

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Coordenação de Engenharia Química/CCET
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



JORGE MAURÍCIO PEREIRA VERAS FILHO

**ANÁLISE DE CONTAMINANTES NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE PAPEL TISSUE**

São Luís
2018

JORGE MAURÍCIO PEREIRA VERAS FILHO

**ANÁLISE DE CONTAMINANTES NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE PAPEL TISSUE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como parte dos requisitos para obtenção do
diploma de Graduação em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Wendell Ferreira De La Salles

São Luís
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Veras Filho, Jorge Maurício Pereira.

Análise de contaminantes no processo de fabricação de papel tissue / Jorge Maurício Pereira Veras Filho. - 2018.
70 f.

Orientador(a): Wendell Ferreira De La Salles.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Celulose. 2. Pitch. 3. Talco. 4. Tissue. I. Ferreira De La Salles, Wendell. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. WENDELL FERREIRA DE LA SALLES
Orientador – DETEQI/CCET/UFMA

Prof. Dr. AUDIRENE AMORIM SANTANA
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
COEQ/CCET/UFMA

12 de dezembro de 2018

DADOS CURRICULARES**Jorge Maurício Pereira Veras Filho**

NASCIMENTO 09/08/1995 – TUTÓIA / MA

FILIAÇÃO Jorge Maurício Pereira Veras Filho
Linda Mires Silva de Sousa

2013/2018 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos, que sempre estiveram ao meu lado durante essa jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Aos meus pais, Linda Mires e Jorge Veras, que sempre estiveram me apoiando durante toda a minha vida mesmo com a distância que nos separava, devo tudo o que tenho e o que sou a eles.

A minha tia Norma Íris pela preocupação e suporte constante.

Ao meu orientador, Prof. Wendell Ferreira pelo incentivo, orientação e auxílio.

Aos Professores Audirene Amorim e Jaiver Figueroa, que aceitaram de prontidão ao meu convite para participar da avaliação deste trabalho.

Aos meus amigos Christopher, Luiza, Layrton, Maurício, Nohan, Vanessa e tantos outros que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, sendo fonte contínua de apoio e incentivo.

Aos meus amigos de empresa Ana Beatriz, Eder Lenon, Marcio Favarin e Willian Pinto, que estiveram ao meu lado durante todo o estudo desenvolvido, me ajudando com informações e análises.

À Suzano Papel e Celulose S. A., em particular aos gerentes Douglas Darwin e Diogo Conceição por me concederem a experiência industrial e as ferramentas necessárias para o desenvolvimento do projeto.

“Inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança.”

Stephen Hawking

VERAS FILHO, J. M. P. **Análise de contaminantes no processo de fabricação de papel *tissue***. 2018. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

RESUMO

O setor de produção de papel *tissue* é protagonista no desenvolvimento de tecnologias e possui investimentos crescentes em pesquisas que focam na melhoria das principais características desse papel, como a maciez, resistência e personalização. No processo de produção, uma mistura de fibras de celulose previamente tratada na etapa de preparo de massa, é injetada na máquina de papel constituída por quatro importantes seções: formação, prensagem, secagem e enroladeira. Tais etapas possuem a finalidade básica de remover a água contida na massa celulósica, resultando na formação de uma folha com alta maciez, alvura, absorção e resistência. O estudo desenvolvido neste trabalho, foi implementado na empresa Suzano Papel e Celulose - Unidade Imperatriz (MA), com o objetivo de caracterizar amostras de incrustações encontradas nos tanques e vestimentas da máquina de papel do setor de Fabricação *Tissue*, com vista a viabilizar a melhor ação para a eliminação ou amenização dos depósitos insolúveis encontrados, os quais comprometem a qualidade do produto final. Com as análises de caracterização efetivadas em laboratório, foi possível determinar a presença de dois principais constituintes dessas incrustações, sendo eles o *pitch* e o talco. Variáveis como a concentração de peróxido de hidrogênio e de cloro livre, pH da polpa, demanda iônica e retenção de fibras total da máquina de papel, foram analisadas gerando um maior entendimento das participações das mesmas no aumento da sujidade do processo. Com a implementação de dois químicos, DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871, no sistema, foi obtida a redução de até 36% da quantidade de *pitch* em um dos reservatórios da máquina *tissue*, assim como a diminuição de espuma no processo de produção, em que com a captura do material coloidal suspenso através desses produtos, houve uma melhora na ação dos aditivos já usados no processo com as fibras de celulose, assim como uma maior interação fibra/fibra, resultando em um papel mais resistente e alcançando percentuais de emendas de até 8%.

Palavras-chave: Tissue. Pitch. Talco. Celulose.

VERAS FILHO, J. M. P. **Analysis of contaminants in the tissue manufacture process**. 2018. 70 f. Conclusion of the Chemical Engineering Course at the Center of Exact Sciences and Technology of the Federal University of Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

The tissue paper industry is a protagonist in the development of technologies and has increasing investments in research that focus on improving the main characteristics of this paper, such as softness, strength and personalization. In the production process, a pre-treated cellulose fiber blend in the mass-prep step is injected into the paper machine consisting of four important sections: forming, pressing, drying and rewinding. Such steps have the basic purpose of removing the water contained in the cellulosic mass, resulting in the formation of a sheet with high softness, whiteness, absorption and strength. The study was carried out in the company Suzano Papel e Celulose - Imperatriz Unit (MA), with the objective of characterizing samples of scale found in the tanks and clothing of the paper machine of the Tissue Manufacturing sector, in order to make the best possible action to eliminate or soften the insoluble deposits found, which compromise the quality of the final product. With the characterization analyzes carried out in the laboratory, it was possible to determine the presence of two main constituents of these incrustations, being pitch and talc. Variables such as the concentration of hydrogen peroxide and free chlorine, pulp pH, ionic demand and retention of total fibers of the paper machine, were analyzed generating a better understanding of their participation in the increase of soil contamination. With the implementation of two chemicals, DETAC DC786C and Microfixer Perform PC1871, in the system, a reduction of up to 36% of the amount of pitch in one of the tanks of the tissue machine was obtained, as well as the reduction of foam in the production process, in which with the capture of the suspended colloidal material through these products, there was an improvement in the action of the additives already used in the process with the cellulose fibers, as well as a greater fiber / fiber interaction, resulting in a more resistant paper and reaching percentages of amendments up to 8%.

Keywords: Tissue. Pitch. Talc. Cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da molécula de celulose	05
Figura 2 – Esquema geral da unidade de recuperação na indústria de papel e celulose	13
Figura 3 – Representação de um desagregador <i>Pulper</i>	15
Figura 4 – Comparação entre fibras sem refino e com refino até 45 °SR	16
Figura 5 – Representação de um refinador de discos	16
Figura 6 – Representação de uma máquina de papel <i>tissue Crescent former</i>	18
Figura 7 – Valores de teor seco da folha de papel nas seções de uma máquina <i>tissue</i>	20
Figura 8 – a) Amostra de incrustação no tanque de massa recuperada. b) Amostra de incrustação na calha de água branca	28
Figura 9 – Espectro amostra de incrustação da calha de água branca	30
Figura 10 – Espectro amostra de incrustação do tanque de massa recuperada	30
Figura 11 – pH torre HD	32
Figura 12 – pH do tanque de massa não refinada	33
Figura 13 – Esquema da captura de <i>pitch</i> pelo talco	34
Figura 14 – (a) Pitch adsorvido pelo talco. (b) Pitch livre	34
Figura 15 – pH caixa de entrada da máquina de papel <i>tissue</i>	35
Figura 16 – Análise de capacidade do controle de pH na caixa de entrada	36
Figura 17 – Residual de peróxido de hidrogênio na torre HD	37
Figura 18 – Cloro livre na torre HD	39
Figura 19 – Pitch Coloidal Torre HD	40
Figura 20 – Pitch Coloidal Tanque de Massa Recuperada	41
Figura 21 – Pitch Coloidal Calha de Água Branca	41
Figura 22 – Pitch Coloidal Entrada 1º Estágio de <i>Cleaners</i>	42
Figura 23 – Pitch Coloidal Tanque de Massa Não Refinada	42
Figura 24 – Pitch Coloidal Tanque de Mistura	43
Figura 25 – (a) e (b) Espuma marrom na calha de água branca sem dosagem de químicos	44
Figura 26 – (a) e (b) Água sem espuma na calha de água branca com dosagens de químicos	45
Figura 27 – Percentual de emendas	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média da madeira de coníferas e folhosas	04
Tabela 2 – Pontos de coletas de massa e água na unidade de produção <i>tissue</i>	22
Tabela 3 – Presença de constituintes orgânicos em amostra de feltro	26
Tabela 4 – Presença de constituintes inorgânicos em amostra de feltro	27
Tabela 5 – Análises gravimétricas de incrustações	29
Tabela 6 – Demanda iônica e retenção na torre HD e caixa de entrada	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCTP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
PI System	<i>Plan Information System</i>
PPIC	<i>Pulper and Paper Institute Center</i>
TQ	Tanque

LISTA DE SÍMBOLOS

°C escala de temperatura grau Celsius

cm centímetros

Eq equivalente

g gramas

kg quilogramas

L litros

m metros

mg miligramas

min minutos

mm milímetros

mL mililitros

mPa milipascal

Nº número

°SR grau Shopper-Riegler

s segundos

ton toneladas

μ micro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1	Matérias-primas para a fabricação de papel <i>tissue</i>	04
3.1.1	Fibra virgem	04
3.1.1.1	Celulose	05
3.1.1.2	Hemicelulose	05
3.1.1.3	Lignina	05
3.1.1.4	Extrativos	06
3.1.2	Fibra reciclada	06
3.2	Processo Kraft para obtenção de celulose	07
3.2.1	Preparo da madeira	08
3.2.2	Polpação	09
3.2.2.1	Impregnação	09
3.2.2.2	Aquecimento	10
3.2.2.3	Cozimento	10
3.2.2.4	Lavagem	10
3.2.2.5	Resfriamento	10
3.2.3	Depuração e Lavagem	10
3.2.3.1	Deslignificação	11
3.2.4	Branqueamento	11
3.2.5	Desaguamento e secagem	12
3.2.6	Unidade de recuperação	12
3.3	Processo de fabricação de papel <i>tissue</i>	13
3.3.1	Preparo de massa	14
3.3.1.1	Desagregação	14
3.3.1.2	Refinação	15
3.3.1.3	Depuração	16
3.3.1.4	Aditivos	17

3.3.2	Máquina de papel <i>tissue</i>	18
3.3.2.1	Formação	18
3.3.2.2	Prensagem	19
3.3.2.3	Secagem	19
3.3.2.4	Enroladeira	20
3.4	Contaminação na produção de papel <i>tissue</i>	21
4	MATERIAL E MÉTODOS ou METODOLOGIA.....	22
4.1	Material	22
4.1.1	Amostras	22
4.1.2	Químicos	22
4.2	Local da pesquisa.....	23
4.3	Instrumentos/equipamentos/software utilizados.....	23
4.3.1	Softwares	23
4.4	Análises, métodos e procedimentos experimentais.....	23
4.4.1	Análises	23
4.4.1.1	Análises de identificação	23
4.4.1.2	Análises de monitoramento	24
4.4.2	Métodos	24
4.4.2.1	Coletas de amostras	24
4.4.2.2	Estudo das variáveis do processo	25
4.4.2.3	Dosagem de químico	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1	Resultados das análises de identificação de contaminantes	26
5.1.1	Análises de amostra de feltro	26
5.1.1.1	Espectroscopia de infravermelho	26
5.1.1.2	Espectrometria de emissão atômica	27
5.1.2	Análises das amostras de incrustações	28
5.1.2.1	Análises gravimétricas	28
5.1.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	29
5.2	Estudo das variáveis do processo	31
5.2.1	Controle de pH	31
5.2.2	Residual de peróxido de hidrogênio	36
5.2.3	Cloro livre	38

5.3	Resultados das análises de monitoramento	39
5.3.1	Determinação de <i>pitch</i> coloidal em polpa celulósica	40
5.3.2	Determinação de metais via espectrômetro ICP-OES	44
5.3.3	Demanda iônica e retenção de fibras total	45
5.4	Percentual de emendas	47
6	CONCLUSÃO.....	49
	REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

O papel é um dos produtos mais consumido no mundo e se tornou indispensável na rotina da sociedade como um todo. O mesmo é avaliado como meio básico de educação, informação e higiene pessoal, possuindo serventia em uma variedade de setores comerciais como matéria prima de embalagens alimentícias, medicinais, folhas para impressão, guardanapos, fraldas e papéis sanitários.

Segundo Campos (2012) um setor no qual a tecnologia é sempre protagonista é o dos papéis para o uso higiênico e sanitário (“tissue”), que possui investimentos crescentes em pesquisas e desenvolvimento e com um ciclo de transformação que é focado na melhoria das principais características que são a maciez, resistência e personalização, alinhando-se à contínua exigência do “marketing” do produto.

De acordo com os dados da empresa de consultoria Pöyry, o consumo per capita de papéis *tissue* no Brasil cresceu cerca de 30% entre os anos de 2010 e 2016, com um aumento no consumo de 4,6 para 5,4 quilos anuais, porém, ainda considerado baixo em comparação a países como Chile e Estados Unidos que possuem indicadores de consumo de 12 e 25 quilos respectivamente (TISSUEONLINE, 2017).

A fabricação do papel *tissue* possui diversos fatores que contribuem para uma produção eficiente desse produto, como a eficácia do processo, seja na qualidade da celulose usada até a dosagem dos químicos, os sistemas de controles operacionais, automação e a redução de custos feitos através da diminuição dos consumos específicos dos insumos envolvidos na produção desse papel, como, por exemplo, a quantidade em quilogramas de gás GLP (gás liquefeito de petróleo) gasta por tonelada de papel produzido. Tais parâmetros se estendem desde o início do processo de fabricação das bobinas de papel *tissue* (semiacabado), gerando impactos tanto na conversão (produto acabado) quanto na logística interna e externa comercial.

Na produção dos papéis *tissue* podem ser utilizadas matérias primas como fibras virgens ou fibras recicladas, também podendo ser uma mistura desses dois tipos, mantendo sempre uma proporção adequada para o bom desempenho do processo. A fibra virgem é a denominação dada à fibra que provém da etapa de branqueamento da fabricação de celulose através do cozimento da madeira, apresentando estado líquido, ou que pode também ser encontrada em fardos resultante da etapa de secagem dessa massa. Já a fibra reciclada, é qualquer fibra que já passou por tratamentos físico-químicos e mecânicos durante a fabricação

do papel e que está sendo reutilizada no processo, obtendo características como o encurtamento de tamanho e possuindo baixa resistência mecânica.

As máquinas de papel *tissue* em comparação às máquinas de papéis convencionais, possuem tamanhos compactos devido à produção de papel com baixa gramatura e que varia entre 10 a 40 g/m². As máquinas atuais e que se encontram em plena estabilidade de processo, conseguem alcançar velocidades de até 2500 m/min e são divididas em quatro importantes seções: formação, prensagem, secagem e enroladeira, (CAMPOS, 2012). Na formação é onde há a injeção de massa na máquina para a construção da folha de papel, sendo a etapa que finaliza o preparo de massa, setor responsável pelos tratamentos físicos, químicos e mecânicos que atribuem as características essenciais à folha de papel *tissue*. Na prensagem ocorre a primeira etapa de remoção de água, que é obtida através de rolos de sucção e áreas de forte contato para o desaguamento da folha de papel, gerando grandes quantidades de água branca (água contendo fibras). A etapa de secagem ocorre utilizando vapor saturado para o processo de evaporação da água ainda existente na folha após a prensagem, aumentando o teor seco da mesma e preparando-a para o processo de enrolamento, que nada mais é que a produção de bobinas de papel comumente chamadas de rolos jumbos.

Nas etapas de produção de celulose, é comum a presença de alguns contaminantes provindos tanto da madeira utilizada quanto de aditivos inerentes ao processo de fabricação, como nós, palitos, areia, cargas minerais, químicos, resinas e pitch. Tais contaminantes interferem diretamente na qualidade do produto final e no custo do processo como um todo, pela necessidade da adição de mais químicos e operações extras de depuração dentro do sistema. A remoção e o controle desses contaminantes durante o processo viabilizam a produção de papéis que atendam às exigências dos consumidores finais e a redução de paradas da máquina de papel para limpezas causadas pela contaminação de reservatórios e equipamentos, resultando assim em maior produtividade (CAMPOS, 2010).

Devido a presença de grandes quantidades de incrustações encontradas nos tanques, tubulações e feltro da máquina de papel *tissue* e que ocasionam perdas de produção por paradas para limpeza do sistema, quebras de folhas e furos no papel acabado, foi feito na fábrica Suzano Papel e Celulose – Unidade Imperatriz (MA), um estudo para analisar os contaminantes no processo de fabricação do papel *tissue*, com o intuito de viabilizar a melhor ação para a eliminação ou amenização dos depósitos insolúveis encontrados, impactando de forma positiva na qualidade do produto final.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver no setor de Fabricação Tissue da empresa Suzano Papel e Celulose – Unidade Imperatriz (MA), um estudo de identificação dos contaminantes presentes no processo de produção do papel *tissue*, possibilitando um conhecimento analítico de tais interferentes, para a implementação de melhorias com intuito de eliminar ou amenizar os mesmos no sistema, gerando impactos positivos em termos de produção e eficiência de máquina.

2.1 Objetivos específicos

- I. Efetivar análises em laboratório das amostras de incrustações encontradas nos tanques de massa de celulose, tanques de água e feltro da máquina de papel *tissue*, com intuito de identificar os principais contaminantes do processo.
- II. Analisar os impactos dos contaminantes identificados na fabricação do papel *tissue* e estudar as variáveis que influenciam a geração dos mesmos no sistema.
- III. Implementar e monitorar a efetividade dos químicos DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871, do fornecedor Solenis, na remoção das contaminações existentes no processo de produção do papel *tissue*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matérias-primas para a fabricação de papéis *tissue*

A matéria-prima para a produção de papel *tissue* são as fibras virgens de celulose e as fibras de papel reciclado. Contudo, é comum o uso da mistura de ambos os materiais na cadeia de produção, considerando um percentual ótimo de receita para o tipo de papel a ser produzido (CAMPOS, 2012).

3.1.1 FIBRA VIRGEM

As fibras comumente usadas nas indústrias papeleiras são provindas da madeira conhecidas por folhosas porosas duras (*hardwood*) ou coníferas não porosas moles (*softwood*). No Brasil, a madeira utilizada como matéria prima na produção de celulose é proveniente principalmente das espécies arbóreas de eucalipto e pinus. O uso dessas espécies na produção de papel se dá ao seu rápido crescimento e a fácil adaptação aos diversos solos (CARREIRO, 2009).

A denominação fibra celulósica virgem, se refere à massa seca ou em suspensão composta por fibras provenientes da madeira ou de qualquer outro material lignocelulósico e que são utilizadas pela primeira vez para a fabricação de papel. De acordo com Carreiro (2009), material lignocelulósico é todo material fibroso composto por matrizes complexas de celulose, hemicelulose, lignina e outras constituições menores chamados extrativos. Na tabela 1, é possível verificar a composição química média da madeira de coníferas (*softwood*) e da folhosas (*hardwood*) em relação as composições dos compostos lignocelulósicos.

Tabela 1 – Composição química média da madeira de coníferas e folhosas.

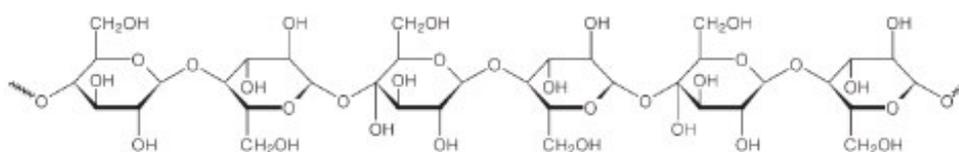
Constituinte	Coníferas (%)	Folhosas (%)
Celulose	42 ± 2	45 ± 2
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignina	28 ± 2	20 ± 4
Extrativos	5 ± 3	3 ± 2

Fonte: Fengel e Wegener (1989).

3.1.1.1 Celulose

De acordo com D’Almeida (1998) a celulose, principal constituinte da parede celular da madeira, é classificada como um polissacarídeo linear contendo apenas uma única unidade de açúcar denominada β -D-anidroglicopirranose, que são ligadas entre si por ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 obtendo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina como pode ser visto na figura 1.

Figura 1 – Estrutura química da molécula de celulose.



Fonte: Gallo (2014).

Segundo Nichols (1971), citado por Balloni (2009), o rendimento da celulose está associado à composição química da madeira, e a qualidade da mesma aos fatores anatômicos, como o comprimento e a espessura das paredes das fibras.

3.1.1.2 Hemicelulose

Segundo Sansígolo (1994), a hemicelulose é composta principalmente por xilanas que são moléculas formadas pela polimerização de forma anidro de pentoses (comum em madeiras de folhosas) e por glucomananas, formadas pela polimerização de formas anidro de hexoses (comum em madeiras de coníferas). De acordo com Campos (2012), a molécula de hemicelulose possui cadeias mais curtas em comparação a celulose, sendo também um polissacarídeo que contém vários tipos de unidades de açúcar em sua estrutura química, como a D-xilose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, etc.

3.1.1.3 Lignina

De acordo com Abreu e Oertel (1999), citado por Rosa (2003), a lignina é uma substância complexa com macromolécula tridimensional de origem fenilpropanóica. É constituída de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano,

que são encontradas na maioria das plantas superiores em maior concentração na lamela média do que nas subcamadas da parede secundária dos traqueídeos, vasos, fibras, etc.

A lignina está associada em conjunto com as moléculas de celulose e hemicelulose, tendo como função evitar a degradação desses materiais e conferir firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose referentes à parede celular da madeira (DE CASTRO, 2009). A lignina age também com um agente permanente de ação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (CARREIRO, 2009).

3.1.1.4 Extrativos

De acordo com Abreu e Oertel (1999), citado por Balloni (2009), os extrativos de madeira compreendem um grande número de componentes, sendo esses os mais importantes em termos de quantidade, ocorrência natural e importância econômica são as resinas da madeira e os polifenóis. Segundo esses mesmos autores, as resinas da madeira são constituídas em cerca de 25% de substâncias voláteis como a terebina e 75% de um resíduo não volátil chamado breu, e ainda os polifenóis, que estão presentes tanto em madeiras de coníferas quanto em folhosas e são constituídos por compostos como os taninos, flavanóides e fenóis simples.

Os extrativos são responsáveis por algumas propriedades da madeira, como por exemplo, o odor e coloração, estes também influenciam no consumo de reagentes usados no processo de fabricação de celulose e na permeabilidade da madeira usada (SANSÍGOLO, 1994).

3.1.2 FIBRA RECICLADA

Fibras recicladas ou fibras secundárias podem ser definidas como qualquer fibra para papel que foram reutilizadas na sua produção. Esse tipo de material apresenta baixas propriedades mecânicas, devido à ação dos processos de refinação e pela ação de químicos pelos os quais os mesmos foram submetidos. Na reutilização de fibras, ocorre que durante os tratamentos mecânicos, há a diminuição do comprimento das mesmas, assim como a perda das paredes externas, ocasionando tanto a diminuição da resistência à tração quanto da sua plasticidade (CAMPOS, 2012).

Segundo Campos (2010), a definição das matérias primas fibrosas recicláveis utilizadas para a fabricação de papel compreende dois grandes grupos: aparas e papéis usados. As aparas (em inglês, *trimming*), em conjunto com os materiais refugados e não utilizados, são

resultantes das operações industriais que transformam os papéis e cartões em uma variedade de produtos (pré-consumo). Já os papéis usados (em inglês, *waste paper*), são os papéis que já foram utilizados pelo consumidor final e são reutilizados no processo de produção (pós-consumo).

A produção de papel a partir de fibras recicladas em comparação à produção via fibra virgem, resulta em significativa economia de insumos necessários ao processo, como energia elétrica e água. É estimado que cada tonelada de papel reutilizado evita aproximadamente o corte de 15 a 20 árvores, reduzindo em até 74% a poluição atmosférica, além de gerar novos empregos (BENÍTEZ et al., 2008).

De acordo com Antunes (2001), os principais papéis que não podem ser reutilizados sejam por motivos sanitários ou pela interferência nas variáveis do processo de fabricação são: papel químico, etiquetas adesivas, autocolantes, papel térmico (para fax, por exemplo), envelopes, papel toalhas, lenços e guardanapos de papel, pratos, copos de papel e papel impermeabilizado.

3.2 Processo Kraft para obtenção de celulose

Segundo ABCTP (2016), citado por Batista (2017), existem diversos métodos para a preparação de pasta celulósica, desde os tratamentos mecânicos até os químicos, nos quais a madeira é submetida a pressão e calor, com temperaturas superiores a 150 °C e são expostas à químicos com o intuito de dissolver a lignina, havendo inúmeras variações entre os dois extremos.

O processo químico de obtenção de celulose nada mais é que a transformação da madeira em material fibroso, denominado polpa ou celulose industrial (FERREIRA, 2008). Ainda segundo o autor, para se fazer a separação das fibras, é necessário despender certa quantidade de energia química e/ou mecânica. Esse processo de separação é denominado como “Polpação”, que tem como objetivo principal a individualização das fibras, que é alcançada por meio da dissolução da lignina. Os principais processos de polpação química são a polpação alcalina, processo Kraft ou sulfato, polpação com sulfitos com base cálcio, polpação com sulfitos com base sódio, entre outros (GOMES, 2009).

No processo Kraft, a madeira é usada em forma de cavacos, sendo tratada com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em vasos de pressão, visando dissolver a lignina e ao mesmo tempo preservar a resistência das fibras (BATISTA, 2017). Segundo PPIC (2016), citado por Batista (2017), nesse processo é obtido uma pasta forte (kraft que significa

força/resistência em alemão), com rendimento entre 50 a 60% de conversão, onde o material obtido é comumente empregado na produção de papéis cuja a resistência seja uma variável importante.

O processo Kraft em comparação aos outros métodos de obtenção de celulose, se tornou mundialmente aplicado nas indústrias papeleiras, em virtude da alta qualidade das fibras obtidas em relação a resistência, sua versatilidade em termos de matéria-prima, tempos de cozimento mais curtos, da polpa celulósica poder ser branqueada a altos níveis de alvura e como fator principal a possibilidade de recuperação dos reagentes químicos e cogeração de energia (FORTUNATTO, 2014).

Em relação às desvantagens desse método, tem-se o alto custo de investimento na construção da fábrica e da planta de branqueamento, geração de gases odoríferos provenientes do enxofre, baixa alvura da polpa não branqueada e baixo rendimento de polpação (GOMES, 2009).

Segundo Carreiro (2009) o processo Kraft pode ser exemplificado por:

Madeira (fibras + ligninas) + reagentes químicos = “celulose” + lignina solúvel

Ou usando a terminologia industrial:

Madeira + licor branco (NaOH + Na ₂ S) = “celulose” + licor negro
--

O processo Kraft em sua totalidade, tem como início a preparação da madeira em forma de cavacos, cozimento nos digestores, lavagem da polpa aonde ocorre a extração do licor negro que é enviado para processamento na evaporação, sendo usado na caldeira de recuperação como combustível, continuando ainda com a etapa de recuperação dos produtos químicos na forma de fundido (*Smelt*) e por fim a caustificação que é onde se obtém novamente o licor branco de cozimento (CARREIRO, 2009).

3.2.1 PREPARO DA MADEIRA

Nessa etapa a madeira em forma de toras é reduzida a cavacos, com intuito de aumentar a superfície de contato entre o cavaco e o licor branco, facilitando assim o processo de impregnação. As toras chegam à indústria, descascadas, então são lavadas e encaminhadas ao picador, onde ocorre a redução de tamanho da madeira, que seguem para serem classificadas

em: cavacos aceitos, finos e rejeitos de maiores dimensões. Os cavacos aceitos são então removidos da pilha e estocados em um silo intermediário, de onde são transportados aos digestores (DEL GRANDE, 2004). Os cavacos superdimensionados retornam ao picador e os finos podem ser reprocessados separadamente, ou então queimados na caldeira para geração de energia (DE CASTRO, 2009).

Segundo Wehr e Barrichello (1992), citado por Mokfienski (2004), as dimensões dos cavacos são de extrema relevância para que ocorra uma impregnação homogênea e efetiva dos agentes químicos de cozimento para o interior da madeira. Essa distribuição efetiva e rápida dos agentes químicos assegura reações eficientes durante o cozimento e conseqüentemente, alta qualidade da celulose produzida.

Um estudo feito com madeiras de *Eucalyptus grandis* com densidades entre 450 a 550 kg/m³, apontou que, independentemente do tipo de madeira, nas condições de picagem e processo adotado, os cavacos com dimensões entre 2 e 6 mm de espessura apresentam melhores resultados de cozimento (WEHR; BARRICHELO, 1992).

3.2.2 POLPAÇÃO

A polpação ou digestão tem como objetivo desprender a celulose da madeira. Esse processo ocorre efetivando a solubilização da lignina, que é o constituinte responsável pela aderência das fibras de celulose ao cavaco. Essa etapa ocorre em equipamentos denominados digestores e é subdividida em cinco fases, sendo essas a impregnação, aquecimento, cozimento, lavagem e resfriamento (BATISTA, 2017).

3.2.2.1 Impregnação

A impregnação destina-se, como o próprio nome insinua, a impregnar os cavacos com licor branco à temperaturas entre 120 a 130 °C aproximadamente, sendo um estágio de grande relevância para a uniformidade do cozimento, qualidade e redução de rejeito (SANTOS, 2007).

Segundo Gomide (1979), os componentes químicos ativos do processo de impregnação são o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), sendo caracterizados com álcali ativo (AA = NaOH + Na₂S) ou na forma de álcali efetivo (AE = NaOH + 0,5 Na₂S). Além desses compostos, o licor branco contém carbonato de sódio (Na₂CO₃), que junto com o álcali ativo, formam o álcali total titulável (ATT = NaOH + Na₂S + Na₂CO₃) ou álcali total (ATT + sais de enxofre).

3.2.2.2 Aquecimento

Nessa etapa, o sistema de circulação forçada do licor branco aumenta a temperatura através do trocador de calor até atingir a temperatura de cozimento (SANTOS, 2007). O ar presente no interior da madeira ocasiona alguns tipos de resistências, como a formação de uma barreira natural à penetração do licor branco para o interior do cavaco e a dificuldade da madeira em afundar na fase líquida do processo, sendo assim necessário o aquecimento para a remoção tanto de água quanto do vapor presentes no cavaco (METSO, 2013a).

3.2.2.3 Cozimento

O cozimento se inicia a temperaturas entre 165 e 175 °C, onde permanece por um período suficiente para que se completem as reações de deslignificação, ocorrendo assim o ataque alcalino que gera a ruptura das moléculas de lignina em segmentos menores (FORTUNATTO, 2014).

3.2.2.4 Lavagem

Nesta etapa, ocorre a remoção do licor negro concentrado através da injeção de licor diluído de lavagem pela base do digestor, sendo enviado como fluido de resfriamento a temperatura de 135 °C aproximadamente. O licor negro é extraído através de peneiras e transportado para a recuperação, já o vapor liberado nessa fase é utilizado no processo de impregnação (CARREIRO, 2009).

3.2.2.5 Resfriamento

No fundo do digestor injeta-se licor diluído (água/licor) de resfriamento ou lavagem, proveniente das etapas posteriores do processo, possuindo temperaturas entre 60 e 80 °C (SANTOS, 2007). Os cavacos já cozidos, diluídos e resfriados são removidos uniformemente do digestor, onde o licor negro (mistura diluída de pasta e licor de cozimento) é direcionado para o sistema de depuração e lavagem (MARINS, 2012).

3.2.3 DEPURAÇÃO E LAVAGEM

Segundo Marins (2012), a polpa proveniente do cozimento possui impurezas não desejáveis ao produto final. Logo, é necessária a etapa de depuração que serve para remover os grandes fragmentos (cavacos não cozidos) e outros contaminantes sólidos da polpa, que em seguida é lavada em filtros a vácuo para a eliminação de todo licor negro aderente. A pasta já lavada segue para o branqueamento e o licor negro é direcionado para a etapa de recuperação.

Independentemente do método utilizado para a sua produção, a polpa contém diferentes tipos de agentes contaminadores. A remoção desses agentes viabiliza a produção de papéis que atendam às exigências (pureza, printabilidade, etc...) dos consumidores finais. A quantidade de impurezas presente na polpa afeta a quantidade de produtos químicos usados na planta de branqueamento, bem como o nível de erosão/desgaste dos equipamentos do processo. Portanto, é imprescindível que a quantidade de contaminantes presentes na polpa seja mantida a um nível aceitável (METSO, 2013b).

3.2.3.1 Deslignificação

Segundo Gomes (2009), citado por Batista (2017), a deslignificação com oxigênio é considerada uma continuação da polpação e definida como uma etapa de pré-branqueamento, pois é um estágio que tem ação mais “deslignificante” do que alvejante.

Conhecida como Pré-O₂, o estágio de deslignificação com oxigênio foi desenvolvido para amenizar os impactos ambientais causados pelos efluentes da planta de branqueamento, especialmente os relacionados aos compostos organoclorados (SIXTA et al., 2006). Os produtos químicos ativos usados nessa etapa são o oxigênio gasoso e licor branco oxidado.

Nas fábricas de celulose é comum a presença de plantas de oxidação de licor branco, que tem como função fornecer para a etapa de deslignificação e outras partes do processo um químico interno recuperado, como forma de aproveitar o licor da unidade sem o uso de hidróxido de sódio (NaOH) virgem para o controle de pH. Nesse processo, o licor branco recuperado é oxidado e dessa forma todo o sulfeto presente nesse licor é convertido para tiosulfato (Na₂S₂O₃) e sulfato de sódio (Na₂SO₄), (METSO, 2013c).

3.2.4 BRANQUEAMENTO

O branqueamento consiste em um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica, como a alvura, limpeza e pureza química (CARREIRO, 2009). Nessa etapa há a complementação da deslignificação (remoção da lignina

da fibra), onde são inseridos reagentes químicos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), ozônio (O_3), dióxido de cloro (ClO_2), dentre outros, visando uma polpa de excelente alvura e menor degradação da celulose, assim como a remoção de derivados da lignina ainda remanescentes na polpa e modificando quimicamente as substâncias coloridas, de modo a descorá-las (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

Segundo Santos (2007), as indústrias de papel e celulose apresentam em geral três tipos de linhas de branqueamento:

- *Standard*, que é um sistema de branqueamento com o uso de cloro elementar.
- ECF (*Elemental Chlorine Free*), o qual não há a utilização de cloro elementar (gás) dentro do processo, o que acarreta menores impactos ambientais.
- TCF (*Totally Chlorine Free*), branqueamento totalmente livre de cloro, seja ele gasoso ou presente na forma de algum composto.

3.2.5 DESAGUAMENTO E SECAGEM

O desaguamento consiste em retirar a água da celulose, reduzindo o seu percentual para 40 a 50 % de água, aproximadamente. Em seguida a polpa passa por uma etapa de secagem, visando a retirada da maior parte de umidade, a fim de produzir folhas de celulose, com cerca de 10% de umidade com um mínimo de defeitos possíveis e em menor tempo de produção (BATISTA, 2017; SANTOS, 2007).

Nas máquinas de secagem, após a formação da folha de celulose, a mesma é cortada e enfardada para ser comercializada. A outra parte da polpa é encaminhada às máquinas de papel, onde nestas, a massa de celulose recebe aditivos químicos para a produção de diversos tipos de produtos (SANTOS, 2007).

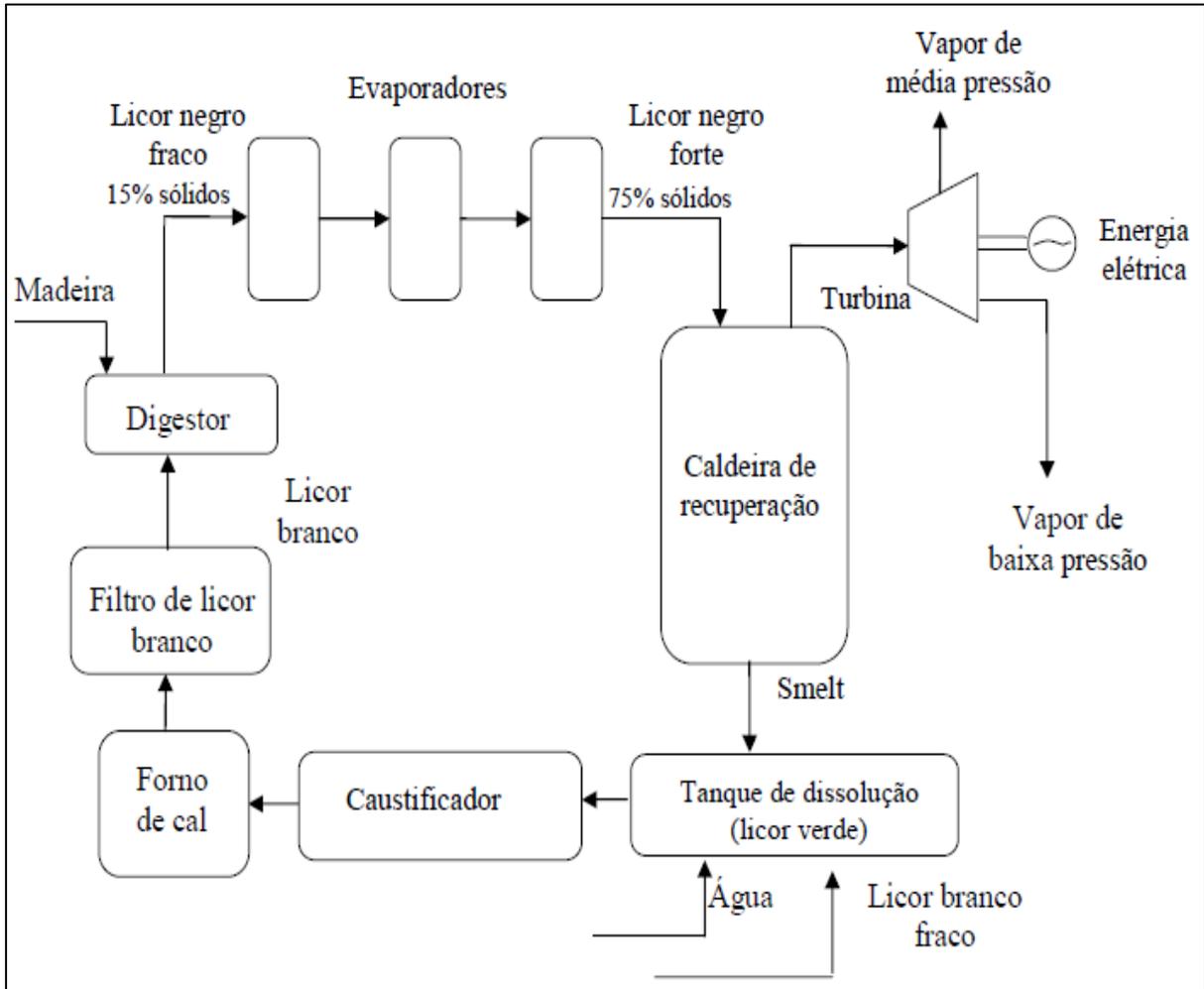
3.2.6 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO

O processo de recuperação dos reagentes químicos usados na obtenção de celulose acontece em três setores: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação, sendo essas etapas consideradas fatores importantes para a indústria, no ponto de vista ambiental e econômico (VELÁSQUEZ, 2000).

O principal objetivo da unidade de recuperação é minimizar as perdas dos compostos inorgânicos, sendo estes reciclados e reutilizados no digestor, gerar vapor de média e baixa pressão e energia elétrica tanto para o processo quanto para a empresa como um todo

(SANTOS, 2007). A figura 2 representa de forma simplificada um esquema da unidade de recuperação de uma indústria de papel e celulose.

Figura 2 – Esquema geral da unidade de recuperação na indústria de papel e celulose.



Fonte: Santos (2007).

3.3 Processo de fabricação de papel *tissue*

Segundo Campos (2010), os papéis para fins sanitários, também chamados de papéis *tissue*, são folhas ou rolos de papel com baixa gramatura, comumente utilizados em domicílios, instituições e empresas para a absorção e remoção de umidade, graxas e sujeira. A nomenclatura usual classifica os papéis sanitários em: papéis higiênicos (rolos usados nos toaletes, em folhas simples e múltiplas), papel toalha (em folha única ou dupla), guardanapos (em folha simples ou múltiplas) e lenços (em caixa ou pacotes).

O processo de fabricação de papel *tissue* consiste no tratamento químico, físico-químico e mecânico da polpa virgem ou reciclada, com o intuito de dar a esse material propriedades características exigidas pelo consumidor final, como maciez, absorção, brancura e higiene. O uso de químicos nesse processo é previsto também para tratamentos bactericidas e para evitar a formação de depósitos na máquina, mantendo assim, tubulações e reservatórios em boas condições de limpeza (CAMPOS, 2012).

3.3.1 PREPARO DE MASSA

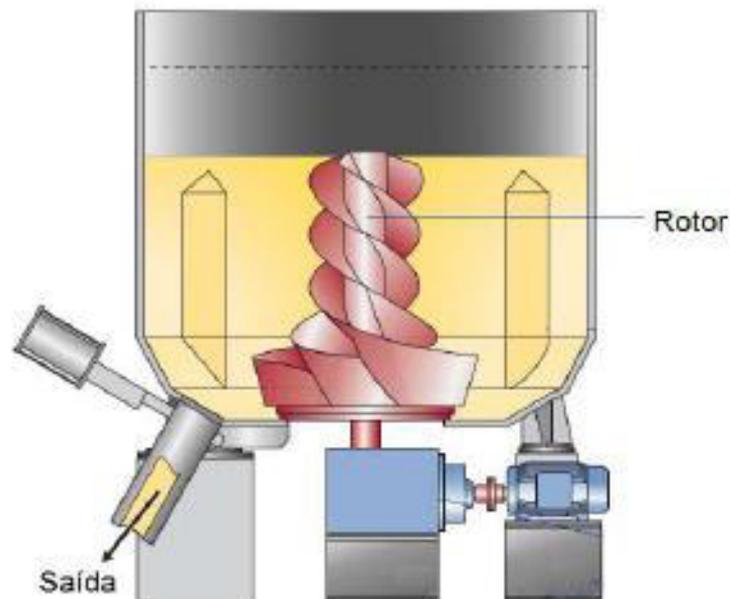
A etapa de preparo de massa tem como função a de efetivar tratamentos químicos, físico-químicos e mecânicos à polpa de celulose, dando-a propriedades necessárias para o uso na máquina de papel. Segundo Campos (2010), a chegada de fibras no preparo de massa pode ser realizada via tubulações com suspensão cuja consistência varia de 3 a 6 %, no caso de fábricas integradas (setor *tissue* conectado com o processo de fabricação de celulose), em folhas com blocos compactos de fibras resultantes de uma máquina secadora de celulose, com umidade em torno de 10%, ou em forma de rolos/material prensado no caso de refugos (material fora de especificação e aparas).

3.3.1.1 Desagregação

A desagregação é a primeira etapa no processo de preparo de massa, sua finalidade é gerar uma ação mecânica sobre os fardos de celulose com adição de água, para formar uma suspensão de fibras com consistência adequada para o bombeamento da mesma para as etapas posteriores.

Esse processo de desagregação e hidratação da polpa ocorre em equipamentos chamados *Hydrapulper* ou simplesmente *pulper* (figura 3), cuja estrutura corresponde a um tanque de aço contendo um rotor provido de hélices, que é a peça responsável pela geração de turbulência para fazer com que as fibras fiquem em suspensão de forma homogênea dentro do tanque. Abaixo do rotor, encontra-se a câmara de extração que é coberta por uma placa perfurada, também conhecida como placa extratora, através da qual a polpa desagregada é retirada do *pulper*. Os orifícios da placa perfurada possuem diâmetro que varia de 6 a 30 mm em função do tipo de matéria prima a ser desagregada. Esse desagregador é alimentado por uma esteira transportadora e pode ser processado em bateladas (periódico) ou de forma contínua (CAMPOS, 2012).

Figura 3 – Representação de um desagregador *Pulper*.



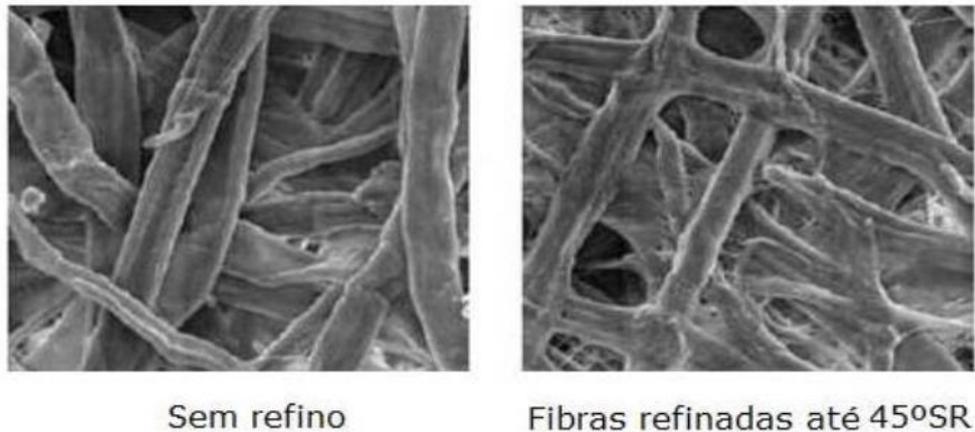
Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose

3.3.1.2 Refinação

A refinação é o tratamento mecânico efetuado sobre a polpa, de forma completamente desagregada, que tem por objetivo gerar mudanças na estrutura das fibras que compõem a massa celulósica. As ações mecânicas exercidas nas fibras são de corte, esmagamento e fibrilação, resultando no aumento de algumas propriedades como resistência física, absorção, porosidade e algumas propriedades ópticas (DRUMMOND, 2004; CAMPOS, 2010).

O processo de refinação ocorre com a imersão das fibras ligno-celulósicas em água, onde a superfície e os poros da mesma absorvem esse fluido, causando inchamento interno que é mantido pela estrutura da própria fibra. Ao entrar no refinador, essas fibras são sujeitas a um intenso tratamento mecânico, quebrando as ligações que ligam a estrutura da mesma, permitindo a separação das suas paredes superficiais. Nesse processo, fibrilas são destacadas do corpo principal da fibra, expondo novas superfícies que absorvem mais água e geram novas ligações entre as mesmas, resultando no aumento da resistência da polpa (CAMPOS, 2012). A figura 4 representa uma análise feita em laboratório, onde à esquerda tem-se uma polpa não refinada e à direita fibras refinadas com moinho PFI até 45 °SR.

Figura 4 – Comparação entre fibras sem refino e com refino até 45 °SR.



Fonte: Yasumura et al. (2007)

O grau de refinação varia em função das características do papel que se pretende fabricar. Essa etapa é realizada em refinadores cônicos e/ou discos (figura 5), onde um jogo de disco é fixo, chamado estator, e o outro é rotativo, chamado rotor. O rotor trabalha sendo pressionado contra o estator e a polpa é transportada entre eles, acarretando o processo de refinação na fibra de celulose (DRUMMOND, 2004).

Figura 5 – Representação de um refinador de discos.



Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

3.3.1.3 Depuração

Na etapa de depuração é onde ocorre a limpeza da mistura de celulose com os demais componentes da receita para a produção do papel *tissue*, destinando-se a remover corpos

estranhos e impurezas indesejáveis para a aparência e finalidade da folha de papel. Essas impurezas podem vir de várias fontes como da matéria prima fibrosa, do uso de fibra reciclada, impurezas introduzidas durante o transporte da polpa, excesso de produtos químicos, resíduos provenientes de equipamentos, água do processo, entre outros (CAMPOS, 2010).

Os sistemas de depuração mais conhecidos são os depuradores centrífugos ou ciclones e os depuradores verticais. O funcionamento nos depuradores centrífugos ocorre de forma que a suspensão de fibras entra tangencialmente sob pressão provocando um movimento de rotação interna (vórtice), gerando uma força centrífuga que retira, por diferença de densidade, todas as impurezas ou contaminantes mais pesados que as fibras. Os depuradores verticais são constituídos de uma carcaça cilíndrica vertical, no interior da qual existe uma peneira perfurada que retém as impurezas, deixando passar somente a massa já depurada (DRUMMOND, 2004).

3.3.1.4 Aditivos

Além dos tratamentos mecânicos exercidos na fibra celulósica por equipamentos do processo de fabricação do papel *tissue*, alguns aditivos químicos são necessários ao processo para dar propriedades específicas ao papel com o intuito de atender as exigências do consumidor final. Segundo Cabral e Pires (2011), esses aditivos podem ter como finalidade dar ou melhorar as características da polpa para a sua entrada na máquina de papel ou também auxiliar na eliminação e controle de certos problemas de contaminação durante a operação do sistema, esses produtos são:

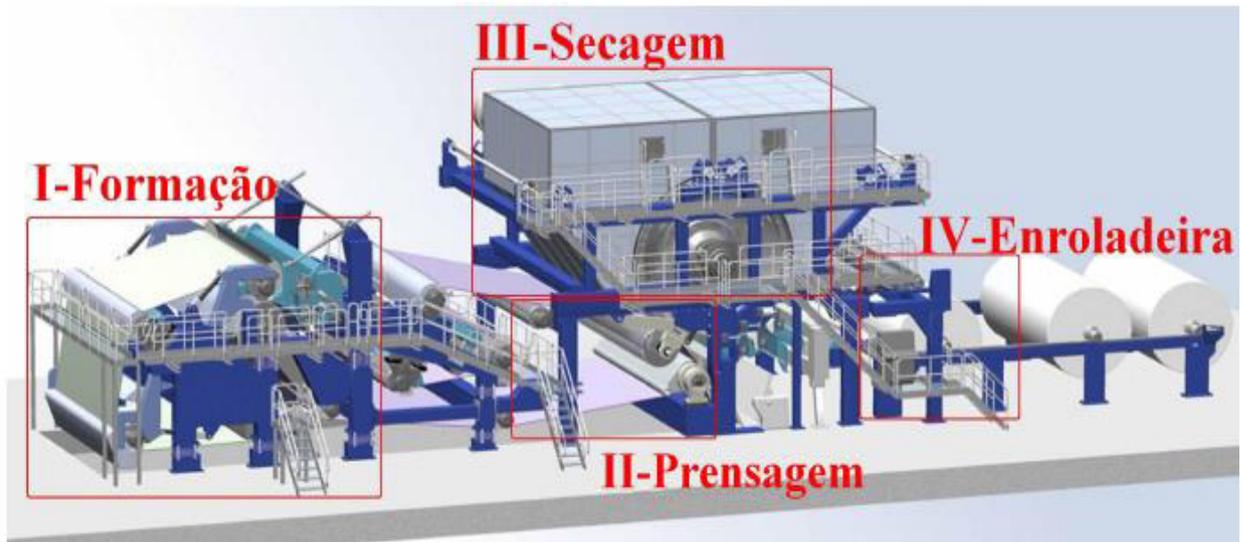
- Adesivos para melhorar as propriedades secas do papel;
- Adesivos para melhorar as propriedades úmidas do papel;
- Flocculantes;
- Auxiliares de retenção;
- Auxiliares de drenagem;
- Agentes tensoativos;
- Microbiocidas;
- Controladores de espuma;
- Controladores de pH ácidos e alcalinos.

Segundo Campos (2010), existem dois tipos básicos de aditivos: funcionais e auxiliares. Os aditivos funcionais são aqueles que fazem parte da receita (*furnish*) do papel e que conferem propriedades físicas e ópticas desejáveis para cada especificação produzida. Já os aditivos auxiliares são aqueles que fornecem condições para que o processo de produção do papel obtenha um melhor desempenho, sem necessariamente fazer parte da receita do mesmo, como o uso de bactericidas ou no caso de antiespumantes que são usados para evitar a formação de depósitos na máquina contínua e manter limpas as tubulações e reservatórios de incrustações.

3.3.2 MÁQUINA DE PAPEL TISSUE

Segundo Barros (2006), a função da máquina de papel é remover a água da suspensão de fibras proveniente do circuito de preparo de massa e auxiliar na formação da folha de papel. Essa máquina é constituída por quatro importantes seções: formação, prensagem, secagem e enroladeira. A figura 6 representa a divisão esquemática de uma máquina de papel *tissue* modelo *Crescent Former*.

Figura 6 – Representação de uma máquina de papel *tissue Crescent former*.



Fonte: Barros (2006).

3.3.2.1 Formação

Na seção de formação, um jato de suspensão de fibras proveniente da caixa de entrada atinge uma tela formadora, gerando a folha de papel (BARROS, 2006). A caixa de entrada

encontra-se no início da máquina e tem como funções básicas a distribuição da massa através de um jato calibrado sobre toda a largura da máquina, gerar um perfil transversal de gramatura através do ajuste de espessura do jato, produzir turbulência na injeção de massa para inserir de forma homogênea a suspensão de celulose na tela, evitando a floculação de fibras, e por fim ter influência sobre o jato para dirigi-lo (velocidade e condições de incidência). Nessa etapa também ocorre o desaguamento inicial através dos rolos de sucção, onde a água é aspirada da folha de papel por meio de zonas de vácuo.

3.3.2.2 Prensagem

Após a formação, o papel segue sobre o feltro (vestimenta da máquina) para a seção de prensagem, onde ocorre a remoção de água por compressão mecânica e ação de vácuo. Outra função importante da etapa de prensagem é a de transferir a folha de papel do feltro para o cilindro secador *Yankee*, que se encontra na etapa seguinte de secagem (BARROS, 2006).

Os rolos de pressão, além de aderir a folha à superfície do cilindro *Yankee*, reduzem mecanicamente o conteúdo de umidade através da transferência de água para o feltro transportador, onde frequentemente é usado vácuo ao primeiro rolo para auxiliar nesse processo e para prevenir que a folha seja lançada fora do rolo de pressão nas operações com altas velocidades (CAMPOS, 2012).

Segundo Drummond (2004), ao sair das prensas para a fase seguinte do processo, a folha ainda contém 60 a 65% de água, onde em máquinas mais modernas, com determinados tipos de papel, esse número pode chegar entre 50 a 55%.

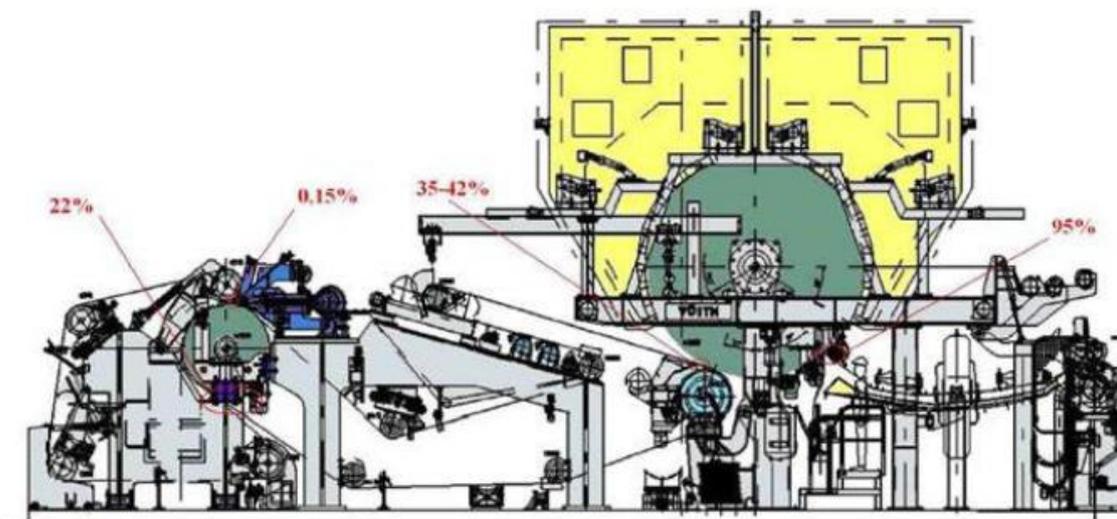
3.3.2.3 Secagem

A etapa de secagem consiste no cilindro *Yankee* e capota de insuflamento, onde o cilindro realiza a remoção de água por condução de calor e a capota por convecção de calor. O processo de secagem ocorre com o uso de vapor saturado no interior do cilindro, cuja energia térmica é transmitida à folha, enquanto que a secagem na parte externa da folha é realizada com a capota do tipo de alta eficiência, que inclui um sistema de controle de fluxo de ar e aquecedores com regulação digital (CAMPOS, 2012).

A separação da folha seca do cilindro *Yankee* ocorre com o uso de lâminas ou rascas de crepagem, que além de desprender a folha servem como variável de controle de maciez da mesma. Ao final da etapa de secagem, pode-se obter teores seco da folha entre 92 a 95 %,

tendo como teor seco a quantidade de massa de fibras em 100 gramas de suspensão, onde quanto maior for essa variável, menor será a quantidade de água presente na folha (CAMPOS, 2010; BARROS, 2006). A figura 7, mostra de forma sequencial os valores de teor seco durante todo o percurso da folha na máquina de papel.

Figura 7 – Valores de teor seco da folha de papel nas seções de uma máquina *tissue*.



Fonte: Barros (2006).

3.3.2.4 Enroladeira

Após a secagem da folha, o papel é destacado do cilindro *Yankee* e segue para a enroladeira, onde são formados os rolos jumbos. Contudo, antes da folha chegar no processo de enrolamento, a mesma passa por uma seção de calandragem de máquina, que consiste em um conjunto de rolos metálicos sobrepostos uns aos outros num cavalete que os sustentam, com a finalidade de intensificar a lisura e o brilho do papel a ser enrolado. Quanto maior a umidade da folha, melhor será a calandragem, pelo fato das fibras encontrarem-se num estado mais plástico (CAMPOS, 2012).

A calandra é usada para o acerto da espessura e aspereza do papel, enquanto que na enroladeira, a folha contínua de papel vai sendo enrolada até um determinado diâmetro, finalizando no estado de bobinas que partem para vários processos de beneficiamento, como por exemplo, a conversão de papéis *tissue* em papel sanitário (DRUMMOND, 2004).

3.4 Contaminação na produção de papel *tissue*

Na produção tanto da polpa de celulose quanto do papel *tissue*, é comum a presença de algumas impurezas provindas da matéria-prima ou que são geradas dentro de ambos os processos. Podem ser encontrados contaminantes inorgânicos como cargas minerais, materiais orgânicos como os adesivos naturais *pitch*, resinas, breu e óleo, assim como adesivos provindos de materiais reciclados como os *stickies*: colas, tintas e corantes (GALLO, 2014).

Muitos desses contaminantes se encontram na forma de materiais coloidais dispersos na polpa celulósica, sendo gerados através do cozimento da madeira e na interação com os aditivos usados no processo Kraft. Durante a polpação da madeira, no refino e branqueamento, dependendo das condições de temperatura e pH esses materiais resinosos podem ser liberados na forma de partículas coloidais. Enquanto permanecem em estado coloidal, essas partículas ficam dispersas e não geram impactos negativos ao processo, porém, se esse estado de equilíbrio se desfaz, as partículas coloidais, em parte ou no todo, podem se precipitar e gerar depósitos que se impregnam tanto nas fibras de celulose quanto nas paredes de tubulações e equipamentos (CAMARA, 2003).

A insolubilização é a etapa inicial para a formação de depósitos ou incrustações. Resinas que foram tornadas insolúveis são geralmente precipitadas pela redução de pH e a formação de sais insolúveis no processo. A presença desses depósitos gera impactos na qualidade do papel, na produção do mesmo, pela interrupção de equipamentos para limpeza, reduzindo a eficiência/drenagem da máquina e por fim, impactando nos custos do processo pelo uso de tratamentos químicos e mecânicos para o controle desses agentes de contaminação e pela substituição de peças e equipamentos da máquina de papel (BASSA, 2018).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 AMOSTRAS

Foram utilizadas amostras de incrustações de um feltro contaminado com 45 dias de uso, do tanque de massa recuperada e da calha de água branca da máquina de papel para as análises de caracterização dos contaminantes. Para as análises de monitoramento de sujeira do processo e efetividade dos químicos, foram coletadas amostras de polpa de celulose úmida e água dos principais reservatórios e das vias de alimentação dos equipamentos de depuração, *Cleaners e Multiscreen*, da planta de produção de papel *tissue*, como exposto na tabela 2.

Tabela 2 – Pontos de coletas de massa e água na unidade de produção *tissue*.

Descrição	Ponto de Coleta
Entrada do Filtro Engrossador	Torre HD
Saída do Filtro Engrossador	Tanque de Massa Não Refinada
Saída do Filtro Engrossador	Tanque de Água Turva
Saída do Filtro Engrossador	Tanque de Água Clara
Entrada dos <i>Cleaners</i>	Tanque de Mistura
Entrada dos <i>Cleaners</i>	Calha de Água Branca
Entrada dos <i>Cleaners</i>	Entrada do 1º Estágio de <i>Cleaner</i>
Entrada de Depuração	Entrada Depurador <i>Multiscreen</i>
Saída de Depuração	Saída Depurador <i>Multiscreen</i>
Entrada Filtro Engrossador	Tanque de Estocagem de Água Branca
Saída Filtro Engrossador	Tanque de Massa Recuperada
Saída Filtro Engrossador	Tanque de Água Turva
Saída Filtro Engrossador	Tanque de Água Clara

Fonte: Autor.

4.1.2 QUÍMICOS

Para os testes de redução de contaminantes no processo foram utilizados dois produtos, DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871, ambos fornecidos pela empresa

Solenis. Para a escolha desses produtos, geralmente são feitos ensaios laboratoriais prévios pelo fornecedor com amostras do material a ser tratado (polpa e/ou água), obtendo assim resultados com a faixa de dosagem ótima dos químicos no sistema a ser beneficiado.

4.2 Local da pesquisa

O presente estudo foi desenvolvido na empresa Suzano Papel e Celulose – Unidade Imperatriz (MA) no setor de Fabricação Tissue. As análises químicas e físicas das amostras coletadas foram feitas pelo Laboratório Central da empresa, setor referente à Qualidade & Processo da planta de produção de celulose e pelo Laboratório Solenis na cidade de Wilmigton nos Estados Unidos (EUA).

4.3 Instrumentos/equipamentos/softwarees utilizados

4.3.1 *SOFTWARES*

Para o tratamento de dados, foram utilizados os seguintes softwares:

- Excel 2016 Pacote Office 365.
- PI System do fornecedor *OSIsoft*, com o uso das ferramentas PI ProcessBook 2012 versão 3.3.0.949 e PI DataLink (interface do ProcessBook com Excel).
- Minitab 17, versão 17.3.1.

4.5 Análises, métodos e procedimentos experimentais

4.5.1 ANÁLISES

Foram feitas análises químicas e físicas com duas finalidades diferentes. A primeira consistiu na caracterização das incrustações encontradas no processo. A segunda teve como objetivo monitorar a sujidade do sistema e analisar a efetividade dos químicos DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871 na redução dessa variável.

4.5.1.1 Análises de Identificação

- Cinzas a 900 °C;
- Extraíveis por Diclorometano;
- Espectroscopia IR (Infravermelho);
- Espectrometria de Emissão Atômica;
- Teores de Orgânicos e Inorgânicos;
- Extrativos em Acetona;
- Insolúveis em Ácido Clorídrico;
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

4.5.1.2 Análises de Monitoramento

- Determinação de *Pitch* Coloidal em polpa celulósica;
- Determinação de Metais por Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado de Emissão Óptica (ICP-OES);
- Análise de Demanda Iônica;
- Retenção de Fibras Total;

4.5.2 MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em três etapas de análises, onde a primeira consistiu nas coletas de amostras de incrustações com o intuito de caracterizar os contaminantes presentes nas mesmas. A segunda etapa foi de extrair dados do software *PI System* para estudar as principais variáveis de processo que poderiam estar influenciando na geração de impurezas no sistema. Por fim, na terceira etapa foram coletadas amostras de massa e água de alguns pontos da planta industrial com o intuito de analisar a efetividade dos químicos DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871 na redução da sujidade no sistema.

4.5.2.1 COLETAS DE AMOSTRAS

Em uma das paradas programadas da máquina de papel, foram coletadas amostras de incrustações do tanque de massa recuperada e da calha de água branca, sendo armazenadas em pequenos sacos plásticos com lacre. Uma parte de um feltro contaminado foi recortada e armazenada em saco plástico devidamente lacrado. Esses materiais foram enviados aos laboratórios para as análises de caracterização.

Para as análises de monitoramento, foram feitas coletas diárias de massa de celulose e água em frascos plásticos de 500 mL em 13 pontos diferentes da planta de fabricação do papel *tissue* como já especificado na tabela 2.

Durante todo o estudo, as amostras coletadas foram enviadas aos laboratórios para a efetivação das análises químicas e físicas das mesmas, onde com os resultados recebidos foram feitas as interpretações dos dados para a análise do processo.

4.5.2.2 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO

Com uso do software *PI System* e utilizando a ferramenta *PI DataLink*, que gera a interface entre o *PI ProcessBook* e Excel, foram extraídos dados dos medidores de pH de três importantes pontos do processo: torre HD, tanque de massa não refinada e da caixa de entrada da máquina de papel, assim como a concentração de peróxido de hidrogênio e de cloro livre na polpa provinda da torre HD que abastece o setor de produção *tissue*, em que com os dados obtidos foram plotados gráficos para analisar a influência dessas variáveis no aumento de sujidade do sistema.

4.5.2.3 DOSAGEM DE QUÍMICO

Como alternativa de remediação dos contaminantes e do lixo iônico dentro do processo, foram feitos testes com dosagem de químicos de forma contínua e também em dias intercalados (de acordo com a disponibilidade da máquina de papel) usando 0,5 kg/ton de polpa do produto DETAC DC786C, sendo dessa dosagem 60% inserida no tanque de mistura e 40% no tanque de água branca da máquina de papel. Já o Microfixante Perform PC1871 foi dosado na proporção de 0,3 kg/ton de polpa no tanque de máquina da unidade, localizado logo após o tanque de mistura já citado. As dosagens nos tanques foram feitas de forma automática utilizando *skids* de dosagem de químicos da empresa Solenis. Essas concentrações de dosagens foram propostas pelo próprio fornecedor dos químicos, devido aos resultados de testes prévios feito pelo mesmo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados das Análises de Identificação de Contaminantes

5.1.1 ANÁLISES DE AMOSTRA DE FELTRO

Uma amostra de feltro contaminado (vestimenta da máquina de papel) foi coletada pela empresa Solenis, atual fornecedora de químicos para o setor *tissue* na unidade Suzano Imperatriz. Esse feltro foi mantido em uso durante 45 dias em máquina até a ocorrência da contaminação no mesmo. A amostra coletada foi enviada ao laboratório da Solenis na cidade de Wilmigton nos Estados Unidos (EUA), onde foram realizadas as análises de Cinza a 900 °C e Extraíveis em Diclorometano para complementar as análises de Espectroscopia de Infravermelho (IR) e Espectrometria de Emissão Atômica.

5.1.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Com o uso do material obtido pela extração em diclorometano da amostra de feltro, foi efetivada a análise de espectroscopia de infravermelho, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 3, em ordem crescente de presença de constituintes orgânicos no material analisado.

Tabela 3 – Presença de constituintes orgânicos em amostra de feltro.

Constituinte	Presença
Hidrocarbonetos Alifáticos	Principal
Ésteres Orgânicos	Presente
Sais de Ácidos Orgânicos	Menor
Oléo Silicone	Menor
Ácidos Orgânicos	Vestígio

Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

Os resultados apontaram a presença majoritária de hidrocarbonetos alifáticos e ésteres orgânicos na amostra de contaminante. Uma das fontes de hidrocarbonetos alifáticos dentro do processo de produção de papel *tissue* pode ser o uso de aditivos antiespumantes, que são substâncias tensoativas gordurosas que previnem a formação de espuma e sedimentações

associadas ao processo (CAMPOS, 2012). Os óleos e graxas também são outras fontes desses constituintes. Os hidrocarbonetos alifáticos são relatados nas interpretações via infravermelho quando os picos de hidrocarbonetos são mais intensos do que se pode contabilizar com outros compostos orgânicos detectados no espectro obtido da amostra.

Os ésteres e ácidos orgânicos podem ser originários de contaminantes naturais da madeira como o *pitch*, material esse liberado nas etapas de polpação e branqueamento da massa de celulose usada na máquina de papel, podendo estar nas formas de ácidos de resinas e/ou ácidos graxos. É comum reportar-se como ácido orgânico quando não é possível diferenciar as resinas de ácidos graxos pela análise de espectroscopia de infravermelho.

5.1.1.2 Espectrometria de emissão atômica

Com as cinzas resultantes da calcinação a 900 °C dos contaminantes presentes no feltro, foi efetivada a análise de espectrometria de emissão atômica, obtendo-se os resultados expostos na tabela 4.

Tabela 4 – Presença de constituintes inorgânicos em amostra de feltro.

Constituinte	Forma	Presença (%)
Silício	SiO ₂	59
Magnésio	MgO	34
Cálcio	CaO	2
Ferro	Fe ₃ O ₄	2
Alumínio	Al ₂ O ₃	2
Sódio	Na ₂ O	1

Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

Os resultados desta análise representam uma medida aproximada do conteúdo mineral da amostra, em que se observou a presença acentuada dos óxidos de silício (SiO₂) e Magnésio (MgO). As fontes de óxido de silício podem ser devido a presença de areia, talco, antiespumantes e argila dentro do processo. A fonte de magnésio na forma de óxido pode ser explicada pela presença de talco no sistema, material associado à presença de depósitos de *pitch* por seu uso como adsorvente na planta de produção de celulose. O talco é um silicato de magnésio tipicamente combinado com óxido de silício, constituinte esse de composição

majoritária na amostra de feltro analisada, o que reforça a existência de talco como contaminante.

5.1.2 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE INCRUSTAÇÕES

Em uma das paradas da máquina de papel, foram coletadas amostras de incrustações em dois reservatórios do processo *tissue*, em específico na calha de água branca e no tanque de massa recuperada, como pode ser visto na figura 8.

Figura 8 – a) Amostra de incrustação na calha de água branca. b) Amostra de incrustação no tanque de massa recuperada.



Fonte: Autor.

Essas amostras de incrustações foram analisadas pelo Laboratório Central do setor de Qualidade & Processo na unidade Suzano Imperatriz, onde foram feitas as análises gravimétricas de teores orgânicos e inorgânicos, extrativos em acetona e insolúveis em ácido clorídrico, assim como a análise qualitativa de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

5.1.2.1 Análises gravimétricas

Na tabela 5 estão expostos os resultados obtidos nas análises gravimétricas mencionadas, observando que os percentuais são complementares entre as análises, por exemplo, o percentual de extrativos em acetona está relacionado ao teor de material orgânico

na amostra, assim como o percentual de insolúveis em ácido clorídrico se vincula ao teor de material inorgânico encontrado.

Tabela 5 – Análises gravimétricas de incrustações.

Análise	Calha de Água Branca	Tanque de Massa Recuperada
Teor Orgânico	34,5 %	69,1 %
Extrativos em Acetona (<i>Pitch</i> – Orgânico)	17,6 %	6,6%
Teor Inorgânico	65,5 %	30,9%
Insolúveis em HCl (Talco – Inorgânico)	63,0 %	26,0%

Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

Na calha de água branca foi observado um maior teor de material inorgânico, onde, através da extração com ácido clorídrico, 63% desse material inorgânico refere-se a componentes insolúveis nesse solvente e 17% do material orgânico encontrado é solúvel em acetona. Essas informações indicam a presença tanto de talco quanto de *pitch* nesse reservatório, contudo, ao observar a amostra coletada é visível a maior quantidade de material com coloração branca, o que aponta a presença majoritária de talco em relação ao *pitch*.

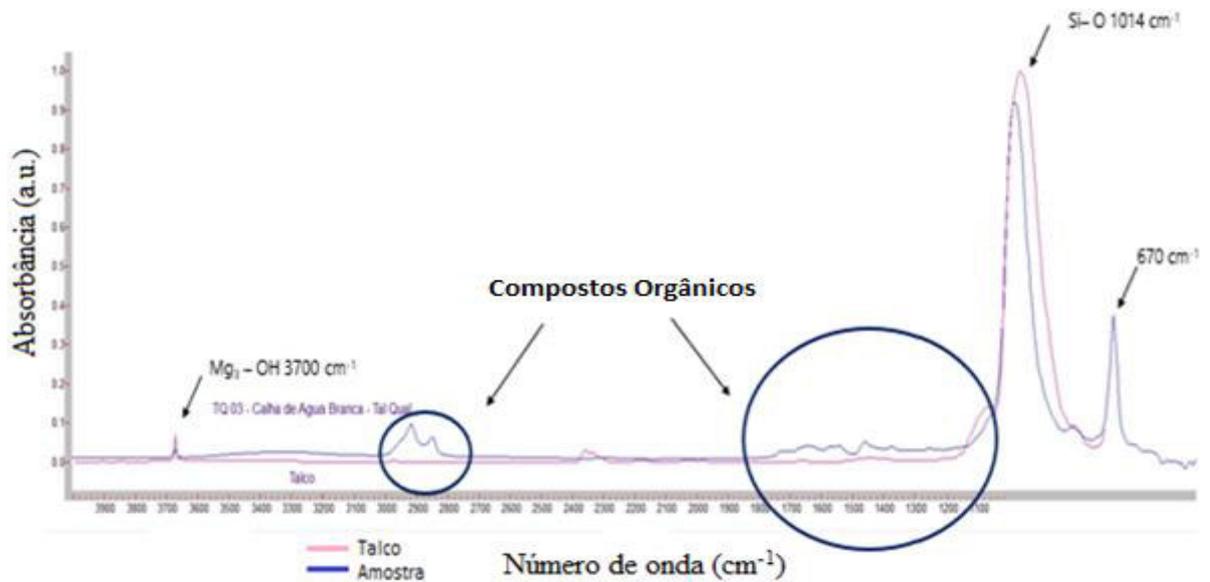
No tanque de massa recuperada, obteve-se maior teor de material orgânico. Cerca de 6,6 % desse material é de compostos solúveis em acetona e 26% do material inorgânico encontrado são insolúveis em ácido clorídrico. Tais números indicam novamente a presença de talco e *pitch* nesse tanque, porém, pela coloração mais escura da incrustação coletada, pode-se concluir que a nível visual há a maior impregnação de *pitch* nesse reservatório.

5.1.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros obtidos através da análise via FTIR indicaram a presença de talco nas amostras de incrustações da calha de água branca e tanque massa recuperada, isto é indicado pelos picos nos números de onda de 3700 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 670 cm^{-1} . Devido à presença predominante de talco nos materiais analisados, as bandas características de absorção de compostos orgânicos como o *pitch* ficaram com baixa intensidade em ambos os espectros, sendo evidenciados nos números de onda de 2953 e 2853 cm^{-1} (estiramento de ligações C-H) e

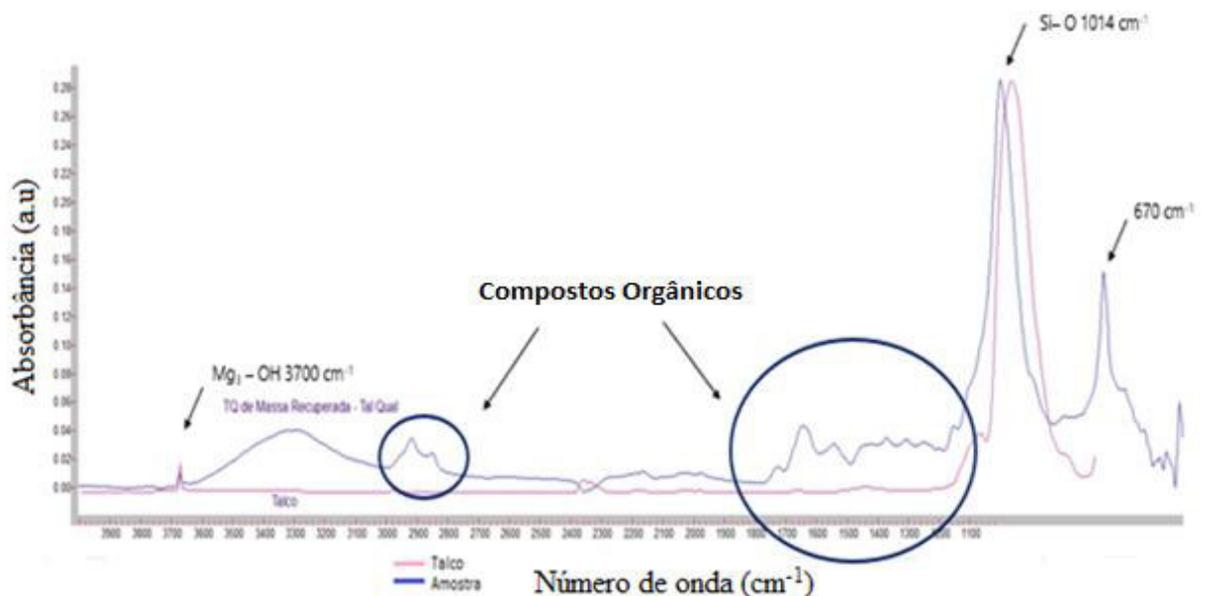
banda de menor intensidade em 1700 cm^{-1} (estiramento de ligação C=O), sugerindo a presença de compostos alifáticos, principalmente hidrocarbonetos e ácidos graxos nas amostras, porém, de forma mais acentuada no espectro do tanque de massa recuperada, como pode ser visto nas figuras 9 e 10, o que reforça a maior contaminação por material orgânico nesse reservatório (CRUZ et al., 2006).

Figura 9 – Espectro amostra de incrustação da calha de água branca.



Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

Figura 10 – Espectro amostra de incrustação do tanque de massa recuperada.



Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

5.2 Estudo de variáveis do processo

Após a caracterização das amostras de incrustações analisadas, foram feitos estudos das variáveis que podem estar influenciando na precipitação do talco e *pitch* dentro do processo de produção do papel *tissue*, entre elas são o pH, residual de peróxido de hidrogênio, cloro livre e demanda iônica da massa de celulose usada como alimentação do sistema. Os resultados desse estudo foram extraídos do banco de dados do PI *System*, software esse que recebe e armazena todas as informações dos medidores de variáveis de processo da fábrica Suzano Papel e Celulose unidade Imperatriz.

5.2.1 CONTROLE DE pH

De acordo com Scott (1940), a existência de variação de pH dentro de um processo afeta a adsorção iônica de cargas minerais, a mobilidade iônica, a interação cola/fibra, o comportamento dos agentes de retenção e dos demais aditivos utilizados nos processos de produção de papel. O pH está diretamente relacionado a disponibilidade de sítios aniônicos presentes na fibra de celulose, uma vez que essa variável desloca a reação fibra/água, podendo assim afetar as interações entre as fibras e das mesmas com os produtos químicos adicionados no sistema (DA SILVA, 2010). As equações 1, 2 e 3 representam o efeito do pH na ionização do grupo carboxílico da fibra de celulose.



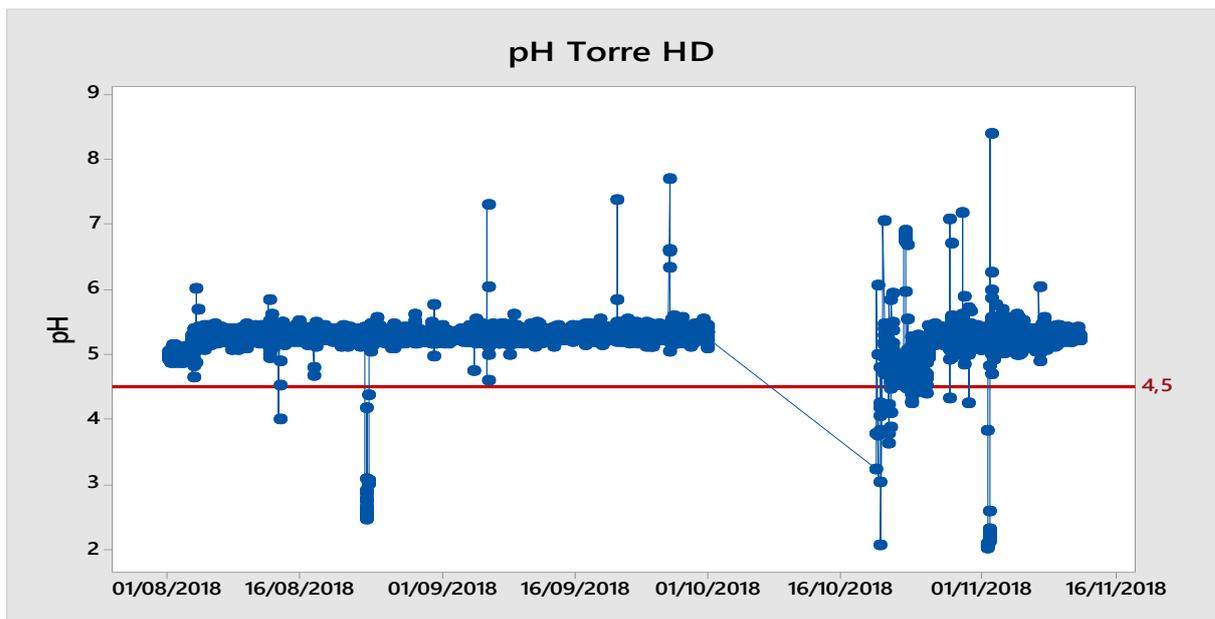
Em meio alcalino, pH alto, há o aumento de sítios aniônicos disponíveis na superfície das fibras. Já com redução do pH do sistema, o efeito é contrário, onde a reação de ionização dos grupos carboxílicos tende a se reverter, diminuindo a presença de sítios aniônicos na fibra de celulose. Segundo Da Silva (2010), a variação de pH na produção de papel tem influência direta na drenagem da mesa plana (formação da folha), na retenção de finos, na geração de espuma no processo e também na formação de depósitos químicos ou microbiológicos no sistema.

Com o uso do banco de dados do *PI System*, foram feitas as extrações de informações dos pHmetros de três pontos do processo, sendo eles a torre HD, tanque de massa não refinada e caixa de entrada da máquina de papel.

A figura 11 representa o comportamento do pH da massa de celulose úmida na torre HD, que é o reservatório de polpa celulósica resultante da etapa de branqueamento, onde a mesma é enviada ao setor *tissue* via tubulação, característica de fábricas de papel integradas. Nesse gráfico, foi possível observar que o pH da massa provinda da unidade de produção de celulose possui um visível patamar de estabilidade, tendo como média um pH igual a 5,2, valor esse acima de 4,5 que é o valor mínimo de pH aceitável para o uso dessa polpa no setor *tissue*.

Os picos apontados nesse mesmo gráfico, representam ajustes efetivados no processo durante o período analisado, incluindo as operações pós parada geral da unidade de celulose, contudo, a estabilização é retomada ficando com pH acima do exigido para a produção do papel *tissue*.

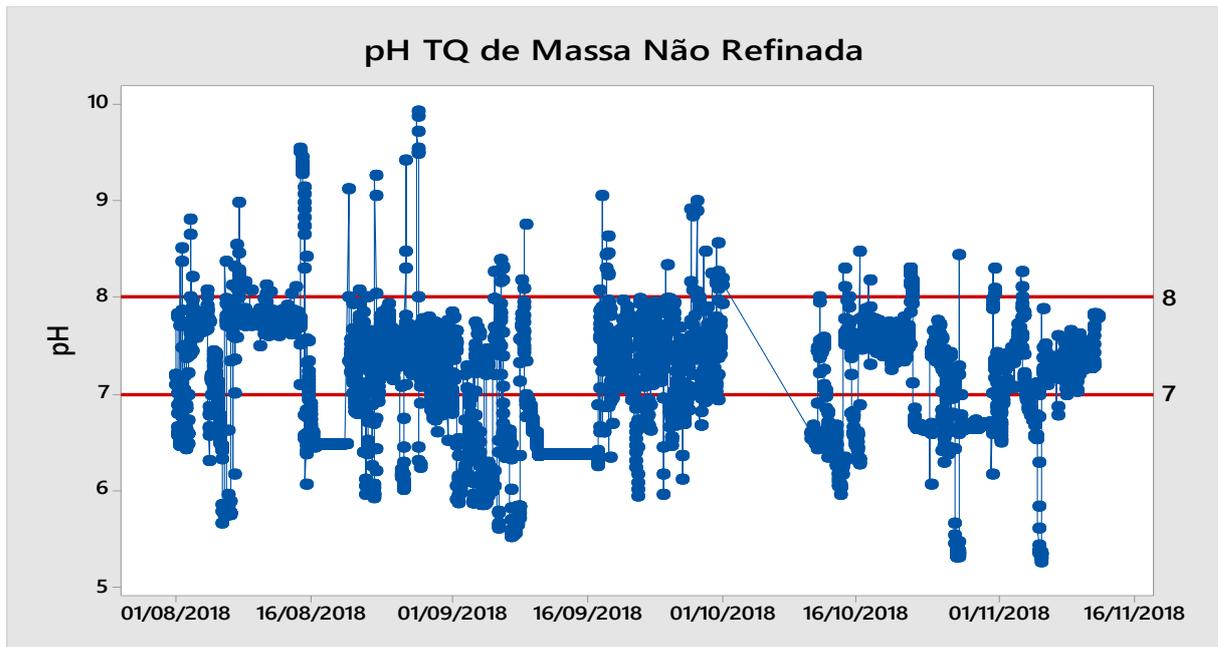
Figura 11 – pH torre HD.



Fonte: Autor.

A figura 12 mostra o pH no tanque de massa não refinada. Esse reservatório é onde a massa que chega via tubulação da planta de celulose é estocada no setor *tissue*. Nesse ponto também ocorre o ajuste de pH da polpa de celulose com o uso de um produto alcalino, para assim poder ser usada nas etapas posteriores no processo de produção de papel.

Figura 12 – pH do tanque de massa não refinada.



Fonte: Autor.

É possível observar a grande instabilidade do pH nesse tanque, o que pode ser explicado pela ineficiência da dosagem do produto alcalino nesse ponto. Contudo, no último mês de amostragem dos dados, observa-se a diminuição da variação de pH, onde essa variável segue entre os limites de 7 e 8, que são os valores de pH adequados para a refinação da fibra de celulose nos refinadores do processo.

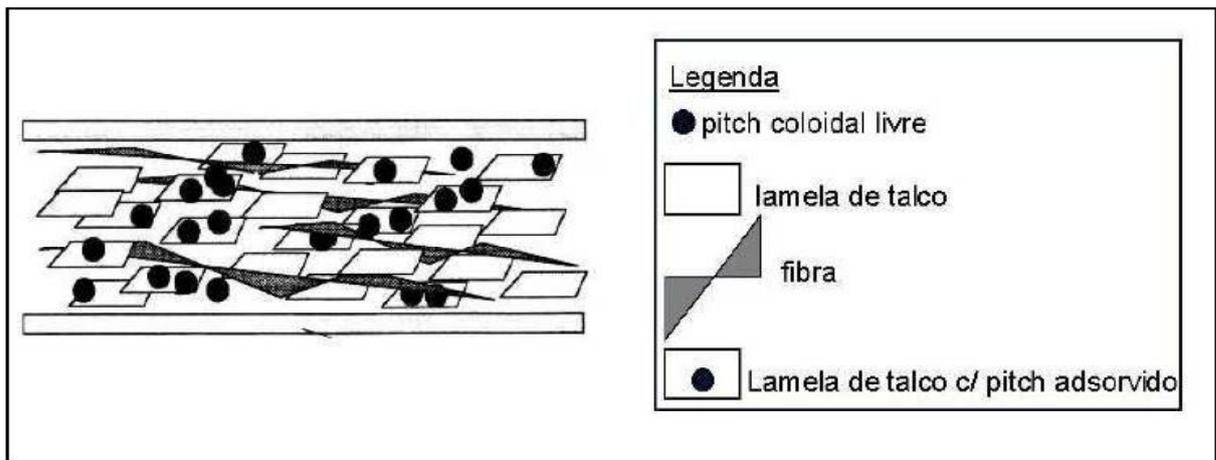
Essa recente estabilidade pode ser explicada por algumas ações feitas na forma de dosagem do produto alcalino à polpa, onde primeiramente foi mudado o ponto de dosagem do químico da entrada do tanque em questão para a saída do mesmo, também foi instalado um sistema automático de dosagem PID (controlador proporcional integral derivativo) sensível ao valor atual de pH e por fim a implementação de uma válvula de injeção. Essas alterações deixaram a dosagem do químico alcalino mais eficiente, dosando mais ou menos produto de acordo com o pH medido na saída do tanque de massa não refinada, gerando assim menor tempo de resposta ao ajuste de pH e conseqüentemente diminuindo a variação dessa variável.

O controle de pH entre a torre HD e o tanque de massa não refinada é de extrema importância devido que, se há grande variação desse fator entre os dois pontos citados, pode ocorrer um choque de pH na polpa recebida, influenciando no encapsulamento do talco usado como adsorvente de *pitch* na produção de celulose.

O talco como adsorvente, tende a passivar compostos orgânicos junto às fibras, tornando-os menos pegajosos. É possível também que o talco adsorva sabões solúveis de resina

(de ácidos graxos e/ou resinosos), impedindo desta forma, a formação de sabões insolúveis de metais que geram depósitos. As resinas e outros depósitos de materiais hidrofóbicos possuem afinidade para com a superfície das partículas de talco, em que as mesmas são adsorvidas pelo mesmo e ficam retidas no seu interior (CAMARA, 2003). A figura 13 mostra o esquema simplificado da captura de *pitch* pelo talco.

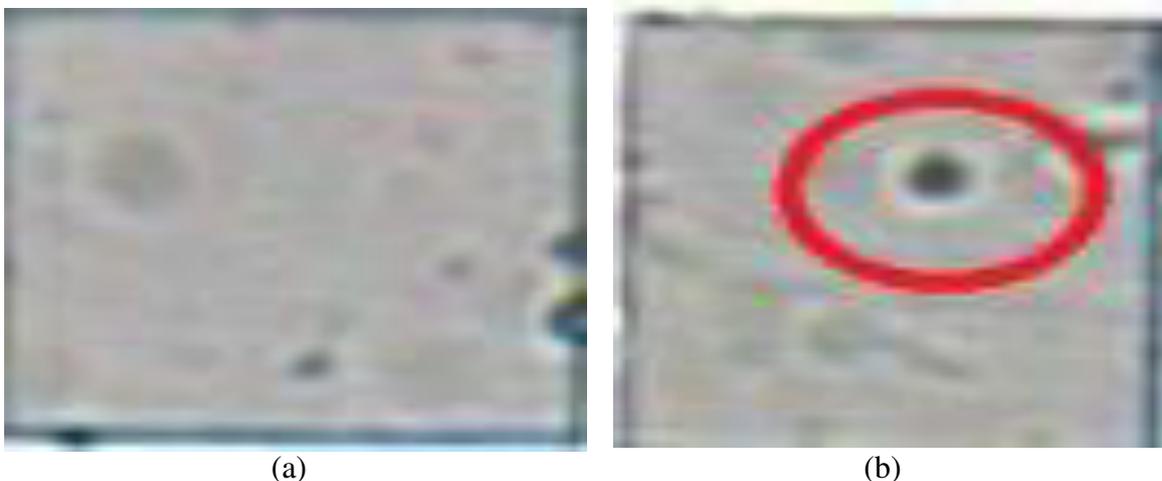
Figura 13 – Esquema da captura de *pitch* pelo talco.



Fonte: Luzenac America Inc. (1995)

Devido a variação brusca de pH, as partículas adsorvidas de *pitch* pelo talco se desprendem ficando livres no sistema, facilitando tanto a impregnação do talco quanto do *pitch* nos tanques e equipamentos da máquina de papel. A figura 14 mostra o *pitch* com e sem o enclausuramento pelo talco.

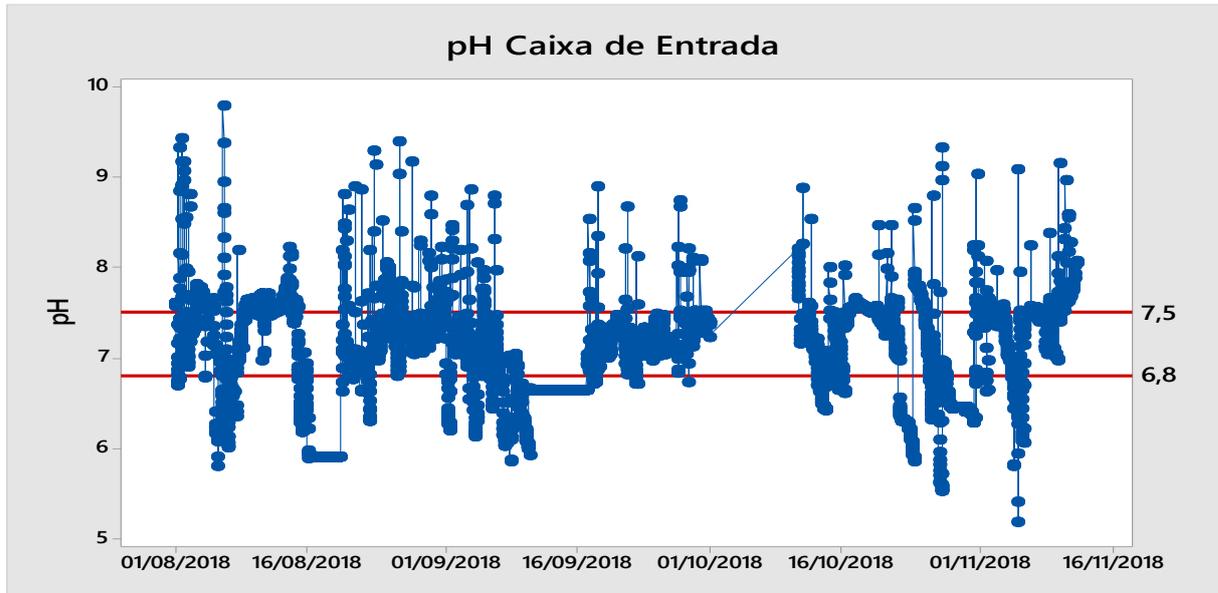
Figura 14 – (a) Pitch adsorvido pelo talco. (b) Pitch livre.



Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

A figura 15 mostra a variação de pH na caixa de entrada da máquina de papel *tissue*. É possível observar que mesmo com as modificações de dosagem do produto alcalino no tanque de massa não refinada, a instabilidade de pH na caixa de entrada ainda persiste.

Figura 15 – pH caixa de entrada da máquina de papel *tissue*.



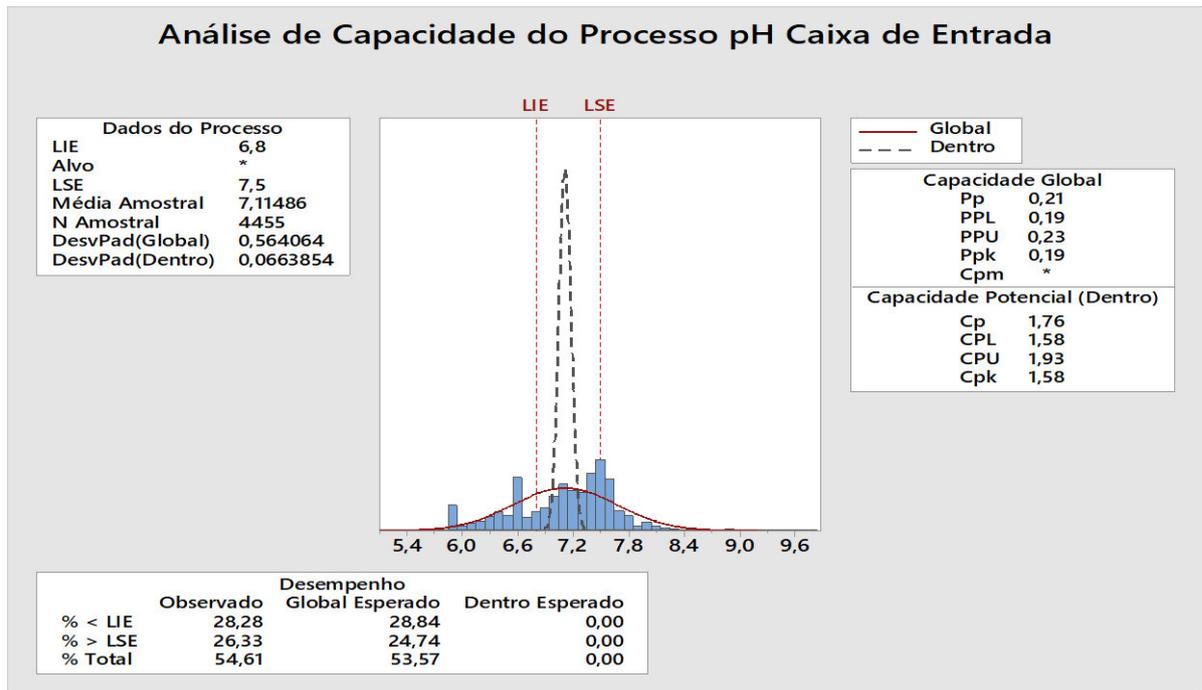
Fonte: Autor.

Os valores de pH ideais na entrada da máquina de papel são de 6,8 a 7,5, porém, pela amostragem feita, é visível a grande discrepância entre os valores dessa variável nesse ponto. Os picos mostrados no gráfico, principalmente os de altos valores de pH, acontecem devido as ocorrências de contaminação na máquina de papel, onde para efetivar a limpeza das vestimentas da máquina (tela ou feltro) contaminadas, são injetados produtos alcalinos para gerar um choque químico e assim ocorrer o desprendimento da contaminação nessas vestimentas.

Dependendo do período de choque químico alcalino na tela ou feltro da máquina de papel, a água residual dessa lavagem retorna ao processo com alto valor de pH e devido ao curto percurso dessa água dentro do sistema, não há tempo suficiente para o total ajuste do pH com uso do produto ácido, o que gera a dispersão de valores dessa variável no sistema.

A figura 16 mostra a análise estatística de capacidade do controle de pH na caixa de entrada. Essa análise foi feita utilizando o software Minitab 17, usando os mesmos dados de pH na caixa de entrada extraídos do PI System no período em estudo.

Figura 16 – Análise de capacidade do controle de pH na caixa de entrada.



Fonte: Autor.

A análise de capacidade é usada para determinar se um processo é capaz de entregar saídas que atendam aos requisitos desejados para um processo. A variável Pp é uma medida de capacidade global do processo, ela indica o desempenho real do sistema em análise com base na variação dos dados, não levando em consideração a localização desses valores entre os limites fixados. Por outro lado, o Ppk considera a variação dos valores dentro dos limites inferior e superior. Os valores de Pp de 0,21 e Ppk de 0,19 mostram que o controle de pH na caixa de entrada é insuficiente devido a sua grande dispersão de dados, necessitando de ajustes para eliminar a variação de pH.

A variáveis Cp e Cpk seguem a mesma lógica de análise do Pp e Ppk, porém, nesse caso os valores de Cp de 1,76 e Cpk de 1,58 mostram a capacidade do controle de pH caso não houvesse a variação de valores no sistema, ou seja, se essa variação de pH for eliminada, é possível obter um processo estável entre os limites inferior e superior de 6,8 e 7,5 respectivamente. A análise de capacidade também mostra a quantidade de dados fora das especificações, nesse caso em específico, tem-se que 54,61% dos dados de pH estão fora dos limites desejados, obtendo média de pH de 7,11 e desvio padrão de 0,56, números que confirmam a grande dispersão de dados obtidos.

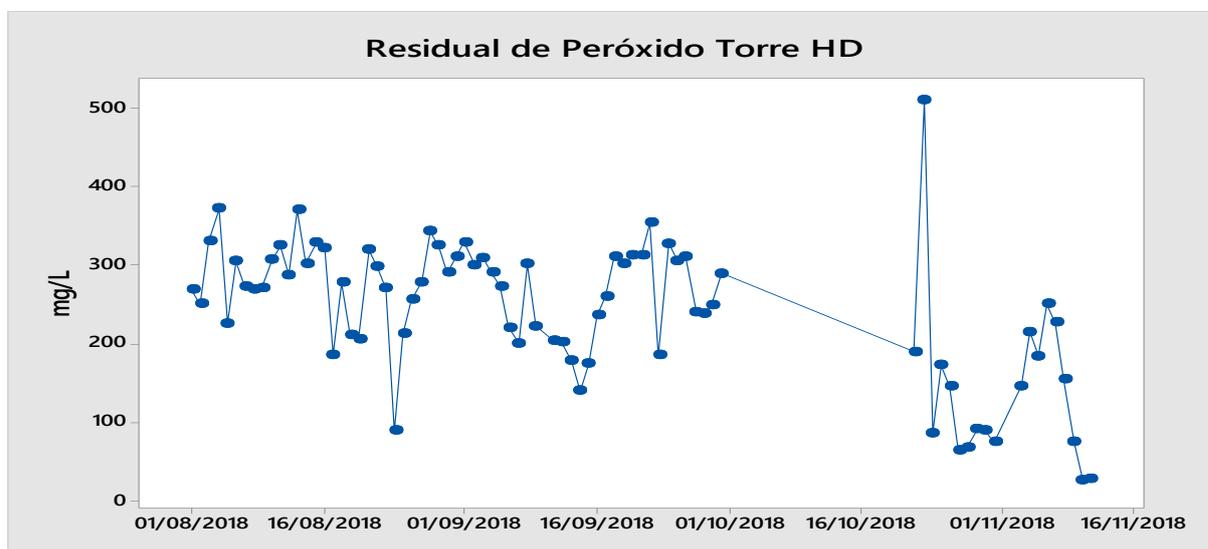
5.2.2 RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um oxidante com diversas aplicações industriais, considerado mais forte que o cloro e o permanganato, tendo a vantagem de não se decompor em produtos poluentes. No setor de celulose e papel, o mesmo é utilizado como oxidante no branqueamento das pastas químicas e como agente protetor da reversão de alvura em pastas celulósicas (CHIARI et al., 1990).

Segundo Dalvi (2002), a presença de residual de oxidantes na massa de celulose pode ser explicada por alguns fatores como a falta de controle de pH entre os estágios de produção, o aumento da utilização de oxidantes em momentos de transição de sequências de branqueamento, ou de matérias-primas, para garantir a alvura da polpa e por fim a diminuição dos tempos de retenção hidráulicos nas torres devido aos elevados ritmos de produção das fábricas de papel e celulose.

A figura 17 mostra a concentração de peróxido de hidrogênio na polpa de celulose recebida pelo setor *tissue*. Nesse gráfico é possível observar as altas concentrações de peróxido presente na massa, obtendo valor médio de 240 mg/L, chegando a valores de até 500 mg/L.

Figura 17 – Residual de peróxido de hidrogênio na torre HD.



Fonte: Autor.

A presença desse oxidante no processo de produção do papel *tissue*, é nociva a reatividade dos químicos usados no sistema, onde com tais quantidades residuais de peróxido, ocorre a oxidação das partes de tubulações e equipamentos, reação corrosiva, além de diminuir a eficiência dos aditivos com a polpa de celulose a ser tratada. Esses fatores auxiliam na formação de espuma e impedem a ação dos produtos contra a geração de contaminantes no

processo. A concentração de peróxido de hidrogênio na caixa de entrada da máquina de papel deve estar abaixo de 5 mg/L.

Nos últimos períodos, foi observado a diminuição do residual de peróxido na massa celulósica, chegando a valores de concentração de até 26,6 mg/L. Essa mudança ocorreu devido a redução da carga de peróxido de hidrogênio no estágio de branqueamento da produção de celulose, ação essa feita devido a implementação de um novo lavador de polpa na etapa de lavagem pós-digestor. Tendo uma polpa mais lavada, menos interferentes estarão presentes na mesma, necessitando assim de menos químicos para uma reação desejada, como no caso a de aumento de alvura com o uso do peróxido de hidrogênio.

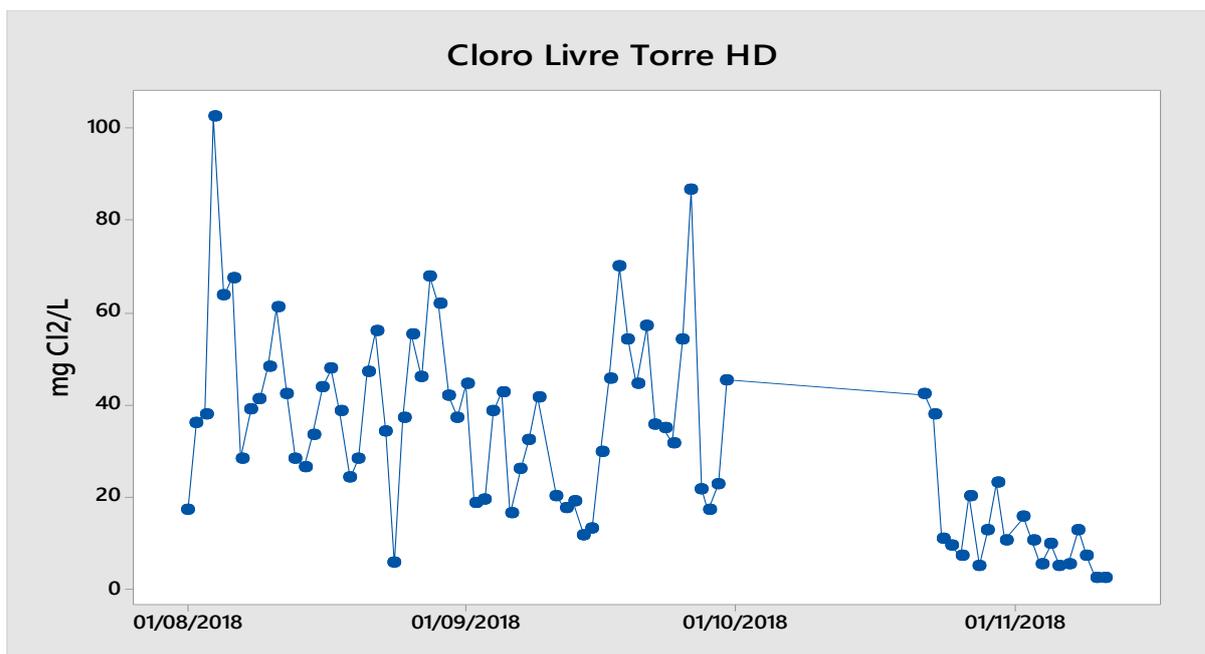
5.2.3 CLORO LIVRE

Uma das fontes de íons de cloro na polpa de celulose, é o uso de dióxido de cloro na etapa de branqueamento da mesma. Nos estágios de “dioxidação” do branqueamento, o dióxido de cloro ao reagir com a lignina e com outros componentes presentes na polpa de celulose, pode se decompor e formar íons clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO), cloro (Cl_2) ou cloreto (Cl^-), cuja a formação é dependente do pH utilizado no estágio de branqueamento (DALVI, 2002).

A figura 18 mostra os valores de cloro livre na polpa de celulose usada no setor *tissue*. Pode-se observar picos de concentração de até 100 mg de Cl_2/L na massa celulósica em alguns dos períodos analisados. Os impactos do cloro dentro do processo de produção de papel *tissue* são os mesmos causados pelo peróxido de hidrogênio devido a ação oxidativa de ambos os componentes. Logo quanto menor a concentração desse oxidante no sistema, menor será a geração de reações corrosivas e formação de espuma no processo. A concentração ideal de cloro livre na caixa de entrada da máquina de papel é de até 1 mg de Cl_2/L .

No mesmo gráfico pode-se observar que a concentração de cloro livre na massa teve uma diminuição considerável nos últimos períodos, chegando a concentração de 2,5 mg/L. Essa mudança também é explicada pela implementação do lavador extra na planta de produção de celulose que aumentou a eficiência de lavagem da polpa, necessitando assim de menos dióxido de cloro na etapa branqueamento.

Figura 18 – Cloro livre na torre HD.



Fonte: Autor.

5.3 Resultados das Análises de Monitoramento

O teste de dosagem dos químicos DETAC DC786C e Microfixante Perform PC1871, foi programado de forma que foi possível analisar a diferença de algumas propriedades inerentes a geração de contaminação dentro do sistema, como a análise de *pitch* coloidal, demanda iônica, retenção total de fibras e fotos da sujidade na calha de água branca. Esses monitoramentos foram feitos nos dias com dosagem de químicos e comparados aos dias sem a dosagem dos mesmos com o intuito de analisar a efetividade desses produtos.

O DETAC DC786C é um composto orgânico catiônico utilizado em plantas de produção de papel *tissue* para o controle de *pitch* e *stickies* em massa de celulose. O mesmo age neutralizando partículas aniônicas (lixo iônico) ou retendo contaminantes hidrófobos reduzindo suas propriedades de aderência e potencial de deposição. Já o Microfixante Perform PC1871 que também é um produto catiônico, é usado como agente coagulante e microfixante de partículas sólidas suspensas, principalmente as de menores dimensões. O mesmo age neutralizando as cargas aniônicas das superfícies das partículas coloidais, permitindo a coagulação e fixação seletiva dessas partículas à fibra de celulose por atração de cargas iônicas, levando junto a folha de papel esses materiais residuais.

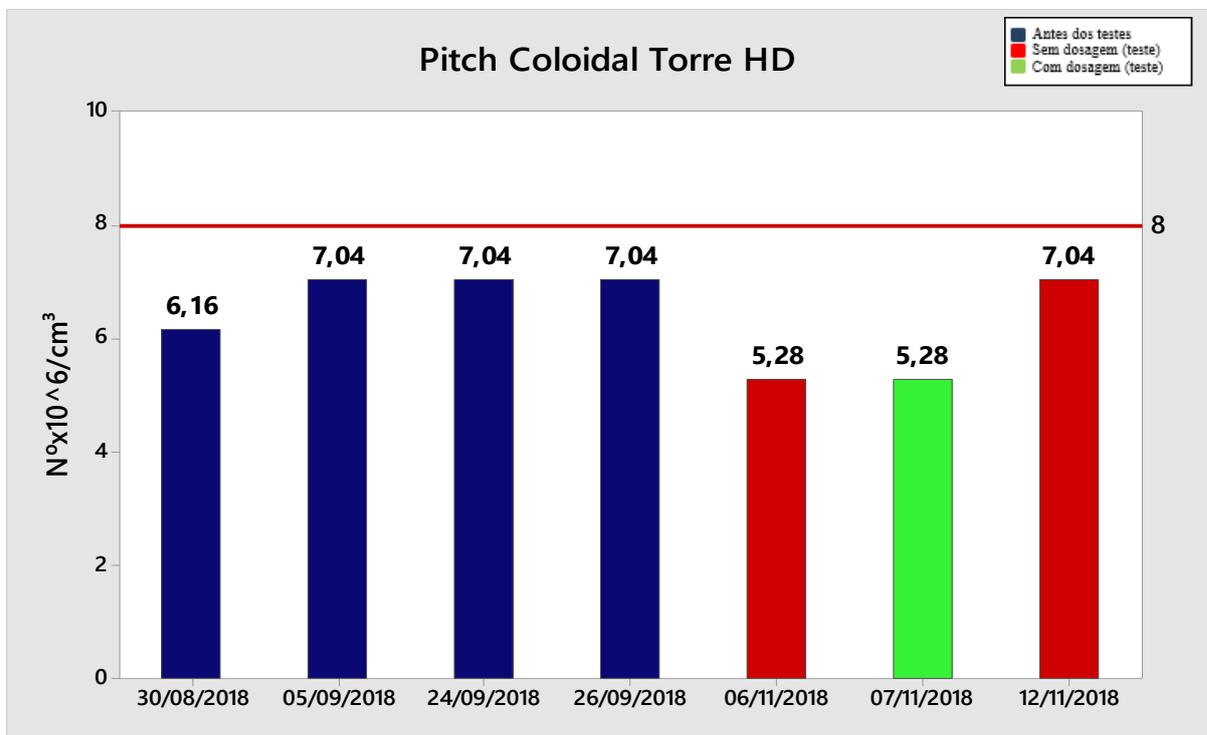
Logo, a dosagem desses dois produtos no sistema serve para retirar as propriedades de adesão dos materiais coloidais suspensos na polpa ou água do processo, assim como dos

materiais já incrustados, não fazendo com que os mesmos sejam removidos ao longo processo de produção, mas que sejam levados junto à folha de papel, não alterando as propriedades ópticas e físicas do produto final.

5.3.1 DETERMINAÇÃO DE *PITCH* COLOIDAL EM POLPA CELULÓSICA

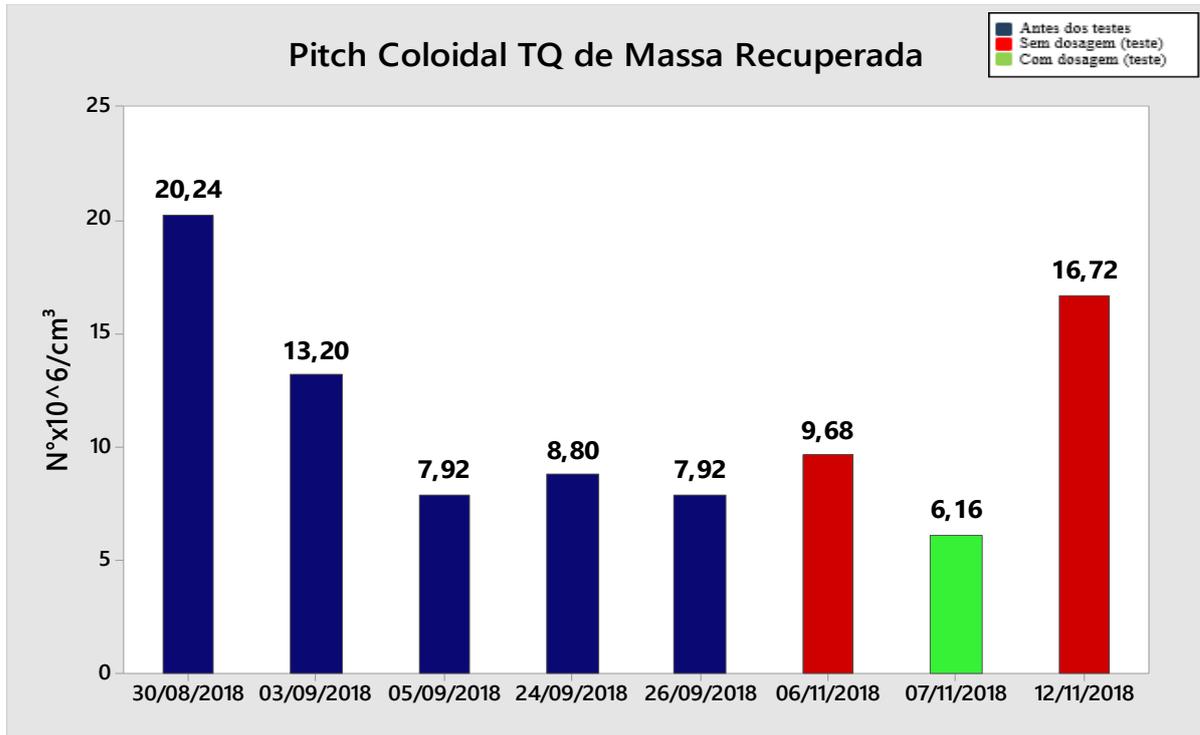
No período de 30 de agosto a 26 de setembro, foram feitas análises prévias aos testes de *pitch* coloidal nas amostras dos tanques de massa do processo *tissue*, onde os resultados obtidos apontaram números acima do valor aceitável de *pitch* usado na planta de produção de celulose, dado como $8 \text{ N}^\circ \times 10^6 / \text{cm}^3$ pelos especialistas da área. Os gráficos apresentados nas figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24 mostram os números obtidos dessa análise para o período antecedente ao teste, mostrando o cenário de contaminação do setor, assim como o dia onde foram feitas as dosagens dos químicos e a interrupção das mesmas para nível de monitoramento de efetividade.

Figura 19 – Pitch Coloidal Torre HD.



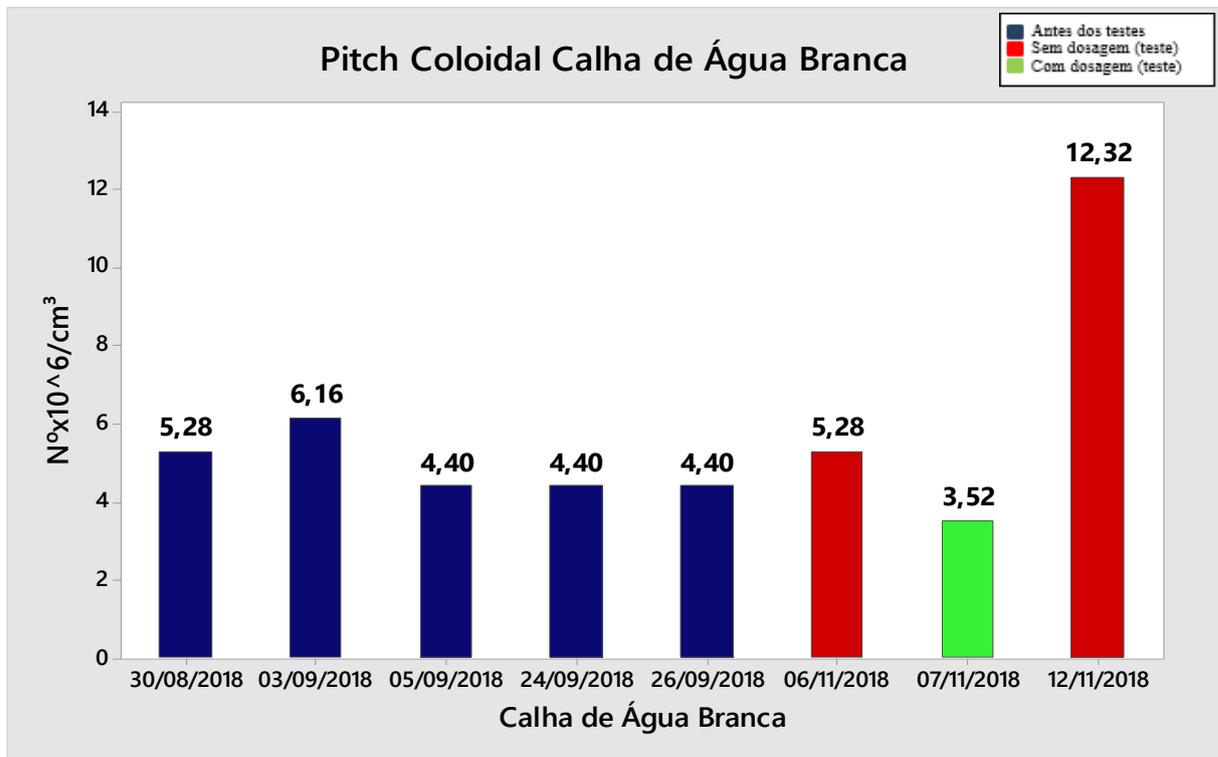
Fonte: Autor.

Figura 20 – Pitch Coloidal Tanque de Massa Recuperada.



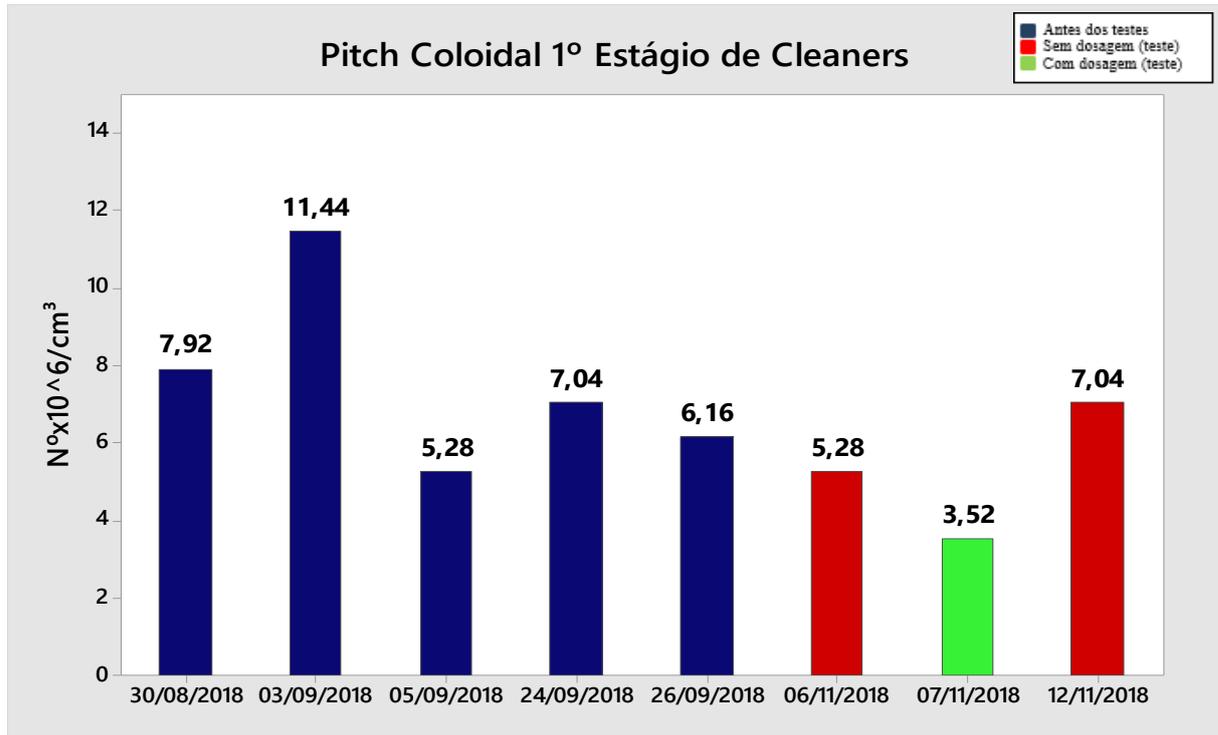
Fonte: Autor.

Figura 21 – Pitch Coloidal Calha de Água Branca.



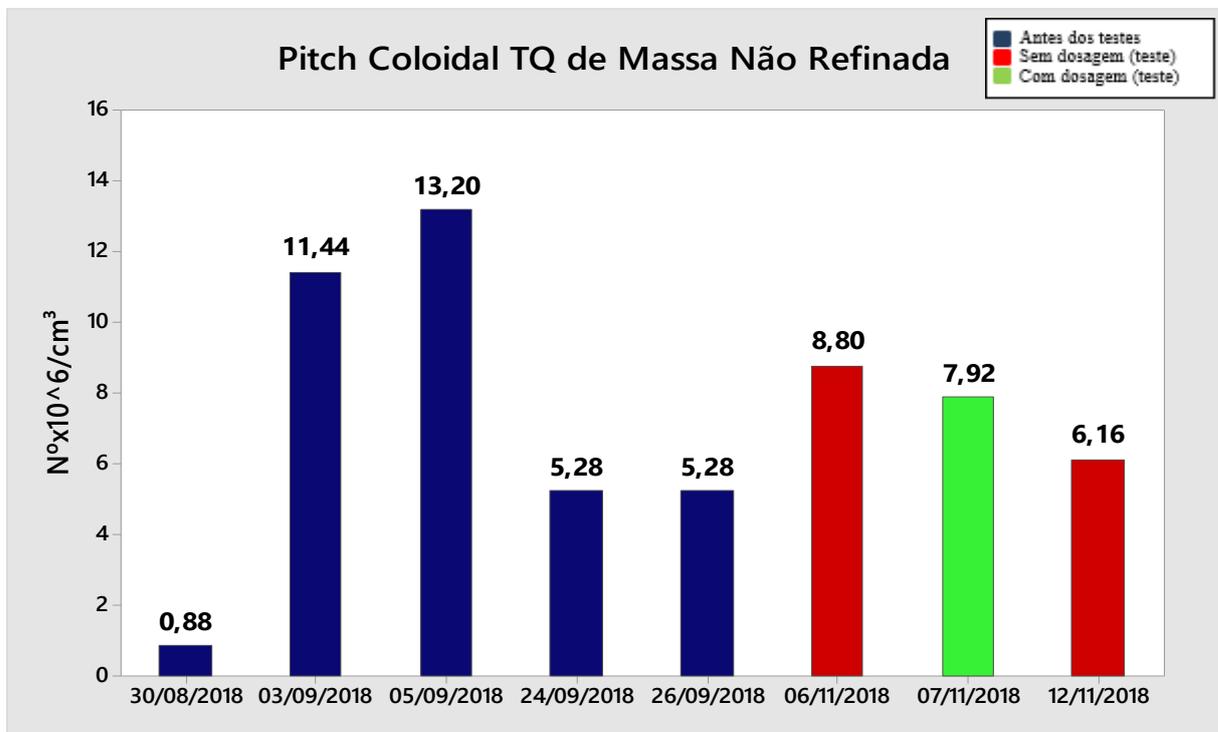
Fonte: Autor.

Figura 22 – Pitch Coloidal Entrada 1º Estágio de Cleaners.



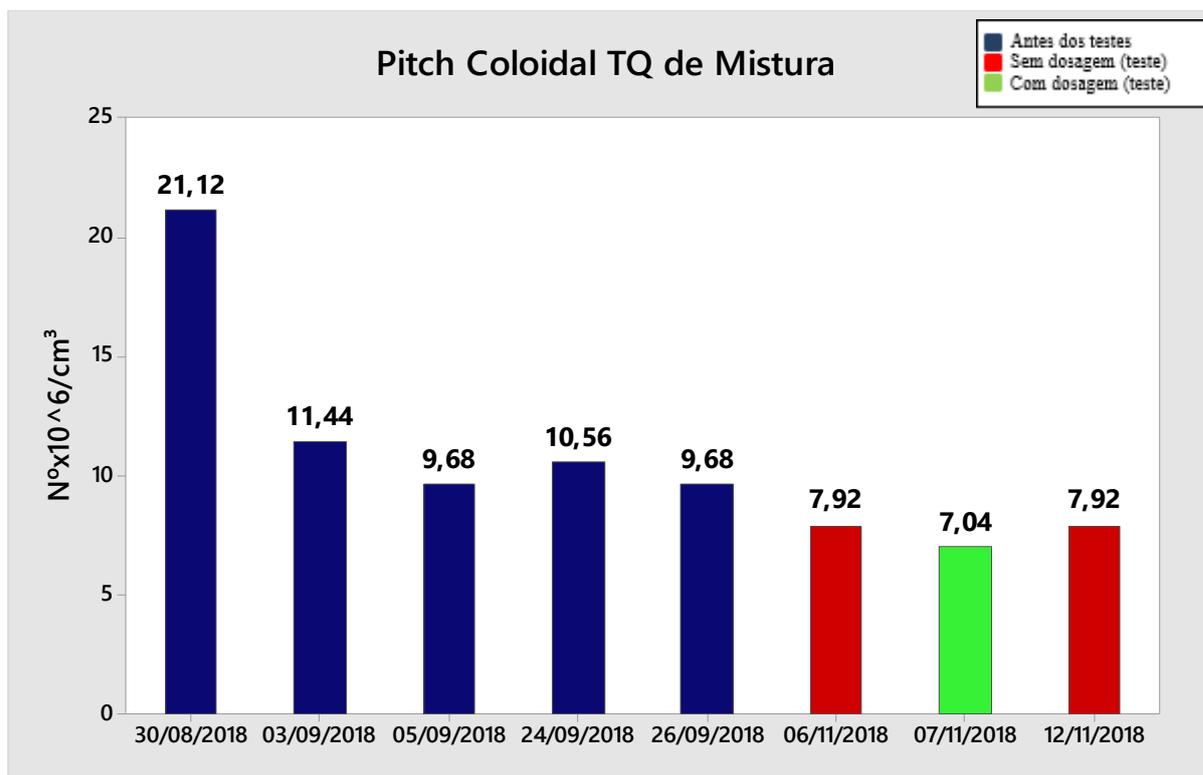
Fonte: Autor.

Figura 23 – Pitch Coloidal Tanque de Massa Não Refinada.



Fonte: Autor.

Figura 24 – Pitch Coloidal Tanque de Mistura



Fonte: Autor.

Através da análise feita na torre HD, foi perceptível que a planta de produção de celulose está entregando uma polpa com níveis aceitáveis de quantidade *pitch* (abaixo de 8 N°x10⁶/cm³) ao setor *tissue*. Assim, os altos valores encontrados nos reservatórios da máquina de papel podem ser explicados possivelmente pela ação acumulativa do *pitch* ao longo do tempo, ou seja, mesmo com quantidades baixas desse contaminante na polpa usada como alimentação do sistema, caso não haja o controle efetivo de remoção desse material coloidal, o mesmo tende a se acumular no processo.

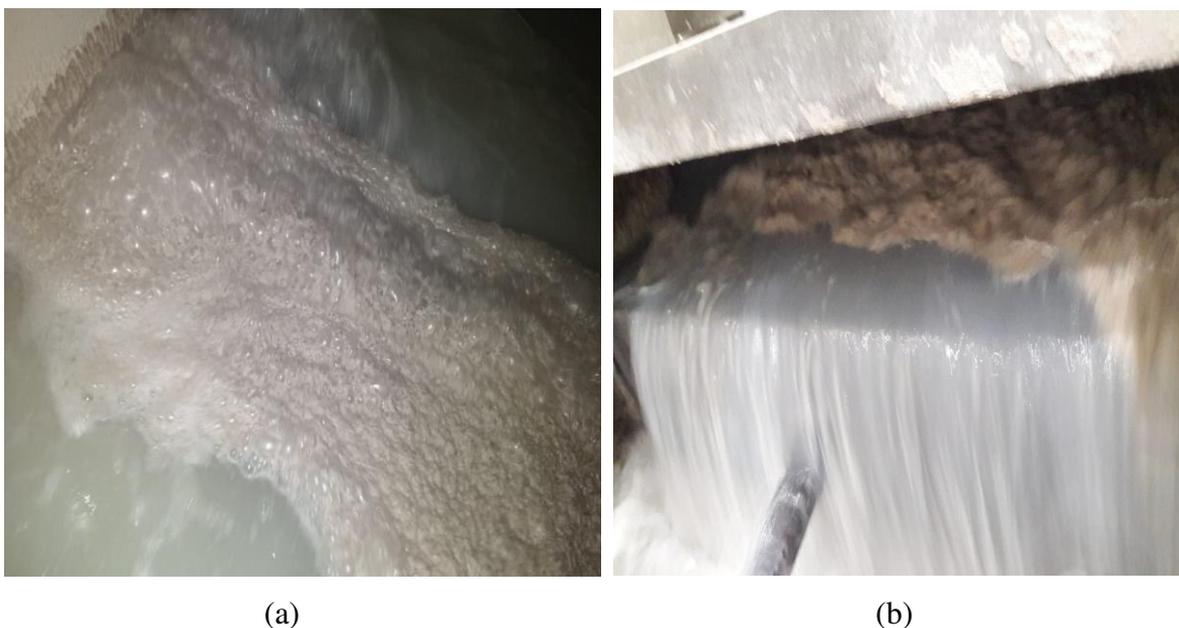
Com o monitoramento efetivado, foi possível observar a redução da quantidade de *pitch* coloidal no dia de dosagem dos químicos em teste. Em comparação ao dia anterior, que não houve adição dos produtos no sistema, teve-se a redução de 36% na quantidade de *pitch* no tanque de massa recuperada, 33 % na calha de água branca, 33 % na entrada do primeiro estágio de *cleaners*, 10 e 11% nos tanques de massa não refinada e de mistura, respectivamente. Como forma de avaliar o retorno da contaminação na ausência dos produtos, mais uma amostragem foi feita e logo foi visível o aumento da contaminação por *pitch* no processo, indicado a necessidade do controle desse contaminante com o uso dos químicos em teste.

5.3.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS VIA ESPECTRÔMETRO ICP-OES

As análises de metais nas águas dos tanques de água clara, turva e branca (água com fibra) do setor *tissue*, apontaram a presença majoritária de metais como magnésio (2 a 4 mg/L), sódio (21 a 238 mg/L), fósforo (0,6 a 5,6 mg/L), potássio (0,6 a 4,1 mg/L) e cálcio (0,3 a 7,6 mg/L).

O excesso desses metais no sistema, gera reações dos mesmos com as partes metálicas das tubulações e equipamentos da máquina de papel causando o processo de corrosão, onde o residual não reagido que fica disperso no sistema, podem reduzir a eficiência dos aditivos químicos usados para a melhoria de propriedades da polpa de celulose, assim como acarretar a geração de espuma marrom nos reservatórios devido a oxidação causada por esses metais. A figura 25 mostra a presença de espuma na calha de água branca em um dia sem dosagem do DETAC e Microfixante.

Figura 25 – (a) e (b) Espuma marrom na calha de água branca sem dosagem de químicos.



Fonte: Autor.

A figura 26 mostra o mesmo reservatório em um dia de dosagem dos químicos em teste. Foi observado a ausência de espuma marrom na calha de água branca, resultado atribuído à redução do lixo iônico dentro do sistema devido a ação dos químicos DETAC e Microfixante, em que as partículas suspensas são removidas e carregadas junto ao papel acabado, auxiliando na ação do produto antiespumante já usado no processo.

Figura 26 – (a) e (b) Água sem espuma na calha de água branca com dosagem de químicos.



Fonte: Autor.

5.3.3 DEMANDA IÔNICA E RETENÇÃO DE FIBRAS TOTAL

A demanda iônica ou catiônica é a medida da quantidade de cargas negativas disponíveis em uma suspensão de fibras (cargas provenientes dos grupos carboxílicos dissociados da superfície da fibra) e pode ser expressa em meq/g ou meq/L. Essa variável indica a quantidade de cargas opostas necessária para uma suspensão de massa alcançar a eletro neutralidade. O controle dessa variável é necessário, pois a adsorção dos aditivos químicos depende dessa demanda na polpa, onde de acordo com o pH haverá menor ou maior dissociação dos grupos carboxílicos da celulose, tendo maior poder dissociativo quanto maior for o pH da polpa (FERNANDES, 2013).

A tabela 6 expõe os valores coletados da demanda iônica na torre HD e na caixa de entrada da máquina de papel *tissue*. Inicialmente, números muito negativos de demanda iônica na polpa de celulose da torre HD representavam a condição prévia de lixo iônico presente na massa enviada ao setor *tissue*. Esse cenário pode ser explicado devido o circuito fechado de água branca na planta de produção de celulose, onde a água removida na máquina de secadora (formação da folha) é reutilizada na diluição da polpa de celulose no digestor, carregando consigo diversos tipos de materiais coloidais que tendem aumentar a demanda iônica do processo.

Tabela 6 – Demanda iônica e retenção na torre HD e caixa de entrada.

Data	Demanda Iônica Torre HD ($\mu\text{Eq/L}$)	Demanda Iônica Caixa de Entrada ($\mu\text{Eq/L}$)	Retenção Caixa de Entrada (%)
18/09/18	- 657	-	-
19/09/18	- 722	- 533	-
20/09/18	- 385	-	-
21/09/18	-460	-	-
26/10/18	- 160	- 70	85,3
27/10/18	- 130	- 90	86,9
28/10/18	- 159	- 85	87,1
01/11/18	- 150	- 150	88,6
06/11/18	-310	-180	94,3
07/11/18	- 155	- 92	88,0
10/11/18	- 155	- 70	98,8

Fonte: Acervo Suzano Papel e Celulose.

Após a implementação da etapa de lavagem extra da polpa de celulose no setor de produção, foi perceptível a queda da demanda iônica dessa massa na torre HD, como pode ser visto nos períodos de 26 de outubro a 10 de novembro na tabela 6. Esse resultado é atribuído à maior remoção de impurezas na polpa celulósica com a lavagem mais eficiente da mesma. Em complemento a essa melhoria no setor de produção de celulose, pode-se também atribuir ao uso dos químicos DETAC e Microfixante a diminuição da demanda iônica na caixa de entrada da máquina de papel *tissue*, onde devido ao caráter catiônico dos mesmos, há a redução do lixo aniônico dentro do sistema através da neutralização de cargas desses materiais.

A presença de grande quantidade de material coloidal e de substâncias dissolvidas no processo pode diminuir a efetividade dos produtos de retenção. Estas substâncias provenientes da madeira (lignina, extrativos lipofílicos, hemicelulose) e que estão presentes na água branca, possuem grande afinidade com os polímeros de retenção, necessitando assim, uma quantidade maior desse agente para realizar a floculação no sistema (FERNANDES, 2013). Com a captura dos materiais coloidais pelos químicos testados, as fibras obtêm maior área superficial de contato, criando mais ligações entre si e conseqüentemente gerando maior resistência na folha formada. A retenção nada mais é que o percentual de fibras retidas na folha de papel e que não

são removidas junto com a água branca no desaguamento da máquina, logo quanto maior for a retenção maior será a resistência da folha e menor será a perda de fibras no processo.

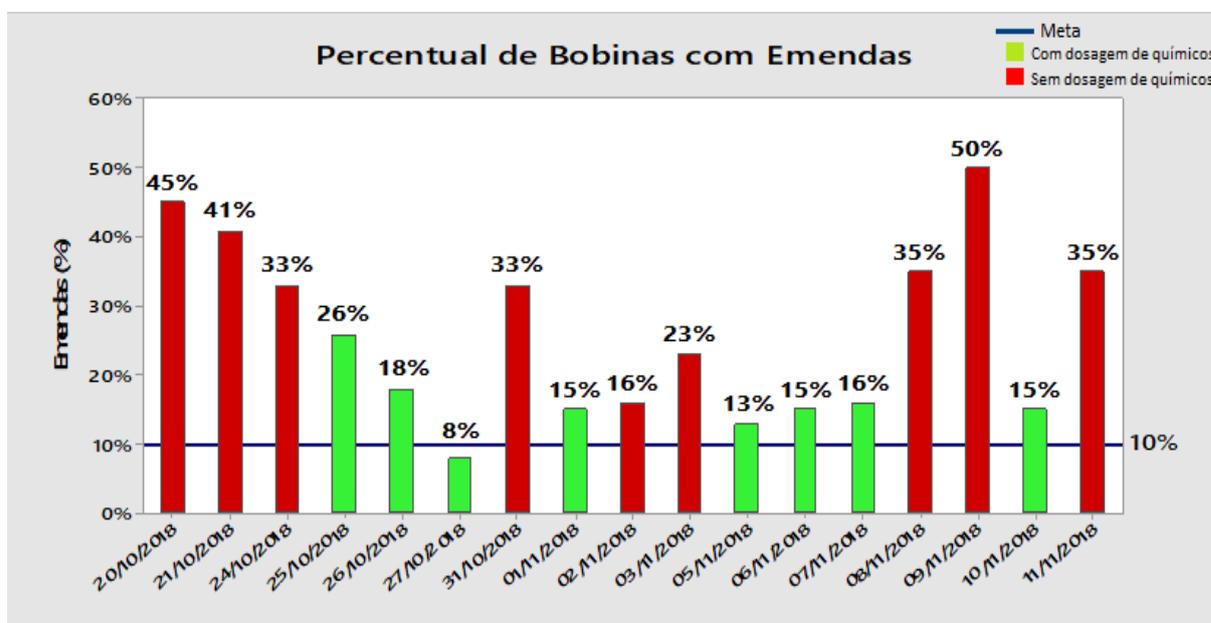
5.4 Percentual de Emendas

O percentual de emendas, é um indicador desenvolvido pelo setor de Qualidade *Tissue* que representa a quantidade de bobinas (semi-acabado) com até duas quebras de folha (emenda) em relação a produção total diária da máquina de papel. A equação (4) representa o cálculo feito para a determinação desse percentual.

$$\text{Percentual de Emendas} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de bobinas com até duas emendas}}{\text{N}^\circ \text{ total de bobinas produzidas}} \times 100 \quad (4)$$

Durante o período de dosagens dos químicos DETAC e Microfixante no sistema, foi observado a menor quantidade de ocorrências de quebras da folha de papel na máquina nos períodos de produção, como pode ser visto na figura 27.

Figura 27 – Percentual de emendas.



Fonte: Autor.

Com o uso dos químicos em teste, houve a redução do material coloidal suspenso dentro do sistema, gerando maior interação entre as fibras de celulose e consequentemente dando maior resistência à folha de papel, evitando assim a ocorrências de quebras dentro da

máquina de papel *tissue*, onde durante o teste foi obtido percentual de emendas de até 8%, número esse dentro do máximo permitido de 10% como exigido pelo setor de Qualidade Tissue. Observa-se também que após a interrupção das dosagens dos produtos, as ocorrências de quebras voltaram a aumentar, o que indica a necessidade do controle de sujidade dentro do processo com o uso dos químicos em teste.

6 CONCLUSÃO

Através das análises de caracterização das incrustações coletadas na máquina de papel *tissue*, foi possível determinar a presença majoritária de talco e *pitch* como principais constituintes dessas amostras. Foi constatada a variação de pH dentro do processo de produção do papel *tissue*, em específico no tanque de massa não refinada e na caixa de entrada da máquina, fator esse que possivelmente estar influenciando no desencapsulamento do talco (adsorvente usado na produção de celulose) com o *pitch* gerando a impregnação de ambos os materiais nas paredes de reservatórios e vestimentas da máquina de papel.

Altas concentrações de peróxido de hidrogênio e cloro livre foram observadas na polpa de celulose úmida usada como matéria-prima no processo *tissue*, gerando reações corrosivas entre esses compostos e as paredes de tubulações, assim como afetando a eficiência dos aditivos químicos já usados no sistema devido ao alto caráter oxidativo do peróxido e do cloro.

Com o monitoramento do teste usando os produtos químicos DETAC DC786C e o Microfixante Perform PC1871, foi possível analisar a efetividade dos mesmos em relação à diminuição da sujidade do sistema, permitindo a redução da quantidade de *pitch* coloidal de até 36% em um dos tanques de massa do setor, assim como a perceptiva diminuição de espuma e da demanda iônica no processo como um todo, o que melhorou a interação das fibras de celulose gerando mais ligações entre si e formando uma folha de papel mais resistente, devido à remoção do material coloidal e do lixo iônico suspenso no sistema com o uso dos químicos testados. Por fim, devido a maior resistência da folha de papel, houve a diminuição de ocorrências de quebras de folha dentro da máquina *tissue*, obtendo percentuais de emendas de 8%, valor esse abaixo do máximo exigido pelo setor de Qualidade Tissue.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. Disponível em: <www.abtcp.org.br>. Acesso em: 13 outubro 2018.

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, v.5, n.1, p.52-60, 1999.

ANTUNES, A. R.; **Papel reciclado para um desenvolvimento sustentável, Universidade de Lisboa, Faculdade de tecnologia**. Centro de informação de resíduos, 2001, p. 35 - 45.

BALLONI, C. J. V.. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii***. 41 f.: Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Industrial) - Campus Experimental de Itapeva – UNESP, 2009.

BARROS, L. B. M. **Seleção de materiais para redução de custos em uma máquina de papel**. 2006. 5f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BASSA, A. **Alternativa tecnológica para o controle de pitch e extrativos com substituição parcial/total de talco**. Apostila ABCTP, 2018.

BATISTA, V. R. M.. **Rastreabilidade do processo de produção de celulose**. 2016. 73 f.. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

BENÍTEZ, J. A. et al. **Office Paper Recyclability: First Recycling**. Maestria en Ciencias de Madera, Celulosa y papel, Universidad Nacional de Misiones, Misiones, Argentina, 2008, p. 01.

CABRAL, C. R. A.; PIRES, E. D. **Propriedades e características que influenciam o consumidor do papel *tissue***. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Processos Químicos) – Faculdade de Pindamonhagaba, Pindamonhagaba, 2011.

CAMARA, A. L. **Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

CAMPOS, E. S. **Curso de fabricação de papel com ênfase nas propriedades dos papéis de fibra curta**. Apostila ABCTP, 2010.

CAMPOS, E. S. **Curso de fabricação de papéis “tissue”**. Apostila ABTCP, 2012.

CARREIRO, M. R. de M. **Análise Energética e Ambiental do Processamento de Licor Negro Gerado em Fábrica de Celulose e Papel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, 2009.

CHIARI, C.; MAGGIAN, I.; SCHIRCH, P. **O tratamento microbiocida dos circuitos de água branca com peróxido de hidrogênio**. Revista O Papel, n. 8, p. 37-43, agosto de 1990.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; GOMIDE, J. L.; MILANEZ, A. F. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p 459-466, 2006.

DALVI, L. C. **Efeito do residual de peróxido de hidrogênio e do íon clorito em um sistema de lodos ativados de indústrias de celulose “kraft” branqueada**. 72f. Tese (Pós-graduação em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

DA SILVA, G. S. **Controle de pH em máquina de produção de cartão multicamada**. 59f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DEL GRANDE, M. H. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso Bahia pulp**. 156 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2004.

D’ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: SENAI; IPT, 1998. v. 1, cap.3, p. 45-106.

DE CASTRO, H. F. **Papel e Celulose**. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena – EEL, 2009.

DRUMMOND, D. M. D. **Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, O. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERNANDES, E. T. **Nanopartículas de sílica coloidal como agente da química da parte úmida na fabricação de papel.** 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FERREIRA, E. T. F. **Análise de sistemas de cogeração com gaseificação de licor negro no setor de papel e celulose.** 2008. 103f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

FORTUNATTO, A. C.. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose.** Trabalho Conclusão de Curso (Conclusão de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no Setor Energético). Instituto de Energia e Ambiente. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

GALLO, C.R.M. **Curso básico sobre fabricação de papel Tissue.** Apostila ABCTP, 2014.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda I.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ-USP, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose – Química dos processos alcalinos de polpação.** Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1979. 50 p.

LUZENAC AMERICA, INC. **The World of Talc - Free stickies control.** Luzenac America, Inc – Vol. 2, n. 3, 1995.

MARINS, G. **Caracterização de licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores.** 2012. 145 f. Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2012.

METSO. **Apostila de treinamento de Cozimento.** Apostila METSO, 2013a.

METSO. **Apostila de treinamento de Depuração.** Apostila METSO, 2013b.

METSO. **Apostila de treinamento de Deslignificação.** Apostila METSO, 2013c.

MOKFIENSKI, A. D. S. **A importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa Kraft.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

NICHOLS, J. W. P. The effect of environment on wood characteristics. **Silvae Genetica**, Frankfurt, v.20, n.3, 1971.

SANSÍGOLO, C. A. **Deslignificação em metanol-água de *Eucalyptus globulus*, Labill: características da lignina e da polpa**. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

SANTOS, P. R.. **Análise termodinâmica de um sistema de cogeração com gaseificação de licor negro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2007.

SCOTT, W. E. Principles of wet end chemistry. pp8, 1940.

SIXTA, H; SUSS, H-U.; POTTHAST, A., SCHWANNINGER, M.; KROTSCHHECK, A. W. **Handbook of pulp**. 2006.

ROSA, C. A. B. **Influência do teor de lignina da madeira de *eucalyptus globulus* na produção e na qualidade da celulose kraft**. 2003. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal/Tecnologia de Produtos Florestais). Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

TISSUEONLINE. **Consumo de papel tissue cresce acima do mercado geral**. Abril, 2017. Disponível em: <<https://tissueonline.com.br/consumo-de-papel-tissue-cresce-acima-do-mercado-geral/>>. Acesso em: 30 agosto de 2018.

PULP AND PAPER INSTITUTE CENTER – PPIC. Disponível em: <www.ppic.org.uk>. Acesso em: 13 outubro 2016.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. **Cozimentos Kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCTP, 25., 1992, São Paulo. Anuais... São Paulo: ABCTP. 1992. p. 161-177.

VELÁSQUEZ, S. M. S. G. **Cogeração de energia no segmento de papel e celulose: contribuição à matriz energética do Brasil**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. p.191.

YASUMURA, P. K.; D'ALMEIDA, M. L. O.; PARK, S. W.. **Ações de refino em moinho PFI e refinadores industriais de disco**. Anais. São Paulo: ABTCP, 2007.