

CENIBRA

PROJETOS DE TESE DE MESTRADO

UFV

Celso Foelkel

Convênio

Celulose Nipo Brasileira S.A. - CENIBRA
Universidade Federal de Viçosa - UFV
Florestas Rio Doce S.A. - FRDSA
Empreendimentos Florestais S.A. - FLONIBRA

Curso

Mestrado em Ciências Florestais
Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel

Coordenação

'Celso Edmundo Bochetti Foelkel - CENIBRA
Ricardo Marius della Lucia - UFV

Viçosa - MG

-1977-

ÍNDICE

1. Estudos sobre a deslignificação alcalina da madeira de *Eucalyptus urophylla* pelo processo kraft para produção de celulose
2. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla*
3. Influência da morfologia dos cavacos de madeira de *Eucalyptus sp* na qualidade de sua celulose kraft
4. Processos baseados na deslignificação com oxigênio e ar líquido para a produção de celulose branqueada de *Eucalyptus sp*
5. Otimização da sequência de branqueamento $CE_1HD_1E_2D_2$ (Cloração ácida, Primeira extração alcalina, Tratamento com hipoclorito de sódio, Primeiro tratamento com dióxido de cloro, Segunda extração alcalina, Segundo tratamento com dióxido de cloro) para celulose kraft de eucalipto
6. Produção de celulose kraft a partir de cozimentos conjuntos de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* Martinez e *Eucalyptus urophylla* s.t. Blake
7. Aproveitamento industrial da madeira de *Gmelina arborea* para a produção de celulose
8. Estudo de processos para melhoramento da ligação inter-fibras de papéis kraft de *Pinus strobus* e *Eucalyptus grandis*
9. Análise e tratamento de efluentes líquidos da fabricação de celulose kraft

PROJETO Nº 1

ESTUDOS SOBRE A DESLIGNIFICAÇÃO ALCALINA DA MADEIRA DE
Eucalyptus urophylla PELO PROCESSO KRAFT PARA PRODUÇÃO
DE CELULOSE

Equipe responsável

Aluno : Carlos Alberto Busnardo
Orientador : Celso Edmundo B. Foelkel
Conselheiro: Hilbert Pires Henriques

ESTUDOS SOBRE A DESLIGNIFICAÇÃO ALCALINA DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla* PELO PROCESSO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose por intermédio de reagentes alcalinos é consideravelmente mais antiga do que aquela obtida com ácido sulfuroso e seus sais. Atualmente o processo dominante é o processo kraft, e as razões que mais contribuíram para a sua aceitação são as seguintes:

- insensibilidade às variações nas condições da madeira,
- rapidez e simplicidade do processo,
- curtos tempos de cozimento,
- celuloses de alta resistência,
- recuperação relativamente fácil do licor de cozimento.

Como desvantagens, pode-se citar:

- alto custo de instalação,
- custo de branqueamento mais elevado,
- produção de gases maus odoresos,
- processo de refinação mais demorado.

O processo de cozimento kraft tem-se mantido praticamente inalterado desde a substituição em 1879 do carbonato de sódio pelo sulfato de sódio na recuperação, sendo que uma das principais razões que mais contribuíram para esse não desenvolvimento foi o desconhecimento do comportamento da lignina face às variáveis do cozimento. O objetivo do processo kraft, bem como dos outros processos químicos de produção de celulose é facilitar a separação das fibras individuais, pela dissolução da lignina. A remoção da lignina, a qual se constitui em torno de 25-35 % da madeira de coníferas e 18-25 % da madeira de folhosas, é acompanhada por perda de carboidratos, principalmente hemiceluloses. Essa perda em rendimento transformaria em uma vantagem econômica considerável se uma maior proporção de hemiceluloses pudesse ser retida na polpa. Um meio para se conseguir isto é entender o comportamento dos vários carboidratos constituintes da madeira durante o cozimento, e a forma como eles são removidos

durante o mesmo.

A elucidação do mecanismo do processo de conversão da madeira é muito difícil devido à complexa natureza física e química da madeira e suas reações com os agentes de cozimento. Desde que o objetivo primário do processo consiste na deslignificação da madeira, um estudo do mecanismo do processo resume-se em um estudo das reações entre lignina e agentes do cozimento, e o estudo dos produtos de reação. A falta de conhecimento da constituição química real da lignina impede uma abordagem teórica do problema, com base somente na sua natureza química. Desta forma, os métodos de pesquisa usualmente empregados são baseados nos estudos das variáveis de cozimento, como por exemplo tempo, temperatura e concentração, e seus respectivos efeitos na taxa de deslignificação, e na interpretação destes resultados de acordo com as leis da cinética.

Na deslignificação alcalina da madeira, juntamente com a lignina, resinas e grandes quantidades de carboidratos são também dissolvidos, apresentando como consequência um decréscimo no rendimento em celulose. A remoção de carboidratos durante o cozimento kraft é devida a vários fatores, podendo-se citar:

- as ligações de éster dos grupos acetil são suscetíveis à hidrólise alcalina e facilmente quebradas,
- as ligações (1 → 4) dos carboidratos são degradadas por um processo de descascamento, o qual continua pela liberação sucessiva dos grupos terminais redutores.

Durante o cozimento kraft, há uma dissolução de polissacarídeos de baixo peso molecular, polissacarídeos de peso molecular mais elevado, amido, pectina e hemiceluloses prontamente solúveis, como as arabinogalactanas e parte das galactoglucomanas, estando as suas respectivas taxas de dissolução associadas com a taxa de penetração do licor de cozimento dentro dos cavacos. Trabalhos de pesquisa tem mostrado que uma quantidade razoavelmente grande de xilana é dissolvida na fase inicial do cozimento, e que segundo SAARNIO & GUSTAFSSON (1953) e SIMONSON (1963), a concentração de xilanas no licor atinge um máximo valor quando a máxima temperatura de cozimento é obtida. Na fase inicial do cozimento a lignina é removida vagarosamente, e a taxa de remoção é independente das condições de cozimento, e 40-50 % do álcali presente é consumido, mais em reações com carboidratos. A partir de 125°C inicia a remoção da lignina, a qual aumenta com a temperatura para então diminuir gradualmente. Em temperaturas na faixa de 170°C, 75 % da lignina é dissolvida, e dentro de uma faixa de rendimento de 45-65 %, há uma remoção mais seletiva de lignina, especialmente em cozimentos normais, e a lignina constitui-se em torno de

dois terços da quantidade total de substância dissolvida.

A remoção de glucomananas da madeira ocorre em uns poucos estágios bem definidos. As moléculas de glucomananas são removidas pelo álcali e são degradadas completamente em um período de tempo muito curto a 130°C, como demonstraram HARTLER & LUND s/d. Segundo SAARNIO & GUSTAFSSON (1953) e SIMONSON (1963), isto explica o fato de o licor de cozimento apresentar somente uma quantidade insignificante de carboidratos contendo manose, depois de um tempo de cozimento de uma hora. Entre 100 a 130°C, ou na faixa de rendimento de 92 a 78 %, há uma perda intensa de glucomananas, e após 130°C a remoção decresce e a glucomanana residual é mais estável para sofrer uma degradação posterior. Pelo comportamento da glucomanana durante o cozimento, pode-se concluir indiretamente que em temperaturas na faixa de 130 a 140°C ocorre a completa impregnação dos cavacos pelo álcali, pois de outra forma o nível estável de glucomanana não teria sido atingido.

Durante o cozimento kraft normal, 10 a 15 % de celulose, correspondendo a um peso de 4 a 5 % base madeira, é perdida. A remoção da celulose, bem como da lignina, inicia-se a 120 a 130°C, aumenta com o aumento da temperatura e então começa a decrescer gradualmente. A remoção da celulose é devida às reações de descascamento iniciadas em altas temperaturas por hidrólise alcalina das ligações glucosídicas. Esta afirmação é suportada por SAARNIO & GUSTAFSSON (1953), e por SIMONSON (1963), pelo fato de que não há no licor de cozimento a baixas temperaturas, quantidades significativas de sacarídeos contendo glucose. Uma estimativa aproximada da dissolução dos cinco carboidratos mais importantes da madeira durante o cozimento, pode ser obtida pela comparação da quantidade de carboidratos na madeira e na celulose. Os dados da porcentagem total de carboidratos da madeira encontrados na literatura são razoavelmente divergentes, e a composição da celulose sulfato é dependente tanto da matéria-prima utilizada como das condições do cozimento. A composição dos carboidratos para um número de espécies de madeira foi recentemente determinada por GUSTAFSSON et alii e a composição dos carboidratos e porcentagem de lignina para diferentes celuloses sulfato foram determinadas por SUNDMAN et alii em 1951. Pela observação dos resultados notou-se que os monossacarídeos e os oligossacarídeos são rapidamente destruídos pelo álcali a quente, e que os testes para encontrá-los no licor negro tem apresentado resultados negativos. Os polissacarídeos são mais resistentes, e desta forma pode-se esperar que pelo menos uma parte dos polissacarídeos dissolvidos da madeira durante o cozimento kraft podem ser encontrados no licor de cozimento.

Em um processo de deslignificação kraft, pode-se considerar a existência de cinco passos de reação a saber:

- transporte de agentes químicos por penetração nos cavacos e difusão molecular,
- adsorção de reagentes químicos,
- reação química,
- desorção dos produtos de reação, e
- transporte dos produtos de reação para fora do local por difusão.

De todos os fatores investigados na deslignificação, foi encontrado que a temperatura apresenta a maior influência. A uma dada temperatura, a deslignificação é controlada principalmente pela concentração do licor de cozimento, e a perda da celulose é quase que independente, enquanto que a remoção de pentosanas é governada principalmente pela quantidade total de álcali utilizado, ao invés de tempo e concentração.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A primeira tentativa para estudar o mecanismo da deslignificação da madeira foi efetuada por SUTTERMEISTER (1912), o qual encontrou uma relação linear entre a dissolução da madeira e o hidróxido de sódio consumido. WELLS et alii (1923), pelos resultados obtidos em suas experiências, estabeleceram que a maior parte das substâncias não celulósicas da madeira eram dissolvidas pelo agente deslignificante nas primeiras horas. Outra observação importante foi de que a velocidade de separação dos grupos metoxílicos era aproximadamente a mesma da velocidade de dissolução da lignina. Ainda em 1923, BRAY & ANDREWS; GRABOW, STAUDL & BRAY concluíram que as reações do cozimento eram mais rápidas no estágio inicial, e afirmaram que, durante esse período, a remoção de celulose era mais rápida do que a remoção da lignina.

Um estudo importante do processo de cozimento foi realizado por ARRHENIUS (1926), o qual explicou que os resultados experimentais obtidos por BRUNN em 1923 podiam ser expressos segundo uma reação de primeira ordem. SCHMIDT & NIELSEN (1927) criticaram ARRHENIUS pelo fato de haver baseado suas conclusões sobre resultados experimentais insuficientes, e apresentaram seus dados obtidos para a deslignificação da madeira de *Picea excelsa* pelos processos sulfato e sulfito. Os dados obtidos com ambos os procedimentos, especialmente para aqueles do processo sulfito, forneceram constantes de velocidade bastante aceitáveis quando se aplicou as fórmulas para reações monomoleculares.

Em 1928, MICHEL - JAFFARD & NICOLLETO estudaram a produção de celulose utilizando hidróxido de sódio, e en

contraram que durante a etapa de cozimento à máxima temperatura, a reação estava de acordo com a lei das reações de segunda ordem. Ainda em 1928, BRAY, trabalhando com *Picea excelsa* a intervalos de temperatura entre 140 e 180°C, encontrou que, quando a velocidade de polpeamento aumenta com a temperatura, a velocidade de dissolução de lignina, pentosanas e outras substâncias praticamente não mudam em seus valores relativos. BRAY também observou que havia uma relação linear entre o rendimento da polpa e o logarítmo do tempo de cozimento, e que o processo de polpeamento não seguia uma lei de primeira ordem.

Em 1929, LEWIS & LAUGHLIN através de um programa de pesquisas mais extenso, concluíram que a lei de reação de primeira ordem não se aplicava para o processo de cozimento. MITCHELL, POTTER & ROSS em 1932, mantendo constante a concentração do licor de cozimento, mostraram que nos estágios iniciais do cozimento a taxa de remoção dos carboidratos era mais rápida do que aquela para a lignina. Essas afirmações foram substantiadas por MACKLIN et alii (1932) as quais encontraram que a reação entre o álcali e a lignina ocorre em dois estágios, onde no primeiro estágio se forma uma lignina insolúvel em álcali, a qual é tornada solúvel no segundo estágio.

Quatro anos mais tarde, NOLAN & MAC CREADY (1936) desenharam um digestor especial onde era possível se introduzir o licor já aquecido à temperatura desejada, evitando dessa forma o período de aquecimento até a temperatura máxima. Estes investigadores utilizaram madeira de *Picea excelsa* (Lam.) Link, e uma concentração de licor bastante elevada para que a mesma se mantivesse mais ou menos constante durante o cozimento. Pela observação dos resultados obtidos eles concluíram que apesar da reação entre a madeira e a soda cáustica se apresentar como uma reação de primeira ordem, ela é heterogênea, e alguma análise baseada nas leis de reação de ordem definida é puramente empírica. LUSBY & MAAS em 1937 mostraram que a mudança na taxa de deslignificação com a temperatura segue a equação de ARRHENIUS com uma energia de ativação de 32 000 cal/g.mol. BIXLER (1938) através de um estudo microscópico de reações de madeira parcialmente cozida, afirmou que os licores de cozimento alcalinos, tanto no processo sulfato como no processo soda, apresentam uma ação seletiva e reação com o material intercelular altamente lignificado, antes de que ocorra alguma ação apreciável na parede secundária da célula, com menor concentração de lignina. Estas conclusões divergem com as verificações mais modernas, onde se verificou que a lamela média é a última porção da célula a ser deslignificada.

Em 1939, SCHWARTZ & BRAY estudando a deslignificação do *Pseudotsuga tanifolia* (Lamb.) Britt pelo processo sulfato, demonstraram que o efeito sobre o tempo de cozimento ao se aumentar a proporção de licor em relação à quantidade de madeira, diminuía progressivamente, e desta

forma o seu efeito geral era de manter uma concentração química cada vez mais constante. Depois de um exame crítico dos trabalhos anteriormente publicados, SCHWARTZ & BRAY chamaram a atenção sobre o empirismo que representava a aplicação das leis das reações monocelulares. Segundo eles, o processo de deslignificação apresentava muita similaridade com muitas reações heterogêneas conhecidas, nas quais a velocidade de reação se encontra influenciada pela velocidade de difusão do reagente na interface sólido-líquido. SCHWARTZ & BRAY também desenvolveram um modelo matemático apropriado para descrever em forma empírica, os resultados experimentais por eles obtidos. Em 1941, LAROCQUE, MAASS & CAN, estudando a velocidade de deslignificação da *Picea excelsa* com vários hidróxidos de metais alcalinos (Li, Ba, Na e K), demonstraram que a influência da temperatura de cozimento sobre a deslignificação estava de acordo com a teoria de ativação de ARRHENIUS. Em 1948, ENKVIST & HAGGLUND mostraram que a aceleração da taxa de deslignificação pela presença de sulfeto de sódio no licor alcalino, era devido à formação de tiolignina facilmente solúvel.

Em 1955, KULKARNI trabalhando sob a supervisão de NOLAN, tratou cavacos de *Pinus caribaea* Mor pelo processo sulfato, e observou que a deslignificação foi constante para cavacos de até 3 mm de espessura, e diminuía quando os cavacos eram mais grossos. Segundo uma correlação empírica, 97 % da lignina era dissolvida como se fosse uma reação de primeira ordem, com uma energia de ativação de 24100 cal/mol, valor este que se pode comparar com o de 32 000 cal/mol obtido por LAROCQUE (1941). No ano seguinte, HOB DEN (1956) realizou experimentos mais cuidadosos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus regnans* F. Muell pelo processo soda. Os seus resultados confirmaram as afirmações de NOLAN & MAC CREADY (1936), de que das variáveis do cozimento, a temperatura é aquela que apresenta o maior efeito sobre a deslignificação, e que a uma temperatura determinada o fator regulador é a concentração do licor de cozimento. Um dos resultados experimentais mais significativos sobre a cinética, foram os apresentados por CARROLL (1960), o qual desenvolveu uma complicada equação que permite prever o tempo de cozimento com uma precisão de 0,3 %, em função de todas as variáveis importantes do processo, como por exemplo: tempo até a temperatura máxima, tempo a temperatura máxima, concentração inicial do licor de cozimento, número de permanganato e rendimento total.

3. OBJETIVOS DO PROJETO

O presente projeto visa fundamentalmente:

- a) estabelecer equações para explicar a remoção de lignina, holocelulose e extrativos em função do tempo de cozimento,

- b) estipular o tempo de cozimento em função do teor de lignina, para se atingir um mesmo teor de lignina residual,
- c) determinação do ponto de liberação das fibras,
- d) determinar a energia de ativação para a lignina e hemicelulose (celulose e hemicelulose),
- e) estabelecer as propriedades da polpa kraft não branqueada, obtidas nos diversos rendimentos de acordo com o tempo de cozimento,
- f) acompanhar as alterações físicas e químicas da madeira do eucalipto ao longo do cozimento kraft,
- g) acompanhar as alterações na composição do licor de cozimento.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

A madeira utilizada nesse experimento consistirá de cavacos de *Eucalyptus urophylla*, procedente da região leste do estado de Minas Gerais. Os cavacos serão fornecidos pela Celulose Nipo Brasileira S.A. - CENIBRA, após a redução ao tamanho apropriado em picador industrial. Do pátio de estocagem, os cavacos serão devidamente homogeneizados, e uma amostra, considerada suficiente para o propósito do estudo será tomada. Estes cavacos serão secos ao ar até aproximadamente 10 % de umidade, e posteriormente serão classificados objetivando-se a remoção de serragem e nós. O teor de umidade dos cavacos será determinado em duplicata, em amostras de aproximadamente 200 gramas, utilizando-se estufa aquecida a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. Após a determinação da umidade, os cavacos serão armazenados em sacos plásticos, para prevenir contra alterações no teor de umidade.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Propriedades da madeira

4.2.1.1 Densidade básica das madeiras

A densidade básica da madeira será determinada nos cavacos segundo o método do máximo teor de umidade, proposto por SMITH e adaptado por FOELKEL et alii (1971). Determinar-se-á também a densidade aparente dos cavacos.

4.2.1.2 Classificação do cavacos

Os cavacos a serem utilizados terão sua classificação quanto a espessura determinada em jogos de peneiras apropriadas.

4.2.1.3 Análises químicas das madeiras

As análises químicas serão realizadas em subamostras de aproximadamente 200 g de cavacos. Para a obtenção da serragem será utilizado um moinho Wiley, e a fração que será utilizada para os ensaios será a fração 40/60. As serragens obtidas serão secas ao ar, e o teor de umidade será cuidadosamente determinado em duplicata. As análises químicas serão realizadas em duplicata, e as médias dos resultados expressas como porcentagem do peso de madeira absolutamente seca. As análises químicas que serão efetuadas na madeira, de acordo com métodos da Technical Association of the Pulp and Paper Industry, são as seguintes:

Teor de pentosanas
Teor de holocelulose
Teor de lignina

Extrativos em:

- álcool benzeno
- diclorometano
- éter etílico
- água quente
- NaOH 1 %

4.2.2 Produção de celulose

O processo a ser utilizado será o processo alcalino kraft. Para os cozimentos serão adotadas as seguintes condições:

Alcali ativo (%)	14	14
Sulfidez (%)	25	25
Temperatura máxima (°C)	160	170
Tempo até máx. temp. (h)	1,5	1,5
Ciclo total do cozimento (h)	2,5	2,5
Relação licor madeira	4:1	4:1

Os reagentes químicos serão expressos e calculados em termos de Na_2O , base madeira a.s. As soluções de NaOH e Na_2S serão preparadas a concentrações de aproximadamente 100 g/l Na_2O , e armazenadas em frascos apropriados. O licor de cozimento será preparado na hora da utilização, pelas adições das respectivas quantidades das soluções estoques, e completando-se o volume com água.

Para os cozimentos será utilizado um digestor rotatório de aço inoxidável, com capacidade de 20 litros, rotação de 2 - 3 rpm, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. A quantidade de madeira a ser deslignificada em cada cozimento será o equivalente a 500 g de madeira a.s. O cozimento será acompanhado a intervalos regulares de 15 minutos para as duas temperaturas máximas, durante todo o período de estudo, e nos cavacos em cada tempo particular serão determinados:

Taxa de impregnação
Teor de holocelulose
Teor de lignina
Teor de pentosanas

Extrativos em:

- álcool-benzeno
- diclorometano
- éter etílico
- água quente
- NaOH 1 %

Densidade básica
Número kappa

Para cada cozimento determinar-se-á o rendimento bruto, que é a relação entre o peso a.s. de celulose não depurada e o peso a.s. de madeira utilizada, expresso em porcentagem. A seguir a celulose será depurada num classificador de fibras BH 6/12 Bretch e Holl, com peneira de fendas de 0,7 mm de largura. Os rejeitos serão separados e secos em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até peso constante. Com isso determinar-se-ão o rendimento depurado e o teor de rejeitos.

Os licores de cozimento, próprios para cada tempo de cozimento, inclusive para o tempo zero minutos, após a retirada do digestor por intermédio de uma serpentina dotada de refrigeração, serão analisados no que diz respeito a: pH, NaOH, Na_2S , NaSH, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , matéria orgânica e matéria inorgânica.

4.2.3 Análises dos licores

4.2.3.1 Determinação de polissulfetos

Os polissulfetos em soluções alcalinas são usualmente determinados pelo método de KURTENACKER & BITTNER (1925), o qual é baseado na reação dos polissulfetos com sulfito. As quantidades de polissulfetos são medidas pelo aumento em tiosulfato, obtido após a adição de sulfito. O tiosulfato é determinado por titulação iodo métrica, e algum sulfeto presente é removido inicialmente

te por precipitação com uma suspensão de carbonato de zinco ou cádmio. Algum sulfito presente é inativado pela presença de formaldeído. Entretanto, este método não pode ser aplicado para soluções fortemente coloridas. BILBERG (1959) modifica o método para a utilização em licores negros, dividindo-o em dois: um dos métodos é baseado no mesmo princípio do método de KURTENACKER & BITTNER, onde o tiossulfato é determinado por titulação potenciométrica com cloreto mercúrico. O outro método é baseado na reação dos polissulfetos com cobre metálico, e o sulfeto de cobre formado é separado e determinado por análises iodométricas. Segundo BILBERG & LANDMARK (1959), não há diferença entre os resultados obtidos pelo método de KURTENACKER e pelo método do cloreto mercúrico. Os valores obtidos pelo método do cobre foram encontrados como sendo de alguma forma mais altos do que os obtidos pelos outros métodos. O método acidimétrico é comparado com o método do cloreto mercúrico e o método do cobre para vários licores. Este é um método simples, rápido e de grande precisão para licores branco e negro, podendo ser utilizado para análises de rotina.

Em 1965, OLSSON & SAMUELSON isolaram os polissulfetos em um trocador aniônico. Pela adição de sulfito ao trocador, os polissulfetos eram liberados em uma quantidade equivalente de tiossulfato.

4.2.3.2 Determinação de Na₂S

O método de BORLEW & PASCOE (1946) é provavelmente o método mais utilizado para a estimativa do conteúdo de sulfeto em licor negro, onde segundo o procedimento normal se utiliza solução de nitrato de prata 1N. O método TAPPI é baseado em um método desenvolvido por HEATH, BRAY & CURRAN (1933), onde a solução é tornada ligeiramente ácida, e o sulfeto de hidrogênio liberado é absorvido em uma solução de iodo e determinado iodometricamente. Em um método similar publicado por BERGSTROM & TROBECK (1939), o sulfeto de hidrogênio é absorvido em uma solução de sulfato de cádmio. Um método potenciométrico baseado na medida da diferença em consumo da titulação acidimétrica com e sem a adição de formaldeído foi publicado por MOLTZAU em 1942. COLLINS (1949) comparou o método de BORLEW & PASCOE com os outros métodos, e descobriu que uma fonte de erro é a oxidação parcial do sulfeto durante a titulação, mas esse erro pode ser moderado se a titulação for conduzida rapidamente. Segundo COLLINS, o método de MOLTZAU fornece resultados mais baixos do que os outros métodos, aparentemente por causa da presença de compostos orgânicos, os quais afetam a titulação do mesmo modo como na presença de formaldeído.

HENTOLA & RASANEN (1951) encontraram que o uso de eletrodos especiais de vidro era desnecessário, e

que a titulação podia ser conduzida com um eletrodo padrão de referência tipo calomelano. SCAGLIARINI & PRA-TESI (1953) titularam o sulfeto em solução alcalina utilizando nitroprussiato de sódio como titulante, e a utilização combinada de um eletrodo de sulfeto de prata e um eletrodo de calomelano. FEIL (1936) determinou o sulfeto potenciometricamente por intermédio de uma solução de plumbito. Ele utilizou o eletrodo de sulfeto de prata como indicador, e o eletrodo de platina como referência. A titulação deve ser efetuada em temperaturas de 65°C por causa da baixa precipitação do chumbo em temperatura ambiente. ALHOJARVI & ANTHONI (1955) introduziram a titulação com solução de sulfato de cádmio amoniacal. Esse método foi por eles comparado com o método argentométrico para um número de licores não oxidados, e encontraram que o método argentométrico fornece resultados aproximadamente 7 % mais altos. VENEMARK (1956) usou um método no qual o sulfeto era separado por precipitação com uma suspensão de carbonato de zinco, e então determinado por titulação iodométrica.

DOMANSKY (1956) utilizou cloreto de mercúrio para a determinação potenciométrica do sulfeto, usando um eletrodo de platina e um eletrodo padrão de calomelano. Ele afirma que o método fornece bons resultados, mas que as titulações podem ser perturbadas pelo precipitado e compostos orgânicos, os quais podem bloquear os eletrodos durante a titulação. BETHGE (1953) desenvolveu um método colorimétrico para a determinação de sulfetos no licor negro. Por este método do azul de molibdênio, o licor negro diluído era adicionado a um reagente contendo soluções recentemente misturadas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A mistura era centrifugada e a cor azul formada era medida a 700 m μ , dentro de 30-60 minutos. O sulfeto de sódio era calculado a partir de uma curva de calibração feita com soluções de concentração conhecida de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

4.2.3.3 Determinação do Na_2CO_3

O carbonato de sódio deve ser determinado pelo método de evolução do CO_2 descrito no método TAPPI T 624 os 68. O método da titulação ácida não pode ser usado para a determinação do carbonato em licores negro devido a interferência de sais orgânicos de sódio.

4.2.3.4 Determinação do Na_2SO_4

O sulfato de sódio pode ser determinado pelo método TAPPI T 625. O sulfato é determinado gravimetricamente depois da precipitação como BaSO_4 . O licor deve ser tratado com ácido e filtrado para destruir carbonatos e remover lignina, os quais precipitam com o bário.

A remoção de substâncias interferentes pode ser conduzida pela ebulição com soluções de HCl diluído.

4.2.3.5 Determinação do alcali ativo

O álcali ativo residual no licor negro pode ser determinado por titulação com HCl até pH 8,3, seguindo-se uma correção para o Na_2CO_3 presente. Este método inclui os fenolatos de sódio e outros sais orgânicos com valores de pKa maiores do que 8,5.

4.2.3.6 Determinação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

O tiosulfato de sódio pode ser determinado por titulação com HgCl_2 , usando um eletrodo de mercúrio, segundo o método TAPPI T 625. O sulfeto deve primeiramente ser precipitado com ZnCO_3 . Qualquer outra determinação que se faça necessária, poderá ser utilizado o método padrão TAPPI T 625 ts-64.

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O método estatístico sera o de blocos ao acaso com um tratamento comum, equivalente ao tempo zero minutos.

$$T_{\max} = 160^{\circ}\text{C}$$

0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150

15

30

45

60

 $T_{\text{máx}}=170^{\circ}\text{C}$ 75

90

105

120

135

150

Total: 21 tratamientos

O quadro simplificado de análise de variância obedecerá o seguinte esquema:

Causa de variação	G.L.
Blocos	1
Temperatura máxima	1
Tempo de ascensão dentro da temperatura máxima	6
Interação temperatura máxima x tempo de ascensão	6
Tempo à temperatura máxima	3
Interação temperatura máxima x tempo à temperatura máxima	3
Tratamentos	20
Resíduo	42
Total	62

Para a verificação do efeito de significância para qualquer das causas de variação, serão utilizados os testes F e de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

6. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

AHLGREN, P. & TEDER, A., Delignification Rate in Polysulfide Pulping. Svensk Papperstidning 28 (4) : 135-143 . 1967

ALHOJARVI, J. & ANTHONI, B., On Potentiometric Determination of Sulphide in Kraft Black Liquors. Paper and Timber 12 : 569 - 574. 1955

ARRHENIUS, S, Paper Trade Journal 82 (15):65. 1926

BETHGE, P.O, Svensk Papperstidning 56:255-258. 1953

BILBERG, E., Determination of Inorganic Sulphur Compounds in Sulphate Black Liquor. Norsk Skogindustri: 1-11. 1959

BILBERG, E. & LANDMARK, P, On The Determination of Inorganic Polysulphides. Norsk Skogindustri 11: 1-8 . 1959

BIXLER, A.L.M., Paper Trade Journal 15 (29):107. 1938

BORLEW, B. & PASCOE, T. Paper Trade Journal 122. Tappi Section : 99 - 102 . 1946

BRAY & ANDREWS. Paper Trade Journal May 10 . 1923

BRUUN Norwegian Paper Journal N° 16.1923

CARROLL, W.C. Tappi 43 (6) : 573 - 579 . 1960

COLLINS, T.T. Paper Trade Journal 129 : 312 - 316. 1949

CURRAN, C.E. & BRAY, M.W., Reaction Variables of the Alkaline Pulping Process. Industrial and Engineering Chemistry 22 (8) :830-836 . August 1930

DISH MAN, R., Kraft liquor analyses -Measuring the Cook Chem 22 - Paper Processing : 25 - 29 . April 1972

DOMANSKY, R. Chemical Technology 8:731-736 . 1956

ENKVIST, T., ALFREDSSON, B. & MARTELIN, J.E., Determinations of the Consumption of Alkali and Sulfur at Various Stages of Sulfate, Soda and Alkaline and Neutral Sulfite Digestion of Spruce Wood. Svensk Papperstidning 17:616 - 620. September 1957.

ENKVIST, T., & HAGGLUND, E. Fostekr. Journal Arvid Hedvall : 149 . 1948

FEIL, E., Beitrag zur potentiometrischer Analyse im Huttenlaboratorium . Angew. Chem 49 : 606 - 611.1936

FOELKEL, C.E.B., BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.G. IPEF 2 (3) : 65 - 74 . 1971

GRACE, T.M., SACHS, D.G. & GRADY, N.J., Determination of the Inorganic Composition of Alkaline Black Liquors, TAPPI 60 (14) :122 - 123. April 1977.

HARTLER, N, & LUND.A. : entregue para publicação.

HENTOLA, V.& RASANEN,, R. Paper och Tra 33.71-73 . 1951

HOBDEN, J.F. Australian Pulp and Paper Industry Technical Association Proc. 10:99 - 127 . 1956.

JOHNSEN, K, An Acidimetric Method for Determination of Polysulphides in Kraft White and Black Liquors. Norsk Skogindustry 3 : 1-5 . 1966

KERR, A.J. The Kinetics of Kraft Pulping. Progress in the Development of a Mathematical Model. Appita 24 (3):180 - 188 . November 1970

KERR, W.D., & HART, J.S., Alkaline Pulping: Spruce. Part II The Change in the Pulp Properties Throughout the Cooking Cycle. Pulp and Paper Magazine of Canada: 121 - 127. November 1958

KULKARNI, G.R. & NOLAN, W.J. The Paper Industry 37 (2): 142 - 151 . 1955

KURTENACKER, A. & BITTNER, K. Anorg. und Allgem. Chem. 142 : 115 . 1925

LAROCQUE, G.L. & MAASS, O. Canadian Journal Research 19 B : 1 . 1941

LEWIS, H.F. & LAUGHLIN, E.R. Paper Trade Journal 91 N°25: 57 . 1930

LUSBY, G.R., & MAASS O, Canadian Journal Research, B 15: 536 - 544 . 1937

MACKLIN, L.S. ROSS & MAASS O, Forestry Products Laboratory of Com, Quart Rev N° 9 : 8-18 . 1932

MICHEL, JAFFARD, R. & NICOLLETE. A., Chimie et Industrie, N° especial: 599 - 612 . 1928; In: Chemical Abstracts 22, 4803

MITCHELL, POTTER & ROSS, Pulp and Paper Magazine of Canada 33 N° 1 : 25. 1932

MOLTZAU, O. R., Paper Trade Journal 115 (5): 38 - 42. 1942, Technical Association Papers 25: 391 - 395. 1942

NOLAN, W.J. & Mc CREADRY D.W. Paper Trade Journal 102 N° 4 : 36 . 1936

OLSSON, J.E. & SAMUELSON, O, Svensk Papperstidning 68 (6) : 179 . 1965

SAARNIO, J. & GUSTAFSSON, C., On the Dissolving and Destruction of Carbohydrates during the Sulphate Cook. Paper and Timber : 65 - 66. 1953

SCAGLIARINI, G. & PRATESI, P, Determinazione Potenzimetrica dei Solfuri Alcalini. Atti Accad. Lincei 11:193 - 196. 1930

SCHMIDT & NIELSEN, S., Paper Trade Journal 84 (19): 43-44 . 1927 , In Chemical Abstracts 21 : 2060, 2187

SCHWARTZ, S.L. & BRAY, M.W. Technical Association Papers 22 (1) : 600 - 608 .1939

SMITH, D.M.; Maximum Moisture Content Method for Determining Specific Gravity of Small Wood Samples. U.S. Forest Products Lab. Report n° 2014. 8 pp. 1954

SUNDMAN. J. SAARNIO, J. & GUSTAFSSON, CH. The Carbohydrates in Wood Pulp. Paper and Timber B 33: 115.1951

SUTTERMEISTER, Orig. Com. 8th International Congress
Applied Chemistry 13 : 265 - 269 . 1912

WELLS, BRABOW, STADLE & BRAY, Paper Trade Journal.
June 14. 1923.

VENEMARK, E., Svensk Papperstidning 59 (18):629 - 640.
1956

PROJETO Nº 2

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE
CELULOSE KRAFT DE *Eucalyptus urophylla*

Equipe responsável

Aluno : Ari Rodrigues Marques
Orientador : Ricardo Marius Della Lúcia
Conselheiro: Celso Edmundo B. Foelkel

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT DE *Eucalyptus urophylla*

1. INTRODUÇÃO

Existem inúmeros processos de cozimento de madeira para obtenção de celulose, porém, pouco se tem com relação ao estudo das variáveis tempo e temperatura que são de vital importância e afetam diretamente a qualidade do produto final. Em 1957, Vroom propôs um parâmetro que relacionava tempo e temperatura ao qual denominou Fator H. Este fator é um parâmetro que reúne num só valor a variação do tempo e da temperatura do cozimento kraft. É bastante utilizado no controle do cozimento a fim de se obter celuloses com graus de deslignificação semelhantes. A princípio achava-se que a velocidade do cozimento estava relacionada mais com fatores físicos, hoje porém já se sabe que a temperatura é o principal fator a afetar a taxa de deslignificação, desde que haja alcali suficiente. Conforme se procede ao cozimento da madeira para produção de celulose kraft remove-se preferencialmente lignina, extrativos e parte dos carboidratos. No final do cozimento a taxa de remoção de carboidratos aumenta e a de remoção da lignina diminui. Com base nas reações de dissolução que ocorrem durante a deslignificação, deve-se procurar encerrar o cozimento num ponto em que a perda em rendimento não tenha sido acentuada por degradação dos carboidratos e que neste ponto o teor de lignina residual na celulose seja baixo o suficiente para permitir branqueamento econômico.

Neste trabalho pretende-se testar diferentes níveis de tempo e de temperatura mantendo as outras variáveis do processo kraft constantes. Irá se correlacionar tempo e temperatura no sentido de se obter um ponto ótimo que permita obtenção de celulose de melhor qualidade e com maior rendimento.

Poucos estudos se tem no sentido de encontrar um ponto ótimo de tempo e temperatura para cozimentos nos processos de obtenção de celulose. Sabe-se que dependendo da temperatura e tempo de cozimento, a velocidade de deslignificação, os rendimentos e a qualidade da celulose variam.

Este trabalho, que será desenvolvido em condições de laboratório, tem como objetivo verificar a influência do tempo e temperatura de cozimento para obtenção de celulose kraft de *Eucalyptus uruophylla*. Pela combinação das relações entre estas variáveis será possível:

- a) estabelecer o ponto de ótimo físico para cada uma das propriedades da celulose, em função do tempo e da temperatura máxima de cozimento.
- b) estabelecer curvas do tipo isoquantas, que mostrem diferentes combinações do tempo e da temperatura para se obter um mesmo valor para uma dada propriedade da celulose.

2.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar da literatura mundial apresentar inúmeros trabalhos correlacionados com as variáveis tempo e temperatura nos processos de produção de celulose, pouca coisa se tem a respeito da combinação destas variáveis visando um ótimo ponto para se obter celulose de melhor qualidade.

CASEY (1960) estudou os efeitos do tempo e temperatura na obtenção de polpa alcalina. O ciclo de cozimento consiste de três períodos ou etapas para o autor:

- a) período de aumento de pressão e penetração do licor,
- b) período de pressão total,
- c) período de redução da pressão.

No processo kraft convencional o digestor deve ser aliviado em intervalos de tempo para reduzir a falsa pressão causada pelas mercaptanas voláteis e outros gases que precisam ser eliminados. É importante esta eliminação pois esses gases interferem na reação de deslignificação. A pressão máxima usada no processo é de 100 a 140 p.s.i e a temperatura máxima varia de 160 a 180° C, sendo maiores do que as temperaturas utilizadas no processo sulfito. O ciclo de cozimento varia de 1 a 6 horas, dependendo do tipo de madeira e da polpa desejada. Polpas de madeiras são obtidas pelo processo kraft geralmente em ciclos de cozimento de uma a duas horas e a temperatura é aumentada rapidamente. Em temperaturas bem elevadas, a remoção de carboidratos excede a remoção de lignina, o que deve ser evitado.

DIACONESCU & OBROCEA (1967) concluíram que havia um relacionamento logarítmico entre a produção de polpa (y) e o fator H no processo de obtenção de polpa de bagaço de ca na pelo processo sulfato. Uma equação da forma $\ln y = a \ln H + b$ foi derivada, onde as constantes (a e b) fo

ram obtidas através de vários cozimentos sob diferentes condições.

EDWARD (1966) verificou os efeitos do tempo e da temperatura nos processos de obtenção de polpa. O papel básico do tempo de cozimento e da temperatura em cozimentos químicos para fins de celulose foi discutido. O autor incluiu estudo de fatores como reações de competição, dimensões dos cavacos e estrutura da madeira na análise dos resultados.

GENEVIEVE & THÉRÈSE (1954) verificaram os efeitos da temperatura sobre a dilatação e estado cristalino da celulose em solução cáustica. Fibras de rami foram entumecidas ou dilatadas em solução aquosa de NaOH 16 ou 30 % a 22 ou 80°C por 1 ou 24 horas. O entumecimento e grau de polimerização foram aumentados numa concentração baixa e temperatura baixa. O tempo de exposição teve pouco efeito no entumecimento, mas diminuiu o grau de polimerização.

LIBBY (1962) estudando espécies diferentes e a qualidade de suas madeiras concluiu que madeiras de folhosas e de coníferas se diferem principalmente na dimensão das fibras. Como resultado polpa de madeira de folhosas, com fibras curtas normalmente possui propriedades diferentes da polpa de madeira de conífera, com fibras longas. A densidade de um tipo de madeira é um fator importante na operação de obtenção de polpa. A madeira mais densa exige um tempo de cozimento maior que a madeira menos densa para as mesmas condições de cozimento. O tempo de cozimento está associado a outras variáveis do cozimento, por exemplo, temperatura, qualidade e concentração de álcali ativo e ainda com a sulfidez. Um aumento em qualquer uma das três últimas variáveis, dentro de certos limites, diminuirá o tempo necessário para o cozimento. A temperatura normal de cozimento no processo sulfato é cerca de 170°C. Uma pequena variação na temperatura afetará grandemente o tempo de cozimento.

HAGGLUND & HEDLUND (1932) observaram que um aumento de 10°C na máxima temperatura irá reduzir à metade o tempo de cozimento.

VROOM (1957) idealizou um parâmetro que expressava o tempo e a temperatura de cozimento como uma única variável: o fator H. Qualquer combinação de tempo e temperatura de cozimento dando um mesmo fator H resultaria em polpa semelhante, mantidas constantes as outras condições. O fator H é útil no caso de se desejar mudar o tempo de cozimento sem contudo modificar a celulose resultante. Após calcular o fator H para o tempo e temperatura original, uma nova temperatura é calculada para um tempo desejado, o que daria o mesmo fator H, e conseqüentemente, celulose similar à original.

RYDHOLM (1965) afirmou que a temperatura e o tempo de cozimento naturalmente influenciam na produção e no grau de deslignificação da celulose. Entretanto, pelo menos em intervalos de 150-170°C, a produção de celulose com um certo teor de lignina não é apreciavelmente modificada, quando o pré-tratamento promovido e o tempo de cozimento tiverem assegurado um cozimento uniforme. O perigo de não uniformidade aumentará com a temperatura máxima acima de 170 ou 180°C. Este efeito será mais pronunciado em cavacos maiores. A dissolução e degradação dos carboidratos procedem independentemente da quantidade de enxofre presente no licor de cozimento, mas depende muito da carga e concentração do hidróxido de sódio e do tempo e temperatura de cozimento.

WENZL (1970) relacionou temperatura e tempo no cozimento kraft. Segundo o autor, o efeito da temperatura e tempo no decorrer do cozimento relacionam-se com o movimento do licor na madeira. Sugeriu que o tempo da reação e a temperatura deveriam se expressar por uma única variável, no caso o fator H de VROOM (1957). Para expressar a curva da reação de um cozimento numericamente, as mais importantes variáveis das reações envolvidas devem ser conhecidas. As variáveis devem ser principalmente: temperatura, concentração dos componentes que tomam parte na reação e o tempo de cozimento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

A madeira a ser utilizada neste experimento consistirá de cavacos industriais de *Eucalyptus urophylla*, obtidos de povoamentos artificiais da espécie, com 7 anos de idade, localizados na região de Santa Bárbara, MG.

3.2 Métodos

3.2.1 Análises sobre a qualidade da madeira

A madeira será perfeitamente caracterizada quanto às seguintes de suas propriedades:

- densidade básica

- densidade aparente dos cavacos
- composição química (teores de holocelulose, pentosanas, lignina, cinzas e extrativos em água quente, soda cáustica 1 % e álcool/benzeno),
- dimensões das fibras e vasos (comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lúmen),
- dimensões dos cavacos.

3.2.2 Produção de celulose

O processo a ser utilizado será o processo químico alcalino kraft. Os cozimentos serão realizados com as seguintes condições pré-estabelecidas, variando-se apenas o tempo à temperatura máxima e a temperatura máxima. As outras condições que serão tomadas constantes são as seguintes:

- Alkali ativo = 14 % Na_2O sobre madeira a.s.
- Sulfidez = 25 %
- Atividade = 100 %
- Relação licor/madeira = 4/1
- Tempo até temperatura máxima = 2 horas

Serão adotados três níveis de temperatura máxima, num total de 9 tratamentos. O número de repetições por tratamentos será de quatro, totalizando 36 parcelas.

Na verdade, como algumas das propriedades da celulose, p.e., rendimentos, não mantem proporcionalidade positiva com o tempo ou temperatura, foram definidas as seguintes variáveis para o esquema estatístico de análise:

Tempo (minutos)	67	29	18
<u>100</u> tempo	1,5	3,5	5,5
Nível	1	2	3
Nível codificado	-1	0	+1

Temperatura (°C)	174	167	160
10^5 Temperatura	575	600	625
Nível	1	2	3
Nível codificado	-1	0	+1

Desta forma se terá uma combinação de três níveis de 100/tempo com três níveis 10^5 /temperatura.

Os cozimentos serão realizados em digestor rotativo (2 - 3 rpm) de 20 litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro.

Será analisada a influência da relação tempo - temperatura sobre as seguintes propriedades da celulose e do licor de cozimento:

- rendimento bruto,
- rendimento depurado,
- teor de rejeitos,
- viscosidade,
- alvura,
- número kappa,
- relação rendimento depurado/número kappa
- fator H
- consumo de álcali ativo
- propriedades físico-mecânicas das celuloses (resistência à tração, estouro, rasgo, dobramento, alongamento; peso específico aparente, espessura e porosidade) a um determinado grau de refino.

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos serão analisados estatisticamente segundo o esquema fatorial 3^2 com quatro repetições. O planejamento inclui a comparação de três níveis de tempo e de temperatura, para cada propriedade da celulose:

O quadro a seguir mostra o esquema simplificado da análise da variância:

Causa de variação	Graus de liberdade
Tempo	2
Temperatura	2
Tempo x Temperatura	4
(Tratamentos)	(8)
Resíduo	27
Total	35

Em caso de se observar efeito significativo para qualquer das causas de variação pelo teste F, no nível de 5 % de probabilidade, serão feitos os desdobramentos dos graus de liberdade em contrastes de interesse para particularizar a análise.

O esquema de otimização será realizado com o auxílio da técnica das superfícies de resposta. Utilizar-se-á para isto um modelo de regressão polinomial do tipo:

$$Y = a_0 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{14}x_1 + a_{24}x_2 + e_i$$

onde:

x_1 e x_2 representam os níveis de tempo e temperatura que no caso presente serão codificados como -1, 0 e 1.

a_{11} e a_{22} são os coeficientes dos efeitos quadráticos de tempo e temperatura, respectivamente. a_{12} representa o coeficiente de interações lineares duplas.

a_{14} e a_{24} representam os coeficientes dos efeitos lineares de tempo e temperatura.

e_i é o erro experimental.

Y é o valor da propriedade em apreço.

No caso de dados expressos em porcentagem serão realizadas transformações adequadas para garantir a normalidade da distribuição.

O modelo em questão estabelece uma superfície de resposta de cada propriedade frente à variação dos fatores tempo e temperatura. Serão realizados testes dos parâmetros, estabelecidos intervalos de confiança de de terminados os coeficientes de correlação múltipla.

5. BIBLIOGRAFIA

CASEY, J.P., 1960 - Pulp and Paper Interscience Publishers - New York. 580 p.

DIACONESCU, V., & OBROCEA, P., 1967 - Kinetics of reed digestion by the sulfate process. Celuloza Hirtie, Rom. 16 (2) : 41 - 3. (CA)

EDWARD, F.T., 1966 - Time, temperature, and quality in pulping- Am. Paper Ind., New Mexico State Univ., 48 (8): 44 - 6 (CA)

HAGGLUND, E., & HEDLUND, R. 1932 - Investigation concerning the soda and sulphate pulp cooking process. Papier-Fabr. 30 (4) : 49 - 53 e 6:61-65

LIBBY, C.E., 1962 - Pulp and Paper Science and Technology Mc Graw Hill Book Co., 534 p. 2 vol.

PETITPAS, G., & PETITPAS, T. 1952 - Effect of temperature on the swelling and crystalline state of cellulose in caustic solutions. Mén. Services Chin. état, Paris, 37 (3):265-9 (CA)

RYDHOLM, S.A., 1965 - Pulping Processes - Interscience Publishers - New York. 1269 p.

VROOM, K.E. 1957 - The "H" factor - A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable Pulp Paper Mag. Can. 58, No. 3: 228 - 231

WENZL, H.J.F., 1970 - The Chemical Technology of Wood Academic Press- New York. 652 p.

PROJETO Nº 3

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DOS CAVACOS DE MADEIRA DE *Euca-*
lyptus sp. NA QUALIDADE DE SUA CELULOSE KRAFT

Equipe responsável

Aluno : Luiz Carlos Couto

Orientador: Celso Edmundo B. Foelkel

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DOS CAVACOS DE MADEIRA DE *Eucalyptus* sp NA QUALIDADE DE SUA CELULOSE KRAFT

1. INTRODUÇÃO

Um dos aspectos de vital importância na indústria de celulose e papel mundial, particularmente do Brasil, é a matéria-prima, quer seja esta de povoamentos naturais ou artificiais. Sobre a primeira alternativa pode-se ressaltar que atualmente esta já se encontra fora de cogitações dado às explorações e utilizações destas florestas, sem técnicas próprias de manejo, que assegurassem a continuidade destes povoamentos, principalmente de coníferas no sul do país. Anteriormente, a própria presença de matas naturais homogêneas contribuíram para o aparecimento e desenvolvimento de indústrias de celulose e papel, além das indústrias madeireiras tais como serrarias e outras do gênero, que vem competindo para uma mesma matéria-prima, ou seja, a madeira, em escala crescente.

A indústria madeireira é a menos exigente com os tipos de madeira, porém é a mais, com as dimensões das toras. Por outro lado, o fabricante de celulose é mais exigente com os tipo de madeira, dependendo menos das dimensões das toras. Ressalta-se aqui a versatilidade da indústria de madeira, que se adapta facilmente de um tipo de madeira para outro, ou usa uma variedade de tipos. Porém a fábrica de celulose é ainda mais específica. Fazendo-se uma comparação entre esses consumidores típicos, observa-se que, aparentemente os confrontos entre madeireiros e produtores de celulose, não eram grandes pelo simples fato de que a matéria-prima de um não atendia ao outro; ou, onde se tratava do mesmo tipo de madeira, as dimensões procuradas não causavam conflitos. Porém não se pode esquecer de que hoje não mais existem abundâncias para as matas naturais. Logicamente a madeira obtida de povoamentos artificiais é a única fonte de matéria-prima para todos.

Além do desenvolvimento das indústrias de madeira e celulose, novos competidores para esta matéria-prima surgiram como utilizações em chapas, carvão vegetal para usinas siderúrgicas e outros. Em consequência, as indústrias de celulose e papel, procuram de uma forma ou de outra, novas técnicas de utilização da madeira que possa contribuir para o melhor aproveitamento

desta matéria-prima. Uma das formas que se tem estudado é a utilização de resíduos, quer sejam de serrarias, ou do próprio sistema de picagem na indústria de celulose. Entre esses resíduos podemos enumerar alguns mais importantes como serragem, fitas de madeira e mini-cavacos. Porém necessário se faz, estabelecer através de estudos experimentais, qual seria a forma ideal de resíduos, que pudesse ser utilizado satisfatoriamente, com o objetivo de produção de celulose, bem como as condições ideais de cozimento.

Por outro lado, a tecnologia de produção de celulose tem evoluído bastante nos últimos anos. Este progresso tem-se concentrado na digestão, lavagem, branqueamento e recuperação. Pouco progresso se fez no preparo da madeira. Para se ter uma idéia de quanto tempo está estacionada a preparação dos cavacos atuais basta dizer que foi em 1889 que foi patenteado o modelo de picador com facas rotativas.

No atual sistema de preparo da madeira, o consumo de energia está assim distribuído:

Operação	% da energia total
Corte da tora	9 - 10 %
Quebra das fatias de madeira	60 %
Quebra dos cavacos	6 - 7 %
Perdas por atrito	16 - 17 %
Classificação dos cavacos	7 - 8 %

Conforme se pode observar apenas uma pequena fração de energia é utilizada no corte das toras. A maior parte é para quebrar o disco de madeira em cavacos. É evidente que a deformação dos cavacos conduz a danos mecânicos nas fibras. Porém, no processo clássico procura-se produzir cavacos mais longos e largos do que espessos, a fim de se reduzir o dano às fibras ao mínimo.

Com o advento dos processos de deslignificação contínuos, um problema que antes não existia nos processos intermitentes passou a ocorrer: a impregnação da madeira. Nos processos descontínuos o tempo de elevação à máxima temperatura é longo e isso permite uma lenta e completa penetração do licor para o interior da madeira.

Os digestores contínuos requerem cavacos mais

uniformes e que a impregnação seja mais efetiva. Os cavacos devem estar totalmente impregnados para se ter condições ideais de deslignificação.

Existem diversos fatores a influenciar a impregnação dos cavacos. O principal é a dimensão dos cavacos: quanto menor o cavaco mais rápida é a impregnação e menor pode ser o tempo de cozimento.

Obtendo-se melhorias nos processos de impregnação da madeira pode-se reduzir consideravelmente o ciclo de cozimento e aumentar o rendimento, porque as reações de degradação ocorrem em menor quantidade.

Deve-se ainda levar em conta que a impregnação ocorre no sentido para o interior do cavaco, enquanto os compostos removidos pelo álcali se difundem para fora dos cavacos. Quando se trabalha com cavacos super-dimensionados, estes ficam mal cozidos internamente, mesmo utilizando-se condições drásticas de cozimento. Por sua vez, estas condições drásticas degradam as cadeias celulósicas das fibras da periferia dos cavacos.

Cavacos de pequenas dimensões seriam os ideais sob este ponto de vista. A impregnação seria rápida e o cozimento curto. O inconveniente argumentado por muitos é a perda de resistência devido ao dano mecânico causado às fibras na produção destes cavacos de dimensões reduzidas.

2. IMPORTÂNCIA E OBJETIVOS

Muitos estudos se tem feito sobre a forma ideal dos cavacos de madeira para o processo de cozimento e conseqüentemente produção de celulose, bem como a melhoria das qualidades desta. Mas poucos são os que dão ênfase à respeito das dimensões e forma ideais dos cavacos, ou mesmo dos resíduos da madeira, provenientes de picadores mecânicos. Pois cada tipo apresentará um comportamento diferente durante o cozimento, o que implicará diretamente nas qualidades da celulose obtida.

Vários aspectos devem ser ressaltados, como o comprimento, largura e espessura dos cavacos e as condições do cozimento. Sabe-se que, dependendo da temperatura e álcali ativo, a velocidade de deslignificação e qualidade da celulose bem como outros fatores correlatos variam, quando se faz cozimentos desde os cavacos normais até serragem fina, passando-se por outros estágios intermediários de formato da matéria-prima, como fitas, serragem grossa e mini-cavacos.

Justifica-se portanto um estudo comparativo de

celuloses obtidas de cozimentos, que envolvam as diversas formas de cavacos, com o intuito de se estabelecer uma utilização racional dos resíduos que se formam, quando da preparação da matéria-prima para os digestores, ou para se verificar a potencialidade de outras formas de cavacos.

Obtendo-se resultados satisfatórios pode-se atenuar a demanda de matéria-prima pela utilização destes materiais e simultaneamente, contribuir para o aumento do rendimento em celulose das indústrias que atualmente não incluem no seu processamento diário a utilização destes materiais (serragem, mini-cavacos).

Portanto este trabalho, tem como objetivo, em condições de laboratório, estudar a influência das dimensões e forma dos cavacos de *Eucalyptus sp*, no rendimento bruto, depurado, percentagem de rejeitos, número kappa, alvura da celulose, viscosidade e também nas propriedades físico-mecânicas da celulose obtida pelo processo kraft convencional.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Conforme salientaram KLEINERT & MARRACINI (1965) a densidade, o teor de umidade e as dimensões dos cavacos são os principais fatores relacionados com a penetração dos reagentes químicos na obtenção de celulose.

MORGON & DIXON, conforme citação de BACKMAN (1946) prepararam celulose sulfito do abeto vermelho e variaram o comprimento e a espessura dos cavacos. Eles não investigaram a resistência, mas observaram que os cozimentos sobre condição constante variaram consideravelmente nos cavacos de diferentes dimensões, como também em diferentes partes dos cavacos.

HAGGLUND, conforme BACKMAN (1946) estudou a questão da espessura máxima na qual uma completa desintegração é obtida em diferentes comprimentos. Porém não se preocupou com a questão da produção e propriedades da celulose.

BACKMAN (1944), utilizando cavacos preparados manualmente foi quem pela primeira vez demonstrou a importância na produção e qualidade da celulose de se utilizar cavacos com 0,3 cm de espessura. As dimensões utilizadas foram 3,5 cm para comprimento, 2,5 cm de largura e 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7 cm para espessura. BACKMAN salientou também que, quando se utilizam cavacos com dimensões maiores, deve-se aumentar a concentração dos reagentes químicos para se obter o mesmo grau de deslignificação.

Os trabalhos conduzidos por MACGOVERN & CHIDESTER, conforme citação de BACKMAN (1946) mostraram que no cozimento sulfito da cicuta ocidental, a resistência da celulose estava no seu valor máximo quando os comprimentos dos cavacos eram de 1/4" - 1/2". O decréscimo na resistência, com o aumento do comprimento era contudo comparavelmente menor.

HAGGLUND, confirmou as observações de MACGOVERN & CHIDESTER, pelo cozimento sulfito do abeto, conforme citação de BACKMAN (1946). Ele observou que cavacos de 15 a 20 mm deram celulose mais forte e uma melhor produção do que cavacos com 30 mm de comprimento.

Os trabalhos desenvolvidos por JAYME & GROGAARD, conforme citação de BACKMAN (1946) demonstraram que, na comparação de celulose obtida de cavacos normais como exige o cozimento sulfito, um decréscimo radical na resistência da celulose era obtida se a madeira fôsse desintegrada antes do cozimento. No caso do cozimento sulfato, um menor, embora notável decréscimo se fazia notar.

NOLAN (1959), estudando a influência do teor de umidade dos cavacos no rendimento em celulose, observou que com a utilização de cavacos secos ao ar, o rendimento em celulose depurada decresceu de 3 a 4 %.

Com relação à densidade FOELKEL & BARRICHELO (1975) relataram a existência de uma correlação positiva entre a densidade da madeira livre de extrativos e o rendimento em celulose.

Os trabalhos conduzidos por CABLE et alii; FARKAS; BLAND et alii, conforme citação de BORLEW & MULLER (1970) demonstraram que o rendimento em celulose e quantidade de rejeitos não foram influenciados pelo comprimento e largura dos cavacos.

No caso das dimensões dos cavacos, CHESLEY & ROBERTSON (1944) salientaram que a utilização de cavacos com dimensões reduzidas diminui o rendimento em celulose, na ordem de 7 %.

Os trabalhos desenvolvidos por HARTLER & ONISKO, (1962) COLOMBO et alii (1964) também demonstraram que os melhores resultados com reação ao rendimento, quantidade de rejeitos e uniformidade da celulose foram obtidos quando se utilizaram cavacos com aproximadamente 0,3 cm de espessura.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

A madeira a ser utilizada neste experimento será aquela obtida de *Eucalyptus urophylla* de 7 anos de idade.

4.2 Metodologia

4.2.1 Obtenção dos cavacos

A partir dos cavacos produzidos em picador industrial serão separadas as seguintes frações:

- serragem menor que 15 malhas/polegada.
- serragem grossa, maior que 15 malhas/polegada.
- mini-cavacos, em espessura menor que 2 mm.
- cavacos normais.

Em desgrossadeira de serraria serão obtidas fitas de madeira no sentido longitudinal da tora de madeira. Estas fitas ou lâminas também se constituirão em uma forma não convencional de cavacos.

Para todos estes tipos de cavacos será determinada a sua densidade aparente.

4.2.2 Produção de celulose

O processo a ser adotado será o kraft, sendo variáveis a serem analisadas o teor de álcali ativo e o fator H do cozimento.

As condições a serem ensaiadas serão:

Álcali ativo (% Na₂O) = 13 e 15 %

Fator H = 450 e 900

Sulfidez = 25 %

Temperatura máxima = 170°C

Relação licor/madeira = 5:1

4.2.3 Ensaio nas celulosas

As celulosas não-branqueadas serão analisadas quanto às seguintes propriedades:

- rendimentos bruto e depurado,
- teor de rejeitos,
- número kappa,
- alvura,

- viscosidade,
- propriedades físico-mecânicas desenvolvidas com o refino.

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento obedecerá a um esquema fatorial 5 X 2 X 2, para forma de cavacos, teor de álcali ativo e fator H, com duas repetições.

Esquemáticamente a análise de variância obedecerá ao seguinte quadro esquemático:

Causas de variação	Graus de liberdade
Forma de cavacos	4
Álcali ativo	1
Fator H	1
Interações	
Cavacos X Álcali ativo	4
Cavacos X Fator H	4
Álcali ativo X Fator H	1
Cavacos X Álcali ativo X Fator H	4
(Tratamentos)	(19)
Resíduo	20
Total	39

6. BIBLIOGRAFIA

BACKMAN, A., 1946 - The influence of the thickness of chips upon pulp yield and pulp quality in pulping with parallellipiped - shaped chips. Paper and Timber. Helsinki, 28:200 - 208

BORLEW, P.B. & MULLER, R.L., 1970 - Chip thickness. A critical dimension in kraft pulping. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York, 53:2107-2111.

CHESLEY, K.G. & ROBERTSON, N.F. - 1944. The effect of small chip sizes in Sulphate pulping. Svensk Papperstidning Stockholm, 67:495 - 505.

FOELKEL, C.E. BARRICHELO, L.E.G., 1975 - Relação entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. O Papel . São Paulo, 36:49-53

HARTLER, N. & ONISKO, W., 1962. The interdependence of chip thickness, cooking temperature and screenings in kraft cooking of pine. Svensk Papperstidning. Stockholm . 65 : 896 - 905

KLEINERT, T.N. & MARRACCINI, L.M., 1965. Distribution of chemicals in commercial wood chips. Technical Association of the Pulp and Paper Industry; New York, 48:159 - 165

NOLAN, W.J., 1959. The importance of chip moisture in kraft pulping. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York, 42:320 - 327

PROJETO Nº 4

PROCESSOS BASEADOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E AR
LÍQUIDO PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE BRANQUEADA DE *Eucalyptus sp*

Equipe responsável

Aluno : Augusto Fernandes Milanez
Orientador : Celso Edmundo B. Foelkel
Conselheiro : Hilbert Pires Henriques

PROCESSOS BASEADOS NA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E AR LÍQUIDO PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE BRANQUEADA DE *Eucalyptus* sp

1. INTRODUÇÃO

Estudos de deslignificação da madeira com oxigênio datam de 50 anos atrás, entretanto não era possível sua utilização na época. Estudos intensivos tomaram corpo a partir de 1960, quando se cogitou também em branquear com oxigênio, vindo a dar ênfase ao controle de poluição do meio ambiente pelas fábricas de celulose e papel.

Atualmente as pressões sociais sobre as indústrias de celulose e papel no que diz respeito a poluição, estão aumentando. Estas enfrentam os problemas de reduzir a poluição sem aumentar os custos de produção. Assim, desenvolvem sistemas e modificações de processos no sentido de reaver produtos químicos poluidores do meio ambiente, sem acrescentarem equipamentos externos e caros.

Baseando-se em experimentos, novas substâncias foram introduzidas em processos de deslignificação e branqueamento visando-se acelerar as reações sem danificar as qualidades da celulose final.

O objetivo deste experimento é comparar as qualidades de celulosas obtidas por tratamentos convencionais com novos processos de cozimento e branqueamento que utilizam oxigênio e ar líquido. Será também investigado o efeito de radiações infra-vermelho e ultra-violeta no branqueamento com oxigênio e ar líquido, visando-se acelerar a deslignificação sem degradação dos carboidratos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para se saber o que realmente ocorre com as reações que possibilitam individualização das fibras e branqueamento das mesmas, inúmeros estudos tem sido destinados a este campo. Variadas experiências são atualmente

trazidas ao conhecimento da ciência com finalidade de intercâmbio de informações e divulgação de novos processos e patentes.

A seguir serão discutidos os principais aspectos da produção e branqueamento de celulose com oxigênio.

2.1 Produção de celulose por processos contendo oxigênio

O desenvolvimento de novos processos de produção de celulose com base no uso mais completo e econômico da madeira, e utilização de compostos químicos pouco poluentes é de grande importância. As pesquisas neste sentido tem aumentado sobremaneira nos últimos anos. Em particular, a mais significativa modificação foi a substituição do enxofre em processos convencionais por oxigênio. Isso mostra grande potencial como um método relativamente pouco poluente.

A despeito de seus inconvenientes, os processos contendo oxigênio são importantes porque exigem capital de investimento similares ao atuais, dão menores custos operacionais, fornecem maiores rendimentos em celulose e reduzem a poluição do ar e das águas, em comparação aos outros processos contendo enxofre.

Os processos contendo oxigênio não quebram as cadeias hemicelulósicas, e estas, são preservadas aumentando o rendimento. As celuloses obtidas por este processo são diferentes em relação às celuloses kraft, pois são mais claras e mais fracas. Isso talvez se deve à maior presença de hemiceluloses e a reações de oxidação dos carboidratos.

A literatura atual sobre deslignificação com oxigênio se concentra no branqueamento de celuloses kraft ou soda. Entretanto, em 1954, HARRIS houvera descrito um processo de baixa alcalinidade que usava bicarbonato de sódio como álcali, e uma pressão de oxigênio de 70 kg/cm². Com este método foram obtidas celuloses com resistências comparáveis à celulose sulfito e com 57 a 60 % de rendimento.

Ainda em 1954, MARSHALL & SANKEY, trataram matérias-primas celulósicas com soluções alcalinas em presença de oxigênio, em temperaturas de 150 a 200°C. As condições foram muito severas para se obter polpa de boa qualidade. Em 1960 GRANGAARD & SAUNDERS descreveram um sistema similar ao de HARRIS, apenas com a utilização de menores pressões de oxigênio (10 kg/cm²). Isso foi importante

do ponto de vista econômico e prático.

Embora há muito tempo se reconheça que o oxigênio molecular é um oxidante específico para a lignina, dois fatores limitantes impediram o desenvolvimento do processo. A primeira limitação diz respeito a baixa solubilidade do oxigênio nos licores de cozimento, o que cria um problema de transferência de massa e ocasiona um processo químico altamente heterogêneo. A segunda limitação é a despolimerização catalítica de carboidratos da madeira, causada pelo oxigênio. Este último problema tem sido contornado pela proteção dos carboidretos com íons especiais (magnésio, iôdo, manganês) ou com trietanolamina (TEA). Outros íons metálicos como ferro, cobre, cobalto, zinco, e alguns outros mais, produzem efeito prejudicial à qualidade da celulose, diminuindo o rendimento e viscosidade (LANDUCCI & SANYER, 1975).

Muitos esforços tem sido realizados para permitir aos processos com oxigênio ganharem projeção.

A razão principal é a eliminação da poluição do ar, a qual está associada ao processo kraft. Entretanto tão importante quanto a eliminação do odor está o alto rendimento dos processos que chega de 10 a 13 % em termos absolutos que aqueles obtidos para o processo kraft.

Existem duas tendências no tipo de tecnologia para os processos com oxigênio: em um ou em dois estágios. A maioria dos esforços tem sido concentrada em processos que se utilizam de dois estágios, porém o uso de processos em um único estágio são mais interessantes.

Ao se produzir celulose por processos com oxigênio deve-se levar em conta as seguintes variáveis: temperatura, alcalinidade do licor e tamanho do cavaco (MINOR & SANYER, 1974b). O pH do licor e a temperatura tem-se mostrado como as mais importantes variáveis que controlam a velocidade de deslignificação. Estas duas variáveis e a dimensão dos cavacos podem ser manipuladas para se sobrepôr a natureza topoquímica do processo.

Desde o início dos processos com oxigênio, sabe-se que alta concentração de álcali é prejudicial ao rendimento, viscosidade, e resistência da polpa. O pH deve ser mantido na faixa 8 a 9,5 para se ter otimização destas características.

O uso de borato de sódio (bórax) como tampão tem sido mostrado como o meio mais conveniente de se obter este pH.

O bórax age apenas como um "buffer" e como fon

ra que o mesmo não falte no sistema.

2.2 Branqueamento com oxigênio

A seguir estão apresentados os principais tipos de reações que ocorrem entre o oxigênio e os componentes químicos da madeira.

2.2.1 Reações com a lignina

As reações primárias do oxigênio com a lignina sob condições alcalinas tem sido sugeridas, que as mesmas se processam através de uma ressonância estabilizada de um radical fenoxila (KRATZL et alli, 1967). (figura 1)

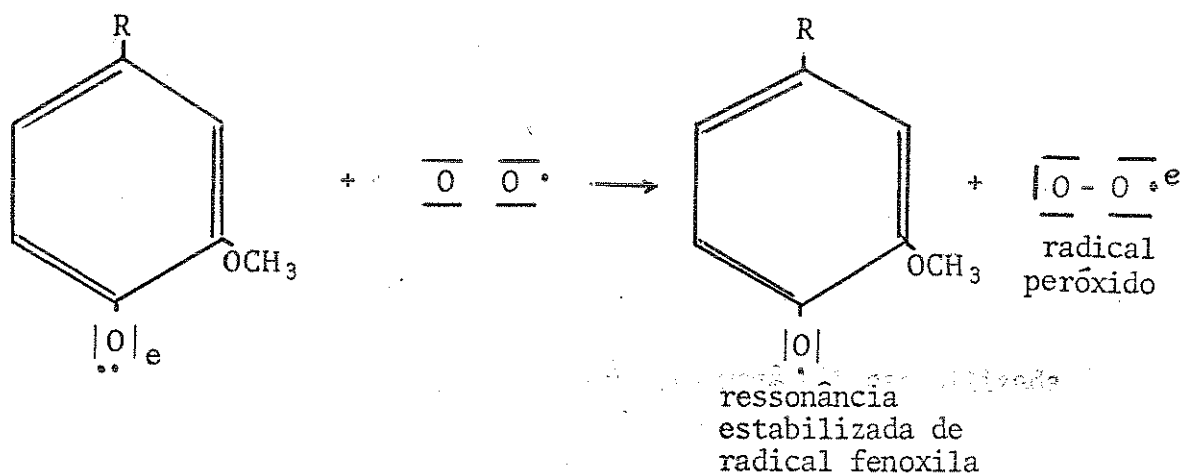


Figura 1: Ataque inicial do oxigênio no núcleo fenólico

Entretanto as etapas posteriores de reações de oxidação não são bem claras.

Uma substancial parte da degradação da lignina talvez se proceda através da oxidação de unidades fenólicas, seguida da degradação para ácidos alifáticos, como tem sido demonstrado para a degradação da lignina pelo peróxido de hidrogênio. (BAYLEY & DENCE, 1969) (figura 2). A clivagem oxidativa do carbono de número 3 da cadeia dos monômeros da lignina parece se constituir em outra importante parte de degradação da lignina. Uma analogia pode ser feita com a oxidação dos lignossulfonatos transformando-se em vanilina.

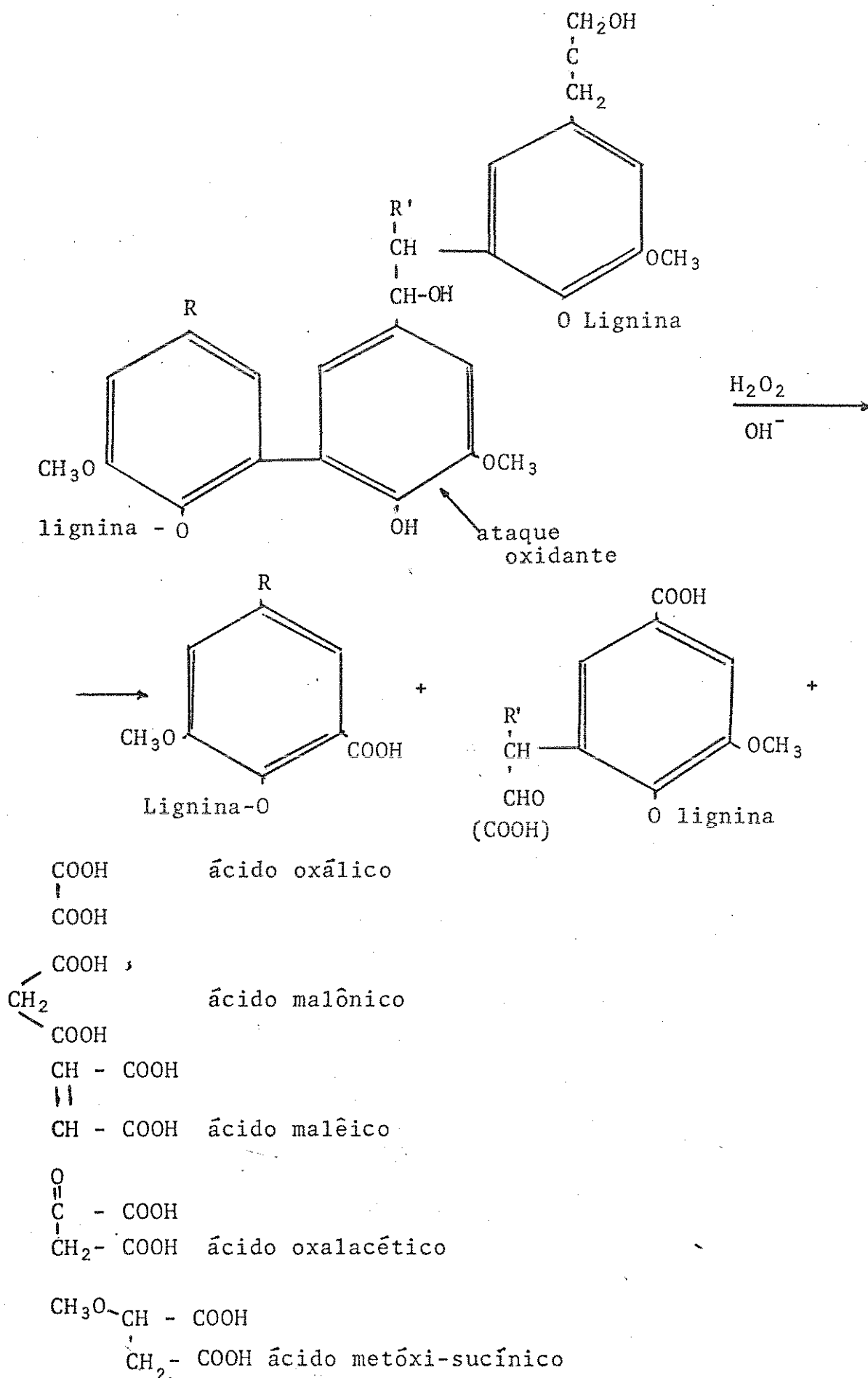


Figura 2: Reação do peróxido de hidrogênio com a lignina

2.2.2 Reações com polissacarídeos

A degradação da celulose e de outros polissacarídeos da madeira pode refletir-se numa diminuição do rendimento e viscosidade da celulose. A fonte mais importante da perda de rendimento nos processos alcalinos são as reações de descascamento, em que os monômeros terminais redutores de uma cadeia de celulose ou hemicelulose vão sendo quebrados, diminuindo o comprimento da mesma. Durante o branqueamento da hidrocélulose pelo oxigênio tem-se verificado que as reações de descascamento têm pouca significância. (SAMUELSON & STOLPE, 1969). Rendimentos mais elevados são obtidos em tratamentos alcalinos na presença do oxigênio.

Tratamentos com oxigênio/álcali, rendem pequenas quantidades de grupos terminais de ácidos metassacarínicos, mas principalmente grupos terminais de ácido aldônico. Este último faz com que o polissacarídeo seja estável em face do ataque pelo álcali. Os principais grupos terminais formados são ácidos arabinônicos, manônicos e eritrônicos (SAMUELSON & KOIMODIN 1970), ao passo que somente poucas quantidades do ácido glucônico podem ser detectadas. (figura 3).

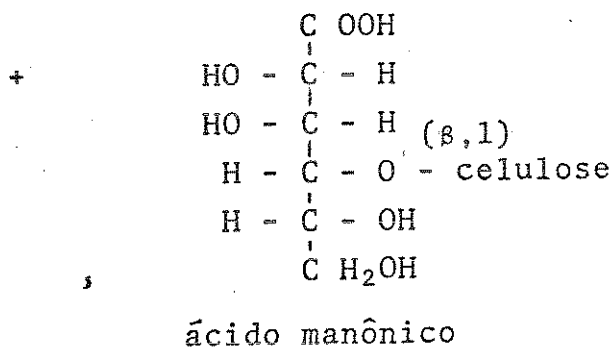
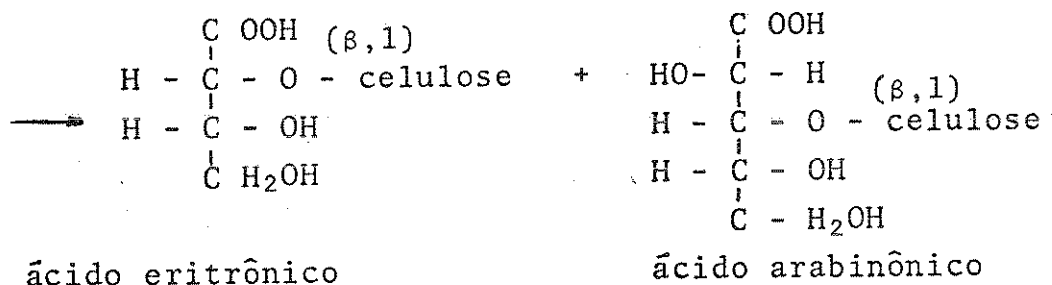
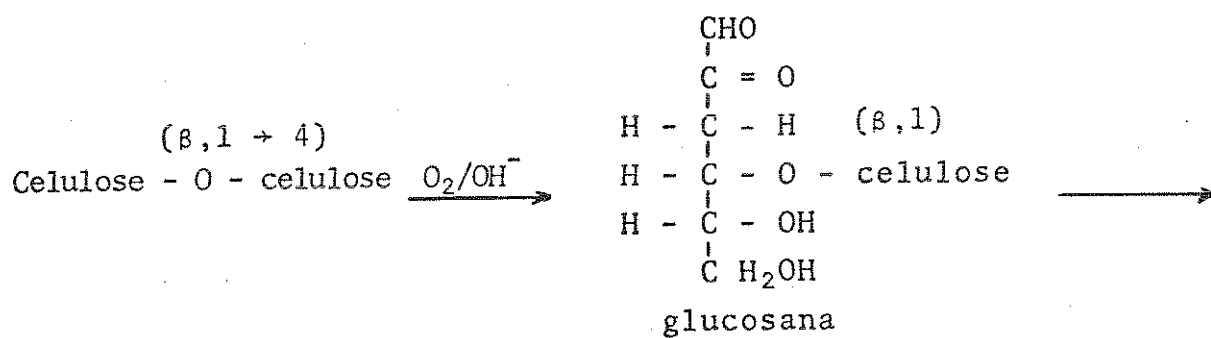


Figura 3: Degradação da celulose pelo oxigênio/álcali

Reações que conduzem a um decréscimo de viscosidade são às vezes consideráveis durante o alvejamento com oxigênio. Reações similares ocorrem durante o envelhecimento da celulose alcalina e tem mostrado semelhanças com reações de degradações as quais ocorrem sob várias condições de branqueamento. (THEANDER, 1965). O mecanismo mostrado na figura 4 foi sugerido para demonstrar a degradação oxidativa da celulose pelo peróxido de hidrogênio em solução alcalina, e tem sido suporte para experimentos usando compostos modelos. (HASKINS & HOGSED, 1950). A celulose é oxidada nos átomos de carbono 2 ou 3 dando lugar a um equilíbrio enediólico,, e uma rápida eliminação do tipo β - alcóxílico, iniciada no átomo de carbono 4 com conseqüente clivagem das ligações glucosídicas. As novas unidades terminais de glucose formadas em equilíbrio com unidades de frutose e manose são então oxidadas para unidades terminais de ácidos aldônicos, conforme já descritos.

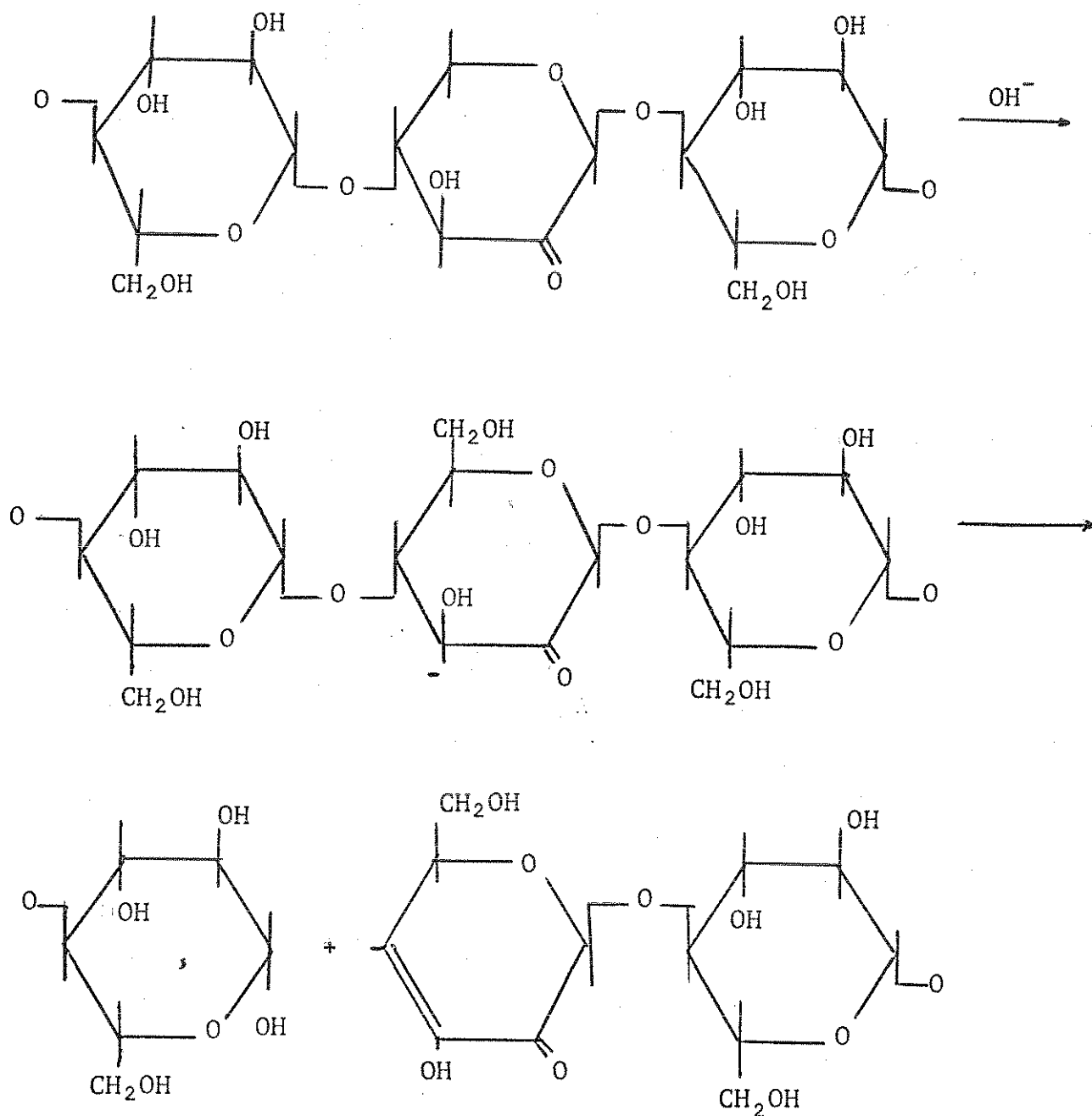


Figura 4: Degradação alcalina de celulose oxidada

2.2.3 Compostos inibidores de reações de degradação

2.2.3.1 Compostos de magnésio

A presença de compostos de magnésio diminuem as reações de degradação dos polissacarídeos em branqueamento com oxigênio. (ROBERT et alii, 1964). Tem sido demonstrado que grupos carbonilos formados durante o branqueamento com oxigênio, atuam como inibidores de peróxidos, e quando íons de magnésio estão presentes aumenta a concentração de peróxidos. (SAMUELSON & STOLPE, 1969). Talvez a estabilização dos peróxidos seja conseguida pela formação de um complexo peróxido magnésio.

Quando sais de magnésio solúveis em água são adicionados à mistura celulose - álcali, por exemplo, sulfato de magnésio, o magnésio precipita-se como hidróxido de magnésio inativo - $Mg(OH)_2$. Isso resulta em decréscimo na concentração do álcali. No entanto, se forem acrescentados complexos de magnésio apropriados, estes não se precipitam durante a operação. Com isso permite-se a recuperação dos ingredientes ativos pela recirculação do licor. Além do mais, a alta eficiência dos complexos de magnésio exige apenas adições de 0,03 a 0,05 % de íons de magnésio sobre a quantidade de polpa.

A proporção de ácidos glucosil-aldônicos decresce (20 para 3 %) com a diminuição da concentração do álcali (1 para 0,2 %), mas aumenta substancialmente quando se abaixa a temperatura (120 para 50°C) ou quando se aumenta a pressão de oxigênio. Os ácidos glucosil-aldônicos dominam as reações de descascamento porém não são estáveis em condições de branqueamento com oxigênio padrão. A degradação destes ácidos é aumentada pela presença de íons de cobalto, cobre e ferro, e diminuída pela adição de sais complexos de magnésio (MALINEN & SJOSTROM, 1972) e (SAMUELSON & NOVOUS, 1972).

Sais complexos de magnésio, e ácidos orgânicos tem de 2 a 12 átomos de carbono ou dois grupos ácidos carboxílicos, e um grupo α ou β hidroxílico, tais como o ácido alifático α ou β hidroxicarboxílico, agem melhor inibindo reações de descascamento sem haver precipitação do magnésio (SAMUELSON & NOVOUS, 1972). Pode-se também misturar sais de magnésio com os ácidos alifáticos α ou β hidroxicarboxílico ou com ácidos polifosfóricos obter o pirofosfato de magnésio disódico.

2.2.3.2 Iodeto e interação iodeto-magnésio

Ao se utilizar de concentrações adequadas crescentes de iodeto de potássio (KI) pode-se obter bons efeitos de inibição do descascamento. Diminuindo-se o pH aumenta-se eficientemente a estabilização das reações pela presença do iodeto. A viscosidade da celulose branqueada com oxigênio, na presença de determinadas quantidades de iodeto de potássio adicionadas ao licor de branqueamento, aumentou substancialmente para polpa de pinheiros do sul dos Estados Unidos da América. (MINOR & SANYER, 1974 a) (figura 5).

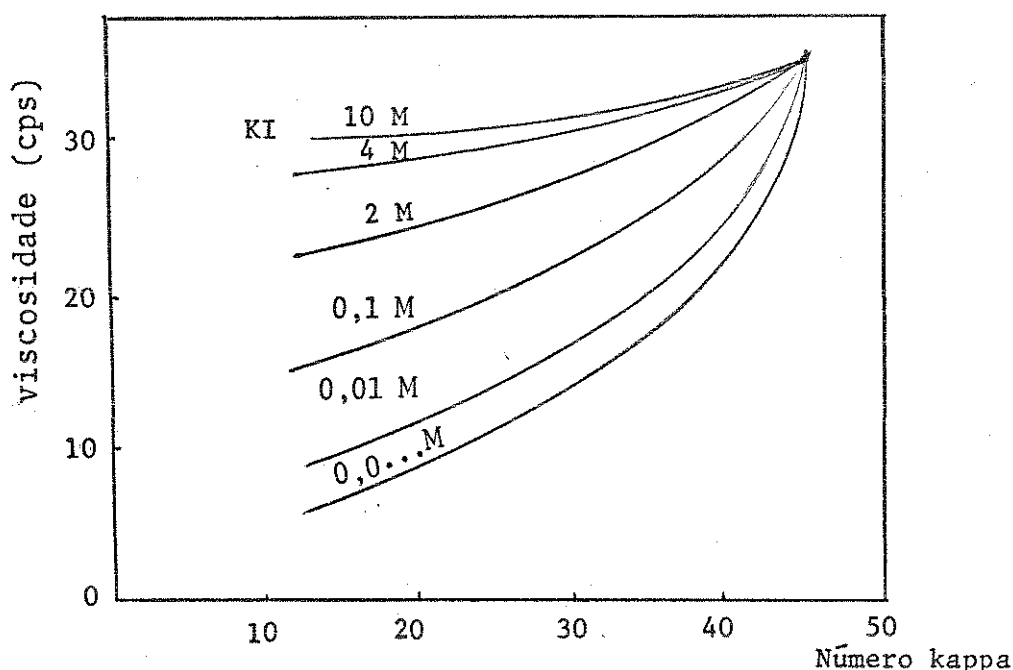


Figura 5: Influência da concentração de iodeto de potássio na viscosidade de celulose de pinheiros do sul dos Estados Unidos branqueada com oxigênio (Tratada com borax)

A ação de íons metálicos como ferro e cobre, os quais estalizam reações oxidativas de despolimerização, é inibida quando se tem iodeto em excesso, porém o cabalto por ser um forte catalisador não é afetado.

Utilizando-se de iodeto de potássio e magnésio concomitantemente, estes tendem a atrasar a taxa de deslignificação suavemente, porém ambos estabilizam os polissacarídeos, e seus efeitos são aditivos. (MINOR & SANYER, 1974 a).

A utilização de iodeto em forma de sais de potássio como estabilizador, apresenta uma otimização entre pH 7 e 9. (LANDUCCI & SANYER, 1974). Ela aumenta o

rendimento e propriedades físico-mecânicas da celulose (MINOR & SANYER, 1974 b, 1975)

2.2.3.3 Ion manganês

Adições de traços de manganês (como $MnSO_4$) na proporção de 0,01 % base madeira aumenta o rendimento e a taxa de deslignificação, e admite pressões menores de oxigênio. (60 a 150 psi) em pH 7 a 9 e temperaturas de 140 a 150°C. (LANDUCCI & SANYER, 1975).

Adicionando-se íons iodeto e manganês concomitantemente aumenta-se a seletividade de proteção dos carboidratos. (LANDUCCI & SANYER, 1974).

O manganês retarda efetivamente a degradação de celulose quando compostos de cobre estão presentes como catalisadores (GLASSEL, SAMUELSON, & WENNERGREN, 1977)

2.2.3.4 Outros compostos

WILSON, em 1920, publicou que; o íon urânio é um inibidor da autooxidação ou envelhecimento da celulose alcalina, enquanto que cério age como catalisador. Autooxidação ou envelhecimento é conhecido atualmente como oxidação da celulose por oxigênio, sendo um complexo fenômeno que tem sido estudado por várias décadas atrás. Atualmente, SJOSTROM & VALTTILA (1972), encontraram em suas experiências uma mais efetiva inibição de degradação da celulose com sais de magnésio, embora sulfato de cério e acetato de urânio tivessem também uma alta eficiência de inibição. Entretanto a presença destes últimos compostos proporcionam um maior teor de lignina residual quando comparados com branqueamentos sem aditivos ou com sais de magnésio.

Aditivos orgânicos, como por exemplo a trietanolamina, aproximaram-se bastante do efeito dos sais de magnésio, e quando usados combinados com sulfato de magnésio a degradação dos carboidratos é mais diminuída ainda. (SJOSTROM & VALTTILA, 1972).

2.2.4 Generalidades sobre branqueamento com oxigênio

Analizando-se trabalhos publicados de 1970 a

té atualmente, verifica-se em quase todos a demonstração da superioridade de celuloses branqueadas com etapa de oxigênio na sequência, em relação a viscosidade e resistências físico-mecânicas comparadas com celuloses kraft branqueadas pelos métodos tradicionais.

2.2.4.1 Vantagens do processo

A - Redução da poluição

A secção de branqueamento em uma fábrica de celulose é a principal fonte de poluição da água. Isto se deve ao fato de serem utilizados principalmente alvejantes a base de cloro que são reutilizados pois na evaporação e combustão, contribuem sob a forma de cloretos para a corrosão.

A necessidade de redução das perdas de sulfato de sódio e, portanto, também dos compostos orgânicos, provenientes do cozimento e lavagem da massa nos filtros, impõe a utilização de um sistema fechado, que por sua vez contribui para o acúmulo de material orgânico e inorgânico. Caso não seja melhorada a eficiência de lavagem, uma quantidade maior de sólidos do licor preto irá acompanhar a celulose a secção de branqueamento, onde irá provocar por exemplo, uma elevação da demanda de oxigênio e cor do efluente. No entanto as etapas de oxigenação no branqueamento oferecem a possibilidade de resolver estes problemas internamente. (CROON & ANDREWS, 1971)

B - Baixo custo dos reagentes químicos

Experiências na Suécia, indicaram uma redução potencial econômica dos branqueamentos químicos com oxigênio, cerca de US\$ 7 por tonelada de celulose produzida, em comparação com o método convencional em 6 estágios (HILLSTROM et alli, 1977), conforme mostra o Quadro 1.

Quadro 1: Consumos e custos de reagentes químicos para branqueamentos pelas sequências OC/DEDED e CEHDED

	Consumo químico kg/ton	
	OC/DEDED	CEHDED
Cl ₂	31	71
ClO ₂ (cloro ativo)	26	23
NaOCl (cloro ativo)	-	12
N ₂ OH	20	40
Licor branco oxidado	22	-
O ₂	22	-
Alvura SCAN	92 +	92+
Custos químicos US\$/ton	16,7	23,5

C - Menor degradação

A celulose obtida através de branqueamento com oxigênio possibilita menor degradação aplicando-se inibidores de reações de descascamento como já visto anteriormente.

D - Maiores rendimentos

Celuloses com altos rendimentos e altas alvuras foram produzidas por cozimentos oxigênio - bicarbonato de sódio de *Eucalyptus globulus* sem haver severa despolimerização da celulose (ABRAHAMSON & SAMUELSON, 1975).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

A madeira a ser utilizada neste experimento consistirá de cavacos de dimensões reduzidas de *Eucalyptus* sp, obtidos em picador industrial, para os cozimentos com oxigênio, e cavacos tradicionais para o processo kraft.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção de celulose

As celulosas serão produzidas pelo uso de digestor rotativo (2 - 3 rpm) com capacidade de 20 litros e aquecido eletricamente.

Ao digestor será acoplado periodicamente para manutenção da pressão de oxigênio em cilindro dotado de válvula manométrica, contendo oxigênio pressurizado.

Serão realizados cozimentos de acordo com os seguintes processos:

- a) Kraft convencional
- b) Potassa cáustica/oxigênio, utilizando-se tamponamento com bórax.

As condições dos cozimentos constam do quadro 2.

Quadro 2: Condições dos cozimentos

Condições	Kraft convencional	O ₂ /KOH
Alcali ativo		
% Na ₂ O	14 %	-
% K ₂ O	-	10 %
Sulfidez	25 %	-
Relação licor/madeira	6:1	6:1
Peso a.s. de madeira	2.000 g	2.000 g
Temperatura máxima	170°C	130°C
Tempo à temperatura máxima	45 min.	120 min.
Aditivos		
KI	-	0,1 %
Borax	-	A testar
Pressão manométrica de oxigênio	-	10-12 Kg/cm ²
pH	12-13,5	8-9,5

3.2.2 Branqueamento

Sobre as celuloses kraft e potassa cáustica/oxigênio serão aplicadas as sequências de branqueamento constantes no quadro 3.

Quadro 3: Sequência de branqueamento

Sequência	Estágio					
	1	2	3	4	5	6
CE ₁ HD ₁ E ₂ D ₂	Cloração ácida	Extração Alcalina	Hipocloração	Dioxidação	Extração Alcalina	Dioxidação
O/C D ₁ ED ₂	Oxigenação + cloração	Dioxidação	Extração alcalina	Dioxidação	-	-
A/C D ₁ ED ₂	Ar líquido + cloração	Dioxidação	Extração alcalina	Dioxidação	-	-
O/I.V. D ₁ ED ₂	Oxigênio + Infra-vermelho	Dioxidação	Extração Alcalina	Dioxidação	-	-
O/U.V.D ₁ ED ₂	Oxigênio Ultra-violeta	Dioxidação	Extração Alcalina	Dioxidação	-	-

As condições para as etapas de oxigenação e ar líquido serão provavelmente as constantes no Quadro 4.

Quadro 4: Condições prováveis das etapas de oxigenação e ar líquido

Condições	Oxigênio	Ar líquido
Pressão	4 - 8 kgf/cm ²	6-10 kgf/cm ²
Temperatura	95 - 120°C	95 - 120°C
Tempo de retenção	5- 60 min.	5 - 60 min.
Alcalinidade (KOH)	3 - 5 %	3 - 5 %
Aditivos (Sais de magnésio)	0,1 - 0,4 %	0,1 - 0,4 %
Consistência	20 - 30 %	20 - 30 %

Os demais estágios das sequências de branqueamento serão realizados conforme condições usuais para extração alcalina e dioxidações.

3.2.3 Propriedades das celulosas

As celulosas não branqueadas serão estudadas quanto as seguintes propriedades:

- rendimento: bruto e depurado
- teor de rejeito
- número kappa
- alvura
- viscosidade
- propriedades físico-mecânicas

Para as celulosas branqueadas analisar-se-á:

- rendimento
- alvura

- opacidade
- viscosidade
- número de cor posterior
- propriedades físico-mecânicas
- coeficiente de dispersão da luz

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos serão analisados estatisticamente segundo delineamento fatorial 2 x 5 para processos de cozimento e sequências de branqueamento. Será de três o número de repetições.

O quadro 5 apresenta um modelo esquemático para a análise da variância.

Quadro 5: Modelo de análise de variância

Causas de variação	Graus de liberdade
Processo de cozimento	1
Sequências de branqueamento	4
Interação processos de cozimento vs sequências de branqueamento	4
(Tratamentos)	9
Resíduo	20
Total	29

5. BIBLIOGRAFIA

ABRAHAMSON, K., & SAMUELSON, O., Influence of carbon dioxide at different concentrations of active alkali. - Svensk papperstining Part. VI (11):417 (1975)

BAYLEY, C.W., & DENCE, C.W., Tappi 52:491 (1969)

CROON, I., & ANDREWS, D.H.- Advances in oxigen bleaching
Tappi 54 (11): 1893 (1971)

GLASSEL, C., SAMUELSON, O., & WENNERGREN, B., Influence
of copper and manganese compounds - Svensk papperstidning
Part 10 (6) : 171 (1977)

GRANGAARD, D.H., & SAUNDERS, G.H., - U.S. Patent n°
2926114, (1960)

HILLSTROM, R., JAMIELSON, A., LINQVIST, B., & SMEDMAN,
L., - Process concepts for oxigen delignification.- Svensk
papperstidning (6) : 167 (1977)

HARRIS, G.C., - U.S. Patent n° 2673148 (1954)

HALPERN, M.G., - Pulp mill processes. Pulping, bleaching,
recycling. Noyes Data Corporation. 403 p. (1975)

KRATZL, K., SCHAFER, W., CLAUS, P., GRATZL, J., & SHILLING,
P., - Monatshefte fur chemie 98:891 (1967)

LANDUCCI, L.L., & SANYER, N., Influence of metal and
iodide ion in oxigen pulping of loblolly pine. Tappi
57 (10):97 (1974)

LANDUCCI, L.L., & SANYER, N., - Influence of transition
metals in oxigen pulping - Tappi 58 (2):60 (1975)

MALINEN, R., & SJOSTROM, E., Studies on the reations of
carbohydrates during oxigen bleaching - Papper och Tra
8:451 (1972)

MARSHALL, H. B. & SANKEY, C.A., U.S. Patent n° 2686/20,
(1954)

MINOR, J.L., & SANYER, N., Carbohydrate stabilization
with iodide in oxigen bleaching of kraft pulps. Tappi 57
(2) : 110 (1974 a).

MINOR, J.L., & SANYER, N., - Factors influencing the
properties of oxigen pulps from softwood chips - Tappi
57 (5) : 120 (1974 b).

MINOR, J.L., & SANYER, N., - Oxigen pulping of shortleaf
pine with sodium carbonate. - Tappi 58 (3) : (1975)

ROBERT, A., PÉROLLE, P., VIALLET, A., & BORRET, C.M.,
Bull ATIP (18) : 151 (1964)

ROTHENBERG, S., ROBINSON, D.H., & JOHSONBAUGH D.K., -
Bleaching of oxigen pulps with ozone. - Tappi 175 (81) :
61 (1975)

SAMUELSON, O., & STOLPE, L. Tappi 52: 1709 (1969)

SAMUELSON, O., & SJOBERG, L.A., - Oxygen - alkali cooking of wood meal. - Svensk papperstidning (14):583 (1972)

SAMUELSON, O. & NOVOUS, S. E. D., U.S. Patent 3,652,386; Mo och Domsjo AB Sweden (1972)

SJOSTROM, E. & VALTTILA, O., - Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Papper och Tra (11):695 (1972)

PROJETO Nº 5

OTIMIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO $CE_1HD_1E_2D_2$ (Cloração ácida, Primeira extração alcalina, Tratamento com hipoclorito de sódio, Primeiro tratamento com dióxido de cloro, Segunda extração alcalina, Segundo Tratamento com dióxido de cloro) PARA CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

Equipe responsável

Aluna : Maria Eunice dos Reis Sant'Anna e Castro
Orientador : Celso Edmundo Bochetti Foelkel

OTIMIZAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO $CE_1HD_1E_2D_2$ (Cloração ácida, Primeira extração alcalina, Tratamento com hipoclorito de sódio, Primeiro tratamento com dióxido de cloro, Segunda extração alcalina, Segundo Tratamento com dióxido de cloro) PARA CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos um sensível progresso foi conseguido no branqueamento das celuloses químicas obtidas pelo processo kraft. A maior razão para esse sucesso foi a introdução do dióxido de cloro nas sequências de branqueamento. O desenvolvimento de sequências de branqueamento em múltiplos estágios com um ou mais tratamentos com dióxido de cloro traz algumas vantagens bastantes desejáveis como:

- alvuras superiores a 90°GE
- mínima reversão de alvura
- mínima degradação da celulose

Como desvantagens, o dióxido de cloro apresenta seu alto custo e os perigos de corrosão, explosão e toxicidade. Entretanto, como no momento o mercado de celulose encontra-se bastante sofisticado, principalmente o internacional, faz-se necessário produzir celulose de alta alvura e resistência. A celulose branqueada com hipoclorito isoladamente não satisfaz às exigências do mercado internacional nem mesmo a muitas utilizações no mercado nacional. A qualidade da celulose para exportação deve corresponder à qualidade das celuloses existentes nos mercados europeus e norte-americanos, principalmente. As celuloses de fibras curtas como a do eucalipto são recomendadas principalmente para papéis de imprensa e escrita onde alvura superior a 90°GE é desejada. Para esta qualidade, o uso do dióxido de cloro é indispensável.

A sequência do branqueamento $CE_1HD_1E_2D_2$ é uma das mais populares sequências de obtenção de celuloses "super-brancas", padrão exportação.

O presente trabalho visa otimizar as condições de branqueamento desta sequência, maximizando-se a qualidade da celulose e minimizando-se o custo de operação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As referências bibliográficas sobre otimização e sequências de branqueamento são escassas. Existem porém, trabalhos mostrando que os experimentos estatisticamente delineados são bastante efetivos em avaliar e otimizar sequências de branqueamento (RENEAUT, 1968; SLOVE, 1964; SMITH & THORNBURG, 1960 e FERGUS, 1973).

Recentemente CROSBY, 1976, publicou uma aproximação estatística bastante valiosa, mostrando como a seleção apropriada tanto do delineamento experimental como das variáveis experimentais podem permitir a avaliação de inúmeras sequências de branqueamento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O material a ser utilizado neste experimento de verá ser constituído de celulose kraft não branqueada de eucalipto.

3.2 Métodos

3.2.1 Avaliação da qualidade da celulose não branqueada

A celulose não-branqueada deverá ser analisada no que diz respeito às seguintes propriedades:

- número kappa
- alvura, em °GE
- viscosidade, em cps

Será também processada uma avaliação das propriedades físico-mecânicas e óticas desta celulose conforme os procedimentos apresentados nos itens 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.2 Ensaio físico-mecânico da celulose

As celuloses serão submetidas a ensaios físico-mecânicos para avaliação de suas resistências.

3.2.2.1 Refinação

A refinação da celulose será realizada em moinho Jokro a 5 tempos de moagem, inclusive o tempo de zero minutos. O grau de refinação para cada amostra será determinado e expresso em termos de graus Schopper Riegler (°SR).

3.2.2.2 Formação de folhas para testes

A formação de folhas de gramatura de aproximadamente 60 g/m² será realizada em formador Tipo Koethen Rapid, de dois secadores.

3.2.2.3 Acondicionamento

Com a finalidade de evitar os efeitos das variações ambientais sobre os resultados dos ensaios físico-mecânicos, as folhas destinadas aos testes serão acondicionadas em ambiente climatizado conforme as especificações da ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, ou seja, temperatura de 20°C e umidade relativa de 65 %.

3.2.2.4 Testes físico-mecânicos

Os seguintes ensaios físico-mecânicos serão realizados e calculados segundo método TAPPI T 220 m:

- gramatura, expressa em gramas por metro quadrado,
- espessura, expressa em milímetros,
- peso específico aparente, expresso em gramas por centímetros cúbico
- volume específico aparente, expresso em centímetros cúbicos por grama,
- resistência à tração, expressa pelo comprimento de ruptura, em quilômetros,
- resistência ao estouro, expressa pelo fator de estouro,
- resistência ao rasgo, expressa pelo fator de rasgo,
- resistência ao dobramento, expressa pelo número de dobras duplas com tração de um quilograma sobre as tiras de celulose,
- esticamento, expresso em porcentagem.

3.2.3 Propriedades óticas da celulose

Serão determinadas nas celuloses, a cada tempo de moagem, as seguintes propriedades óticas: alvura e opacidade.

3.2.4 Branqueamento da celulose

3.2.4.1 Sequência

A sequência de branqueamento em estudo é do tipo $CE_1HD_1E_2D_2$

3.2.4.2 Condições de branqueamento

Serão consideradas pré-fixadas as seguintes condições em cada estágio de branqueamento:

- consistência
- temperatura
- tempo

Desta forma deverão ser variadas somente as porcentagens de agentes branqueadores nos seguintes estágios:

Cloração ácida

Neste estágio, a aplicação de cloro ativo será mantida fixa, entretanto, serão variáveis as adições de pequenas quantidades de dióxido de cloro junto ao cloro. Para os propósitos de atender as exigências do programa estatístico foi definida a variável fração percentual de substituição de cloro por dióxido de cloro, (FPS) definida como:

$$FPS = \frac{D}{D + C} \times 100$$

onde:

D = dióxido de cloro aplicado como cloro ativo
, (base celulose absolutamente seca)

C = cloro aplicado como cloro ativo

D + C = constante como 3 % de cloro ativo

Os três níveis de FPS do esquema estatístico serão os seguintes: 0; 8,766 e 17,532 %. Estes níveis garantem a introdução respectivamente 0; 0,1 %; 0,2 % de dióxido de cloro no estágio da cloração ácida.

Tratamento com hipoclorito de sódio (H)

Serão considerados os seguintes níveis de aplicações de hipoclorito de sódio como cloro ativo: 0; 0,75% e 1,5 %.

Tratamentos com dióxido de cloro (D_1D_2)

Será definida aqui a variável D_1D_2 como o total de dióxido de cloro aplicado nos estágios D_1D_2 de branqueamento, como cloro ativo. O total de dióxido de cloro será dividido entre D_1D_2 conforme a relação percentual 75:25. Os níveis de D_1D_2 serão de respectivamente 1,578; 2,104 e 2,630.

Estas três variáveis estudadas a três níveis comporão esquema fatorial do tipo 3^3 com 2 repetições.

As aplicações de NaOH nas duas extrações alcalinas serão de respectivamente 2,0 % e 0,5 %, base celulose absolutamente seca.

No final do processo, a celulose será lavada com solução de ácido sulfuroso para estabilização da alvura.

Após cada estágio de branqueamento serão determinados:

- número kappa,
- rendimento do estágio,
- consumo dos reagentes,
- alvura,
- reversão de alvura,
- viscosidade,
- número de cobre,
- grau de polimerização.

No final do branqueamento serão determinados:

- rendimento do processo,
- alvura,
- reversão da alvura, expressa como % de reversão e como número de cor posterior,
- viscosidade,
- propriedades físico-mecânicas e óticas da celulose.

As propriedades físico-mecânicas e óticas serão determinadas conforme os procedimentos apresentados nos itens 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.5 Análise dos resultados

Conforme citado anteriormente, a análise dos resultados obedecerá a análise da variância para um esquema fatorial do tipo 3^3 para FPS, H e D_1D_2 com duas repetições.

A análise da variância para uma dada propriedade da celulose será estudada conforme o modelo apresentado no quadro I.

Quadro I: Modelo da análise de variância para uma dada propriedade da celulose

Causa de variação	Graus de liberdade	Quadrado médio	F
Tratamento	26	QMT	F_t
FPS	2	QMFP	F_{fps}
H	2	QMH	F_H
D_1D_2	2	QMD_1D_2	FD_1D_2
Interações duplas	12	QMID	F_{ID}
Interações triplas	8	QMIT	F_{IT}
Resíduo	27	QMR	
Total	53		

Dentro deste esquema procurar-se-á também o desdobramento de cada causa de variação para se avaliar o efeito, caso seja linear ou quadrático.

O esquema de otimização será realizado com auxílio da técnica das superfícies de resposta. Utilizar-se-á para isto um modelo de regressão polinomial do tipo:

$$Y = A_0 + A_{11}X_1^2 + A_{22}X_2^2 + A_{33}X_3^2 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{14}X_1 + A_{24}X_2 + A_{34}X_3 + e_1$$

onde: X_1 , X_2 e X_3 : representam os níveis de FPS, H e D_1D_2 , que no caso presente serão codificados como -1, 0 e + 1

A_{11} , A_{22} e A_{33} : são os coeficientes dos efeitos quadráticos de FPS, H e D_1D_2 , respectivamente

A_{12} , A_{13} e A_{23} : são os coeficientes das interações lineares duplas

A_{14} , A_{24} e A_{34} : são os coeficientes dos efeitos lineares de FPS, H e D_1D_2 , respectivamente

Y : é uma propriedade da celulose em estudo

e_1 : é o erro experimental

No caso de dados expressos em porcentagem serão realizadas transformações adequadas para garantir a normalidade da distribuição.

O modelo em questão estabelece uma superfície de resposta de cada propriedade frente à variação dos fatores FPS, H e D_1D_2 . Serão realizados testes dos parâmetros, estabelecidos intervalos de confiança e determinados os coeficientes de correlação múltipla.

3.2.6 Análise econômica dos resultados

Serão considerados nesta análise apenas os custos variáveis entre efeitos dos tratamentos ensaiados.

O modelo matemático-estatístico para otimização será semelhante ao apresentado para otimização física ou seja, aquele citado no item 3.2.5 deste projeto. A variável Y no caso seria o custo variável, o qual seria minimizado por derivação parcial da função.

4. BIBLIOGRAFIA

CROSBY, G.D. - Tappi, Atlanta, 59 (1) :137-41.1976

FERGUS, B.J. - Tappi, Atlanta, 56 (1) :114.1973

RENEAUT, S.L. - Pulp and paper Magazine of Canada. 69(6): 55.1968

SLOVE, M.L. - Tappi, New York, 47(12):170A.1964

SMITH, J.W. & THORNBURG, W.L. - Tappi, New York, 43(6): 596.1960

PROJETO Nº 6

PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT A PARTIR DE COZIMENTOS CONJUNTOS
DE MADEIRAS DE *Pinus strobus* var. *chiapensis* MARTINEZ E
Eucalyptus urophylla s.t. BLAKE

Equipe responsável

Aluno : Rubens Chaves de Oliveira
Orientador : Celso Edmundo B. Foelkel

PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT A PARTIR DE COZIMENTOS CON-
JUNTOS DE MADEIRAS DE *Pinus strobus* var. *chiapensis* MAR-
TINEZ E *Eucalyptus urophylla* s.t. BLAKE

1. INTRODUÇÃO

A falta de atrativos nos lucros é um fator agra-
vante do estado em que geralmente se encontra a indústria.
Carência de lucros é sinônimo de pouco investimento no se-
tor, o que é acrescido pelas necessidades de disponibilidade
de matéria-prima, economia no processo, versatilidade na
fabricação de diferentes tipos de papel, melhor qualidade
e barateamento do produto final, etc. Isso é comprovado
pelas estatísticas apresentadas pelas revistas especiali-
zadas no ramo, que levantado os projetos em andamento
e confrontando com a projeção da demanda, mostram uma de-
fasagem bem acentuada. Para se contornar o problema terá
que haver ou uma reação no sentido da construção de novas
fábricas em áreas novas, ou os usuários serão forçados a
procurarem substitutos para os produtos fibrosos tradicio-
nais.

No caso do Brasil, sempre se teve consumidores an-
siosos pela importação: se uma nova impressora era monta-
da e o papel nacional não acompanhava o progresso, procu-
ravam-se isenções para importar; se o preço subia ou a
qualidade caía e as entregas atrasavam, idem.

Havendo carência de papel e celulose, que farão
os usuários depois de tanta campanha para passar do copo
de vidro para o de papel, de caixa de madeira para a de
papelão ondulado, do invólucro de plástico para o de papel,
etc ? Em certas áreas, já se nota a falta acentuada do pro-
duto.

Os processos de fabricação de celulose para papel
em larga escala industrial foram desenvolvidos nos países
escandinavos e na América do Norte.

Inicialmente, a matéria-prima utilizada para fa-
bricação de papel eram os trapos, resíduos têxteis de fi-
bras longas. Quando se passou a utilizar a madeira como
matéria-prima, usou-se madeiras de fibras longas, dadas as
florestas dos países nórdicos serem compostas basicamente
de coníferas.

Com o tempo, o consumo cresceu e a disponibilidade de árvores de coníferas caiu aceleradamente. Uma situação que tornou-se mais acentuada foi na América do Norte, onde as reservas florestais naturais foram devastadas. Verificou-se então, que as árvores de folhosas, cuja madeira normalmente tem fibra curta também serviam como matéria-prima para fabricação de papel. Quando isto aconteceu nos países nórdicos e na América do Norte, os países tropicais, destacando-se o Brasil, iniciaram o seu desenvolvimento no setor, o que levou o consumo de papel a quantidades cada vez maiores.

Segundo LEONARDOS (1973) a produção mundial de papel e celulose teria que dobrar, até 1985 para atender a demanda crescente de uma sociedade moderna ávida do produto. E dobrar a produção significaria a instalação por ano de 30 fábricas de porte elevado, de um incremento anual de 30 milhões de metros cúbicos de madeira, o que demandaria investimentos anuais da ordem de US\$ 4 bilhões. Resta ver as medidas que serão tomadas para o aproveitamento da excelente posição que o Brasil poderá desfrutar como exportador de celulose e papel no panorama mundial.

Embora representando 50 % da área florestal que recobre o globo, FOELKEL (1977) relata que as folhosas por muito tempo foram deixadas em segundo plano pelos produtores de papel. Este desinteresse devia-se ao 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. Era conceito difundido que a resistência do papel estava associada unicamente ao comprimento das fibras. A partir de 1960 é que se passou a observar que outras características da madeira influenciavam em muitos aspectos da produção do papel e da celulose.

Nos últimos anos a indústria papelreira vem passando por um grande desenvolvimento e muito se tem feito 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 mediterrâneos, latino-americano e na Austrália contribuiu de modo decisivo para a quebra do errôneo conceito que só de coníferas se obtinha papel de boa qualidade.

Além das características anatômicas da madeira, 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 as folhosas.

As folhosas por apresentarem fibras mais curtas oferecem melhor formação ao papel, melhores propriedades superficiais, boas propriedades mecânicas (porém alta resistência ao rasgo, não pode ser obtida somente com fibras curtas), quando dispersas em água ou outros líquidos, mostram uma menor resistência ao fluxo que celulosas de fibras longas, menor teor de lignina que pode resultar num menor consumo de produtos químicos durante o cozimento e em tempos mais curtos de deslignificação. O maior teor de hemiceluloses das folhosas é uma vantagem quando se visa aumentar o rendimento e pelos efeitos benéficos na resistência da celulose.

Contudo as folhosas apresentam menor resistência ao rasgo, menor resistência ao dobramento (o comprimento da fibra influencia diretamente na resistência ao dobramento), menor resistência da folha úmida e a presença de vasos pode prejudicar a impressão dos papéis.

Baseando na exposição de vantagens e desvantagens descrita anteriormente, justifica-se conduzir naturalmente ao estudo da viabilidade de cozimentos conjuntos de dois tipos de madeira para produção de celulose na qual poderão ser combinadas as propriedades desejáveis de ambos os tipos de fibras. Algumas razões para essa prática são: disponibilidade de matéria-prima, melhoria na qualidade e/ou barateamento do produto final, economia do processo, versatilidade na fabricação de diversos tipos de papel, etc.

Uma condição que tem contribuído para se passar a misturar celulose é a escasse crescente de madeira de coníferas. Por isso os fabricantes de papel veem sendo pressionados no sentido de estudar o aproveitamento de outras essências fibrosas, geralmente folhosas de rápido crescimento, para mistura com celulose de fibra longa. O importante é ter perfeito conhecimento de: o que, quanto, quando, como e onde se misturar.

O propósito deste experimento será a avaliação de celulosas kraft obtidas de cozimentos conjuntos de madeiras de *Pinus strobus* e *Eucalyptus urophylla*. O objetivo será incorporar em um produto final as características vantajosas de cada uma das matérias-primas em estudo. Até certo ponto, as conclusões que forem obtidas poderão ser extrapoladas para misturas de madeiras de fibras curtas e longas na produção de celulose kraft.

2.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente na indústria papeleira existe 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 fibras longas e curtas.

A possibilidade de cozimentos conjuntos de madeira para produção de celulose, especialmente pelo processo kraft, tem sido demonstrada com relativo sucesso. No entanto, muitas objeções são ainda levantadas, baseadas na teoria que os cozimentos conjuntos causam degradação parcial da celulose mais fácil de deslignificar (geralmente folhosas), diminuindo assim a resistência das pastas.

Outra consideração é que os cavacos de folhosas absorvem mais álcali, resultando num aumento da quantidade de cavacos parcialmente cozidos de coníferas. Outros autores entretanto negam o fundamento da teoria acima, afirmando que cozimentos conjuntos ou misturas em separado conduzem a produtos de qualidade similares.

KOSAYA et alii (1964) executaram em laboratório uma série de cozimentos kraft de madeira de pinus e madeira de álamo, separada e conjuntamente (as misturas continham de 10 a 50 % de madeira de álamo ou de polpa de álamo). Os cavacos de álamo foram colocados, durante os cozimentos juntos, em cestas de arame, de maneira que as polpas obtidas pudessem ser analisadas separadamente. Os resultados obtidos confirmaram inteiramente que a fabricação conjunta de polpas não faz menor a produção de polpa, e não afeta o mecanismo de resistência das polpas, estabelecendo-se o tempo de cozimento de modo a que este não seja estendido além do ponto crítico em que a degradação da celulose de madeira de folhosa começa a ocorrer. Em cozimentos experimentais, que foram executados à temperatura máxima de 170°C, e um tempo total de cozimento de 4 horas, estes pontos não foram alcançados. Havia uma boa harmonia entre os rendimentos experimentais e os valores de resistência. Rendimentos e resistências eram calculados baseando na proporção de cada madeira na mistura.

Em trabalho de pesquisa realizado por BOUCHAYER (1962), polpas de madeira de coníferas (polpas kraft e bisulfito) foram refinadas separadamente e em mistura, e as folhas de papel foram manufaturadas em uma máquina de laboratório. Foi observado que diferentes tipos de refino não produziram diferenças significantes. As diferenças observadas no comprimento de ruptura, fator estouro, resistência ao dobramento e permeabilidade ao ar eram pequenas. O fator rasgo pareceu ser mais influenciado. Em misturas contendo bétula (fibra curta), o refino separado tendia a ser mais favorável, enquanto na presença da castanheira o refinamento da mistura melhorava um pouco os resultados. Em nenhum dos dois casos o refinamento separado pareceu ter algum efeito particular e num exame microscópico as fibras pareceram ser um pouco afetadas. Finalmente não foi possível encontrar alguma vantagem em

um tipo de refino do ponto de vista das características do papel. Contudo tem sido estabelecido que em refinamento de misturas o consumo específico de energia é 15-25 % mais baixo e por esta razão esta maneira de operação é aconselhável. Também, especialmente para pequenas unidades de produção, isto faz a instalação mais simples desde que a mistura possa ser feita imediatamente depois da produção da polpa.

FOELKEL & BARRICHELO (1974) estudaram as variações das propriedades de uma celulose kraft de *Araucaria angustifolia* quando esta era parcialmente substituída por celulose sulfato de *Eucalyptus saligna* nas proporções de 10, 20, e 30 %. Com base nos resultados obtidos concluiu-se que tais misturas melhoram a qualidade do produto final em termos de resistência à tração e ao arrebatamento, não afetaram o peso específico aparente, prejudicando porém a resistência ao rasgo.

Experimentos foram projetados por JAYME & KRUGER (1959) para observar as interrelações entre drenagem da água, tempo de moagem e propriedades de resistência e sua dependência ao grau de inchamento, medida como valor de retenção de água, com diferentes misturas de polpas de madeira de coníferas e polpas de palha em diferentes condições como de não refinadas, refinadas separadamente e conjuntamente. Os autores observaram que quando as misturas de polpas não refinadas foram usadas, as propriedades de resistência mostravam que o grau de inchamento tinha uma influência decisiva na resistência. O refino separado de polpas seguida de mistura causou um considerável aumento no umedecimento final sobre um número considerável de misturas. Quando a moagem era conjunta, observou-se um diferente conjunto de relacionamentos. Quando o umedecimento era de igual valor para moagem separada, o valor de retenção de água era consideravelmente maior e isto dava um aumento correspondente na resistência da mistura. Houve também um relacionamento linear entre o valor de retenção de água e o comprimento de ruptura para todas as misturas investigadas.

Quando polpas de bétula e *Pinus* eram misturadas na proporção de 1:1 e refinadas em um refinador (Aylesford) aproximadamente o mesmo resultado foi obtido quando os componentes eram refinados separadamente sob as mesmas condições (BLOMQVIST, 1962). Contudo uma melhor concepção da conveniência de refinamento misturado na manufatura de sacos de papel foi obtida somente quando os componentes da polpa eram misturados em uma proporção apropriada.

Em um laboratório de pesquisa MYSLINSKA (1951), executou combinações de polpa sulfito não branqueada com polpas sulfato não branqueada, ou polpa sulfato não branqueada cozida levemente. E o resultado obtido indicou que uma folha de papel para impressão de jornais de boa qualidade podia ser produzida usando somente 10 % da polpa sulfato

não branqueada cozida levemente e houve também um decréscimo do conjunto da polpa química na escala de combinações com pasta mecânica.

Em 1952, nos Estados Unidos, o papel para impressão de jornais geralmente era composto de 80-88 % de polpa mecânica de madeira e o restante de polpa química de baixa qualidade produzida de abeto ou cicuta. A experiência realizada por LATHROP (1972) em máquina de papel indicou que a polpa de palha ou bagaço de cana-de-açúcar podia substituir a polpa química de madeira. O papel para impressão de jornais não deveria ser produzido de 100 % apenas um material.

Segundo McEWEN & SHELDON (1952), a melhoria de branqueamento em misturas de polpa sulfito podia ser obtida rebranqueando-as depois de ser transformadas em folhas com uma solução líquida de H_2O_2 e $Na_4P_2O_7$ a um pH de 9,0 - 11,5.

ARONOVSKY et alii (1952) realizaram um cozimento com 12 % de NaOH por 35 minutos a 95 - 98° para produção de polpa de palha de trigo que foi usada para substituir algumas polpas de madeira em diferentes tipos de papel. Foi observado que as resistências a tração, ao estouro, ao dobramento e a formação foram melhoradas, considerando que a resistência ao rasgo foi algo inferior pela adição de polpa de palha ao processo.

Amostras de duas polpas kraft branqueadas, uma feita de pinos do sul dos Estados Unidos e outra de madeira de folhosa foram refinadas em separado e misturadas. A mistura foi nivelada e mantida com 60 % de *Pinus* e 40 % de polpa de folhosa (PECKMAN & MAY, 1959). As amostras foram tomadas a intervalos de moagem e as folhas formadas conforme o método TAPPI. Estas foram testadas para resistências ao arrebetamento, rasgo, tração e dobramento. Os resultados obtidos indicam que a vantagem de pequena melhoria de resistência podia ser obtida do refino das duas espécies separadas e posteriormente misturando-as.

BARRICHELO & FOELKEL (1975) estudaram as variações nas propriedades físico-mecânicas das pastas celulósicas resultantes de cozimento sulfato onde pequenas proporções de *Bambusa vulgaris* var. *vitatta* eram misturadas com cavacos de *Eucalyptus saligna*. Com base nos resultados obtidos e para as condições que foram adotadas no experimento concluiu-se que a substituição da madeira de *Eucalyptus saligna* por *Bambusa vulgaris* var. *vitatta* nas proporções de 5 e 10 % deste último, elevaram sensivelmente os rendimentos em produção de celulose sulfato e a resistência ao rasgo das celuloses resultantes. As outras propriedades como tempo de moagem, peso específico aparente e resistências à tração e ao arrebetamento não foram afetadas pela introdução dos cavacos de *Bambusa vulgaris* no cozimento.

Depois de moer duas polpas de madeira de conífera e duas polpas de madeira de folhosa separadamente, ARLOV (1963) produziu pelo processo manual, folhas de papel das polpas individuais, assim como de combinações das polpas de madeiras de coníferas e de madeiras de folhosa. Conforme os resultados encontrados notou-se um progresso pronunciado na resistência ao rasgo obtida de mistura de polpa refinada de madeira de conífera com polpa não refinada ou levemente refinada de madeira de folhosa. Com isso pode-se dizer que as misturas de fibras de diferentes características oferecem crescentes possibilidades de produção de papel feitos sob medidas para seu uso final.

FOELKEL & BARRICHELO (1975) executaram um trabalho que fez parte de uma série de pesquisas onde foram realizados estudos sobre misturas de celulose obtida a partir de matérias-primas nacionais. Especificamente foram estudadas as variações das propriedades físico-mecânicas de misturas de celulose sulfato de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *caribaea*. De posse dos resultados obtidos eles concluíram que houve um pronunciado aumento na resistência ao rasgo e que a espessura da folha decresceu linearmente com o aumento do teor de celulose de *Pinus caribaea* na mistura. Contrariamente, o peso específico aparente das folhas aumentou com o aumento do teor de celulose de *Pinus caribaea*. Como conclusão, afirmaram que as misturas de fibras de características diferentes parecem oferecer grandes possibilidades de se produzir papeis com propriedades pré estabelecidas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

A madeira de conífera a ser utilizada neste trabalho deverá ser obtida de povoamento artificial que se encontra em área pertencente ao "campus" da Universidade Federal de Viçosa - MG cuja espécie escolhida se refere a madeira de *Pinus strobus* var. *chiapensis* Martinez. No processo de preparo do material as árvores serão derrubadas, transformadas em toras de 2 m, e a seguir picadas em picador industrial para a redução em cavacos.

A madeira de folhosa será proveniente da indústria de celulose, CENIBRA - Celulose Nipo-Brasileira S/A que se localiza no município de Belo Oriente - M.G., já em forma de cavacos os quais serão utilizados no processo deste trabalho. A espécie florestal para este tipo de madeira é *Eucalyptus urophylla*.

3.2 Métodos

Na produção de celulose será utilizado o processo químico alcalino sulfato ou kraft. Serão adotados nos cozimentos as seguintes condições: 14 e 16 % de álcali ativo com uma sulfidez de 25 %; temperatura máxima de 170°C; fator H de 600 e 1.200 e relação licor/madeira de 4/1. As proporções de misturas de madeira será da ordem ponderal de 0 % de *Pinus*; 33,33 % de *Pinus* e o restante de *Eucalyptus*; 66,66 % de *Pinus* e o restante de *Eucalyptus* e 100 % de *Pinus*. O número de 3 repetições será adotado dando um total de 48 cozimentos. Estes serão realizados em um digestor rotativo com aquecimento elétrico dotado de termômetro e manômetro.

Para cada cozimento será calculado o rendimento bruto e rendimento depurado, ambos expressos em percentagem e posteriormente calcular-se-á a percentagem de rejeitos a qual será determinada em um classificador de fibras. Determinar-se-á também nas celulosas alvura, viscosidade e número kappa. Quanto ao preparo das amostras para os testes físicos-mecânicos a celulose depurada será refinada em um moinho centrifugal Jokro com determinações feitas em certos intervalos de tempo. Para cada tempo de refinação será determinado o grau de refinação expresso em grau Schopper Riegler.

A formação de folhas se dará em formadores de folha tipo Koethen Rapid com dois secadores.

As folhas destinadas aos testes físicos-mecânicos serão acondicionadas em ambiente climatizado, conforme a norma A.B.C.P., a 65 % de umidade relativa e 20°C de temperatura. Segundo as normas da A.B.C.P. e T.A.P.P.I serão realizados os seguintes testes físicos-mecânicos.

- Gramatura, expressa em gramas por metro quadrado,
- Peso específico aparente, expresso em gramas por centímetro cúbico,
- Espessura, expressa em milímetros,
- Resistência ao arrebentamento, expresso pelo índice de arrebentamento,
- Resistência ao rasgo, expresso pelo índice de rasgo,
- Resistência ao dobramento, expresso pelo número de dobras duplas,
- Resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura.
- Elongação, expressa em porcentagem.

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos com respeito às propriedades das celulosas serão analisados estatisticamente segundo um es quema fatorial 4 x 2 x 2 com 3 repetições.

A seguir está apresentado o quadro esquemático do modelo de análise da variância a ser adotado:

F.V.	G.L.
%	3
A	1
H	1
% x A	3
% x H	3
A x H	1
% x A x H	3
Resíduo	32
TOTAL	47

Convenções:

% - proporções de misturas de madeira

A - Alkali ativo

H - Fator H

Em caso de efeito significativo para qualquer das fontes de variação pelo teste de F, serão feitos dobramen to dos graus de liberdade em contrastes de interesse para particularizar a análise.

5. BIBLIOGRAFIA

ARLOV, A.P. Beating and blending of bleached softwood and hardwood pulps. Svensk Papperstidning, 66 (9):333 - 42 . 1963

ARONOVSKY, S.I.; SEIDL, A.J. & KINGSBURY, R.N. Straw pulp/ wood pulp blends for various types of papers. TAPPI, 35 : 351 - 6. 1952

BARRICHELO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B. Produção de celulose sulfato a partir de misturas de madeira de *Eucalyptus saligna* com pequenas proporções de cavacos de *Bambusa vulgaris* var. *vitatta*. IPEF, Piracicaba, (11):93 - 9 . 1975

BLOMQVIST, L. Mixed and separate beating of birch and pine sulphates in a conical laboratory beater. In: EUCEPA SYMPOSIUM, 6., Stockholm, 1962. Proceedings of the 6 th EUCEPA Symposium and 8 th European TAPPI Meeting. Stockholm, 1962. p.21:1 - 21:7

BOUCHAYER, H. Influence du raffinage séparé ou en mélange des pâtes de fenillus et de résineux. In: EUCEPA SYMPOSIUM, 6, Stockholm, 1962. Proceedings of the 6 th EUCEPA Symposium and 8 th European TAPPI Meeting. Stockholm, 1962 p.20:1-20 : 8

FOELKEL, C.E.B. Coníferas (gymnospermae) e folhosas (Angiospermas) na fabricação de celulose e papel. In: Estrutura da madeira. Belo Oriente, CENIBRA . 1977 . p. 61-6.

FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Misturas de celulose. In: Tecnologia de celulose e papel . Piracicaba, ESALQ. 1975. p. 161 - 3

FOELKEL, C.E.B & BARRICHELO, L.E.G. Misturas de celuloses de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *caribaea*. IPEF, Piracicaba,, (11):63 - 76 . 1975.

FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Variações nas propriedades físico-mecânicas da celulose kraft de *Araucaria angustifolia* quando substituída parcialmente por celulose de *Eucalyptus saligna*. TRABALHOS TÉCNICOS - ABCP, 131- 135 1974

JAYME, G. & KRUGER , H. Inter relationships between degree of swelling and strength properties of strawpulp and their mixtures with woodpulp. Paper Technology ; 1(5):545-6 , 549-50, 555 - 6, 559-60, 563-4. 1960

KOSAYA, G.S.; KARPOVA, E.V. & KASATKINA, A.V. Kraft pulping of softwood/hardwood blends. Bumazh. Prom., 39(2):3 - 5 Feb. '1964

LATHROP, E.C. Pulps from straw and sugar-cane bagasse for manufacture of newsprint. In: Bur. Agr. Ind. Chem., circ . serv. AI. (s.1., s. ed). 1972. p. 327. (mimeografado).

LEONARDOS, R.B. O país do papel. O papel, São Paulo, 34 (5) 35 . maio 1973

McEWEN, R.L. & SHELDON, F.R. Paper web bleaching. (to Buffalo Electrochemical Co., Inc.). U.S. 2 : 580, 598. May 27, 1952

MYSLINSKA, Z. Use of unbleached sulphate pulp in the manufacture of newsprint., Przylad Papier, 7 : 66 - 70. 1951

PECKHAM, J.R. & MAY, M. N. Refining of softwood and hardwood kraft pulps separately and as mixtures. TAPPI, 42: 556-8, 1959

APROVEITAMENTO INDUSTRIAL DA MADEIRA *Gmelina arborea* PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE

1. INTRODUÇÃO

Gmelina arborea consiste em uma folhosa que ocorre normalmente na Índia, Burma, Tailândia, Laos, Cambódia, Vietnã e no sul da China e que tem sido plantada extensivamente em Sierra Leone, Nigéria, Malásia, Malaia, Brasil e em escala experimental em outros países tropicais.

Experimentos em celulose conduzidos com material proveniente de árvores desenvolvidas naturalmente na Índia, e com material proveniente de plantios artificiais em Ivory Coast, Nigéria e Malásia tem dado ótimos rendimentos na produção de papel com propriedades satisfatórias, superiores ao papel obtido da maior parte das madeiras tropicais. Além de sua utilização como fonte de matéria-prima para a obtenção da celulose e papel, sua madeira pode ser também aproveitada na obtenção de táboas para construção de prédios, para marcenaria, assoalhos de barco, móveis domésticos, produção de caixas e compensados, para a fabricação de palitos de fósforos, etc.

A espécie é facilmente adaptável, dotada de características resistentes a ervas daninha; em áreas favoráveis ela se desenvolve rapidamente, com uma alta média de incremento anual e em curtas rotações. Devido às suas características de crescimento e suas inúmeras utilidades, tem recebido especial atenção pelo Commonwealth Forest Institute da Inglaterra, que investiga espécies destinadas a plantios em grande escala nas planícies tropicais.

No Brasil, a *Gmelina arborea* se adaptou bem nas regiões norte e nordeste. Na região norte, o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal (IBDF), através do Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal (PRODEPEF) com uma área experimental no município de Bragança, estado do Pará, mostrou que a espécie é facilmente adaptável às condições climáticas e de solo, apresentando um incremento médio anual além da expectativa e que pode ser utilizada em curtas rotações. Da mesma maneira, a Jari-Florestal, localizada em Monte Dourado, município de Almerim, no estado do Pará, realizou plantios

PROJETO Nº 7

APROVEITAMENTO INDUSTRIAL DA MADEIRA DE *Gmelina arborea*
PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE

Equipe responsável

Aluno : Nadir Silva Castro
Orientador: Celso Edmundo B. Foelkel

em larga escala e ao que tudo indica com resultados satisfatórios, semelhantes ao do PRODEPEF. Na região nordestina, através do convênio firmado entre a SUDENE e IBDF, a espécie foi introduzida na Estação Florestal de Experimentação de Sobral, no estado do Ceará, com fins específicos de se analisar o seu comportamento. Por suas características econômicas constitui-se em uma espécie muito promissora para futuros reflorestamentos em áreas degradadas, não somente no estado do Ceará, como também para todo o nordeste Brasileiro.

Na região Sudeste, em particular no Campus da Universidade Federal de Viçosa, no estado de Minas Gerais, encontra-se também um plantio de *Gmelina arborea* em escala experimental, com uma taxa de incremento baixa, devido provavelmente ao déficit hídrico e condições climáticas desfavoráveis.

2. IMPORTÂNCIA E OBJETIVO

De há muito carece o Brasil, de pesquisas, no sentido de obter informações concretas e cientificamente analisadas, com relação ao aproveitamento das essências tropicais, que tenham um bom desenvolvimento no campo e que, por suas qualidades fibrosas, possam ser utilizadas na fabricação de celulose.

Apesar da *Gmelina* ser facilmente adaptável nas regiões norte e nordeste do Brasil, não foi encontrado nenhum estudo da espécie visando seu comportamento na produção de celulose no Brasil.

Justifica-se, portanto, um estudo comparativo dos processos kraft, soda-enxofre, kraft fase vapor, bisulfito de sódio e sulfito neutro, afim de se verificar o comportamento da *Gmelina arborea*, para um aproveitamento industrial na produção de celulose em nosso país.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A *Gmelina arborea* é uma espécie exótica, de crescimento rápido e que foi introduzida no Brasil visando um futuro aproveitamento de sua madeira como fonte de matéria-prima para obtenção de celulose.

Estudos realizados em outros países, embora pouco numerosos, mostraram que a espécie é realmente promissora para atender esta finalidade. Os estudos infelizmente tem-se restringido principalmente a produção de celulose pelo processo kraft (sulfato).

Assim, CHITTENDEN et alii (1964), citados por LAMB (1968) consideraram a *Gmelina* como uma espécie promissora para a produção de celulose na Nigéria e em outros países tropicais onde existissem condições adequadas de crescimento. A celulose sulfato não branqueada podia ser usada na produção de papel inferior para embalagem, enquanto que a celulose branqueada poderia ser adequada para uma larga faixa de papéis para escrever e imprimir. A celulose semi-química de alto rendimento e menor rendimento seria adequada, quando não-branqueada, para a fabricação de papéis e similares. Uma celulose semi-química com melhores qualidades (embora unicamente produzida com rendimentos menores), poderia encontrar aplicação de papéis inferiores para livros e revistas. Papéis de maior resistência poderiam ser obtidos pela incorporação de pequenas quantidades (10 - 20%) de celulose de fibras longas de coníferas.

Em 1967, CHITTENDEN, COURSEY & ROBITI fizeram um estudo da conveniência do uso de *Gmelina arborea* Roxb. como madeira para celulose na Nigéria. As características florestais da espécie e as análises químicas e físicas credenciaram-na como matéria-prima promissora e os resultados de cozimentos e as propriedades do papel obtido foram estudados. As celulosas obtidas pelo processo sulfato deram papel satisfatório e podiam ser facilmente branqueadas até altos graus de alvura para conduzir a um produto aproveitável para papéis de impressão e escrita. A celulose semi-química feita pelo processo sulfato neutro poderia ser utilizada para a fabricação de papelão ou, se branqueada, para papéis de escrever de qualidade inferiores. Esta espécie, em consequência, parece ser potencialmente adequada para ser usada como madeira para celulose na Nigéria.

GUHA & SAXENA (1961) analisando o comportamento da *Gmelina arborea*, observaram que a celulose não branqueada, teve um rendimento de 48,8% pelo processo kraft, sendo adequada para a fabricação de papéis para embalagem. Para a produção de papéis para escrita e impressão, a celulose foi branqueada por um processo em 3 etapas; as condições ótimas para o cozimento e branqueamento da celulose foram determinadas e sugeridas no trabalho.

PEH (1965), estudando a *Gmelina arborea*, verificou que a madeira era leve e clara, e que era facilmente transformada em celulose com bons rendimentos pelos processos alcalinos. Verificou também que a celulose kraft era mais resistente que as celulosas sulfato de eucaliptos australianos após idêntica refinação. A celulose kraft produzia papel de embalagem razoável como tal, mas requeria ser misturada com celulose de fibras longas para papéis mais sofisticados. Notou também, que a celulose soda era mais fraca que a sulfato e mais difícil de branquear, mas se tornava mais resistente no branqueamento. Também a ce

lulose N.S.S.C. era igual ou melhor em resistência física à celulose soda branqueada e parecia ser satisfatória para papéis embalagem de qualidade inferior.

Em 1960, PETROFF & DOAT concluíram que *Gmelina arborea* produzia celulose similar aquela de *Populus* & *Betula*.

SOSAWO & LINDBERG (ABIPC 47), estudando a lignina tritura da de *Gmelina arborea*, demonstraram que esta continha 58,7% de carbono, 5,79% de hidrogênio, 35,51% de oxigênio (por diferença); 20,8% de grupos metoxílicos e 9,67% de grupos hidroxílicos totais (determinados por acetilação). Também verificaram que o grupo fenólico hidroxílico era estimado na base de 0,94 meq/g, fornecendo um grupo hidroxílico alifático com teor de 7,9%. O teor de carboxila (COOH) foi baixo (0,072 meq/g). Notaram também, que a evidência dos grupos moleculares no espectro ultra violeta e infra-vermelho incluíram carbonila, carboxila, metila, metileno, e os núcleos siringil e guaiacil.

SOSAWO & LINDBERG (ABIPC 46), fazendo estudos sobre as dimensões das fibras e alguns aspectos anatômicos de *Gmelina arborea*, proveniente da Nigéria, observaram que entre os tipos de células, as fibras respondem por 75,6%, os vasos por 13,6 % e os raios por 11,1 %. Observaram também que o comprimento da fibra foi de 0,66 mm para madeira macerada e 0,76 mm para a celulose kraft; a largura da fibra e o diâmetro do lumen apresentaram 29,82 e 22,55 μ na celulose kraft e 27,18 e 21,04 μ em madeira macerada; a espessura da parede celular foi de 3 μ na madeira e 3,5 μ na celulose kraft. Os dados da madeira foram obtidos de uma árvore com 8 anos de idade, com 20 metros de altura e apresentando um diâmetro a altura do peito (1,35 m. a partir do solo) de 24 cm.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

O material a ser utilizado deverá ser obtido de plantios artificiais de *Gmelina arborea*, com 8 anos de idade e plantados num espaçamento de 2,5 m X 2,5 m, instalado no Campus da Universidade Federal de Viçosa - MG, pela Escola Superior de Florestas desta universidade, através do Departamento de Silvicultura.

Na preparação do material, as árvores serão derubadas, tomadas as medições (diâmetro e altura), transformadas em toras de aproximadamente 2 metros de comprimento e, a seguir reduzidas a cavacos em picador industrial.

4.2 Métodos

4.2.1 Amostragem para o material

Nos plantios citados, serão escolhidos 5 árvores representativas com referência ao desenvolvimento médio da espécie na região, de boa forma e vigor florestal. Essa escolha será feita através de sorteio do seguinte modo: nos plantios serão sorteados inicialmente 10 árvores, em seguida serão eliminadas as que apresentarem D.A.P. inferior 7 cm (limite comercial), as restantes sofrerão novo sorteio, para a escolha definitiva das árvores.

Após o sorteio as árvores serão derrubadas e seccionadas em toras de aproximadamente 2 metros de comprimento, a partir da base, até um diâmetro mínimo de 7 centímetros. As toras destas 5 árvores serão a seguir descascadas, marcadas e posteriormente reduzidas a cavacos. Os cavacos resultantes, após classificação em peneiras, serão misturados homogeneamente e deixados ao ar livre para secagem natural afim de evitar deterioração. Posteriormente serão ensacados como prevenção contra alterações no teor de umidade.

4.2.2 Determinação da densidade básica da madeira

O material utilizado será obtido das árvores de *Gmelina arborea*, que será transformado industrialmente em cavacos. Os cavacos serão separados em lotes por árvores e, de cada lote de cavacos serão utilizados entre 5-10 amostras para a determinação da densidade básica, através do método do máximo teor de umidade.

4.2.3 Análises químicas das madeiras

Com base nas normas da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - A.B.C.P. e da Technical Association Pulp and Paper Industry - T.A.P.P.I., serão realizadas as seguintes determinações químicas nas madeiras:

- Solubilidade em água fria e quente
- Solubilidade em NaOH 1%
- Solubilidade em álcool/benzeno
- Holocelulose
- Lignina
- Pentosanas
- Cinzas

4.2.4 Produção de celulose

4.2.4.1 Processos

Os processos a serem utilizados no cozimento serão os seguintes:

- processo kraft
- processo soda-enxofre
- processo kraft em fase vapor
- processo bissulfito de sódio
- processo sulfito neutro

4.2.4.2 Condições de cozimento

Para se comparar rigorosamente os processos mencionados, serão considerados duas condições de cozimento por processo, com a finalidade de se obter informações sobre as celuloses.

Os cozimentos serão realizados em digestor de aço inoxidável, com 2 a 3 rpm, capacidade de 20 litros, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro.

Para cada processo e condição, serão realizados 3 cozimentos: 5 processos X 2 condições por processo X 3 repetições, num total de 30 cozimentos para a realização do trabalho.

Para cada cozimento serão determinados:

- Rendimento bruto (relação entre o peso a.s. de celulose não depurada e o peso seco de madeira utilizada, expressa em porcentagem).
- Rendimento depurado (relação entre o peso a.s. da celulose depurada e o peso a.s. de madeira utilizada, expresso em porcentagem).
- Teor de rejeitos (relação entre o peso a.s. de rejeitos e o peso a.s. de madeira utilizada, expressa em porcentagem)
- Viscosidade da celulose
- Número kappa da celulose
- Alvura da celulose
- Análises químicas e físicas do licor residual.

4.2.4.3 Ensaio físico-mecânico

A celulose depurada será refinada em moinho tipo Jokro-Mühle, utilizando-se 16 gramas a.s. por panela, a consistência de 5%. A refinação será conduzida em 5 tempos, a partir de 30 minutos, até 150 minutos.

Para cada tempo de refinação será determinado o grau de refinação expresso em graus Schopper-Riegler.

A formação de folhas far-se-á no formador de folhas tipo Koethen Rapid de dois secadores. Serão confeccionadas sete folhas por tempo de moagem.

As folhas destinadas aos testes físico-mecânicos serão acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\% \pm 2\%$, conforme norma A.B.C.P.

Os seguintes testes físico-mecânicos serão realizados, segundo as normas A.B.C.P. e T.A.P.P.I.:

- Gramatura: expresso em gramas por metro quadrado.
- Peso específico aparente: expresso em gramas por centímetro cúbico.
- Espessura: expressa em milímetros.
- Resistência ao arrebentamento: expressa pelo índice de arrebentamento
- Resistência ao rasgo: expressa pelo índice de rasgo.
- Resistência à tração: expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros.
- Resistência ao dobramento: expressa pelo número de dobras duplas.
- Esticamento: expresso em porcentagem.

Serão determinados ainda as seguintes propriedades óticas:

- opacidade
- alvura
- coeficiente de dispersão da luz.

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos pelos processos de cozimento para a produção de celulose da *Gmelina arborea*, se

rão estatisticamente interpretados e comparados. O esquema experimental adotado será o de inteira casualização, com 10 tratamentos e 3 repetições por tratamento. O nível de significância a ser adotado será de 5%, que é considerado satisfatório para os propósitos do experimento.

A análise da variância obedecerá o modelo a seguir:

Causas da variação	Graus de liberdade
Processos	4
Condições por processo	1
Interação processos x Condição por processo	4
(Tratamento)	9
Resíduo	20
Total	29

Os seguintes testes estatísticos serão aplicados:

- Teste F: teste para significância de diferenças entre os efeitos dos tratamentos.
- Teste Tukey: teste para comparação entre as médias.

6. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

LAVOR, J.I.L. De, & MOREIRA NETO, J. - *Gmelina arborea*: Perspectivas para o Nordeste. Brasil Florestal 7(25): 35-41. 1976

HUGHES, J.F. & ESAN, D. - Variation in Some Structural Features and Properties of *Gmelina arborea*. Tropical Science 11(1): 23-37

LAMB, A.F.A. - Fast Growing Timber Trees of the Lowland Tropics. Commonwealth Forestry Institute. Boletim nº 1 31 pp. 1968.

CHITTENDEN, A.E, COURSEY & ROBITI, J.O. - Paper Making Trials with *Gmelina arborea* Timber in Nigeria. TAPPI 47 (12): 186A - 192A. 1964

GUHA, S.R.D. & SAXENA, V.B. - Writing, Printing and Wrapping Papers from *Gmelina arborea*. In: Chemical Abstracts 56: 2.615C. 1962

PEH, T.B. - Pulping Studies on Malayan Exotic Species . In: Chemical Abstracts 63: 18.448C. 1965

PETROFF, G. & DOAT, J. - Papermaking Properties of Some Tropical Species Suited to Reforestation. In: Chemical Abstracts 58: 14.293C. 1963

SOSANWO, O. & LINDBERG, J.J. - Studies on *Gmelina arborea*. (3) Structural Analysis of Milled Wood Lignin From Nigerian *Gmelina arborea* Wood - Paperi Puu 58 (4a): 201 - 206. In: ABIPC 47(4): 370..1976 - Abstr. 3530.

SOSANWO, O. & LINDBERG, J.J. - Studies on *Gmelina arborea*. (2) Fiber Dimensions and Some Anatomical Aspects of Nigerian *Gmelina arborea* Wood. Paperi Puu 57 (7): 482 - 485. In: ABIPC 46(7): 737. 1976 - Abstr. 7062

PROJETO Nº 8

ESTUDO DE PROCESSOS PARA MELHORAMENTO DA LIGAÇÃO INTER-
FIBRAS DE PAPÉIS KRAFT DE *Pínus strobis* E *Eucalyptus*
grandis

Equipe responsável

Aluno : Jorge Tamezava

Orientador : Celso Edmundo B. Foelkel

ESTUDO DE PROCESSOS PARA MELHORAMENTO DA LIGAÇÃO INTER-FIBRAS DE PAPÉIS KRAFT DE *Pínus strobus* E *Eucalyptus grandis*

1. INTRODUÇÃO

A utilização da madeira, como principal matéria-prima para a fabricação de celulose e papel, teve início há pouco mais de um século, na Alemanha. Com o advento da utilização das fibras de madeira, a indústria de celulose e papel desenvolveu-se a ritmos extraordinários. Atualmente em escala mundial, a madeira representa, a quase totalidade da matéria-prima utilizada na produção de celulose e papel. Com a crescente demanda de madeira para a produção de celulose e, com a importância cada vez maior que as madeiras de folhosas e coníferas adquirem para este fim, o gênero *Eucalyptus* e o gênero *Pínus*, tem-se se constituído em algumas das principais fontes mundiais de matéria-prima de fibras curtas e de fibras longas. No entanto, a tecnologia para a produção de celulose e papel, continua praticamente a mesma que foi criada há mais de um século atrás. Grandes avanços foram feitos, porém a maior parte são avanços de engenharia de processos, ao invés de inovações na tecnologia básica. Os processos de produção de celulose, se baseiam fundamentalmente no processo de separação das fibras da matéria-prima fibrosa. Desta forma a preparação da celulose, vem a ser fase inicial da fabricação do papel e, as propriedades do papel e celulose dependem especialmente do processo de obtenção da celulose. Diversos processos foram desenvolvidos, para a produção de celulose, porém os processos alcalinos, frente às inúmeras vantagens que apresentam, constituem-se nos processos dominantes. Neste particular o processo kraft adquiriu dominância dentre os processos de produção de celulose, diante das inúmeras vantagens que o mesmo apresenta.

Numa outra análise, tem-se verificado que a demanda dos produtos derivados da madeira, especialmente a celulose e o papel, tem sido superior à capacidade produtiva dos países tradicionalmente produtores. Desta forma, a oportunidade de novos países participarem do mercado mundial, depende em grande parte da quantidade, do preço competitivo e principalmente da qualidade destes produtos. E, atualmente, com a exigência cada vez maior, no tocante à qualidade destes produtos, necessário se faz, estudos e pesquisas no melhoramento das características e qualidades destes derivados da

madeira.

No campo da produção de celulose, para a obtenção do papel, muitos estudos tem sido feitos no que se concerne, à qualidade da celulose, para a produção de papel. No entanto, poucos são os que dão ênfase, ao estudo específico para o melhoramento do produto celulose, no que se diz respeito às ligações fibra a fibra, da inter-ligação das mesmas, especialmente na refinação da celulose, sobre a qualidade do papel. Sabe-se que a adição de determinados produtos na celulose, antes ou depois da refinação, implicará numa série de modificações, no que se diz respeito às ligações entre fibras, o que acarretará no final, modificações nas propriedades e qualidades do produto papel.

Justifica-se portanto um estudo comparativo entre a aplicação dos diversos tipos de aditivos em celulose de fibras curtas e longas, visando no final ao melhoramento das características e propriedades do papel.

Este trabalho, tem como objetivo o estudo de processos para o melhoramento da ligação inter-fibras de celulosos kraft de *Pinus strobus* e *Eucalyptus grandis*.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Problemas com ligações entre fibras de *Pinus* tropicais são comuns. PALMER & TABB, (1968), mostraram que os *Pinus* tropicais produziam celulosos com piores qualidades de ligações entre fibras que as espécies de regiões temperadas, apresentando portanto, resistências ao arrebentamento e à tração inferiores. Entretanto, os autores verificaram alta resistência ao rasgo, o que torna estes *Pinus* valiosos como componentes em misturas de celulosos.

KIMURA, TERATANI & TACHI, (1954), trabalhando com celulose semi-química de *Pinus densiflora*, por deslignificação com clorito de sódio, citam que a resistência ao arrebentamento e à tensão aumentaram com o decréscimo do conteúdo de lignina, a 55°SR, mas não aumentaram quando se submeteu ao grau de moagem de 15°SR.

Mc INTOSH, (1962), citava que a resistência à tração de fibras individuais de holocelulose obtida de lenho inicial de *Pinus taeda*, era mais baixa do que para a correspondente fibra de madeira tardia. Porém confeccionando folhas de papel, verificou que a resistência à tração de folhas a partir de lenho tardio era mais baixa que para folhas feitas de lenho inicial. O autor concluiu que o efeito era devido à flexibilidade maior e à conformação das fibras de madeira

inicial, o que conduzia a maior ligação entre as fibras na folha.

NORDMAN et alii, (1952), tentaram fazer um estudo das resistências das ligações das fibras no papel. A partir de dezenove polpas analisadas, estabeleceram um coeficiente, que eles denominaram "resistência da ligação". Concluíram que este valor aumentava, com o aumento do teor de pentosanas.

MAYHOOD, KALLMES & CAULEY, (1962), mediram a força requerida para separar duas fibras, usando uma microtécnica, e encontraram que os valores obtidos eram muito semelhantes para cinco polpas de propriedades físicas diferentes.

MARCH, (1948), estudando a madeira de álamo, extraiu hemicelulose com álcali, para dar uma série de polpas de diferentes teores de hemicelulose. O autor encontrou que a resistência máxima de ruptura ocorria a aproximadamente 13 % de xilana, correspondente à 20 % da hemicelulose extraível pelo álcali.

HENTSCHEL, (1959), trabalhando com papéis de fibra sintética, mostrou que a medida que a porcentagem de ligação aumentava, todas as propriedades de resistência da folha aumentavam. Porém o autor deduziu que este aumento passava por um máximo, além do qual, um aumento na porcentagem de ligação faria decrescer a resistência.

Segundo HIGGINS, (1969), a celulose de folhosas apresenta maior volume específico, boa opacidade, maior lisura, melhor formação e boas propriedades mecânicas quando comparadas com aquelas obtidas de coníferas. Essas propriedades, explica o referido autor, dependem da extensão das ligações inter-fibras, o que é decorrência da espessura da parede celular e da refinação.

SIHTOLA & BLOMBERG, (1975), investigando a aplicação de hemicelulose como aditivo em papel, afirmam que a hemicelulose obtida de licor sulfato de *Pinus*, obteve maiores aumentos nas resistências, do que a hemicelulose precipitada do licor sulfito de bétula.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

As matérias-primas a serem empregadas neste trabalho, serão a madeira de *Pinus strobus*, obtida em povoamento artificial instalado no "Campus" da Universidade Federal de Viçosa - U.F.V. - e a celulose não branqueada de *Eucalyptus grandis*, esta última fornecida pela Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA - para a condução deste trabalho. Para o estudo do melhoramento

da ligação entre fibras serão utilizados quatro aditivos, quais sejam: amido, polímeros tipo poliacrilamida, catiônicos, aniônicos e não-iônicos, celulose kraft de medula de bagaço de cana e gel de polpa.

3.2 Métodos

3.2.1 Amostragem para o material de *Pinus*

Em povoamento da espécie citada, serão escolhidas as árvores representativas do talhão. Após essa escolha serão derrubadas e seccionadas em toras de 2 metros, a partir da base. As toras serão em seguida descascadas e posteriormente reduzidas a cavacos. Os cavacos resultantes serão depois processados para obtenção de celulose. A celulose assim obtida será considerada como celulose referência.

3.2.2 Amostragem para o material de eucalipto

A celulose deste material, que será usada como referência, deverá ser a celulose não branqueada industrial que será fornecida pela Celulose Nipo Brasileira S.A.

3.2.3 Aditivos

O amido a ser utilizado neste trabalho, será o amido obtido de fécula vegetal. O amido será utilizado em três dosagens, nos testes a realizar. Os polímeros serão produtos comerciais, especialmente fornecidos para este estudo. O gel de polpa será obtido a partir da refinação da polpa NSSC de eucalipto, em moinho tipo holandesa, até a transformação em gel. Será realizado um cozimento NSSC com a medula de bagaço de cana, cuja celulose resultante será dosada em diversas concentrações, com as celuloses referências. Todos os aditivos obedecerão um esquema de três dosagens, com as respectivas concentrações.

3.2.4 Preparação das celuloses

O processo a ser utilizado para o *Pinus* será o processo químico alcalino sulfato ou kraft. Serão realizados paralelamente cozimentos pelo processo NSSC de medula de bagaço e de mini-cavacos de eucalipto, cujas celuloses serão usadas na preparação dos aditivos.

3.2.5 Refino das celulosas referências

As duas celulosas referências, a de *Pinus strobus* e a de *Eucalyptus grandis* serão refinadas a cinco tempos de refino em moinho tipo holandesa. As amostras coletadas a cada tempo de moagem serão transformadas em folhas e se estabelecerão as variações de cada uma das seguintes de suas propriedades em função do grau de refino, expresso como graus Schopper Riegler: resistências ao rasgo, tração, estouro e dobramento, alongamento, opacidade, coeficientes de dispersão e absorção da luz, peso específico aparente e espessura. A gramatura das folhas será a proximadamente 60 g/m².

Estabelecidas as curvas de refino, típicas de cada uma das celulosas referências, determinar-se-á gráficamente, qual o tempo de refino que conduzirá à máxima resistência ao rasgo e a que grau de refino corresponde. Como se sabe, a resistência ao rasgo é, das resistências da celulose, a que menos sofre influência da ligação entre-fibras.

A seguir, será refinada ao grau de moagem para a máxima resistência ao rasgo, uma grande quantidade de cada uma das duas celulosas referências. Os materiais obtidos, serão individualmente bem homogenizadas e armazenados em geladeira.

Existirão assim duas celulosas básicas, onde se serão procedidas as misturas dos agentes de ligação entre fibras: uma celulose refinada a XºSR de *Pinus strobus* e uma celulose refinada a YºSR de *Eucalyptus grandis*.

3.2.6 Mistura dos aditivos

Serão adicionados nas celulosas referências, os seguintes aditivos e nas seguintes dosagens em peso base celulose referência a.s.:

- a) amido para papel: 1,5 ; 3,0 e 4,5 %.
- b) polímeros: 1 %, 2 % e 3 %.
- c) gel de polpa NSSC de eucalipto: 3,33; 6,66 e 10 %.
- d) o quarto ativo consistirá em celulose NSSC de medula de bagaço de cana. Esta celulose terá também as curvas típicas de refino determinadas. Estabelecido o

tempo de moagem onde se obtêm máximas resistência à tração e estouro, refinar-se-á uma certa quantidade desta celulose até este ponto. O material assim obtido será definido como o quarto aditivo. As dosagens deste aditivo serão: 3,33; 6,66 e 10 %.

3.2.7 Avaliação do efeito dos aditivos

Serão analisados os efeitos de cada um dos aditivos e o efeito de suas dosagens nas seguintes propriedades das celuloses:

- resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura,
- resistência ao estouro, expressa pelo fator de estouro,
- resistência ao rasgo, expressa pelo fator de rasgo
- resistência ao dobramento, expressa pelo número de dobras duplas,
- alongamento, expresso em porcentagem,
- gramatura, expressa em gramas por metro quadrado,
- espessura, expressa em microns,
- peso específico aparente, expresso em gramas por centímetro cúbico,
- opacidade, expressa em porcentagem,
- coeficiente de dispersão da luz, expresso em cm^2/g .
- coeficiente de absorção da luz, expresso em cm^2/g .

4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos neste trabalho serão analisados estatisticamente com base em delineamento inteiramente casualizado com 26 tratamentos e 3 repetições.

O quadro esquemático do modelo de análise de variância será o seguinte:

Causas de variação	Graus de liberdade
Tratamento	25
Resíduo	52
Total	77

Em caso de se observar efeito significativo de tratamentos pelo teste F, a análise de contrastes de interesse será procedida pelo teste de Tukey.

5. BIBLIOGRAFIA

D.C. Mc INTOSH, 1962 - Tensile strength and bond strength of individual fibers. Tappi, Ohio, 2:156A - 157 Ai (CA)

HANNES SIHTOLA & LIISA BLOMBERG, 1975 - Hemicelluloses precipitated from steeping liquor in the viscose process as additives in paper making. Cellulose Chemistry Technology, 9 : 555-560.

HENTSCHEL, R.A.A., 1959 - Tappi, 42 (12) : 979 - 982

HIGGINS, H.G., 1969 - Fibras longas e curtas na fabricação do papel. O papel, São Paulo, 30 (5) : 35 - 40

KIMURA, TERATANI & TACHI, 1954 - Relation of lignin contents in pulp and paper strength. Wood Research, Kyoto, 13: 157 - 64 (CA)

MAYHOOD, KALLMES & CAULEY, 1962 - Tappi, 45 (1):69 - 73

MARCH, R.E., 1948 - Paper Trade Journal, 127(17):51-57

NORDMAN, L.S. et alii, 1954 - Ibid, 36:315-320

PALMER, E.R. & TABB, J.A., 1968 - Tropical Science, 10 (2) : 79 - 99

PROJETO Nº 9

ANÁLISE E TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA FABRICAÇÃO
DE CELULOSE KRAFT

Equipe responsável

Aluno : Marcos Laureano Teixeira

Orientador : Celso Edmundo Bochetti Foelkel

ANÁLISE E TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT

1. INTRODUÇÃO

A industrialização atingiu pontos altos, trouxe poderio econômico a países, porém pareado a ela desenvolveu também uma subindústria, produzindo resíduos, trazendo consequências negativas ao meio ambiente: essa modificação negativa denomina-se poluição.

É certo que qualquer tipo de indústria sempre traz uma taxa de poluição, pois industrializar uma matéria-prima implica em separar o algo que se quer obter do indesejável, que é descartado como resíduo. Dentre as indústrias consideradas poluidoras, destaca-se a indústria de celulose e papel, caracterizada por utilizar grande volume de água em seu processamento. Devido a isto, é condição premente para a instalação de uma indústria de celulose e papel, a proximidade de um curso d'água que possa suprir, durante todo o tempo, as necessidades d'água da fábrica. Quase toda a água retirada do rio, volta a este após ser utilizada pela indústria. Neste ponto é que se coloca todo o problema de poluição da indústria, pois ao passar pela fábrica, a água leva consigo uma gama de resíduos descartados. Mesmo com todo o mecanismo de recuperação de produtos químicos e matéria-orgânica que caracteriza uma indústria de celulose e papel kraft, sempre consegue escapar uma percentagem destes, indo consequentemente para o efluente. Quando esse efluente é descarregado de volta ao rio, sem nenhum tratamento, provoca normalmente graves consequências à flora e à fauna desse rio, concluindo-se daí que a maior poluição de uma indústria de celulose e papel é sobre as águas.

Em decorrência da necessidade de uma mesma água ser utilizada mais vezes por diferentes setores ao longo do curso do rio até seu desagüamento no mar, e também o despertar de uma consciência preservacionista, tanto a nível particular como governamental, as indústrias sentiram-se, como também foram obrigadas por lei, a dar melhor atenção aos seus efluentes.

Por lei, a indústria é obrigada a devolver ao rio uma água com características similares à que captar

como afluente. Por outro lado, indústrias localizadas próximas a cursos d'água de baixo volume e que aumentaram com o correr do tempo sua capacidade de produção, são levadas a utilizar a mesma água, sendo portanto obrigadas a tratá-la convenientemente para nova utilização.

Em decorrência desses fatores surgiram muitos processos de tratamento de efluentes, alguns muito eficazes, outros deixando a desejar. Pesquisas estão sendo feitas no sentido de devolver ao rio uma água mais limpa do que a captada como afluente.

Em função das pressões sofridas pela indústria de celulose e papel durante todas as suas fases de funcionamento, como também a necessidade dela mostrar à população a sua total tranquilidade no que tange ao problema ambiental, e também devido ao fato de que uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria ser demasiadamente dispendiosa, é necessidade vital a procura, através da pesquisa, de soluções mais econômicas como também de maior eficiência.

Como a maioria das informações que possuímos no Brasil no que tange ao uso de floculantes, antiespumantes como também processos de aeração e clarificação são importadas em quase total maioria de países com condições climáticas diferentes das nossas, justifica-se um estudo concreto do comportamento do efluente industrial frente aos vários produtos químicos, como também em relação aos métodos mecânicos e biológicos de aeração que serão testados nesse trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura sobre o assunto é vasta, porém a maioria é de cunho político, ou quando técnica, limita-se a somente descrever o que se tem feito sem maiores detalhes. Literatura sobre pesquisas feitas no Brasil são mínimas, e isto talvez seja devido ao fato de estas pesquisas sejam feitas a nível de indústria e estas não costumam publicar seus resultados. Outra razão é que a divulgação de artigos sobre poluição constitui-se em faca de dois gumes para o publicante.

SARKIS (1977) em um curso ministrado na Associação Brasileira de Celulose e Papel sobre tratamento das águas afluentes e efluentes cita que: o efluente das indústrias de celulose e papel possuem uma natureza essencialmente orgânica, apresentando fisicamente uma coloração escura, constituindo de sólidos suspensos sedimentáveis, sólidos suspensos não sedimentáveis e sólidos dissolvidos. Sendo assim discriminados:

a) - Sólidos suspensos:

Constitui-se de material grosseiro em suspensão, constituído geralmente de fibras, fibrilas, caulim, cal, carboidratos e outros compostos. O conceito de sólidos sedimentáveis e não sedimentáveis é função do tamanho dos sólidos e consequentemente a sua velocidade de queda. Considera-se normalmente como sedimentável a fração de sólidos que em uma suspensão em repouso decanta em um período de 1 hora.

b) - Sólidos dissolvidos:

Constitui-se essencialmente por carboidratos, lignina, sais orgânicos, resinas saponificadas e outros, sendo portanto formado na sua quase totalidade por matéria orgânica. Grande parte dessa matéria orgânica, com excessão da lignina, é biodegradável.

RAPSON (1975), afirmou que o efluente em uma indústria de celulose e papel kraft branqueada provem de 3 grandes fontes:

- a) - Preparo de madeira
- b) - Licor preto deixado na celulose não branqueada lavada, o qual deixa usualmente a depuração após o espessamento no engrossador de massa
- c) - Efluente proveniente do branqueamento o qual possui a maior carga poluidora.

SARKIS, (1977), propõe para um bom controle de efluente, que se faça um condicionamento de medidores de vazão e pontos de coletas em cada uma das fontes de efluentes principais da fábrica, determinando-se frequentemente o pH, a condutividade, a cor, a densidade e o teor de sólidos suspensos, sólidos totais e demanda bioquímica de oxigênio e o oxigênio dissolvido. Sugere ainda, após junção de todos esses efluentes, que se faça antes da descarga no rio, além de todas essas determinações a cima, análise de fenol e óleo para um controle da qualidade do efluente que atinge o rio.

SHREIBER & PETROCO (1971), relatam pesquisas de laboratório na Rigesa S.A. com efluentes provenientes de processo soda a quente com 8 % de Na_2O para bagaço de cana e 12 % Na_2O para madeira de Pinho chegando às seguintes conclusões, comparando dois sistemas de oxigenação:

a) - Oxigenação mecânica:

Constou de um agitador adaptado a uma cuba de vidro de 20 litros aproximadamente.

- b) - Oxigenação por borbulhamento que consiste na injeção direta do ar por borbulhamento através de porcelana porosa, utilizando um compressor de laboratório. Os testes foram feitos com efluentes provenientes

tes da saída do flotador industrial com pH 4,7 e com DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) médio em torno de 300 ppm, apresentando também flóculos filamentosos de *Sphaerotilus natans*. Após 3 dias de arejamento na cuba com borbulhamento, os flóculos aumentaram de número e tamanho, enquanto que no arejamento mecânico na cuba, houve um grande desenvolvimento dos filamentos devido a ação cortante do agitador. A partir do quarto dia os flóculos filamentosos ficaram menos vigorosos e tenderam-se a depositar no fundo da cuba. A água passou de uma cor amarelada para uma cor leitosa e DBO estabilizou-se. Comparando os dois métodos de aeração comprovou-se que o borbulhamento é mais eficiente. Quando se comparou adição de nutrientes (Fósforo e Nitrogênio) no efluente com pH 4,7, com a não adição de nutrientes, ocorreu aumento do DBO, acontecendo o mesmo quando se corrigiu o pH para 7,0, demonstrando que o efluente possui nutrientes suficientes para o desenvolvimento de microorganismos, não havendo necessidade por outro lado de se corrigir o pH.

Neste mesmo ano de 1971, STONIS, propôs métodos de tratamentos de efluentes que se adaptam muito bem a uma moderna fábrica de celulose kraft. Sugere que, antes de tomar uma posição quanto ao tratamento do efluente em uma indústria, deve-se determinar a quantidade real de efluentes a ser tratada, verificar se o consumo de água não está sendo demasiado, isto pelo fato de que o mínimo de efluentes a ser tratado deve estar em função do mínimo consumo de água fresca. Para isso indica alguns pontos onde se pode detectar a eficiência de trabalho na fábrica, tais como: o consumo de água por kg de celulose branqueada deve estar por volta de 120 litros, como também o consumo de sulfato deve estar entre 30 e 35 kg por tonelada de celulose. Estabeleceu ainda que as condições de tratamento do efluente deve estar em função do tamanho e qualidade do rio receptor. Para rios caudalosos, em relação ao efluente da indústria, basta somente uma diluição, jogando o efluente no fundo do rio. Para rios com uma vazão menor em relação ao volume de efluente da indústria, é necessário utilizar processos de decantação, injeção de oxigênio, e quando as características do rio são grandemente afetadas pelo efluente, é necessário o uso de flocculantes, sedimentação em clarificadores ou lagoas, com ajustamento do pH.

MUSKETT & STEVENS (1976) citam um processo desenvolvido para descolorir efluentes de indústria de celulose kraft. O processo se baseia no seguinte:

- a) - Primeiramente se adiciona no efluente sal de magnésio solúvel. Em seguida adiciona-se cal para elevar o pH para 11,0, com o objetivo de ocorrer precipitação de $Mg(OH)_2$ e de compostos coloridos juntamente com ele.

- b) - Após essa etapa, fazer passar através do sobrenadante CO_2 para ocorrer abaixamento do pH para 9,5 com o objetivo de precipitar o excesso de Ca^{++} como CaCO_3 . O sobrenadante da primeira etapa (a) é o efluente descolorido.
- c) - Fazer passar CO_2 através da lama para colocar o pH próximo de 7,5, com o objetivo de redissolver o magnésio como $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.
Reciclar o sobrenadante deste para o passo (a)
- d) - Combinar a lama do passo (b) com o resíduo de lama do passo (c), enviá-las para o tanque de cal com o objetivo de neutralizá-las. Reciclar o CaO produzido no passo (a) e o CO_2 dos passos (b) e (c).

Os autores afirmam que em escala de laboratório houve uma remoção de 90-95 % da cor original de 2000 unidades.

Também em 1976, BAKHSHI & SASKATOON, estudando a descolorização de efluentes de indústria de celulose kraft, propuseram um método, que a nível de laboratório, tem dado bons resultados. O método envolve o tratamento do efluente com cinzas dos precipitadores eletrostáticos e ácido, sendo que o ácido solta substâncias químicas sobre as cinzas que reage com o material colorido, provocando uma sedimentação. O resíduo obtido pode ser utilizado quando adicionado o outro material combustível, também residual, para produção de energia na indústria. Conseguiram com este método, em laboratório, uma remoção de 94 % da cor.

FREMONT (1975), estudando tratamento de efluentes do branqueamento, concluiu que um efluente com 185 ppm de sólidos suspensos e por volta de 4420 ppm de sólidos dissolvidos e com uma cor de 183 unidades de cor a uma temperatura de 49°C , tratado com 300 ppm de íon de alumínio como Al_2O_3 , produziu um filtrado sem sólidos suspensos e com cor de 66,6 unidades. Quando submetido uma eletrolise em 3 estágios produziu um efluente com 25 % de NaCl solúvel para uso na fabricação de Cl_2 , NaOH e NaClO .

LUNDBERG & ULMAN (1973), usando alumínio como floculante em água usada no descascamento de madeira, concluíram que a adição de alumínio foi eficiente quando houve diminuição do pH de 6,0 para 4,0, isto porém para baixas doses do floculante. Entretanto para altas doses, o pH ótimo foi de 5,0. Para pH constante, a remoção de sólidos suspensos foi eficiente em altas doses de alumínio de 200 - 500 mg/l. Concluíram também que a remoção de 20-40% do carbono orgânico dissolvido foi conseguida quando ocorreu remoção de mais de 90 % de sólidos dissolvidos e que acomodação das partículas foi melhorada pela adição de auxiliares de floculação.

A PENNWALT CORPORATION, estudando o cloreto férrico (FeCl_3), concluiu que esta substância química é um

ótimo coagulante, e possui a vantagem de ser eficiente em doses pequenas, como também de atuar em uma larga faixa de pH, possibilitando seu uso em tratamento de água após o pré-tratamento com soda cáustica.

Em 1967, FONSECA, estudando a dissolução de oxigênio na água, chegou às seguintes conclusões: a temperatura influi na solubilidade do gás: ocorre uma diminuição da solubilidade em água em decorrência do aumento da temperatura. A agitação da água por movimentos ondulatórios^T e por cascatas não ocasiona uma super saturação da água com o ar, como é pensado. A mistura íntima do ar causa apenas o estabelecimento do equilíbrio entre a tensão parcial dos gases fora e dentro da água. Logo a água, após passar em uma cascata, estará apenas saturada com oxigênio na quantidade normal para a temperatura com que ela se apresenta. O autor cita como causa da diminuição de O₂ na água os processos de respiração dos organismos vegetais e animais, a decomposição das substâncias orgânicas presentes no meio por processos químicos e químico-biológicos. A intensidade dos processos bioquímicos dependerá grandemente da temperatura do ambiente: quanto mais elevada a temperatura mais rápidos serão os processos de oxidação. Esses processos obedecem a Lei de Vant Hoff, pela qual uma elevação de temperatura de 10°C acelera o ritmo da reação 2 a 3 vezes.

BISSETT, 1975, trabalhando com lama ativada em um estágio e dois estágios para remoção de toxidez de efluente proveniente do branqueamento de celulose de madeiras de coníferas e de folhosas concluíram que o sistema de tratamento em 2 estágios reduzia mais a toxidez do que um único estágio e que o efluente proveniente de madeira de coníferas era mais tóxico do que o efluente de madeiras de folhosas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O material que vai ser objeto de estudo será um efluente sintético de composição constante, que procurará simular um efluente típico de fábrica de celulose kraft. Na sua composição serão adicionados em proporções pré-estabelecidas: licor negro forte, cloreto de sódio, cal, soda cáustica, ácido sulfúrico, sulfato de sódio, água de cloro, dióxido de cloro, fibras, água e lodo.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação e caracterização do efluente sintético

O efluente sintético será preparado a partir de quantidades pré-fixadas dos componentes citados no item 3.1, tantas vezes quantas necessárias forem.

Este efluente simulará um efluente de fábrica de celulose kraft. Após sua preparação inicial será analisado quanto às seguintes propriedades: cor, pH, condutividade, sólidos totais, sólidos suspensos, sódio, cálcio, cloretos, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, fibras, fenóis, espumas e oxigênio dissolvido.

3.2.2 Estudos sobre floculação do efluente sintético

O efluente sintético será analisado quanto à capacidade de floculação pelos seguintes produtos: sulfato de zinco, sulfato de ferro, sulfato de alumínio ferroso, cloreto férrico, limalha de ferro, meta-aluminato de sódio, cal, poliacrilamida e outros polímeros flocculantes. Será analisado o efeito do pH do licor sobre o efeito flocculante de cada produto. A eficiência de floculação será medida das seguintes formas: floculação instantânea ou não, velocidade de decantação do floculado, tamanho dos flocos e cor do sobrenadante. Será também determinado o teor de sólidos sedimentáveis em funil de "in-hoff" e o pH do sobrenadante após floculação. O número de repetições a ser adotado será o de quatro. Os resultados serão estatisticamente e economicamente analisados.

3.2.3 Estudos sobre descorantes do efluente sintético

A redução da cor do efluente da indústria de celulose kraft é de fundamental importância. Evidentemente os testes de floculação mostrarão resultados bastante favoráveis na diminuição da cor. Outros produtos serão também analisados quanto as suas habilidades descorantes: cinzas de madeira, cal, carvão, carvão ativo, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, cloro, cloreto férrico, alumina, pó de casca de madeira de eucalipto, serragem de madeira, medula de casca de eucalipto e dregs.

Igualmente o número de repetições será de quadro e os resultados da cor do sobrenadante serão estatisticamente analisados.

3.2.4 Estudos sobre anti-espumantes e formação de espumas

Procurar-se-á desenvolver metodologia própria para o estudo de espumas em efluentes. Alguns anti-espumantes comerciais, óleos minerais e querosene serão analisa-

dos quanto suas características de eficiência anti-espumante.

3.2.5 Estudos sobre oxigenação do efluente sintético

Serão testados diversos métodos de aeração do efluente e analisar-se-á o efeito do pH na redução da demanda química de oxigênio. Os métodos de aeração serão:

- a) - mecânicos: por borbulhamento, por agitação e por cascata.
- b) - biológicos: uso de bactérias especializadas em biodegradação anaeróbica.
- c) - natural: similar a lagoas estáticas de decantação.

3.2.6 Estudos sobre taxas favoráveis para diluição do efluente

Serão testados níveis de diluição do efluente sem tratamento e após correção do pH e decantação de sólidos. O objetivo será de determinar qual a diluição ideal para que o efluente seja lançado ao curso d'água sem modificar as características destes e possibilitar novamente a reutilização da água deste curso pela mesma indústria (descarga do efluente localizada a montante da captação de água).

3.2.7 Simulação em laboratório ao tratamento considerado ideal

Baseado nos estudos anteriores será preconizado um sistema ideal de efluente dos pontos de vista técnico e econômico. Este sistema será testado em condições de laboratório em um sistema de cubas consecutivas. Nestas, o efluente sofrerá diversas etapas consecutivas de tratamento, provavelmente decantação de fibras, acerto do pH, floculação, decantação, remoção da cor, tratamento anti-espumante e aeração. Ao final do sistema de tratamento será adaptado um aquário com peixes para verificação do efeito do licor tratado sobre a vida aquática. Neste licor serão analisados todos os parâmetros citados no item 3.2.1.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

APRAHAMIAN, S. - Tratamento das águas afluentes e efluentes. Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel São Paulo, 1977 . 22 p.

BARHSHI, N. & SASKATOON, D.M.D. - Color removal tests for pulp mill effluent. Water and Pollution Control, Canada, 1976 . 13 p.

BISSET et alii - Toxity removal from kraft bleachery effluent with activated sludge. Pulp and Paper Canada, Abril 1975 : p.51 - 61

FONSECA, A. - O oxigênio dissolvido em água. Revista Química Industrial, Maio 1967 : p. 138 - 142

FREMONT, A.H. - Chlorine based bleachery effluent treatment. Champion International Corp., USA, Novembro 1975. 5 p.

LUNDBERG, B. & ULMAN, P. - Chemical precipitation of purified waste water. Intvatten - Luftvårdsforsk., Suécia, 1973 . 17 p.

MUSKETT, T. & STEVES, F. - Effluent decolorizing process. Pulp and Paper Canada 77 (6), 1976 . 84 p.

PENNWALT CORPORATION - Ferric Chloride. USA. 12 p.

RAPSON, W.H. - A eliminação da poluição nas fábricas de celulose branqueada sistema kraft. O Papel, São Paulo, Maio 1975: p. 37 - 43

SHREIBER, G. & PETROCCO, F. - Descrição de tratamento de efluentes da Rigesa S/A. O Papel, São Paulo, Novembro 1971: p. 43 - 46

STONIS, A.- Descrição do tratamento de efluentes de uma moderna fábrica de celulose sulfato branqueada. O Papel, São Paulo, Outubro 1971: p. 65 - 69.

BARHSHI, N. & SASKATOON, D.M.D. - Color removal tests for pulp mill effluent. Water and Pollution Control, Canada, 1976 . 13 p.

BISSET et alii - Toxity removal from kraft bleachery effluent with activated sludge. Pulp and Paper Canada , Abril 1975 : p.51 - 61

FONSECA, A. - O oxigênio dissolvido em água. Revista Química Industrial, Maio 1967 : p. 138 - 142

FREMONT, A.H. - Chlorine based bleachery effluent treatment. Champion International Corp., USA, Novembro 1975. 5 p.

LUNDBERG, B. & ULMAN, P. - Chemical precipitation of purified waste water. Intvatten - Luftvardsforsk, Suecia, 1973 . 17 p.

MUSKETT, T.& STEVES, F. - Effluent decolorizing process. Pulp and Paper Canada 77 (6), 1976 . 84 p.

PENNWALT CORPORATION - Ferric Chloride. USA. 12 p.

RAPSON, W.H. - A eliminação da poluição nas fábricas de celulose branqueada sistema kraft. O Papel, São Paulo, Maio 1975: p. 37 - 43

SHREIBER, G. & PETROCCO, F. - Descrição de tratamento de efluentes da Rigesa S/A. O Papel, São Paulo, Novembro 1971: p. 43 - 46

STONIS, A.- Descrição do tratamento de efluentes de uma moderna fábrica de celulose sulfato branqueada. O Papel, São Paulo, Outubro 1971: p. 65 - 69.