# Índice


*1. – Introdução* ____ *2*
1.1. Alguns dados da história do papel ____ 2

*2. – Matérias-primas Fibrosas* ____ *3*
2.1. Classificação das Fibras ____ 3
2.2. Fibras de Vegetais Não Madeira ____ 3
2.2.1. Bambu ____ 3
2.2.2. Bagaço de cana ____ 3
2.2.3. Linter de algodão ____ 4
2.2.4. Linho ____ 4
2.2.5. Juta ____ 4
2.2.6. Rami ____ 4
2.2.7. Crotalária ____ 4
2.2.8. Kenaf ____ 4
2.2.9. Abacá ____ 4
2.2.10. Sisal ____ 5
2.2.11. Fórmio ____ 5
2.2.12. Palhas de creais (trigo, aveia, centeio, cevada, arroz e milho) ____ 5

*3. – Madeira* ____ *5*
3.1. Introdução ____ 5
3.2. Composição Química ____ 6
3.2.1. Celulose ____ 7
3.2.2. Hemicelulose ____ 8
3.2.3. Lignina ____ 9
3.2.4. Constituintes Menores ____ 10

*4. – Separação da Celulose* ____ *11*
4.1. Processos de Polpação ____ 11
4.1.1. Polpação de Alto Rendimento e Semi-Química ____ 11
4.1.2. Polpação Química ____ 12

*5. – Processo Kraft ou Sulfato* ____ *13*
5.1. Introdução ____ 13
5.2. Cozimento ____ 14
5.2.1. Nomenclatura ____ 14
5.2.2. Digestores ____ 14
5.2.2.1. Digestores Descontínuos ____ 14
5.2.2.2. Digestores Contínuos ____ 17
5.2.3. Equipamentos ____ 17
5.2.4. Variáveis do Processo ____ 21
5.2.4.1. Associadas com a madeira ____ 21
5.2.4.2. Associado com o processo de cozimento ____ 22
5.2.5. Etapas do Cozimento ____ 23

*6. – Processamento da Pasta Celulósica* ____ *25*
6.1. Lavagem e Depuração ____ 25
6.2. Branqueamento ____ 26
6.2.1. Propriedades da celulose ____ 27
6.2.2. Reagentes ____ 29
6.2.2.1. Características dos Reagentes ____ 29
6.2.3. Seqüências de Branqueamento ____ 31

*7. – Bibliografia* ____ *32*

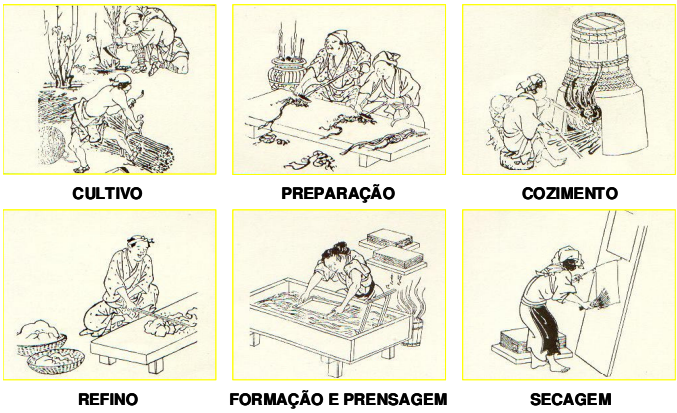
# 1. – Introdução

## 1.1. Alguns dados da história do papel

Desde os tempos mais remotos e com a finalidade de representar objetos inanimados ou em movimento, o homem vem desenhando nas superfícies dos mais diferentes materiais. Nesta atividade, tão intimamente ligada ao raciocínio, utilizou, inicialmente, as superfícies daqueles materiais que a natureza oferecia praticamente prontos para seu uso, tais como paredes rochosas, pedras, ossos, folhas de certas plantas etc.

Acompanhando o desenvolvimento da inteligência humana, as representações gráficas foram se tornando cada vez mais complexas, passando desse modo a significar ideias. Este desenvolvimento, ao permitir, também, um crescente domínio da circunstâncias através de utensílios por ele criados, levou o homem a desenvolver suportes mais adequados para as representações gráficas. Com esta finalidade, a história registra o uso de tabletes de barro cozido, tecidos de fibras diversas, papiros, pergaminhos e, finalmente, papel.

A maioria dos historiadores concorda em atribuir a TS´ai Lum (105 D.C.) a primazia de ter feito papel por meio da polpação de redes de pesca e de trapos, e mais tarde usando fibras vegetais. Este processo consistia em um cozimento forte de fibras, após o que eram batidas e esmagadas. A pasta obtida pela dispersão das fibras era depurada e a folha, formada sobre uma peneira feita de juncos delgados unidos entre si por seda ou crina, era fixada sobre uma armação de madeira. Conseguia-se formar a folhas celulósica sobre este molde, mediante uma submersão do mesmo na tinta contendo a dispersão das fibras ou mediante o despejo de certa quantidade da dispersão sobre o molde ou peneira. Procedia-se a secagem da folha, comprimindo-a sobre a placa de material poroso ou deixando-a pendurada ao ar. Os espécimes que chegaram ate os nossos dias provam que o papel feito pelos antigos chineses era de alta qualidade, que permite, ate mesmo, compara-los ao papel normal feito atualmente.



## 2. – Matérias-primas Fibrosas

### 2.1. Classificação das Fibras

A maioria das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertence ao reino vegetal. Atualmente, as de maior importância econômica são as fibras de madeira, de árvores do grupo das dicotiledôneas arbóreas (*Angiospermae*) e das coníferas (*Gymnospermae*). Essas madeiras são, também, conhecidas por folhosas (porosas, duras ou *hardwood*) e resinosas (não porosas, moles ou *softwood*).
Embora a maior parte das fibras seja proveniente do tronco das árvores, elas também podem vir das folhas, como o caso do sisal, e dos frutos, como o algodão. Para fins especiais são ainda utilizadas, isoladamente ou em conjunto com as de origem vegetal, fibras de origem mineral, animal e sintética.

### 2.2. Fibras de Vegetais Não Madeira

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

#### 2.2.1. Bambu

A utilização do bambu como matéria prima para a indústria de celulose é prática de bastante sucesso em alguns países tropicais, como China, Índia, Japão, Filipinas e mesmo o Brasil. O bambu é uma planta lenhosa de fácil cultura e manejo, podendo ser explorado economicamente a partir do terceiro ano.

#### 2.2.2. Bagaço de cana

Dentre as matérias primas de origem agrícola, o bagaço de cana é a mais importante para a produção de celulose. Constitui-se em uma das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papeleira. É um material abundante e facilmente acessível em muitos países.

No Brasil, onde a indústria açucareira atingiu um estágio de desenvolvimento excepcional, existe a possibilidade de se incrementar maciçamente o uso do bagaço de cana para fabricação de celulose.

O bagaço possui uma grande vantagem sobre as outras matérias primas agrícolas: não exige esforços especiais para sua coleta, já que resulta da moagem do colmo da cana. Em geral, o manuseio do bagaço consiste na

compactação e enfardamento, transporte para o pátio de estocagem, empilhamento e tratamento superficial com um preservativo.

A pasta de celulose de bagaço é usado ara quase todo tipo de papel: embalagem, impressão, escrita, fins sanitários, impermeável, miolo de papelão ondulado, capa de corrugado, papelões branqueados, periódicos e mesmo papel jornal.

### 2.2.3. Linter de algodão

As fibras de algodão são fibras das sementes de algumas espécies de gênero Gossypium. O algodão que é usado na fabricação do papel pode ter sido antes um tecido desprezado pela indústria têxtil como retalho ou proveniente de trapo velho. A fabricação de papel a partir de trapos existe desde meados do século XVIII, antes do uso das fibras de madeira.

### 2.2.4. Linho

O linho é cultivado em muitas partes do mundo, principalmente para confecção de tecidos. Sua fibra é usada, principalmente, para tecidos resistentes, linhas cordões, etc.

### 2.2.5. Juta

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

### 2.2.6. Rami

São fibras longas de extrema resistência e com alto teor de celulose (86%).

### 2.2.7. Crotalária

É uma leguminosa de crescimento rápido, de ciclo anual, cujas fibras comercialmente interessantes são as da casca. É usada no Brasil na manufatura de papel de cigarro.

### 2.2.8. Kenaf

É um vegetal de ciclo anual que cresce principalmente na Índia, Paquistão, Cuba e Estados Unidos. É uma planta fibrosa de grande potencial para a indústria papeleira.

### 2.2.9. Abacá

É uma espécie de bananeira nativa das Filipinas e Indonésia. As fibras de suas folhas fornecem papel resistente e de alta densidade.

### 2.2.10. Sisal

O sisal constitui-se hoje em uma das principais fibras duras plantadas no mundo. No Brasil, é de grande importância, pois é um dos maiores produtores mundiais e exportadores desta fibra.

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

### 2.2.11. Fórmio

As fibras de fórmio produzem pasta celulósica de alta resistência. São fibras longas e estreitas.

### 2.2.12. Palhas de creais (trigo, aveia, centeio, cevada, arroz e milho)

As palhas são obtidas de vegetais pertencentes à família das *Gramineas*. Caules e folhas são usadas como matérias primas para produção de celulose. Em consequência, a celulose de palhas contém fibras, células parenquimatosas, etc. Estes materiais são usados para fabricação de papel em regiões onde há escassez de madeira (Europa, Filipinas, China). A celulose obtida geralmente pelo processo soda, é usada na forma branqueada e não branqueada, para a fabricação de papéis e papelões.

## 3. – Madeira

### 3.1. Introdução

No Brasil, a madeira utilizada como matéria prima para a produção de pasta celulósica provém, principalmente, de várias espécies arbóreas de eucalipto e pinus.

Essas espécies começaram a ser introduzidas no Brasil neste século, em decorrência da diminuição dos povoamentos das espécies nativas. Mas, foi somente com a lei dos Incentivos Fiscais, em 1966, que o reflorestamento dessas espécies tomou impulso, formando maciços florestais para os mais diversos fins.

A escolha desta espécie para o reflorestamento foi baseada, principalmente, em seu rápido crescimento, aproximadamente três a quatro vezes mais rápido que em seus países de origem.

As primeiras espécies de *Eucalyptus* introduzidas no Brasil datam de 150 anos atrás. Porém, seu cultivo intensivo iniciou-se no estado de São Paulo a partir de 1904, para cobrir as necessidades de lenha da antiga Companhia Paulista de Estadas de Ferro, sendo seu chefe florestal o idealizador desse evento, que introduziu, entre 1904 e 1919, quase 220 espécies diferentes.

A introdução das espécies de *Pinus*, de procedência europeia, iniciou-se em 1936, através do Serviço Florestal do estado de São Paulo. Em 1947 foram importadas as primeiras sementes de *Pinus elliotti* dos EUA. Devido aos resultados promissores alcançados deu-se início a um grande reflorestamento.

Outras espécies utilizadas como fonte de matéria prima para a pasta celulósica, embora utilizadas em pequenas escala, são o pinho-do-paraná e a gmelina.

## 3.2. Composição Química

Os materiais lignocelulósicos são compostos, basicamente, por celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia curta.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de celulose.

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos.

A tabela I apresenta a composição química aproximada das madeiras.

| **Componente** | **Presença (%)** |
|---|---|
| Celulose | ~50 |
| Hemicelulose | ~20 |
| Lignina | 15 a 35 |
| Constituintes Menores | Até ~10 |

*Tabela I – Composição Química das Madeiras*

### 3.2.1. Celulose

A molécula de celulose pertence à função química dos carbohidratos ou, mais corretamente, a dos glicídeos.

Algumas propriedades:

- Fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$;
- Grau de polimerização até 10.000 vezes;
- Hidrolizável por ácidos fortes para D – glicose;
- Para-cristalino com algumas regiões amorfas;
- Incolor / branco;
- Estrutura química idêntica em todos os vegetais;
- Solúvel em agentes de inchamento;
- Forma compostos de adição com $H_2O$, NaOH;
- Oxidável por $Cl_2$ , NaOH, $O_2$ e outros;
- Grande capacidade de formação de pontes de hidrogênio.

A fórmula estrutural da celulose é apresentada na figura I.

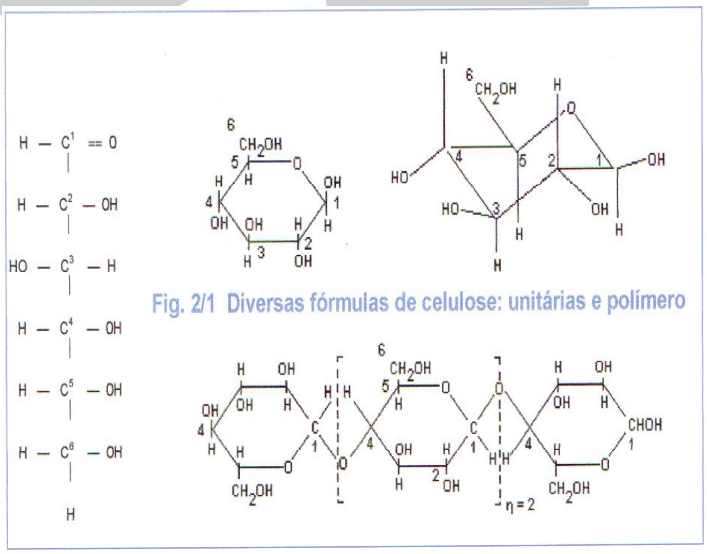



*Figura I: Fórmula estrutural da celulose*

Cadeia polimérica de 1,4-glicose. A unidade de repetição, celobiose, está entre parêntesis.

### 3.2.2. Hemicelulose

O termo hemicelulose refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas.

Algumas propriedades:

- Heterosacarídeos - polissacarídeos formados por mais de um tipo de molécula na cadeia celular;
- Hemiceluloses de folhosas tem composição e formação diferente das hemiceluloses de coníferas;
- Grau de polimerização até 200;
- Xiloses podem se redepositar na celulose após o cozimento;
- A xilose pode chegar a 30% em peso da madeira seca.

A fórmula estrutural das hemiceluloses é apresentada na figura II.

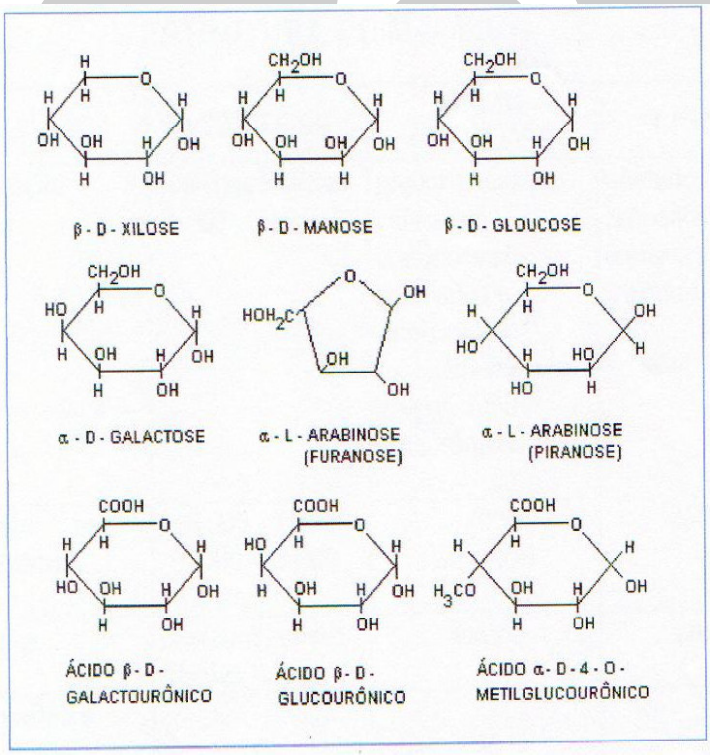



*Figura II: Fórmula estrutural de algumas hemiceluloses*

Ocorrente nas folhosas, com D - xilopiranose e ácido 4-O-metil-a-D-urônicoglucopiranósico.

A figura III apresenta a fórmula estrutural da galactglucomanoses.

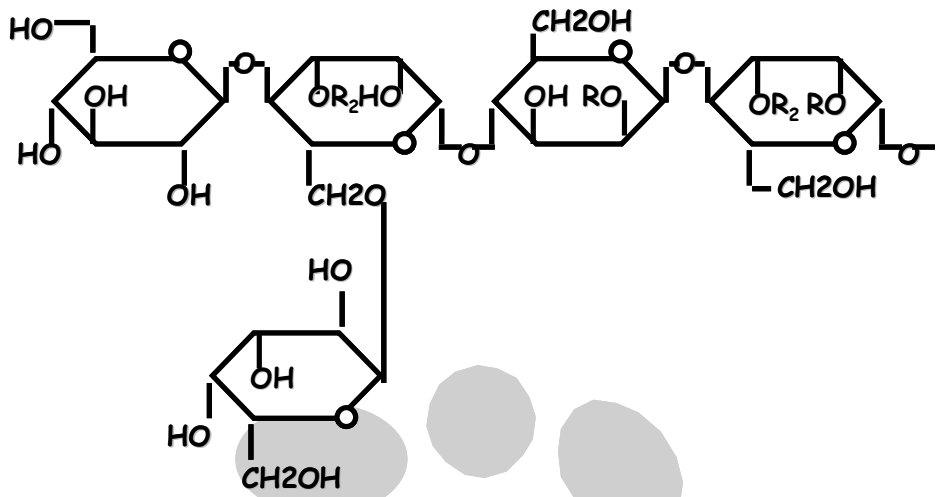



*Figura III: Fórmula estrutural da galactglucomanoses*

Hemiceluloses comuns em pináceas. DP ao redor de 200.

### 3.2.3. Lignina

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede da celula e, nas partes da madeira, age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra.

Algumas propriedades:

- Fórmula: nenhuma. Não possui estrutura uniforme;
- Molécula tri-dimensional aleatória;
- Principal bloco de construção: fenil-propano;
- Amorfa: sem cristalinidade;
- Cor variável, entre esbranquiçada até marrom;
- Insolúvel, sem que haja degradação para um peso molecular mais baixo;
- Algumas de suas ligações são hidrolizáveis por NaOH e NaHS;
- Oxidável por $Cl_2$, $ClO_2$, NaOCl, $H_2O_2$, $O_2$, $O_3$;

A base estrutural da macromolécula da lignina é apresentada na figura IV.

*Figura IV: base estrutural da macromolécula da lignina*

### 3.2.4. Constituintes Menores

Todas as espécies de madeira contém, além da celulose, das hemiceluloses e da lignina, quantidades variáveis de outras substâncias, sumariamente citada como constituintes menores.

Estes constituintes menores incluem os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que nenhuma espécie de planta contém todos os compostos possíveis, ou mesmo todas as diferentes classes de compostos

Estes se dividem, basicamente, em duas classes. A primeira engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis com água, solventes orgânicos neutros, ou volatizados a vapor.

A Segunda classe engloba materiais que não são extraíveis comumente com os agentes mencionados, como, por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécticas.

Algumas características dos extrativos:

- Nas pináceas ocorrem três categorias: ácidos graxos, ácidos resinosos e neutros;
- Nas folhosas (eucaliptos) ocorrem mais extrativos neutros;
- Os extrativos saponificáveis ácidos graxos e ácidos resinosos são extraídos pela lixívia durante o cozimento da madeira;
- Na celulose marrom, que vai ser branqueada, só estão presentes os extrativos neutros;

Os extrativos são:

- Muito insolúveis em água;
- Um pouco solúveis em álcalis;
- Clorináveis (reagem com cloro);
- Formam pitch;

## 4. – Separação da Celulose

### 4.1. Processos de Polpação

A madeira é uma matéria prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despender uma certa quantidade de energia. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. Deste modo, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa ou de acordo com o pH utilizado.

#### 4.1.1. Polpação de Alto Rendimento e Semi-Química

Em meados do século XIX, as invenções sobre desfibramento da madeira, tanto mecânico como químico, possibilitaram sua utilização para produção de papel e cartão, a qual aumentou, vertiginosamente, com o desenvolvimento industrial. A madeira, até então considerada como uma matéria prima inexaurível, mostra hoje uma escassez universal, fazendo renascer, rapidamente, o interesse pelos processos que apresentam rendimentos superiores aos processos químicos na transformação da matéria prima ligninocelulósica em pasta.

No Brasil, até pouco tempo, os processos de alto rendimento restringiam-se ao mecânico e quimitermomecânico de pedra, cujas pastas destinam-se quase que exclusivamente à confecção de papel imprensa.

Como processo de obtenção de pastas mecânicas, os principais são:

- Pasta mecânica de pedra;
- Pasta mecânica de desfibrador pressurizado de pedra;

- Pasta quimimecânica de pedra;
- Pasta mecânica de desfibrador de disco;
- Pasta quimimecânica de desfibrador de disco.

O processo de fabricação de pastas semiquímicas se dá em dois estágios. No primeiro, os cavacos são tratados quimicamente de modo a remover parcilamente as hemiceluloses e a lignina. No segundo estágio, os cavacos ligeiramente amolecidos são submetidos a um tratamento mecânico para separação das fibras.

Os principais processos semiquímicos são:

- Soda a frio: desfibramento sob pressão atmosférica de cavacos tratados com licor de hidróxido de sódio. Apresenta rendimento entre 60 e 85%;
- Sulfito neutro: Cavacos são aquecidos com vapor à pressão atmosférica, sulfito e carbonato de sódio a um pH entre 8 e 9, e cozidos em fase vapor a temperaturas entre 160 e 180ºC por 15 a 60 minutos. Apresenta rendimento entre 65 e 85%;
- Soda a quente: Resíduos agrícolas são aquecidos com vapor à pressão atmosférica, impregnados com solução de hidróxido de sódio de 8 a 10% e cozidos em fase vapor a temperaturas entre 160 e 180ºC, por 15 minutos ou mais. Apresenta rendimento entre 54 e 60%.

### 4.1.2. Polpação Química

Os principais processos de polpação química são:

- Polpação química alcalina;
- Processo kraft ou sulfato;
- Polpação química com sulfitos;
- Processo sulfito com base cálcio;
- Processo sulfito com base sódio;
- Processo sulfito com base magnésio;
- Processo sulfito multiestágio.

# 5. – Processo Kraft ou Sulfato

## 5.1. Introdução

Históricamente, o cozimento alcalino iniciou em 1854, através do processo soda. Em 1884, foi patenteado o processo Kraft que, nada mais é do que uma modificação no processo soda, utilizado comercialmente, pela primeira vez em 1885 na Suécia, tomando impulso a partir de 1930 e predominando no mercado até os dias atuais. A palavra "Kraft" é de origem sueca e alemã que significa "força" (resistência).

O processo Kraft consiste, então, em atuar sobre a madeira na forma de cavacos com uma combinação dois reagentes químicos hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio ($Na_2S$), obtendo-se como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras. As fibras liberadas constituem a "celulose" marrom ou massa marrom.

O processo pode ser exemplificado de maneira simplificada através da equação abaixo:
Madeira (fibras + lignina) + reagentes químicos = "celulose" + lignina solúvel

Utilizando-se a terminologia de uso corrente na indústria, a equação acima fica:

Madeira + licor branco (NaOH + $Na_2S$) = "celulose" + licor preto

O processo de obtenção de celulose apresenta um sub-produto, denominado "licor preto", o mesmo contém a parte da madeira dissolvida (lignina) , combinada com reagentes químicos utilizados no início do processo. Por razões econômicas e ambientais, é absolutamente necessário o reaproveitamento do licor preto num processo denominado Recuperação de Produtos Químicos.

A recuperação consiste em queimar o licor preto previamente concentrado a 60% de sólidos e enriquecido em sulfato de sódio $Na_2SO_4$.

Os fundidos, após a dissolução e um tratamento adequado, transformam-se em licor, contendo reagentes químicos idênticos aos utilizados no início do processo.

O processo Kraft tem como principal vantagem o sistema de recuperação dos produtos químicos associado a ele. Por outro lado, as desvantagens deste processo são: alto custo de implantação, odor dos gases resultantes do processo, baixa alvura após cozimento em relação a outros processos como o sulfito, por exemplo, baixo rendimento (40 a 50%) e alto custo de branqueamento.

Após a lavagem da massa marrom, ocorrem as etapas de pré-branqueamento e branqueamento, onde se faz uso de insumos como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro para que possa obter, finalmente, a celulose branqueada.

## 5.2. Cozimento

### 5.2.1. Nomenclatura

Licor Branco é solução contendo produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na2S), utilizado para cozimento dos cavacos.

Licor negro forte (residual) é a solução contendo produtos de reação da solubilização da lignina que são concentrados e queimados para sua recuperação.

Álcali total: $NaOH + Na2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4$

Álcali ativo: $NaOH + Na_2S$

Álcali efetivo: $NaOH + 1/2Na_2S$

Sulfidez (%): $(Na_2S/ Na_2S+NaOH)x100$

### 5.2.2. Digestores

Os digestores são divididos em contínuos e descontínuos, sendo que os descontínuos podem ter aquecimento direto ou indireto.

#### 5.2.2.1. Digestores Descontínuos

O processo descontínuo pode ser divido nas seguintes etapas:

- Alimentação com cavaco pela parte superior do digestor;
- Alimentação com licor;
- Aquecimento;
- Alívio de gases;
- Descarga em blow-tank.

O aquecimento pode ser divido em:

- Direto: Utilização de vapor, que é aplicado no fundo do digestor

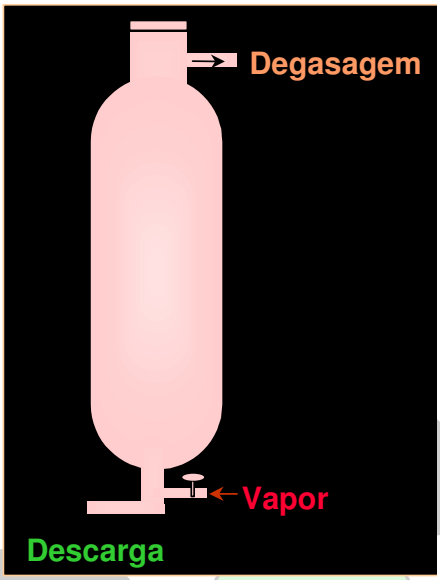



*Figura V: Digestor Descontínuo de aquecimento direto*

- Indireto: Consiste na retirada do licor do digestor, aquecendo-o em um trocador de calor e devolvendo-o ao digestor

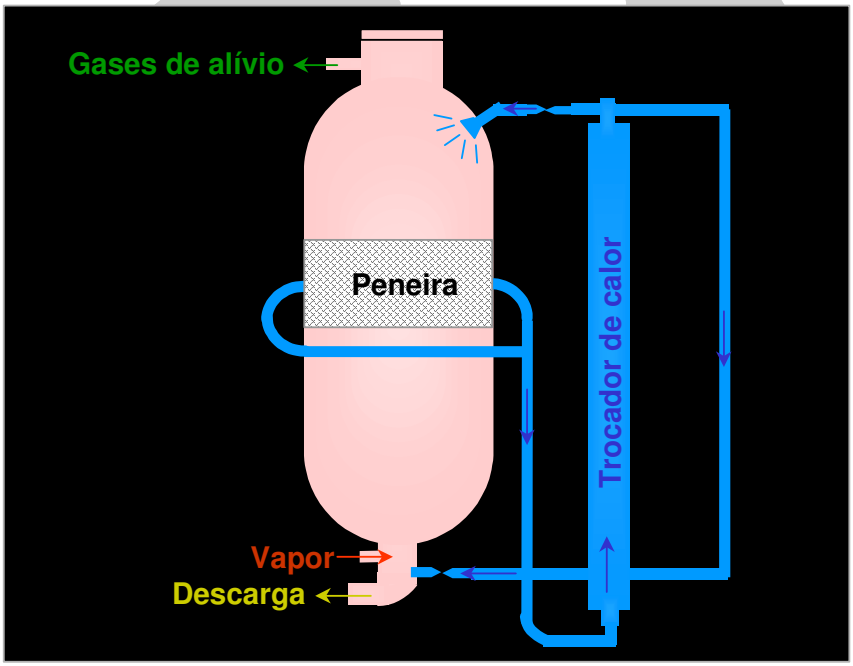



*Figura VI: Digestor Descontínuo de aquecimento indireto*

A homogeinização pode ocorrer com ou sem circulação forçada. Com circulação forçada o licor é retirado por sucção, normalmente do ponto médio do digestor e devolvido ao sistema pelo ponto superior e inferior do digestor. Quando o aquecimento é indireto, o licor passa através do trocador de calor durante a circulação.

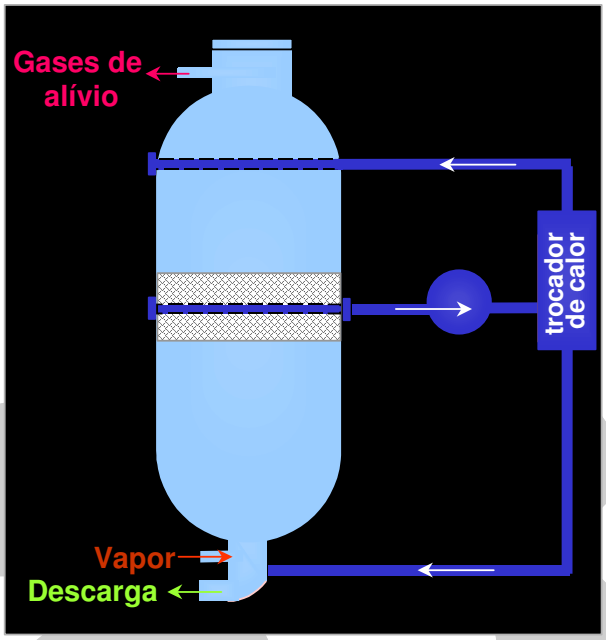



*Figura VII – Digestor Descontínuo com circulação forçada*

No digestor sem circulação forçada a circulação do licor ocorre somente por convecção. A circulação forçada, apresenta como grande vantagem a uniformidade o que confere qualidade ao produto.

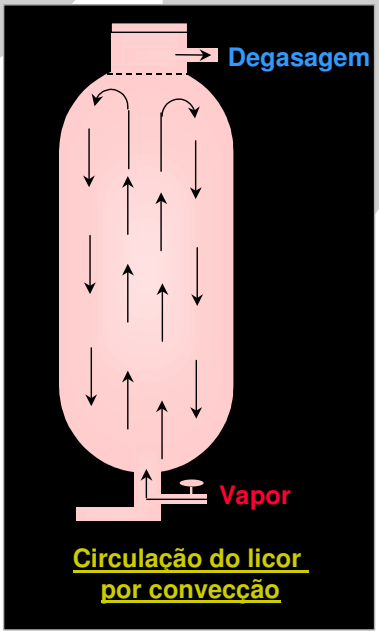
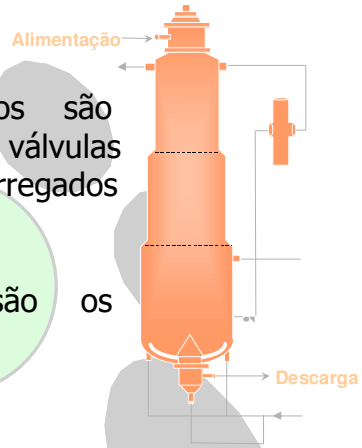



*Figura VIII – Digestor Descontínuo sem circulação forçada*

A degasagem é parte essencial para a operação de digestores descontínuos, para:

- descarregar gases não condensáveis;
- circulação;
- controle de cozimento;
- redução de pressão antes da descarga.

5.2.2.2. Digestores Contínuos




Nos digestores contínuos, os cavacos são introduzidos ininterruptamente através de válvulas especiais, sendo os produtos descarregados simultaneamente e na mesma proporção.

Os digestores cilíndricos verticais são os predominantes no mercado.

5.2.3. Equipamentos

O Silo de Cavacos tem a função de manter um pequeno estoque de cavacos de forma a garantir uma alimentação contínua ao digestor e iniciar a retirada do ar contido no interior do cavaco.

O Medidor de cavacos é uma válvula rotativa, com velocidade variável e controlável, que permite calcular a quantidade produzida em determinado período de tempo e controlar a taxa de produção em cada momento.

O Alimentador de Baixa Pressão é uma válvula rotativa. Sua principal função é separar regiões de pressões diferentes na área de alimentação de cavacos.

O Vaso de vaporização destina-se a impregnar completamente os cavacos com licor, ainda em temperatura insuficiente para o cozimento. Com esta função, espera-se, estabilizar qualidade, aumentar rendimento e reduzir rejeitos. Este ainda promove:

- remoção dos gases não condensáveis e dos terpenos;
- preparação dos cavacos para imergir rapidamente no licor branco;
- cozimento mais uniforme;

- inchamento dos cavacos.

*Figura IX: Principais equipamentos*

O separador de areia impede que os materiais estranhos e densos (areia, metais) passem adiante no sistema. Trabalha cheio de licor, sobre o qual os cavacos flutuam, enquanto peças mais densas vão ao fundo separando-as.

A calha de cavacos é o local onde os cavacos se juntam ao licor a fim de serem transportados hidraulicamente ao equipamento seguinte. Garante alimentação contínua para o alimentador de alta pressão.

Os cavacos e o licor oriundos da calha de cavaco, entram no alimentador de alta pressão onde os cavacos ficam retidos por meio de peneira curva, situada logo abaixo do rotor, conforme a figura A. Quando a bolsa assume a posição horizontal figura B, os cavacos entram no sistema de alta pressão e são levados pelo licor através da bomba de circulação para o topo do digestor.

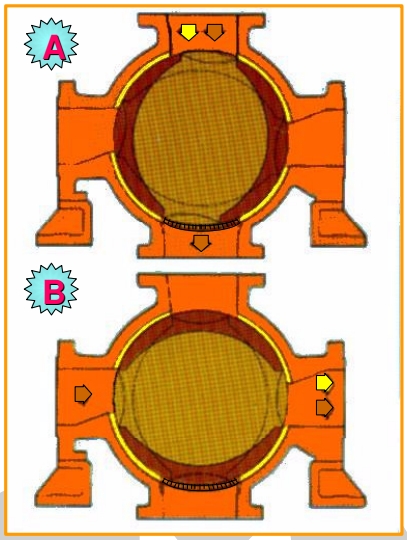



*Figura X: Alimentador de Alta Pressão*

O Vaso de Impregnação destina-se a impregnar completamente os cavacos com licor, ainda em temperatura insuficiente para o cozimento. Com esta função, espera-se estabilizar qualidade, aumentar rendimento e reduzir rejeitos.

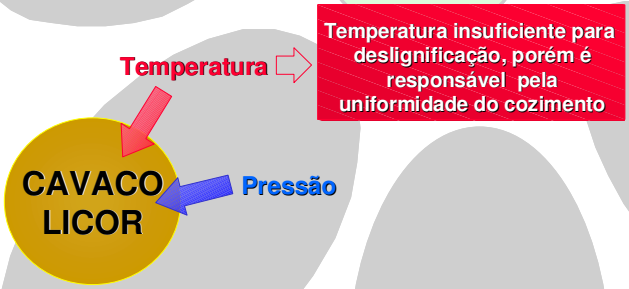
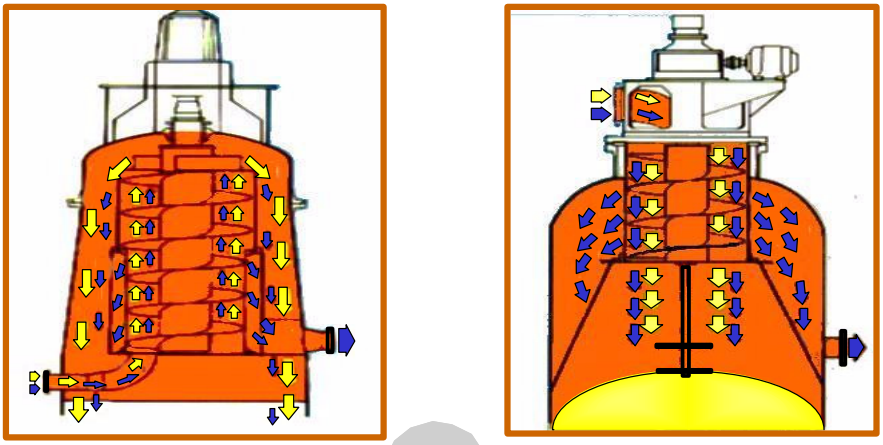



*Figura XI: Função do Vaso de Impregnação*

O separador de topo localiza-se na parte superior, no geral internamente ao digestor. Tem a função de separar os cavacos de seu licor de transporte. Basicamente é constituído por uma peneira e uma rosca interna.



Separador de topo ascendente  Separador de topo descendente

*Figura XII: Separador de Topo*

O dispositivo de descarga trata-se de um "raspador", localizado no fundo do digestor. Tem a função de promover uma descarga uniforme, sem canalizações. Tem velocidade variável e com ele pode-se alterar a consistência da descarga.

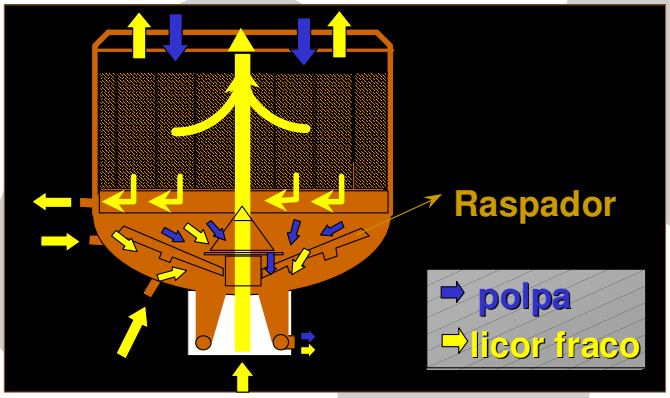



*Figura XIII: Dispositivo de Descarga*

O licor extraído do digestor com temperatura próxima de 160-170ºC passa pelos ciclones de expansão, flasheando-se, gerando vapor para várias aplicações como: vaso de impregnação com vapor, silo com vaporização, geração de água aquecida, etc. Após os ciclones, o licor vai à evaporação já com aproximadamente 16% de sólidos e temperatura inferior a 100ºC.

*Figura XIV: Ciclone de expansão*

A extração do licor negro, ocorre continuamente pelo deslocamento radial através de peneiras, conforme ilustrado na figura XV.

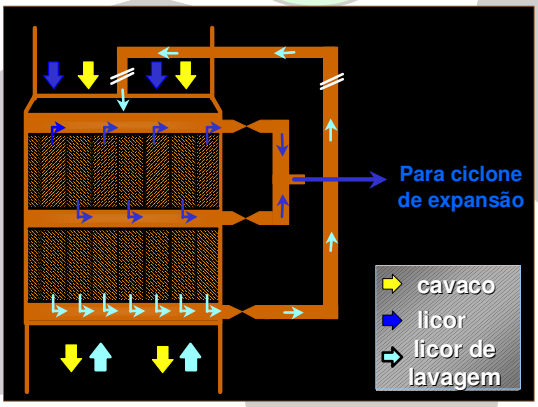



*Figura XV: Extração do Licor Negro*

## 5.2.4. Variáveis do Processo

### 5.2.4.1. Associadas com a madeira

Associado com a madeira: tipo e espécie de madeira, idade da madeira, uniformidade e dimensões dos cavacos.

Tipo e espécie de madeira: a madeira é normalmente o maior custo individual de cada fábrica e responsável por grandes diferenças na qualidade e nas propriedades da pasta.

Idade da madeira: é determinada através da curva de crescimento da árvore estabelecendo a idade ideal para corte, de uma determinada espécie.

Uniformidade: é importante que as características da madeira permaneçam aproximadamente constantes como:

- Densidade básica;
- Características das fibras;
- Características da madeira.

Dimensões do cavaco: Cavacos maiores têm impregnação mais difícil, sendo portanto, menos favoráveis ao cozimento. Cavacos menores, cozinham muito rapidamente promovendo a degradação da celulose.

As principais desvantagens de dimensões menos apropriadas dos cavacos são:

- polpação não uniforme;
- aumento do teor de rejeitos;
- diminuição do rendimento depurado;
- pasta de baixa qualidade;
- aumento do custo de produção.

5.2.4.2. Associado com o processo de cozimento

Associado com o processo de cozimento: carga de álcali, concentração, sulfidez, tempo e temperatura, e fator H.

Carga de álcali: é a quantidade de químicos NaOH e $Na_2S$ proporcional à quantidade de madeira. A taxa de adição varia bastante de fábrica para fábrica. Usualmente, esta taxa é expressa como porcentagem de álcali ativo (AA) em relação a madeira: tonelada de AA / tonelada de madeira, ou porcentagem de álcali efetivo (AE) em relação à madeira: tonelada de AE/tonelada de madeira.

Obs: É importante que todo cavaco, esteja envolvido com a carga de álcali contida no licor, porém, sem muita diluição (volume excessivo).

Concentração: As concentrações podem sofrer variações, mantendo-se a carga de álcali constante, mediante mais ou menos diluição. Concentrações baixas ou altas devem ser evitadas pois prolongam o tempo de cozimento ou interferem na uniformidade, respectivamente.

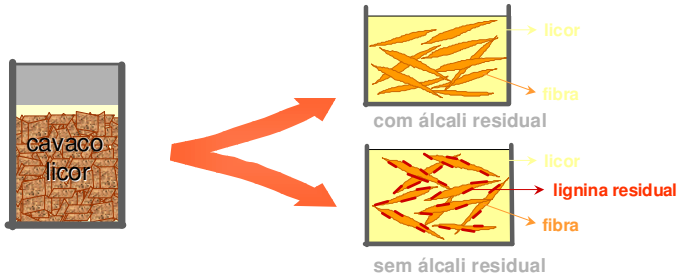



*Figura XVI: Concentração do licor*

Uma concentração mínima é necessária para manter os compostos dissolvidos em solução.

Sulfidez: A presença de sulfeto acelera a deslignificação, permitindo obter polpas com fibras mais resistentes para um mesmo grau de deslignificação.

Utiliza-se normalmente uma sulfididade de até 30% para coníferas e 20% para folhosas.

Tempo e temperatura: o tempo e a temperatura são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento. O cozimento precede normalmente na temperatura entre 150 a 160ºC onde o tempo de cozimento não é tão prolongado e a degradação da celulose, é mínima.

Fator H: Cozimentos com diferentes combinações de tempo e temperatura para um mesmo fator H e com as demais condições constantes, devem produzir pastas com teor de lignina e rendimento semelhantes. É uma variável que relaciona a temperatura e o tempo de cozimento, utilizado freqüentemente como variável de controle.

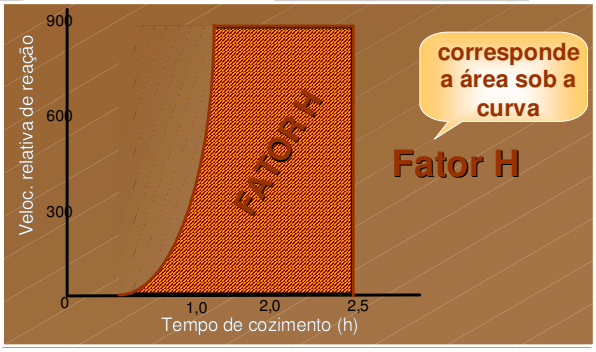



*Figura XVII: Fator H*

O fator H normalmente está em torno de 700 para as folhosas e de 1500 a 2000 para as coníferas.

### 5.2.5. Etapas do Cozimento

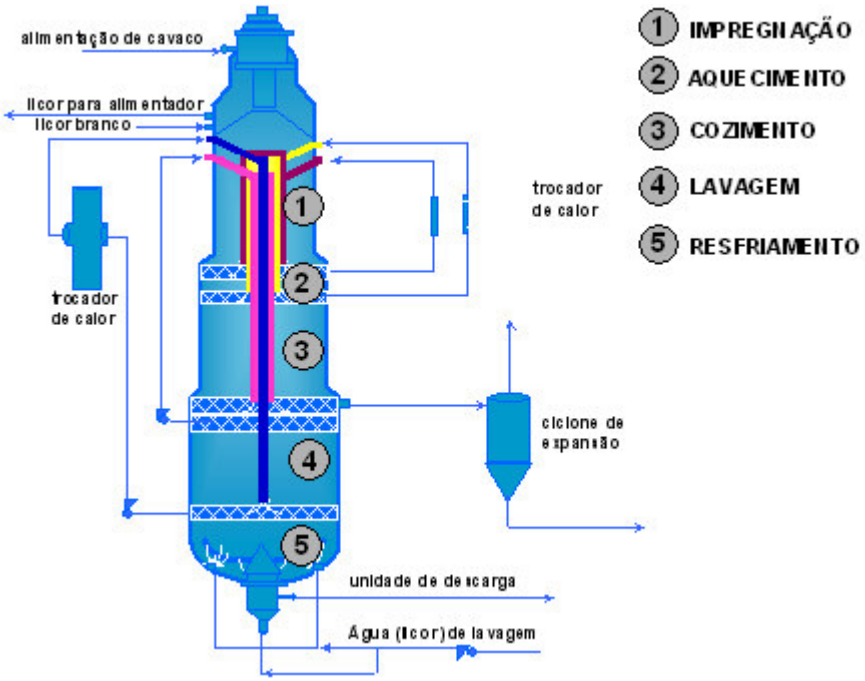



*Figura XVIII: Etapas do Cozimento*

Impregnação: Destina-se a impregnar completamente os cavacos com licor, à temperatura que varia de 120 a 130ºC aproximadamente.

É um estágio de grande importância, conferindo:

- uniformidade do cozimento
- qualidade do produto
- redução de rejeito

A impregnação pode ocorrer no digestor ou num vaso anterior ao digestor.

Aquecimento: Nesta zona, a temperatura é aumentada pelo sistema de circulação forçada do licor através do trocador de calor, até atingir a temperatura de cozimento.

Cozimento: Nesta etapa, a temperatura de cozimento é de aproximadamente 165 a 175ºC, onde permanece o tempo suficiente para que se complete as reações de deslignificação.

Devido a reação exotérmica do cozimento, há uma pequena elevação de mais ou menos 4ºC além da temperatura obtido com o trocador de calor.

Lavagem: Inicia com o deslocamento do licor negro concentrado pelo do licor diluído de lavagem (aproximadamente à 135ºC), introduzida pela base como água de resfriamento.

O licor negro é extraído através de peneiras e enviado para a recuperação e o vapor liberado é utilizado na impregnação dos cavacos.

Resfriamento: Ocorre no fundo do digestor onde injeta-se licor diluído (água (licor) de resfriamento ou lavagem), originado das etapas posteriores do processo com temperatura entre 60 a 80ºC.

Os cavacos já cozidos, resfriados e diluídos são descarregados uniformemente do digestor.

## 6. – Processamento da Pasta Celulósica

### 6.1. Lavagem e Depuração

A massa procedente da polpação é lançada no tanque de descarga e consiste, basicamente, em uma suspensão de fibras no licor de cozimento. Nesta suspensão, a parte fibrosa representa, a grosso modo, a metade da substância seca da madeira utilizada; o restante se encontra dissolvido no licor.

A operação de lavagem da massa, isto é, a separação do líquido das fibras e a lavagem desta última com água limpa, merece bastante atenção, desde o projeto de instalação até a rotina de operação, cujos principais objetivos são:

- remover o licor residual que poderia contaminar a pasta durante etapas subsequentes do processamento;
- recuperar o máximo de reagentes químicos com uma diluição mínima;
- recuperar os constituintes da madeira dissolvidos no licor para utilizá-los como combustível.

O volume de água adicionada ao sistema deve ser o menor possível, uma vez que o filtrado final deve ser evaporado e queimado para recuperar os sais de sódio. Um excesso de água exigiria um gasto adicional de energia para sua evaporação. Entretanto, uma lavagem insuficiente acarretaria excessiva perda do licor negro impregnado na celulose, afetando o balanço térmico e químico do setor de recuperação, além de exigir um maior consumo de cloro de alvejamento.

Atualmente as técnicas de lavagem são baseadas na necessidade do fechamento do circuito, para minimizar encargos e problemas com o tratamento de efluentes. Em geral, a perda de álcali no sistema é expressa em quilios de sulfato de sódio por toneladas de pasta produzida.

Durante a lavagem da pasta, as impurezas solúveis são removidas, mas, para se obter uma celulose de alta qualidade, deve-se remover, também as impurezas sólidas, que podem ser de dois tipos:

- de natureza vegetal, com pequenos fragmentos, nós, cavacos (não ou mal cozidos), estilhas, fragmentos de casca e finos;

- de natureza estranha, como areia, pedras, incrustações e fragmentos de metal.

As impurezas variam, entre outras características, em dimensão e em massa; 50 a 80% são maiores que as fibras e somente de 1 a 2% são menores; o restante são impurezas de dimensão intermediária. Essas diferenças são essenciais para selecionar o equipamento mais adequado.

O material de dimensão maior (rejeito) é separado pelos depuradores, enquanto o restante é retirado por limpadores (*centricleaner*) ou, no caso do material de dimensão mais reduzida, pelas peneiras com tela de tecido de malha bastante densa.

## 6.2. Branqueamento

O primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. Consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, em presença de substâncias alcalinas. A preparação do cloro, em 1774, por Scheele, possibilitou o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial. Os reatores evoluíram a partir de grandes tinas de madeira para equipamentos que permitiam uma melhor mistura da pasta e reagentes, ao mesmo tempo em que reduziam a duração do tratamento.

O branqueamento pode ser definido como um tratamento fisico quimico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida. Algumas propriedades relacionadas com este processo são: alvura, limpeza e pureza química.

No branqueamento das pastas químicas, em que a maior parte da lignina foi removida previamente pelo processo de polpação, devem ser removidos derivados de lignina, ainda remanescentes da pasta. Após esta deslignificação suplementar, denominada também pré

branqueamento, são aplicados, reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descorando-as.

Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão da luz.

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores. O número kappa, número de permanganato, são relacionados com esta lignina.

A viscosidade se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e, indiretamente, com a resistência do papel. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carbohidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento.

### 6.2.1. Propriedades da celulose

Cor: Algumas substâncias aparecem coloridas porque elas contem grupos funcionais que são capazes de absorver a radiação de certos comprimentos de onda. Os outros componentes da luz branca são transmitidos, difundidos e refletidos para dar a sensação de cor ao observador.

Uma substância parece azul a luz do dia, de comprimento de onda entre 4.000 e 8.000 Aº, porque ela tem um grupo ou grupos funcionais que absorvem as radiações de comprimento de onda entre 5.700 e 5.900 Aº (luz amarela), e as converte em calor.

A luz transmitida, que agora está deficiente na luz amarela, dá o efeito da cor azul para o olho.

Os grupos funcionais que conferem cor as substâncias são chamados de grupos cromóforos (cromo=cor). Grupos cromóforos causam a absorção da luz. A maioria dos cromóforos possuem ligações insaturadas como C=O, C=C, ou N=N, em sistemas de ligações conjugadas.

Os polissacarídeos não absorvem luz no espectro visível. Uma pasta composta apenas de celulose e hemiceluloses deveria ser branca.

O escurecimento da celulose é causado pela lignina, por compostos de degradação da lignina e por grupos cromóforos formados durante o processo.

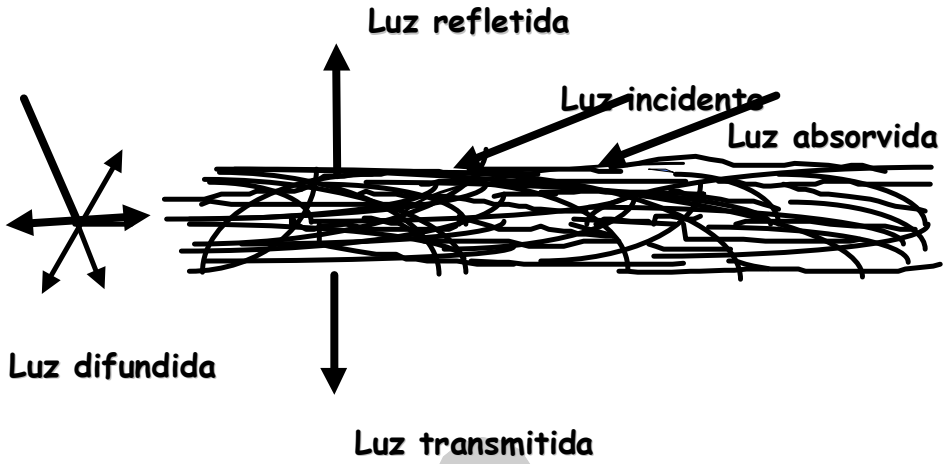



*Figura XIX: Luz atingido folha de papel*

Definição de alvura: Alvura é a reflectância da luz azul com um pico a 457 nm que ocorre em uma superfície opaca de folhas de celulose comparada com uma superfície padrão refletora e difusora.

A celulose branqueada tem valores de alvura entre 86 e 94. Celulose não branqueada entre 20 e 30. Papel jornal cerca de 55.

Sujeira: Sujeira é definida como qualquer material estranho, que tenha uma cor marcadamente contrastante com o resto da folha e que tenha uma área preta equivalente de 0,04 $mm^2$ ou mais.

A sujeira pode ser proveniente da madeira ou do processo. Proveniente da madeira:

- Casca;
- Material resinoso;
- Areia e terra;
- Shives (fibras sem branquear);
- Escleróides e elementos de vasos.

Provenientes do processo:

- Partículas de carbono;
- Areia;
- Ferrugem;
- Borracha;

- Aglomerados de fibras;
- PITCH.

### 6.2.2. Reagentes

C - Cloro

H - Hipoclorito

D - Dióxido de cloro

O - Oxigênio

P - Peróxido de hidrogênio

E - Hidróxido de sódio

Z - Ozônio

#### 6.2.2.1. Características dos Reagentes

**Oxidante: Cloro - Cl**

Função: Oxida e clora a lignina.

Vantagens: Efetivo, deslignificação econômica; boa remoção de partículas e shives.

Desvantagens: Formação de organoclorados; altamente corrosivo.

**Oxidante: Hipoclorito - HClO**

Função: Oxida, descolore e solubiliza a lignina.

Vantagens: Fácil de fazer e de usar, custo baixo.

Desvantagens: Pode causar a perda da resistência da celulose; formação de clorofórmio.

**Oxidante: Dióxido de cloro, $ClO_2$**

Função: 1. Oxida, descolore e solubiliza a lignina;
2. Em pequenas quantidades com Cl2 protege a celulose da degradação

Vantagens: Consegue elevados graus de alvura sem perda de resistência da celulose. Bom branqueamento de partículas.

Desvantagens: Precisa ser feito no local, custo elevado, alguma formação de organoclorados, altamente corrosivo.

**Oxidante: Oxigênio - $O_2$**

Função: Oxida e solubiliza a lignina.

Vantagens: Baixo custo químico; fornece efluente livre de cloro para a recuperação.

Desvantagens: Requer investimento de capital significativo em equipamento quando usado em grandes quantidades; perda potencial de rendimento em celulose.

**Oxidante: Peróxido de hidrogênio - $H_2O_2$**

Função: Oxida e descolore a lignina.

Vantagens: Fácil de usar, baixo custo de capital

Desvantagens: Alto custo de reagentes; branqueamento deficiente de partículas; pode causar a perda da resistência da celulose.

**Oxidante: Ozônio - $O_3$**

Função: Oxida, descolore e solubiliza a lignina.

Vantagens: Eficiente, produz efluente livre de cloretos para o branqueamento.

Desvantagens: Precisa ser feito no local; custo; baixa remoção de partículas, pouca resistência da celulose.

**Enzima: Xilanase**

Função: Cataliza a hidrólise da xilose e na remoção da lignina.

Vantagens: Fácil de usar, baixo custo de capital

Desvantagens: Efetividade limitada; custo

**Álcali: Hidróxido de sódio - NaOH**

Função: Hidrolisa a clorolignina e a lignina solúvel.

Vantagens: Efetivo e econômico.

Desvantagens: Escurece a celulose.

**Quelantes: EDTA ou DTPA**

Função: Remove íons metálicos.

Vantagens: Melhora a seletividade e eficiência dos peróxidos.

Desvantagens: Custo.

### 6.2.3. Seqüências de Branqueamento

Histórico:

| | |
|---|---|
| 1800 | H, HH |
| 1900 | HEH |
| 1930 | CEH |
| 1950 | CEDED |
| 1970 | OCEDED |
| 1980 | C (E+O) DED |
| 1990 | DEDED |
| 1992 | OZED, OZP |

CEH: Sequência usada para a produção de celulose kraft semibranqueada;

CECEHEHEDED: Sequência usada para produzir papéis de alvuras elevadas sem perda de resistência;

OCEDED: Sequência introduzida na década de 1970 para diminuir o consumo de cloro;

C/DEODED: Sequência clássica para produção de celulose de mercado na década de 1980 ;

D (EO) DED: Sequência clássica para a produção de celulose ECF de mercado. ECF - livre de cloro elementar;

O (DC) (E+O)D: Sequência destinada a diminuir o nível de AOX nos efluentes, sem aumentar a produção de ClO2.

OD (E+O+P) D (E+P) D: Sequência destinada a diminuir o nível de AOX nos efluentes.

OZ(EO)D: Primeira sequência que usou ozônio na produção comercial de celulose kraft nos Estados Unidos.

OQP: Primeira sequência comercial de produção de celulose TCF para celulose sulfato branqueada.

OZED: Sequência curta e econômica. Minimização de compostos organoclorados nos efluentes.

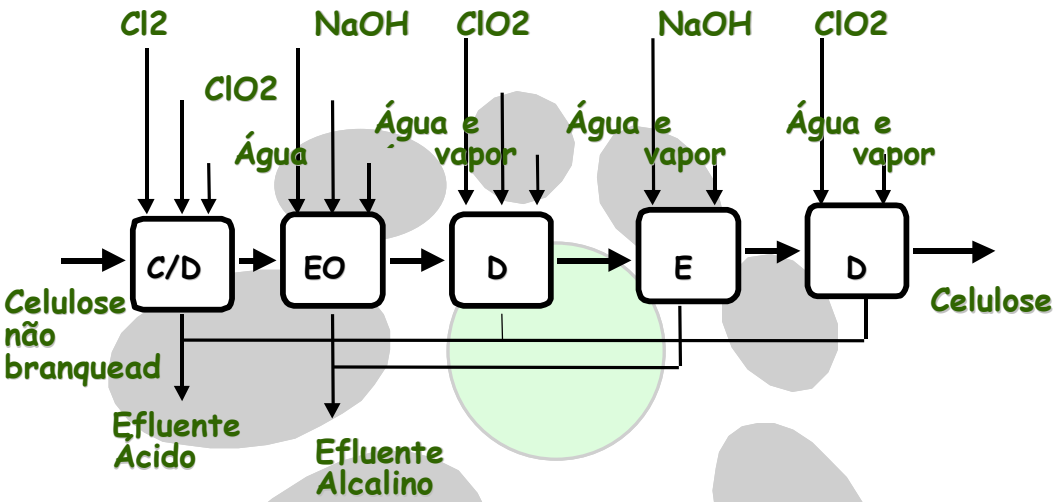



*Figura XX - Esquema de uma sequência de branqueamento*

## 7. – Bibliografia


- Pulp Bleaching - Principles and Practices - Carlton W. Dence and Douglas Reeve- Editors - Tappi Press - Atlanta - Georgia - EUA - 1996

- Douglas Reeve - Pulp Bleaching Practices and Issues - Short Course, March 7, 1996 - Tappi, New Orleans L.A. 1996

- Sven Rydholm - Pulping Processes - Wiley Interscience 1967
- Eero Sjostrom - Wood Chemistry - Fundamentals and Applications - Academic Press -1981

- Alkaline Pulping - Volume 5 - Technical Section CPPA 1989.

- Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica – Volume I – IPT 1988.