 a 624.
- (4) — R. RAUTU — *Removing foam from sulphate pulp in Romanian — mills* — in CA 63:15092 f.
- (5) — R. E. THRUSH — *Modern Techniques for the Production of Crude Tall Oil* — *The Journal of the American Oil Chemists Society* vol. 42 n.º 3 pg. 193.
- (6) — J. C. BOLGER, D. C. TATE HB HOPFENBERG — *A New Process for Improved Recovery of Tall Oil from Sulphate liquor Tappi* Maio 1967, vol. 50 n.º 5 pg. 231.
- (7) — W. SALTSMAN, K. A. KUIKEN — *Estimation of Tall Oil in Sulphate Black Liquor* — *Tappi* — November 1959 vol. 42 n.º 11.
- (8) — Relatório n.º 4.453 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.