



CIRCULAR TÉCNICA Nº 40

PBP/3.1.4

SEMINÁRIO: “*Resina de Pinus Implantados no Brasil*”

IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS
Depto. De Silvicultura – Curso de Engenharia Florestal – ESALQ-USP

Piracicaba – SP 11 e 12 de maio de 1978.

**OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DA COLA DE
BREU PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL**

Ricardo Coraiola
Centro de Pesquisas e Controle de Qualidade
Indústrias Klabin do Paraná de Papel e Celulose S/A
– Telêmaco Borba – M. Alegre - PR

IPEF – 10 ANOS DE INTEGRAÇÃO UNIVERSIDADE - EMPRESA

OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DA COLA DE BREU PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL

Ricardo Coraiola
Engenheiro Químico
Chefe do Centro de Pesquisas
e Controle de Qualidade da
Klabin do Paraná – M. Alegre

1. INTRODUÇÃO

Klabin do Paraná S/A é uma indústria integrada de polpa e papel, com produção atual de 700 t/d de papéis de diferentes qualidades. Atualmente encontra-se em expansão, sendo que a nova fábrica de celulose sulfato, equipada com digestor contínuo ESCO, bem como a nova unidade de recuperação de agentes químicos de cozimento encontram-se em fase final de montagem. Em estágio avançado encontram-se também as obras civis da nova máquina de papel, com início de operação previsto para fins de 1979. Após complementação do atual projeto de expansão sua produção serão elevada para 1.000 t/d de papel.

Seus produtos básicos compreendem papéis de impressão e papéis de embalagem, em diversas gramaturas, obtidos em cinco máquinas de papel, das quais apenas a máquina de papel de número 6 é responsável por 50% da produção atual.

Os diversos processos químicos e mecânicos de produção de polpa consomem madeira de *A. angustifolia*, *P. taeda* e *P. elliottii*, latifólias mistas selecionadas e eucaliptos, deste último, predominando o *E. grandis*.

Já em 1.957, consciente da redução das reservas de *A. angustifolia*, Klabin do Paraná iniciou o reflorestamento com coníferas exóticas, notadamente *P. elliottii*. A partir de 1.967 começou-se a incrementar o plantio de *P. taeda*, de tal forma que hoje suas reservas florestais situam-se conforme Tabela 1, devendo-se notar que a área da Fazenda Monte Alegre é de aproximadamente 160.000 ha.

Em função da disponibilidade de flores tas de em idade adequada para a exploração de resina, iniciou-se, em 1971, aos primeiros ensaios de resinagem, os quais levaram à instalação da atual usina piloto de destilação de resina, tornando-se Klabin do Paraná auto-suficiente em breu para produção de cola destinada a colagem interna de seus papéis para embalagem.

Tabela 1: Cobertura florestal da Fazenda Monte Alegre Dezembro/1977).

Espécie	Área (ha)
<i>A. angustifolia</i>	8.940
<i>Pinus taeda</i>	24.230
<i>Pinus elliottii</i>	5.982
<i>Eucalyptus</i>	22.963
Outros	574
Total Reflorestamento	62.689
Matas Naturais	80.381
Total	143.070

2. PRODUÇÃO RESINA E SUA DESTILAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE BREU

Conforme já citado anteriormente, a extração de resina foi iniciada em 1971, quando as primeiras plantações de *P. elliottii* atingiram idade adequada para exploração econômica, ou seja, 13 anos para plantações em solo de mato e 15 anos para aquelas de solo de campo.

Klabin do Paraná possui hoje uma área de resinagem de 654 hectares. Tal área apresenta uma população média de 317 árvores por hectare, sendo estas as dominantes em relação à população original. A produção média é de 2,2 kg resina/árvore/ano, representando uma produção anual de 455.000 kg de resina.

O processo de extração e coleta da resina é tradicional, mediante remoção da casca e aspersão de ácido sulfúrico a 50% sobre o lenho exposto. A resina exudada é coletada em calhas de latão, sendo posteriormente transferida para tambores fechados. Destes é transferida para carreta com capacidade de 3,5 toneladas, sendo então transportada à usina de destilação. A remoção da casca é efetuada a cada 14 dias, sendo que o tempo de resinagem por árvore é de 6 anos, representando 3 anos em cada face da resinagem.

TEREBINTINA:

Densidade	- 0,8696
Índice de refração	- 1,472
Resíduo de destilação	- 1,2%

Análise cromatográfica

- pineno	- 48,5%
canfeno	- 2,0%
- pineno	- 41,0%
mirceno	- 1,5%
não identificado	- 7,0%

3. COIAGEM 00 PAPEL

O termo colagem envolve uma série de operações na fabricação do papel. Tais operações não foram ainda cientificamente definidas, mas suas principais finalidades são tornar o papel resistente à penetração de água, ou outros líquidos, bem como os seus respectivos vapores.

As principais funções de colagem são;

- prevenir o espalhamento da tinta de impressão, ou de escrever, sobre o papel;
- tornar o papel mais resistente à penetração de umidade, sem torná-lo totalmente impermeável;
- tornar o papel mais consolidado e mais rígido;
- aumentar a retenção de fibras, cargas e outros materiais adicionados ao papel.

A base dos métodos de colagem consiste na cobertura das fibras com um material insolúvel e repelente à água. A substância mais amplamente empregada para este fim é o breu, que pode ser dosado à massa seja na forma de um sabão (forma solúvel) ou na forma de uma emulsão finamente dispersa (parcialmente saponificada ou não). A dosagem, em qualquer das formas, deve ser seguida da adição de um agente precipitante, usualmente o sulfato de alumínio, que irá coagular a resina, favorecendo a deposição dos coágulos sobre as fibras. Como na prática normal o breu é adicionado anteriormente ao sulfato de alumínio, de maneira a proporcionar uma mistura mais íntima entre o breu e a polpa; o precipitado tem assim uma enorme chance de aderir às fibras e, conseqüentemente, de ser retido por elas.

Quando as fibras são transformadas em papel e passam pelos cilindros secadores da máquina de papel, o material resinoso precipitado sobre elas irá sofrer fusão pelo calor. Pelo resfriamento posterior o breu irá novamente solidificar, quando então permanecerá mais disperso sobre as fibras, colaborando nas ligações entre elas. O breu fundido sobre as fibras, por suas características hidrofóbicas, tornará o papel também mais resistente a penetração de água ou outros líquidos e, conseqüentemente, de seus vapores. Torna-se lógico que qualquer outro sólido finamente dividido, presente, poderá ser adsorvido pelo precipitado gelatinoso, favorecendo-se assim aumento na retenção.

O mecanismo acima apresentado não está longe de ser verdadeiro. Deve-se considerar, no entanto, que existe muito pouca certeza com relação à química do processo. Pensou-se a princípio que o breu livre, precipitado sobre as fibras seria o principal responsável pelos fenômenos observados. Tal consideração foi contestada, pois o emprego de sulfato de alumínio ou outro produto qualquer capaz de fornecer hidróxido de alumínio é essencial na obtenção de um bom efeito de colagem.

3.1. Agentes empregados na colagem:

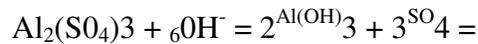
Conforme citado anteriormente, o agente mais empregado para a colagem de papel é o breu. Este é um material sólido, de aspecto vítreo, quebradiço, com coloração que varia do âmbar ao amarelo. Sua qualidade é definida pela cor, pureza e número de ácido. Na Tabela 2 encontra-se algumas propriedades do breu.

Tabela 2 - Propriedades do breu.

Ponto de amolecimento	- 63 – 82°C
Densidade	- 1,045 – 1,086
Número de ácido	- 140-168 mg KOH/g breu
Equivalente em ácido abiético	- 0,750 – 0,900 g/g breu

Os ácidos resínicos componentes do breu são ácidos monocarboxílicos, sendo seu componente básico o ácido abiético, de fórmula molecular $C_{19}H_{29}COOH$ e peso molecular de 302,44. São classificados ainda como ácidos do tipo abiético e do tipo primário, todos eles isômeros, com mesma fórmula e peso moleculares. O grupo carboxílico, $-COOH$, é o grupo reativo principal na formação do resinato, sabão de breu, material básico para a colagem.

Como coadjuvantes na colagem são empregados o sulfato de alumínio e o aluminato de sódio. O primeiro por hidrólise alcalina fornece o hidróxido de alumínio, segundo a reação:



Já o segundo, por suas características alcalinas, sofre hidrólise ácida, fornecendo também o hidróxido de alumínio, conforme a reação:



Enquanto o sulfato de alumínio, por suas características ácidas, é usado não somente como auxiliar de colagem, mas também no ajuste do pH da massa, o alumínio de sódio deve ser empregado sempre em associação com ácido sulfúrico ou sulfato de alumínio.

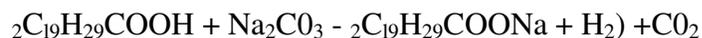
3.2. Tipos de cola de breu empregadas para colagem de papel:

A cola de breu é normalmente preparada pela saponificação do breu com soda cáustica ou carbonato de sódio, sendo três os principais tipos de cola empregados na indústria de papel, a saber:

- a) colas de breu neutralizado (sabão de breu);
- b) colas de breu livre;
- c) colas fortificadas.

3.2.1. Fabricação de cola de breu neutralizado:

A cola de breu neutralizado é obtida pelo aquecimento do breu com solução de soda ou carbonato de sódio, ocorrendo a reação do álcali com os ácidos resínicos do breu, formando-se um resinato de sódio, de acordo com as reações:



O uso de soda assegura à reação de saponificação velocidade e grau de reação muito maiores que os obtidos com o uso do carbonato de sódio. Mesmo a frio soluções diluídas de soda dissolvem o breu promovendo saponificação quase completa. Tal propriedade é a base do processo DELTHIRNA de obtenção de cola de breu neutralizado.

Klabin do Paraná emprega cola de breu neutralizado para colagem de seus papéis de embalagem, obtida através de modificação do processo DELTHIRNA, conforme Figura 3. O processo é baseado no emprego de reatores tubulares, no interior dos quais é colocado breu fragmentado. A solução de soda cáustica é alimentada ao reator de maior diâmetro, onde inicia-se a dissolução do breu.

Pelo princípio dos vasos comunicantes a solução alimentada passa sucessivamente aos demais reatores, até atingir a concentração adequada de breu em solução, sendo então estocada no tanque de cola preparada.

A concentração da soda influente é acertada para 6 g/l e o processo é ajustado para a obtenção de cola com concentração em breu de 40 g/l.

O processo baseia-se numa típica reação de superfície, sendo que os principais fatores de influência na velocidade de dissolução do breu são:

- a) superfície de contato breu-solução de soda (definida pelo tamanho dos fragmentos alimentados aos reatores);
- b) concentração da solução de soda cáustica;
- c) tempo de retenção da solução de soda no reator;
- d) temperatura de reação.

Esta última variável apresenta limitações, visto que temperaturas muito acima da ambiente promovem o empastamento do breu, dificultando a circulação da soda e facilitando o arrastamento de breu não neutralizado para o tanque de estocagem.

O uso adequado dos fatores anteriormente relacionados atribui a unidade grande maleabilidade, associada à extrema simplicidade do processo.

Considera-se que neste processo o resinato formado encontra-se em estado molecular na solução, sendo esta a razão da eficiência de colagem observada após a precipitação do breu. Segundo observações, tal tipo de cola aparenta ter alguma vantagem na colagem de papéis contendo pasta mecânica. Este efeito seria devido à alcalinidade adicional da cola, a qual dispersaria as resinas da pasta, resultando posteriormente num efeito adicional de colagem.

3.2.2. Fabricação de colas de breu livre:

A quantidade de breu livre que pode ser encontrada nas preparações normais de cola varia de 1% até porcentagens bastante elevadas em relação ao total de sólidos. Algumas colas apresentam até 40% de breu livre.

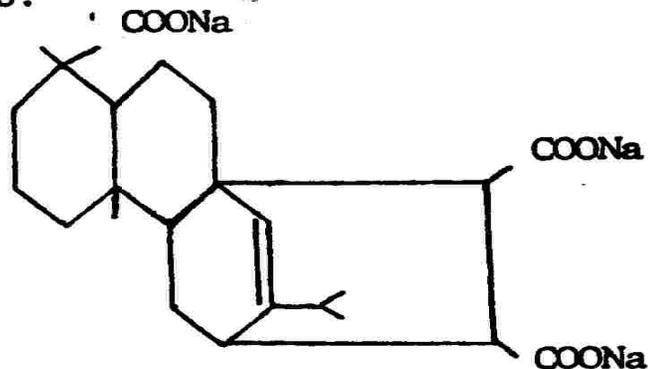
Usando-se um colóide protetor é possível preparar-se colas de breu livre, altamente estabilizadas, contendo até 90% de breu livre. O processo consiste de duas fases:

- a) obtenção de breu em forma finamente subdividida;
- b) adição de colóide protetor para prevenir o posterior crescimento das partículas, com resultante quebra de emulsão.

O uso destes colóides protetores não é novidade, visto que o próprio breu saponificado, presente na cola de breu livre, irá apresentar tal efeito. Além do mais, é prática comum adicionar-se ao estoque colóides protetores, como amido e caseína, anteriormente à adição de cola.

Dos processos de fabricação de cola protegida, o mais importante é o BEWOID, normalmente empregado para obtenção de cola dentro da fábrica de papel, a exemplo do processo DELTHIRNA. A cola BEWOID é preparada com concentração de breu livre, ao redor de 90% do breu total, finalmente disperso em uma pequena quantidade de resinato e estabilizado por cerca de 2% de caseína sobre o peso de breu.

ADALIXO:



3.2.4. Diluição, emulsificação e vantagens das diversas colas de breu.

Colas de breu neutralizado e colas contendo apenas pequenas porcentagens de breu livre são facilmente diluídas em água. Em muitos casos, a cola neutralizada pode ser adicionada diretamente ao estoque sem qualquer diluição. Por outro lado, torna-se necessária a emulsificação das colas com alto teor de breu livre após a diluição. Mesmo para colas com baixo teor de breu livre é aconselhável a emulsificação, pois esta propiciará uma melhor colagem, com menores problemas de operação.

Conforme pode-se observar, as colas de breu livre são de mais difícil manipulação que as colas neutralizadas. Os méritos relativos das colas de breu residem no fato de que elas produzem um melhor efeito de colagem com menor consumo de sulfato de alumínio. De maneira geral, para papéis com alto grau de colagem deve-se usar cola de breu livre, enquanto que para papéis com baixo nível de colagem usa-se cola de breu neutralizado.

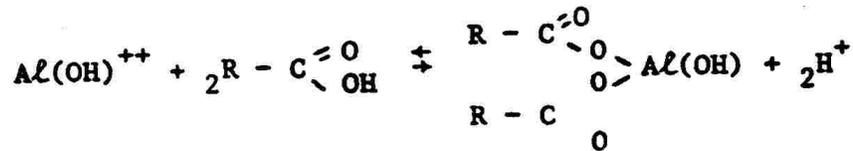
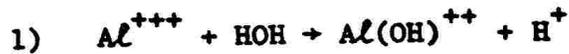
As colas fortificadas não apresentam necessidade de emulsificação. São colas já neutralizadas, que suportam bem a diluição.

4. QUÍMICA DO PROCESSO DE COLAGEM.

O mecanismo da colagem envolve três passos, conforme se segue:

- formação de um precipitado com energia livre superficial potencialmente baixa (resinato de alumínio);
- deposição deste precipitado sobre as fibras celulósicas (atração eletrostática);
- conversão do sistema cola precipitada-superfície da fibra em uma superfície estável com baixa energia livre (olação).

A precipitação do breu com sulfato de alumínio satisfaz, o primeiro passo do mecanismo de colagem. O resinato de alumínio formado e precipitado é capaz de reduzir a energia livre superficial e resistir à penetração de água. As prováveis reações que se processam podem ser representadas da seguinte maneira:



Reações idealizadas para explicar o mecanismo da colagem.

Uma vez precipitada a cola de breu, em meio ácido, o precipitado resultante irá assumir carga positiva. Quanto mais baixo for o pH maior será a carga do precipitado. Por seu lado, as fibras em meio aquoso assumem caráter negativo. Tal diferença nas cargas dos dois componentes permite que o resinato de alumínio precipitado seja atraído pelas fibras.

Tal precipitação apenas não assegura um efeito de repelência à água. Para se obter este efeito torna-se necessário estabilizar o resinato sobre as fibras, o que é conseguido durante a secagem de papel na máquina de papel, através do processo de olação. Durante a secagem do papel as partículas individuais do resinato perdem água e ligam-se através de seus grupos hidroxila, formando grandes cadeias ou aglomerados, os quais se estabilizarão sobre as fibras, assegurando o efeito de resistência à penetração de líquidos.

5. FATORES QUE AFETAM A COLAGEM.

Existem muitos fatores que afetam a colagem de forma positiva ou negativa. Os mais importantes são o pH e a concentração de ânions.

Normalmente no processo de colagem adiciona-se muito mais sulfato de alumínio que o necessário para a reação com breu. No entanto, para um mesmo nível de pH, quanto mais alta foi a concentração do ton sulfato, menor será a carga positiva sobre as partículas de cola precipitada, com redução na força de atração entre esta última e as fibras.

Um sistema rico em $\text{Al}(\text{OH})_3$ será favorecido em termos de colagem. Esta alumina será formada pelo excesso de alumínio do sulfato, que não reagiu com a cola. Baixando-se o pH até níveis inferiores a 4,5 não haverá formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, permanecendo o alumínio em sua forma solúvel (Al^{+++}).

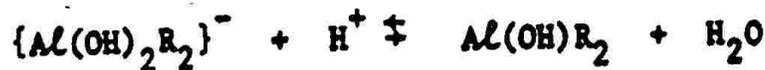
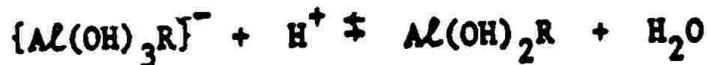
Nota-se que o sistema breu-alúmen é bastante insatisfatório no processo e apresenta problemas diversos, tais como:

- a) perda de produtos químicos;
- b) condições de máquina altamente corrosivas;
- c) perda de permanência a resistência do papel;
- d) formação de depósitos, especialmente de alumina, devido ao excesso de alumínio introduzido;
- e) colagem irregular.

Uma forma de diminuir tais problemas consiste no uso de aluminato de sódio como substitutivo parcial ou total do sulfato de alumínio. A vantagem do aluminato reside nas suas propriedades de troca iônica quando em pH elevado. Tais propriedades, aplicadas ao processo de colagem, encontra-se nas reações seguintes:



Ocorre a reação química entre o aluminato e o breu, porém sem precipitação do resinato. Este será posteriormente precipitado pelo abaixamento do pH com sulfato de alumínio ou ácido sulfúrico, de acordo com as reações abaixo:



Considerando-se o fato de que o aluminato e a cola de breu são compatíveis em pH elevado, pode-se adicionar o primeiro diretamente nas linhas de alimentação da cola de breu.

Outros fatores que afetam a colagem são:

- a) tipo de polpa empregada;
- b) dureza da água;
- c) aditivos químicos;
- d) temperatura;
- e) refinação;
- f) ordem de adição dos agentes de colagem.

O principal efeito obtido pela incorporação de cola de breu ao papel é, conforme já citado, o aumento na repelência à penetração de água e outros líquidos. Tal efeito pode ser medido de diversas formas, sendo que a mais simples refere-se ao chamado teste de Cobb, no qual mede-se a quantidade de água, ou outro líquido, absorvida pelo papel. O método é padronizado e encontra-se descrito nos TAPPI STANDARDS, sob número T 441 m-59.

Um alto valor de Cobb indica um papel pouco colado e, conseqüentemente, de alta absorção.

Na Figura 4 encontra-se gráfico demonstrativo da redução no valor de Cobb pelo aumento na adição de cola de breu. O ensaio foi realizado sobre celulose sulfato refinada até 30°SR em laboratório.

Águas com dureza elevada apresentam efeito negativo na colagem, visto que o breu reagindo com o cálcio irá formar resinato de cálcio, sem valor como agente de colagem.

A refinação, abrindo novas áreas sobre as fibras, apresenta efeito positivo sobre a colagem. Tal fato favorece a deposição de cola sobre as fibras, sendo que via de regra, polpas altamente refinadas requerem mais cola para atingirem mesmo valor de Cobb comparativamente a polpas pouco refinadas.

O tipo de polpa usado também apresenta efeito na colagem. De maneira geral polpas sulfato colam mais facilmente que pastas mecânicas, as quais por sua vez colam com mais facilidade que polpas sulfito.

A temperatura da suspensão de fibras no momento da precipitação do resinato também apresenta efeito na colagem. Considera-se que temperaturas superiores a 50°C nesta fase são já prejudiciais.

Entre os aditivos empregados na fabricação de papel, alguns apresentam efeito positivo, enquanto outros negativo. Entre os que apresentam efeitos negativos podem ser citados os tenso-ativos não iônicos e cargas. Agentes complexantes apresentam efeitos positivos, visto sua ação no seqüestramento de íons indesejáveis.

Também a ordem de adição dos agentes de colagem apresenta efeito na eficiência do processo. A cola de breu deve ser adicionada ao estoque e nele completamente misturada antes da precipitação com o sulfato de alumínio. A ordem inversa pode dar origem a colagem defeituosa e à formação de pitches.

6. PROCEDIMENTOS INDUSTRIAIS DE COLAGEM.

Basicamente existem dois sistemas de adição de cola e sulfato de alumínio à massa:

- a) em fábricas onde a moagem e refinação da massa é processada em tinas holandesas, a colagem é feita na própria holandesa, sendo adicionados cola e sulfato de alumínio anteriormente à descarga da mesma.
- b) em fábricas possuindo sistema contínuo de refinação, a cola de breu é adicionada em algum ponto que favoreça a sua mistura íntima com a massa, sendo o alúmen adicionado normalmente na bomba de mistura.

De maneira geral, deve-se adicionar inicialmente a cola à massa, de tal maneira que se promova uma boa distribuição da mesma na suspensão. Uma vez dispersa a cola, adiciona-se o alúmen em ponto de boa agitação (ou de maneira uniforme, no caso de colagem em holandesa), a fim de se obter uma boa distribuição das partículas de resinato entre as fibras. Desta maneira obtém-se o resinato coagulado na forma de pequenas partículas e conseqüentemente uma mais eficiente deposição das mesmas sobre as fibras.

O pH ideal de colagem situa-se ao redor de 4,5 e, caso de provocar-se o abaixamento do pH com alúmen, para posteriormente adicionar-se a cola, a probabilidade de obtermos grandes partículas de resinato será elevada. Deve-se considerar que pequenas

partículas de resinato apresentam superfície maior que grandes partículas, para um mesmo peso de material. Isto explica claramente porque pequenas partículas apresentam maior eficiência de colagem.

Em Klabin do Paraná a adição a cola de breu é adicionada no tanque de mistura na máquina, onde o tempo de retenção e a agitação permitem sua mistura íntima ao estoque de fibras. Neste ponto, o pH do estoque situa-se próximo a 9,0 e a consistência ao redor de 3%. O alúmen é adicionado na bomba de mistura, onde a consistência é reduzida para 0,25 a 0,3%. Com a alta diluição e forte agitação na bomba o sulfato mistura-se até próximo de 4,5.

7. CONCLUSÃO

Muito embora a preparação "in situ" de cola de breu, bem como o processo de colagem do papel sejam de simples realização, os mecanismos da colagem são ainda objeto e extenso campo de pesquisas. No entanto, as reações idealizadas para explicá-los atendem a maioria dos fenômenos observados e, a atenção às variáveis de importância no processo permite alta eficiência de colagem, com mínima perda de produtos químicos de alta incidência no custo final do papel.

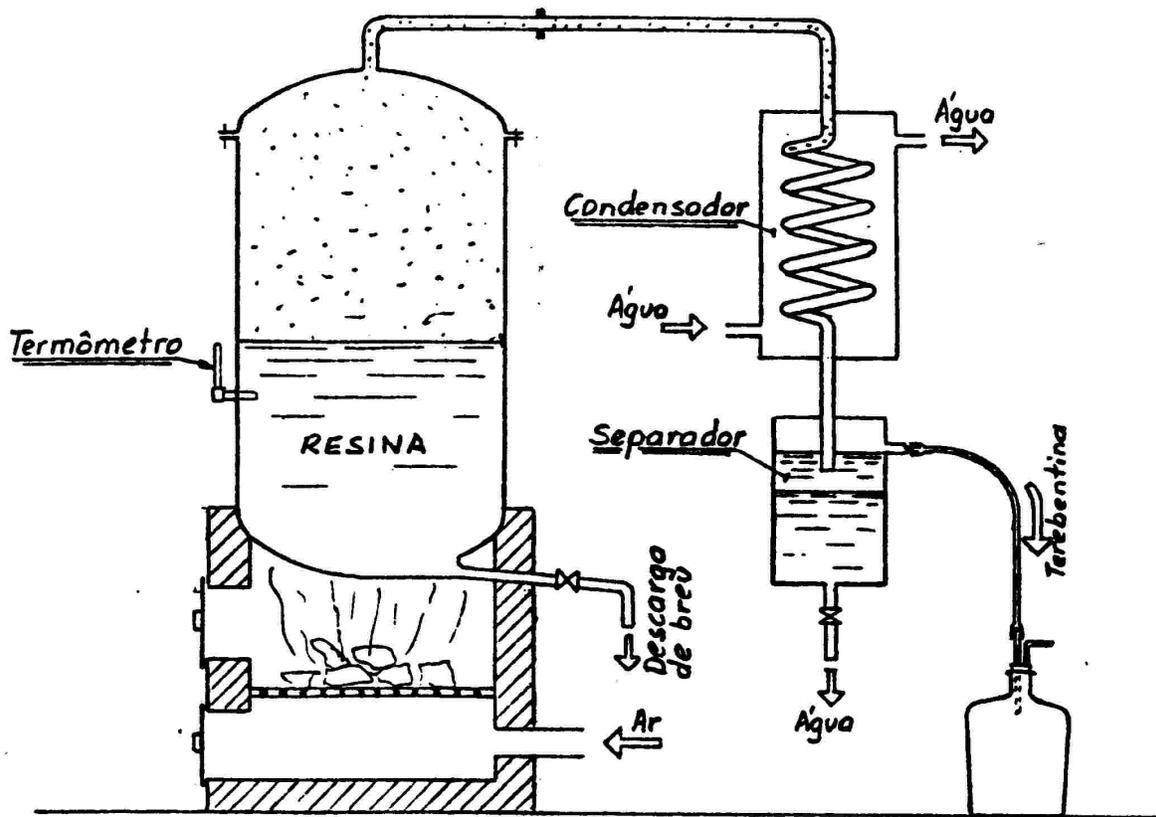


FIG. N.º 1

DESTILAÇÃO DOS COMPONENTES DA RESINA

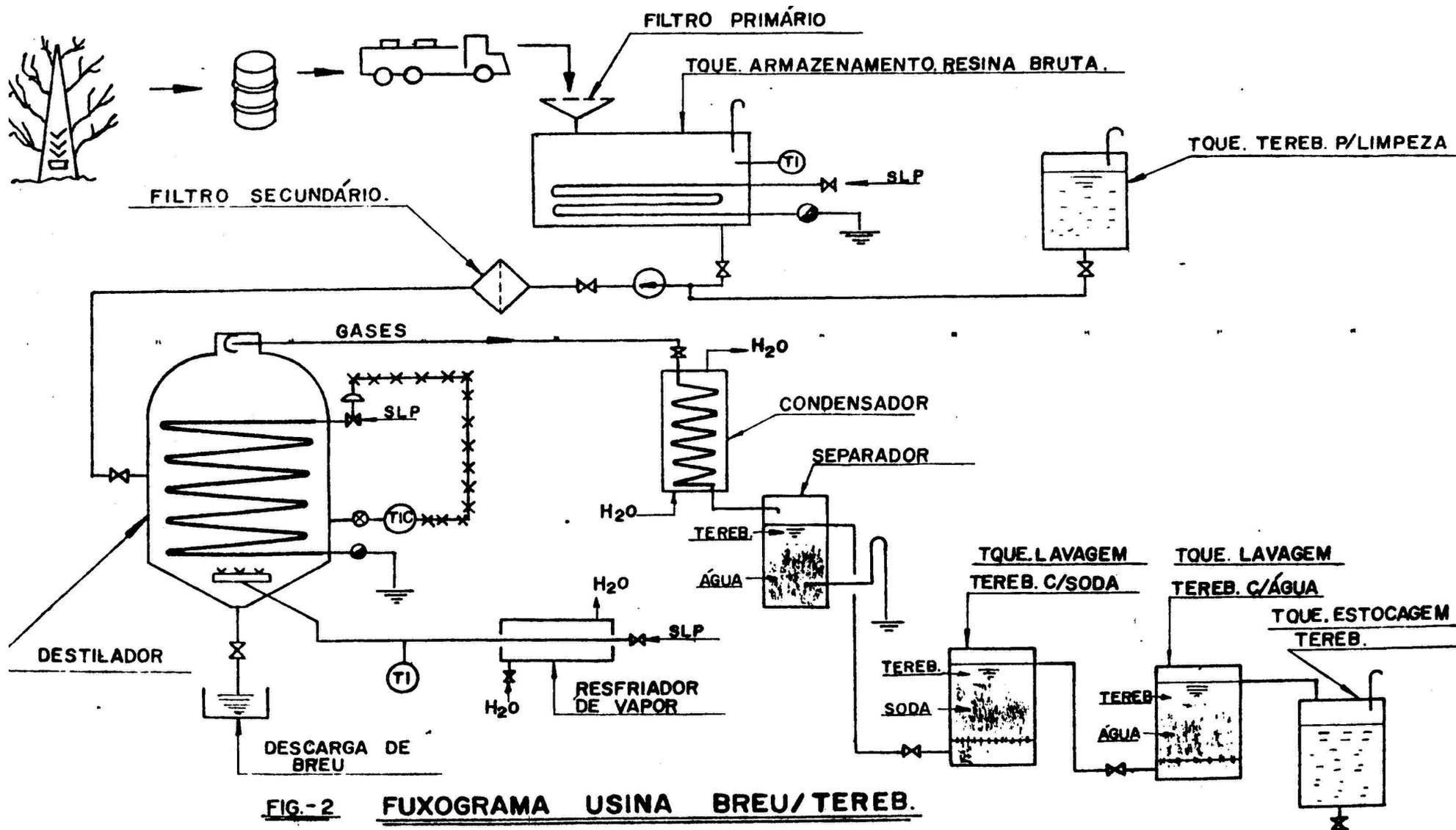


FIG - 2 FUXOGRAMA USINA BREU/TEREB.

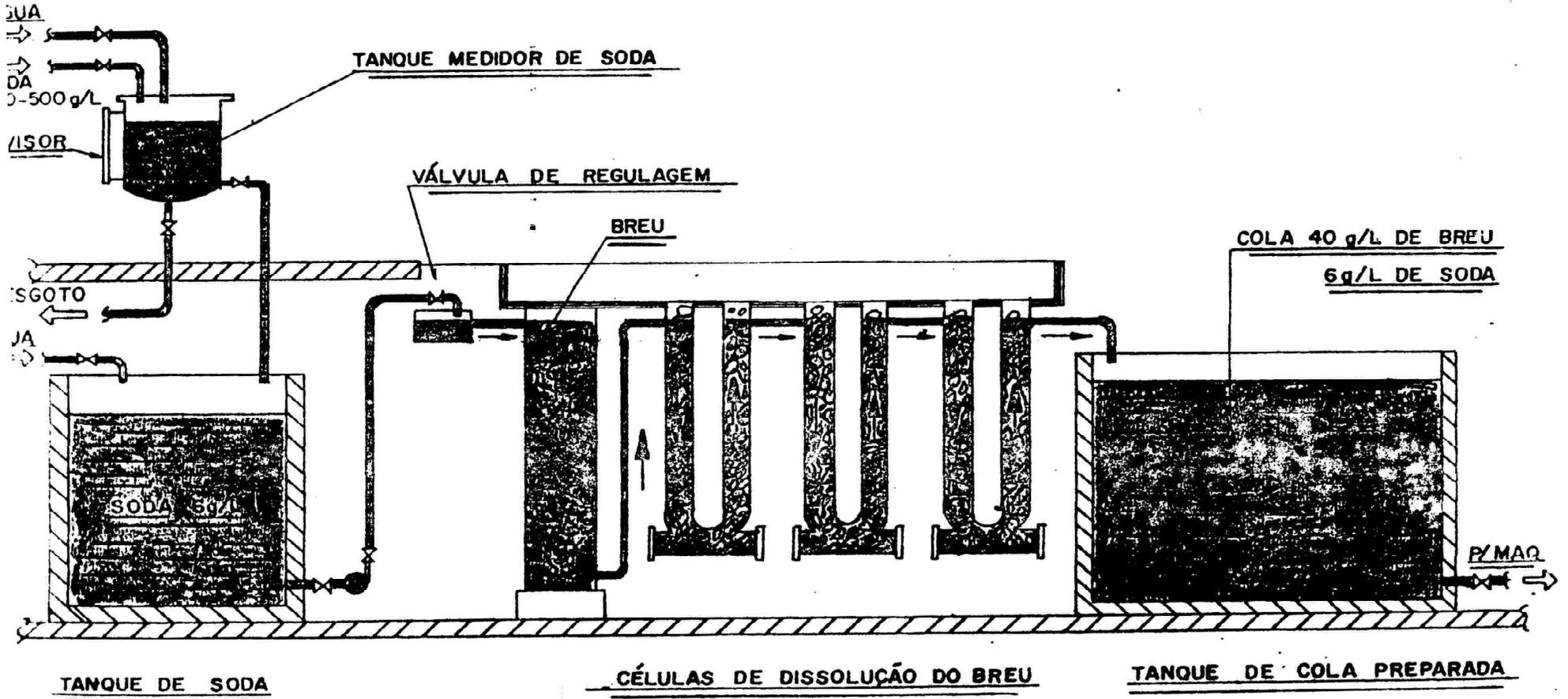


FIG.-3 PREPARAÇÃO DE COLA

FIGURA 4: Efeito da Colagem sobre o Cobb Teste

