



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Antônio Marçal Neto

**Interfaces na produção de celulose solúvel: uma análise
bibliográfica e bibliométrica**

UBERLÂNDIA

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Antônio Marçal Neto

Interfaces na produção de celulose solúvel: uma análise bibliográfica e bibliométrica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva

UBERLÂNDIA - MG

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Antônio Marçal Neto

Interfaces na produção de celulose solúvel: uma análise bibliográfica e bibliométrica

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia *Campus*
Santa Mônica.

Orientador: Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva

Uberlândia, 11 de novembro de 2024

Banca examinadora:

Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva

Orientador

Engenharia Química / FEQUI - UFU

Prof. Dr. Jader Conceição da Silva

Engenharia Química / FEQUI - UFU

Diogo Pimentel de Sá da Silva, M.Sc.

Engenharia Química / FEQUI – UFU



AGRADECIMENTOS

“Quero me desenvolver a ponto de impactar positivamente uma pessoa independentemente do assunto”. Essa era a minha ideia central ao ingressar no ensino superior. Hoje vejo que na verdade fui imensamente ajudado. Por isso, agradeço em primeiro lugar a Deus pela Sua multiforme sabedoria, amor e por me permitir desfrutá-Lo a cada dia e em cada situação. Durante essa jornada enfrentei desafios, novidades e rotinas. Sinto-me feliz por ter rompido barreiras, mas nada se compara à alegria da sensação de que Deus estava ao meu lado e que Sua Vontade foi e será realizada.

Ao longo desse caminho, contei com pessoas extraordinárias. À minha mãe, Olga, sou especialmente grato por todo amor, apoio, lições e carinho que me motivaram a ser uma pessoa melhor. Afirmo sem nenhuma dúvida que tenho a melhor mãe que eu poderia ter. Agradeço pela sua capacidade de me inspirar e fazer com que eu soubesse enfrentar situações difíceis e aprender com momentos positivos.

À minha família, que aprendi a amar com meu eterno avô Antônio Marçal (em memória). Querido por todos e um exemplo de perseverança, meu avô me criou, ensinou e sou grato por ter tido a oportunidade de viver 13 anos ao seu lado. Ele nos mostrou que a família unida é um dos maiores presentes que uma pessoa pode ter, mesmo que ela seja gigante como a nossa. Por isso, agradeço a todos(as) tios(as) e primos(as) que marcaram minha vida com aulas de diversão, responsabilidade, cultura e esperança.

Dedico um agradecimento especial aos meus primos e amigos Luciano Filho, Marçal e Vitor Hugo, que sempre se fazem presentes, mesmo que à distância. À minha tia Terezinha, que me abrigou e cuidou como um filho durante este tempo de universidade sou imensamente grato. Não poderia deixar de expressar minha admiração pelos primos Rafaela, Valéria e Ronaldo, que me suportaram por quase três anos em sua casa.

Dedico um agradecimento especial aos meus amigos que me acompanham desde a cidade em que cresci e com quem desfrutei ótimos momentos. Enzo e Gabriel, muito obrigado por participarem da minha vida há tanto tempo e pelas histórias que temos juntos e gostamos de contar quando nos encontramos. Ao meu amigo Ygor, do Instituto Federal, que mesmo de longe é uma grande referência de parceria.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Aos meus amigos que encontrei durante o tempo de universidade – Angellus, Heitor, João Victor, Júlia Maia, Julia Pires, Lucas Leão, Maria Isabel, Rangel e Selis – ficam os meus agradecimentos por me acolherem e por juntos termos formado uma excelente equipe. Torço pelo futuro de cada um e sou feliz pela nossa amizade.

Agradeço aos amigos de LD Celulose, que me mostraram uma área que pela qual hoje sou encantado: a celulose e seus processos. Em especial, aos amigos Eduardo Tonelli, Jaqueline Moraes, Fernanda Truch e Carolina Jardim que me ensinam dia a dia e que são exemplos de profissionais e pessoas. Sem eles esta monografia não seria possível.

Aos membros da banca, Jader e Diogo, que prontamente se dispuseram para contribuir com este trabalho. Agradecimentos especiais ao meu orientador, Danylo, que me guiou, motivou e tornou possível a execução desse trabalho. Sou grato também pela sua contribuição como tutor do PET Engenharia Química, que engrandeceu minha passagem pelo programa, com sua excelência e inspiração. Agradeço aos amigos que tive a oportunidade de trabalhar em dois anos de PET. Vocês me ensinaram que, juntos, podemos vencer e ajudar ao próximo.

Sou genuinamente grato a todos que passaram por minha vida. Acredito que todas as experiências que vivi foram necessárias e me tornaram quem sou hoje. Estou empolgado pelo que o futuro me reserva e tenho uma certeza: existirão excelentes pessoas que me apoiarão. Sei que minha ideia ao entrar na universidade era ambiciosa e que ainda não fui capaz de completá-la em totalidade. Contudo, tenho excelentes exemplos ao meu redor e, com a ajuda de Deus, família e amigos, sigo em busca de novos desafios e sonhos.



RESUMO

Este estudo propõe uma revisão bibliográfica e bibliométrica sobre a produção de celulose solúvel a partir de madeira, explorando parâmetros relacionados ao desenvolvimento da matéria-prima e implicações no aprimoramento de derivados têxteis. A celulose solúvel se destaca na produção de materiais básicos para vestuário e higiene no futuro, e suas principais fontes têm sido madeira de espécies de folhosas e coníferas. Como os tecidos exigem uma qualidade estrutural específica, esse mercado apresenta diferenças marcantes em relação à celulose para papel, por exemplo. A composição da madeira é preponderante para o produto final e foi estudada neste trabalho juntamente com processos admitidos nas indústrias com a missão de adequar o material para garantir rendimento e sustentabilidade. Neste sentido, foram também apresentados processos de transformação físicos e químicos e suas possíveis contribuições em reatividade e acessibilidade na indústria têxtil, bem como para a garantia da qualidade da fonte até o produto acabado. Nesta revisão foram abordadas etapas de produção de celulose predominantemente exemplificadas pelo emprego de pré-hidrólise Kraft e método sulfito ácido para formação de polpa em especificações para fibrilação, bem como as etapas de recuperação química e utilidades convencionais de uma fábrica. Adicionalmente, a análise bibliométrica evidenciou a tendência de crescimento em pesquisas relacionadas à celulose solúvel, levando em conta sua vasta distribuição geográfica, número de autores interessados, nível de desenvolvimento e relevância dos trabalhos. A partir dos conhecimentos diversos levantados nessa monografia, foi possível inferir correlações positivas e negativas entre o desenvolvimento florestal, indústrias de polpa e de têxteis. Essa análise multidisciplinar reforça o potencial tecnológico para obtenção de materiais de impacto e rentáveis economicamente, com foco na sustentabilidade. Por fim, ressalta-se a necessidade de pesquisas futuras com o objetivo de entender parâmetros de interface de forma prática, como a composição adequada na matriz vegetal (ou mix de madeiras) para melhor eficiência dos processos nas indústrias de polpa e de têxteis, utilizando metodologias inovadoras voltadas para o acesso a estruturas, economia de insumos e aproveitamento de rejeitos.

Palavras-chave: Madeira; pré-hidrólise Kraft; indústria têxtil; polpa; desenvolvimento sustentável.



ABSTRACT

This study proposes a literature and bibliometric review of dissolving pulp production from wood, exploring parameters related to raw material development and implications for improving textile derivatives. Dissolving pulp stands out in the production of basic materials for clothing and hygiene in the future, with hardwood and softwood species as its main sources. Since fabrics require a specific structural quality, this market shows significant differences from cellulose to paper, for instance. The wood composition is crucial for the final product and it was studied in this work along with processes used in industries aimed at adjusting the material to ensure yield and sustainability. In this sense, physical and chemical transformation processes were also presented, together with their possible contributions to reactivity and accessibility in the textile industry, ensuring the quality of the source up to the finished product. Steps of pulp production predominantly exemplified by the use of prehydrolysis Kraft and the acid sulfite method for pulp formation in specifications for fibrillation, as well as chemical recovery stages and conventional utilities of a factory, which were addressed in this review. The bibliometric analysis revealed a trend of growth in research related to dissolving pulp, considering its wide geographical distribution, number of interested authors, level of development, and relevance of the publications. Based on the diverse knowledge gathered in this monograph, it was possible to infer positive and negative correlations between forest development, pulp and textile industries. This multidisciplinary analysis reinforces the technological potential for obtaining impactful and economically profitable materials with a focus on sustainability. Finally, it emphasizes the need for future research aimed at understanding more interface parameters in a practical way, such as the adequate composition in the plant matrix (or wood mix) for better process efficiency in the pulp and textile industries, using innovative methodologies focused on access to structures, resource economy, and waste utilization.

Keywords: Wood; prehydrolysis Kraft; textile industry; pulp; sustainable development.



SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Plano de trabalho e metodologias.....	16
2.1. Revisão Bibliográfica	16
2.2. Revisão Bibliométrica	18
3. Revisão Bibliográfica.....	19
3.1. Matéria-prima	19
3.1.1. Composição da madeira.....	20
3.2. Produção de celulose solúvel em meio alcalino	27
3.2.1. Produção de Celulose	28
3.2.2. Recuperação Química.....	40
3.2.3. Utilidades.....	47
3.3. Produção de celulose solúvel em meio alcalino	51
3.3.1. Formação de fibras à base de celulose solúvel	51
3.3.2. Celulose solúvel e produtos.....	54
3.4. Parâmetros e interconexões em celulose solúvel: da madeira ao produto final	58
4. Revisão Bibliométrica.....	62
4.1. Visão geral e cenário de publicações.....	62
4.2. Análise Bibliométrica.....	65
4.2.1. Análise descritiva de publicações.....	65
4.2.2. Fontes de publicação	67
4.2.3. Distribuição de países e publicações	68
4.2.4. Análise de palavras-chave	69
5. CONCLUSÃO	73
Referências	74



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo específico de produtos e suas motivações.....	11
Figura 2 – Oferta de algodão entre os anos de 1960 e 2023 e projeções até 2027.....	12
Figura 3 – Hectares plantados por tonelada de fibra produzida.	13
Figura 4 – Representação de principais produtos à base de celulose solúvel.....	14
Figura 5 – Estruturas e componentes fundamentais para desenvolvimento da madeira.	20
Figura 6 – Representação simplificada da matriz vegetal.	20
Figura 7 – Estrutura da celulose.	21
Figura 8 – Estrutura cristalina triclinica I α (a) e monoclinica I β (b).....	21
Figura 9 – Polimorfos mais comuns em celulose e suas características.....	22
Figura 10 – Representações químicas de hemiceluloses.	23
Figura 11 – Detalhes de lignina.	25
Figura 12 – Representação do ciclo produtivo de celulose solúvel.....	28
Figura 13 – Equipamento de descascamento e preparação da madeira na floresta.	29
Figura 14 – Princípio de funcionamento de descascadores de rolos (tambor).	29
Figura 15 – Esquema de processos de manuseio de madeira.	30
Figura 16 – Etapas cozimento e representação de um digestor contínuo.....	31
Figura 17 – Produtos do cozimento.	32
Figura 18 – Método sulfito ácido para produção de celulose.....	33
Figura 19 – PHK aplicada para remoção de hemiceluloses.	35
Figura 20 – Distribuição de massa molar em diferentes polpas.	36
Figura 21 – Depurador vertical (a) e cesto do depurador (b) evidenciados.	37
Figura 22 – Prensa de rolos.	37
Figura 23 – Exemplo de planta de deslignificação com oxigênio em dois reatores.....	38
Figura 24 – Aspectos da polpa ao longo dos estágios de tratamento.	39
Figura 25 – Processos comuns em uma unidade de secagem para polpa solúvel.	40
Figura 26 – Exemplo de diagrama e fluxos em um evaporador de múltiplos efeitos.	41
Figura 27 – Detalhes em um evaporador de filme descendente.	41
Figura 28 – Caldeiras aquatubulares e flamotubulares.....	42
Figura 29 – Fases dentro da fornalha da caldeira.	43
Figura 30 – Partes de uma caldeira de recuperação de licor negro.	44



Figura 31 – Diagrama de ciclo entre plantas de licor branco e forno de cal.	46
Figura 32 – Processos dentro do forno, detalhes do queimador e cal recuperada.	47
Figura 33 – Fotografia de turbogeradores da Paracel com a Doosan Škoda para fábrica de celulose no Paraguai.	48
Figura 34 – Processos comuns para tratamento de água e efluentes em uma planta de papel e celulose.	49
Figura 35 – Lagoa de aeração.	50
Figura 36 – Água para caldeiras e parâmetros de qualidade.	51
Figura 37 – Distribuição de produtos de celulose solúvel em 2023.	54
Figura 38 – Estrutura celulósica ao longo das etapas de produção de viscose.	55
Figura 39 – Processo produtivo de viscose.	56
Figura 40 – Estágios durante a produção de lyocell.	57
Figura 41 – Esquema da produção de lyocell.	57
Figura 42 – Métodos de tratamento usuais em celulose solúvel e seus impactos.	58
Figura 43 – Reatividade de celulose de acordo com razões e estratégias comuns na indústria.	60
Figura 44 – Resumo das interfaces da produção de celulose solúvel.	62
Figura 45 – Publicações por ano para pesquisa ampla em celulose solúvel.	63
Figura 46 – Número de publicações envolvendo a composição da madeira para celulose.	64
Figura 47 – Nuvem de palavras a partir de pesquisa ampla em celulose solúvel.	65
Figura 48 – Produção anual de trabalhos.	66
Figura 49 – Médias de citações ao longo dos anos.	67
Figura 50 – Principais periódicos baseado em número de publicações.	68
Figura 51 – Países destaque nas ocorrências por autor e por citações.	69
Figura 52 – Mapa de quadrantes para análise de conexão de clusters e palavras-chave.	70
Figura 53 – Mapa de co-ocorrência entre palavras-chave.	71



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição de publicações em celulose solúvel.....	17
Tabela 2 – Principais palavras-chave recuperadas e sua ocorrência.	72

1. Introdução

Dado o crescimento populacional e o avanço tecnológico na indústria, pesquisas envolvendo perspectivas de produção futuras são cada vez mais importantes (STATISTA, 2024). Nesse cenário, produtos de madeira, papel, higiene, têxteis e químicos configuram um importante setor de desenvolvimento para a humanidade. Motivados por razões que constituem o mercado, o aumento produtivo desses materiais é esperado e apoiado pelos governos. Dentro deste conjunto, destaca-se a produção têxtil marcada pela alta demanda por artigos de vestuário de qualidade, e de acordo com as demandas ecológicas e à interação com a natureza (STATISTA, 2024). A Figura 1 apresenta a estimativa de consumo dos produtos supracitados entre os anos de 2023 e 2028, adaptada de relatórios da base de dados Statista.

Figura 1 – Consumo específico de produtos e suas motivações.



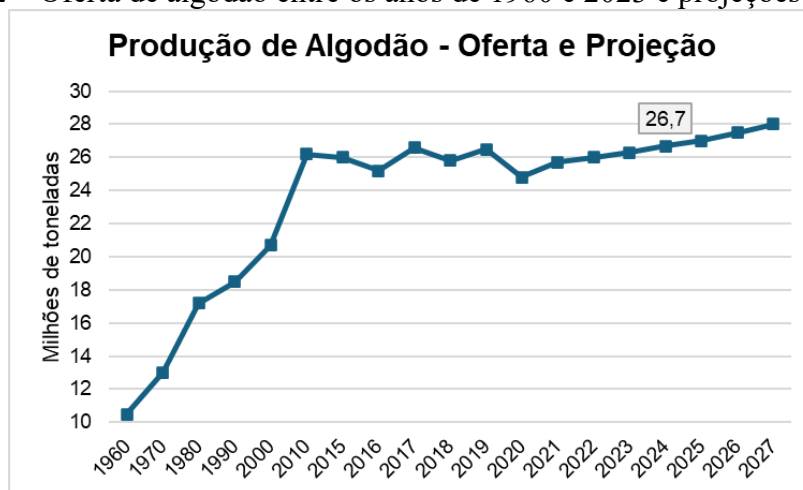
Fonte: Adaptado de Statista (2024).

Em 2019, o cenário de distribuição de fibras era composto por 63% dos materiais manufaturados a partir de fibras sintéticas e 23% por fibras de origem natural. A versatilidade de produtos à base de petróleo e plásticos na obtenção de poliéster (52%) e outros tipos de fibras sintéticas (11%) explica a predominância de fibras sintéticas, em especial nas últimas décadas. Mesmo assim, seus processos de produção são marcados pela emissão de carbono e por sua complexa decomposição no meio ambiente (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024).

Por outro lado, as fibras naturais são aquelas obtidas a partir de fontes vegetais ou animais. Alguns desses materiais são associados à fabricação de vestimentas desde os primórdios da humanidade e, atualmente, o algodão destaca-se como a principal fonte de fibras naturais. Seu alto teor celulósico, disposição e estrutura são determinante na produção de artigos e vestuário de excelente qualidade. Em 2024, a quantidade anual estimada para este material é

de 26,7 milhões de toneladas, 1,5% maior que a produção de 2023. Apesar do significativo número, o cultivo de algodão ainda exibe grande dependência hídrica, com grandes impactos ecológicos, e tem sofrido com as mudanças nos modelos de uso das terras agricultáveis. Assim, ao longo dos anos, a produção de algodão tem apresentado estabilização, mesmo com a demanda crescente por têxteis (BORREGA *et al.*, 2018), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Oferta de algodão entre os anos de 1960 e 2023 e projeções até 2027.



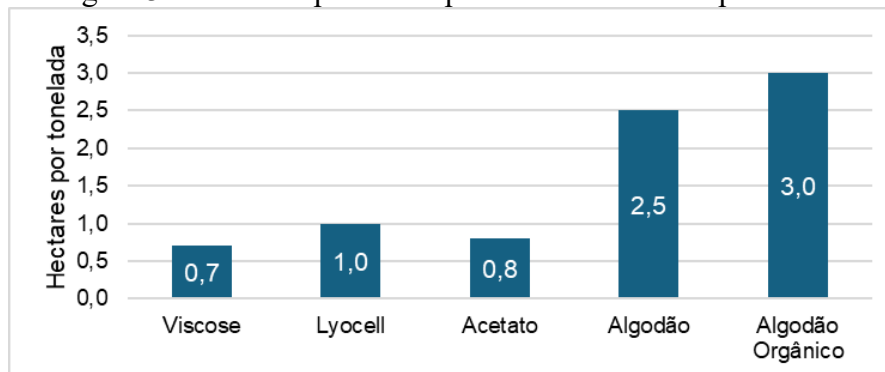
Fonte: Adaptado de Bloomberg (2024).

Além do aperfeiçoamento das cadeias produtivas tradicionais, a busca por novos materiais no setor também tem avançado. Dentre eles, fibras produzidas por meio de processos industriais baseados em matéria-prima vegetal tem recebido grande relevância. Novas fontes lignocelulósicas (como madeiras) têm sido usadas para a obtenção do produto denominado celulose solúvel. Deve-se ressaltar, contudo, que a celulose solúvel se diferencia da celulose produzida por processos tradicionais pela sua constituição rica em celulose (também referida como α -celulose, superior a 90%) e, conseqüentemente, menores percentuais de demais componentes da madeira. Ademais, o título “solúvel” refere-se à necessidade de aplicação de métodos para dissolução da polpa e formação das fibras na indústria têxtil posteriormente. O processo de transformação é composto por etapas químicas e físicas utilizadas para formar a estrutura com alto teor celulósico, que será dissolvida para a consolidação dos têxteis (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024).

Comparativamente, tecidos à base de fibras de madeira têm mostrado desempenho estrutural satisfatório e são opções sustentáveis tanto pelo processo de silvicultura quanto pelas propriedades do produto acabado (SIXTA, 2006). Em relação ao impacto ambiental, por exemplo, a celulose solúvel (exemplificada pelos produtos viscose, lyocell e acetato na Figura

3) tem demonstrado menor necessidade de terras do que têxteis à base de algodão, o que resulta, como consequência, em uma menor dependência hídrica para manutenção florestal.

Figura 3 – Hectares plantados por tonelada de fibra produzida.

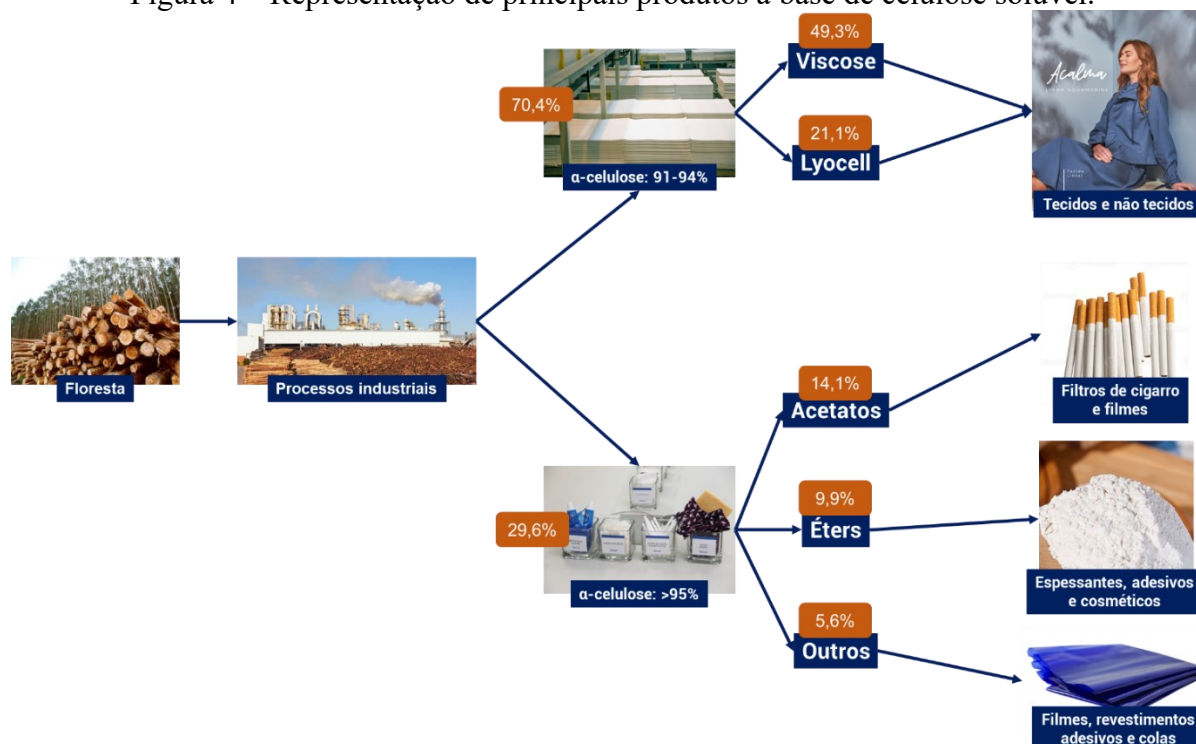


Fonte: Adaptado de Haemmerle (2011).

Entre os anos de 2000 a 2014, a produção anual de celulose solúvel mais que dobrou, alcançando 6,1 milhões de toneladas por ano em 2014 (CHEN *et al.*, 2016). Nesse ano, as empresas Sappi, Aditya Birla, Lenzing, Bracell, e Rayonier representavam 53% da produção global de solúvel, sendo a Sappi detentora de 19% desse total (BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022). Quanto à origem do material, entre 2012 e 2017, notou-se um aumento de 78% no total de celulose solúvel à base de madeiras e um incremento de 51% no produto à base de bambu e bagaços (CHEN *et al.*, 2019). Estima-se que o consumo mundial de celulose solúvel aumente cerca de 3% ao ano, sendo a China e restante da Ásia (com exceção ao Japão) os principais mantenedores desta cadeia (PÖYRY INC., 2015). Em 2023 a produção mundial ultrapassou 7,1 milhões de toneladas, com 48% deste valor compreendendo plantas na China, Estados Unidos e África do Sul. Brasil, Canadá e países nórdicos compunham um grupo equivalente à 41% da produção global (ICAC, 2024).

No tratamento da matéria-prima para produção de celulose solúvel, muitos processos de transformação são aplicados visando a alcançar características fundamentais à indústria têxtil. Entre as principais propriedades estão: o teor de celulose (α -celulose), o teor de hemiceluloses, bem como o conteúdo de contaminantes em micro e macro escalas (SIXTA, 2006). Além dos têxteis, a celulose solúvel pode também ser usada para aplicações em aditivos alimentares, éteres, nitratos, bem como na indústria farmacêutica para o caso em que o material é condicionado em altos teores de celulose (STRUNK *et al.*, 2012; BORREGA *et al.*, 2017), conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação de principais produtos à base de celulose solúvel.



Fonte: Adaptado de ICFPA (2024).

Uma vez que os tecidos compõem mais de 70% dos produtos de celulose solúvel, mais estudos têm sido empenhados neste campo (BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022). O material genético das fibras e os processos de polpação estão em frequente debate e podem interferir a qualidade do produto. Além disso, existem processos realizados com a polpa pronta para fins de dissolução e formação de fibras. Todos esses aspectos interagem de maneira que impactam o material final. Assim, pode-se obter produtos a partir de um cenário mais vantajoso economicamente e de melhor interação com o meio ambiente. Acompanhamentos desde a etapa florestal, atividades de extração da polpa, balanços energético e químico da fábrica até a garantia de dissolução das fibras são preocupações recorrentes em busca de melhorias (BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica e bibliométrica sobre os processos produtivos de celulose solúvel a partir de madeira e suas áreas adjacentes como o desenvolvimento florestal e a indústria têxtil.

Para tanto, os objetivos específicos são:

- investigar os processos industriais de produção de celulose solúvel dando ênfase às transformações dos produtos e aos aspectos pertinentes relacionados à engenharia química;

- estudar áreas de interface à indústria de polpa, a exemplo do material genético e parâmetros usados na obtenção de tecidos a partir de celulose solúvel com vistas à análise de viabilidade deste setor, e entendimento de como diferentes indústrias podem se interrelacionar para melhor rendimento tecnológico, monetário e ambiental;
- propor padrões de interação de acordo com estudos prévios disponíveis na literatura;
- identificar tendências de desenvolvimento e que possam complementar a revisão bibliográfica a partir da análise bibliométrica dos dados.

2. Plano de trabalho e metodologias

2.1. Revisão Bibliográfica

Para desenvolvimento deste trabalho far-se-á uma busca e constante atualização das informações bibliográficas em bases como ISI Web of Science®, SciFinder®, Scopus®, The Lens, bancos de dados de patentes e outros recursos disponíveis. O período em que as pesquisas serão conduzidas será entre os meses de agosto e outubro de 2024.

Os documentos serão preferencialmente selecionados quanto à sua data de publicação, sendo escolhidos aqueles publicados em até 10 anos antes do ano vigente (2024). Documentos que contenham maior impacto no desenvolvimento de celulose solúvel, como revisões, livros e materiais de prestígio serão considerados para esse trabalho. Como critérios de inclusão serão feitas verificações quanto aos dados do emissor do documento, como detalhes da revista, jornal ou autor. Os materiais com informações básicas faltantes ou redigidos totalmente em linguagem diferente da língua portuguesa e inglesa serão excluídos.

Além disso, estudar-se-ão: os processos na indústria de celulose solúvel; os componentes da madeira e sua contribuição no produto; as técnicas de investigação reacional de celulose solúvel. Todos os conteúdos citados na oração anterior serão realizados de maneira qualitativa, por meio da adequação do aprendizado adquirido e conexão com demais tópicos da etapa bibliográfica. Assim, entre as palavras-chave aplicadas citam-se os termos em inglês: “*dissolving pulp*”, “*pre-hydrolysis Kraft*”, “*hemicelluloses*”, “*xylans*”, “*viscose*”, “*lyocell*” e “*reactivity*”.

Para elucidação das palavras-chave que deveriam ser escolhidas para as análises bibliográficas (e também bibliométricas, posteriormente) foi construída uma tabela com o objetivo de avaliar o número de publicações e porcentagem do total baseada na pesquisa combinada de duas em duas palavras de recorrência em celulose solúvel (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 1 – Distribuição de publicações em celulose solúvel.

Busca	Número	Porcentagem
("dissolution") AND ("reactivity")	4524	42,25%
("kraft") AND ("reactivity")	846	7,90%
("xylan") AND ("kraft")	795	7,42%
("hemicellulose") AND ("kraft")	746	6,97%
("dissolving") AND ("reactivity")	506	4,73%
("dissolving") AND ("kraft")	495	4,62%
("dissolution") AND ("kraft")	483	4,51%
("hemicellulose") AND ("reactivity")	329	3,07%
("dissolving") AND ("viscose")	220	2,05%
("dissolving") AND ("prehydrolysis")	190	1,77%
("hemicellulose") AND ("prehydrolysis")	178	1,66%
("xylan") AND ("reactivity")	145	1,35%
("dissolution") AND ("viscose")	131	1,22%
("dissolution") AND ("lyocell")	118	1,10%
("kraft") AND ("viscose")	116	1,08%
("xylan") AND ("prehydrolysis")	111	1,04%
("dissolution") AND ("Fock")	80	0,75%
("hemicellulose") AND ("viscose")	73	0,68%
("dissolving") AND ("Fock")	67	0,63%
("dissolving") AND ("lyocell")	60	0,56%
("prehydrolysis") AND ("reactivity")	50	0,47%
("pentosan") AND ("kraft")	47	0,44%
("dissolution") AND ("prehydrolysis")	46	0,43%
("xylan") AND ("viscose")	44	0,41%
("prehydrolysis") AND ("viscose")	44	0,41%
("kraft") AND ("Fock")	40	0,37%
("pentosan") AND ("prehydrolysis")	29	0,27%
("kraft") AND ("lyocell")	27	0,25%
("dissolution") AND ("filterability")	23	0,21%
("pentosan") AND ("reactivity")	20	0,19%
("dissolving") AND ("filterability")	17	0,16%
("kraft") AND ("filterability")	17	0,16%
("hemicellulose") AND ("lyocell")	14	0,13%
("hemicellulose") AND ("Fock")	13	0,12%
("xylan") AND ("lyocell")	10	0,09%
("pentosan") AND ("viscose")	8	0,07%
("prehydrolysis") AND ("filterability")	8	0,07%
("prehydrolysis") AND ("Fock")	8	0,07%
("hemicellulose") AND ("filterability")	7	0,07%
("xylan") AND ("Fock")	7	0,07%
("xylan") AND ("filterability")	5	0,05%
("prehydrolysis") AND ("lyocell")	5	0,05%
("pentosan") AND ("filterability")	4	0,04%
("pentosan") AND ("Fock")	2	0,02%
("pentosan") AND ("lyocell")	0	0,00%
TOTAL	10708	100,00%

Fonte: Adaptado de Web of Science (2024).

Baseado nas interações indicadas, foi desenvolvido o termo de pesquisa:
 ("hemicellulose" OR "pentosan" OR "xylan" OR "dissolving" OR "dissolution") AND

("prehydrolysis" OR "kraft") AND ("reactivity" OR "filterability" OR "viscose" OR "lyocell" OR "Fock"). Desta forma, buscou-se contemplar o maior número de publicações, o que foi usado tanto para a revisão bibliográfica quanto para o desenvolvimento bibliométrico deste trabalho.

2.2. Revisão Bibliométrica

Para a revisão bibliométrica buscar-se-á: identificação, organização e avaliação da distribuição dos dados disponíveis na literatura a partir das buscas para revisão bibliográfica (período de buscas similar ao utilizado na revisão bibliográfica). Então, far-se-ão análises matemáticas e estatísticas para investigação da variação e quantidade de publicações em bancos de dados públicos para fins de inferência e comparação.

Os dados serão selecionados e processados pelas plataformas de análise das bases referenciadas na seção 2.1, bem como pelo tratamento de dados no *software* R e manipulação de estruturas do *bibliometrix.org*. Para tal, não será feita restrição de data de publicação com objetivo de avaliar o avanço dos trabalhos em linha histórica. As análises partem de um ponto de vista generalista, com pesquisas amplas em celulose solúvel e suas conclusões. Então, será possível desenvolver uma expressão que contemple as tendências dos trabalhos com representatividade.

Por fim, analisar-se-ão as publicações, fontes, distribuição geográfica e palavras-chave, discutindo-se a conexão entre esses campos. Entre os indicadores que serão aplicados: número de publicações por ano, número de citações, fontes de publicação, coautoria, autores por região, análise de palavras-chave. As metodologias que serão utilizadas: análise de cluster, análise de rede, análise de tendência e identificação por tabelas.

3. Revisão Bibliográfica

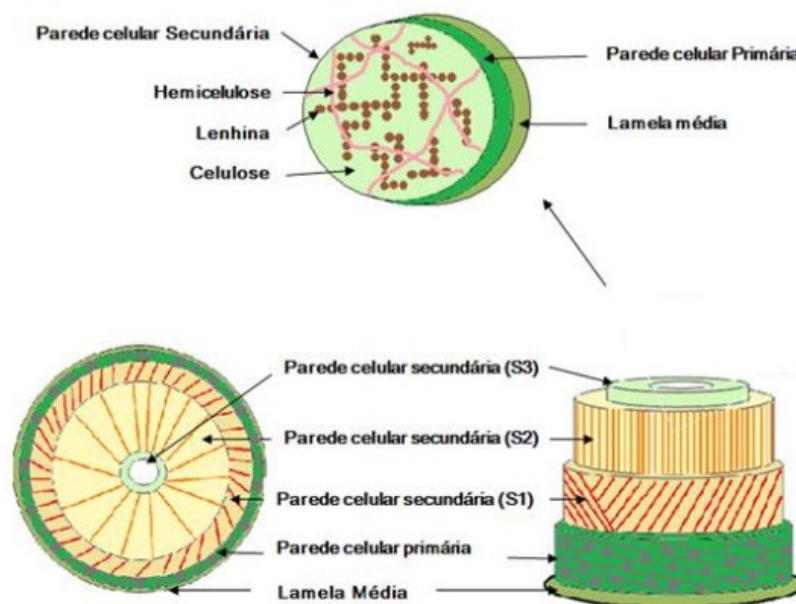
3.1. Matéria-prima

Atualmente, 85% da celulose solúvel fabricada tem como matéria-prima espécies de árvore classificadas entre folhosas e coníferas. Folhosas são exemplos de angiospermas enquanto coníferas são gimnospermas, representadas principalmente pelas espécies de eucaliptos e pinos, respectivamente. Exemplos de folhosas são os gêneros *Eucalyptus*, *Fagus*, *Betula*, *Populus*, *Acacia*, *Quercus* e *Acer* enquanto exemplos de coníferas compõem os gêneros *Pinus*, *Picea*, *Larix*, *Cedrus* e *Tsuga* (JIANG *et al.*, 2020). A supremacia desses materiais para produção de celulose se explica pela disponibilidade de florestas e composição química atrelada aos processos para maior facilidade de separação de componentes em busca de um produto final com alto teor celulósico. Além disso, 10% da celulose solúvel é produzida com línter de algodão e os outros 5% dos dados são relativos ao uso de bagaços e não-madeiras (SIXTA, 2006).

Como pode-se esperar, a madeira tem essencial valor na qualidade final do material. A forma como é cultivada e as condições de interação com a natureza e de nutrição são aspectos preponderantes na sua estrutura. Além disso, a composição da madeira conecta-se diretamente com os processos industriais empregados. Deste modo, a partir da madeira usada, a indústria tem a missão de obter produtos sob as especificações designadas, sendo necessário fazer a separação de componentes indesejados e garantir alta performance ao evitar significativas perdas neste caminho. Portanto, a escolha da madeira e o acompanhamento de seu desenvolvimento são atividades importantes na integração entre áreas florestal e industrial (SIXTA, 2006; QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024).

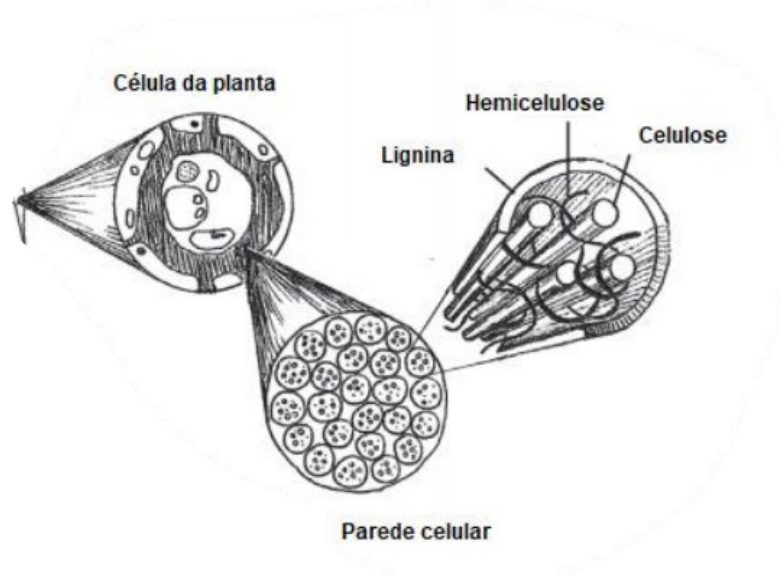
Partindo de uma visão generalista do processo de desenvolvimento da matriz vegetal, as primeiras partes formadas em uma nova célula que constituirá a madeira são a lamela média e a parede celular primária. Com a evolução da célula, os polissacarídeos celulose e hemicelulose são depositados na parede celular secundária formada, conforme ilustrado na Figura 5. Ao final deste período, a lignina (ou lenhina), um componente aromático que conecta estruturas fibrosas na matriz, começa a ser constituída em especial na lamela média. Estes são os três principais componentes da madeira, representados na Figura 6 (TIMELL, 1964).

Figura 5 – Estruturas e componentes fundamentais para desenvolvimento da madeira.



Fonte: Sánchez (2009).

Figura 6 – Representação simplificada da matriz vegetal.



Fonte: Adaptado de Sixta (2006).

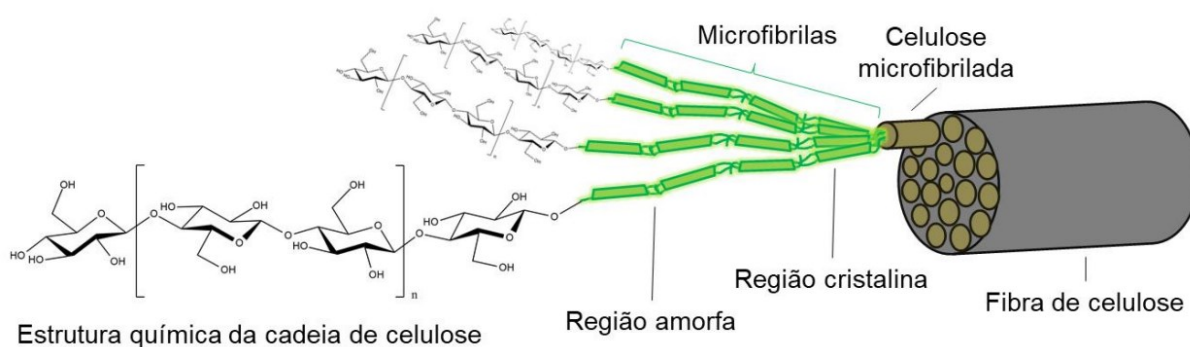
3.1.1. Composição da madeira

3.1.1.1. Celulose

Celulose é o polissacarídeo mais abundante da madeira e se mostra como duas moléculas D-glicose ligadas por uma ligação éter β -1,4. É marcadamente insolúvel em água, ácidos e bases diluídos (temperatura ambiente) e pode ser encontrada na forma desorientada

(amorfa) ou orientada (cristalina), com grau de polimerização de até 10.000 (EBRINGEROVÁ; THOMAS, 2005; JIANG *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2016). Ligações de hidrogênio são responsáveis pela estrutura da celulose e por sua insolubilidade em água. Em termos supramoleculares, a celulose se organiza por meio do arranjo de microfibrilas. De acordo com Quintana, Valls e Roncero (2024), estruturas amorfas ou em pequena orientação podem permitir regiões de maior acessibilidade a reagentes, como ilustrado na Figura 7.

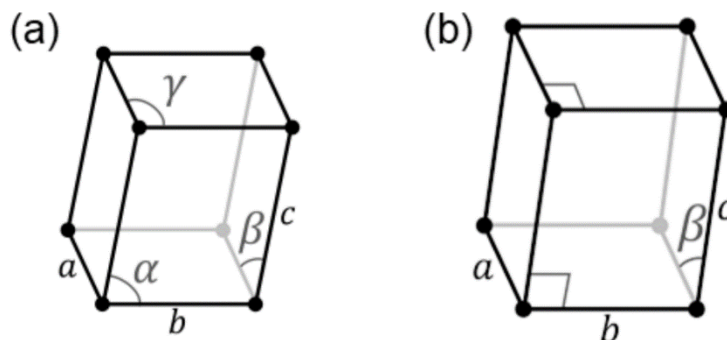
Figura 7 – Estrutura da celulose.



Fonte: Souza (2019).

Celulose na forma cristalina é comumente analisada entre os quatro polimorfos de celulose (I, II, III e IV). Celulose I é marcada por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals que conectam o típico material encontrado em fontes naturais (como plantas, algas e bactérias), podendo ser representada pelos alomorfos I α e I β (Figura 8), ambos com estruturas cristalinas paralelas, mas com diferentes arranjos das células. Por fim, devido ao seu comportamento metaestável (instabilidade termodinâmica por tempo indefinido), celulose I pode ser convertida em celulose II e III (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024; SOUZA, 2019).

Figura 8 – Estrutura cristalina triclínica I α (a) e monoclinica I β (b).

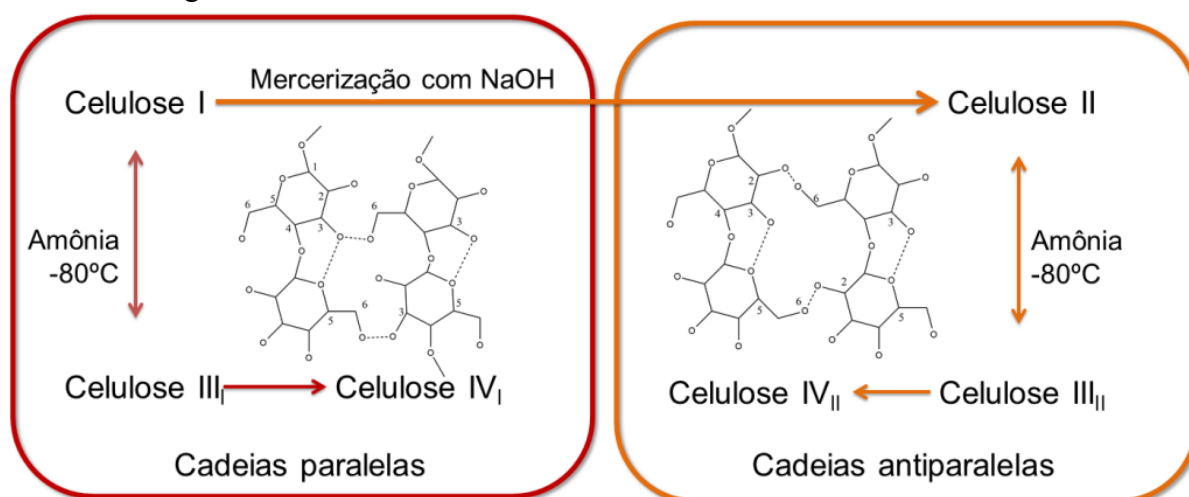


Fonte: Souza (2019).

Celulose II é o polimorfo mais estável dentre os quatro e é obtido por processo de mercerização ou de regeneração. Mercerização é uma técnica desenvolvida por John Mercer

em 1844 e consiste em uma série de reações que envolvem a aplicação de material alcalino (em geral NaOH em concentrações na faixa de 8-12%), e que ocorrem por tempo necessário à formação de cadeias antiparalelas. A outra forma de produção de celulose II é por regeneração ou recristalização, ou seja, solubilização seguida de uma precipitação do material na nova constituição desejada (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024; SOUZA, 2019). Apresenta-se na Figura 9 um esquema da transformação entre os polimorfos.

Figura 9 – Polimorfos mais comuns em celulose e suas características.



Fonte: Souza (2019).

A partir de celulose II (e de I) é possível conseguir celulose III aplicando tratamentos à base de contato direto com amônia líquida ou amina orgânica. Manipulações térmicas podem formar celulose IV (Figura 9). Esses dois polimorfos são marcados por regiões de empacotamento imperfeito e/ou regiões de interação com polissacarídeos diferentes de celulose e que ocorrem pela presença de áreas amorfas ou de baixa ordenação de cadeias paracristalinas (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024). Diferentes polimorfos de celulose podem ser encontrados nos estágios de polpação ou de formação de tecidos e o seu entendimento e relacionamento entre a qualidade do material e sua estrutura química são importantes.

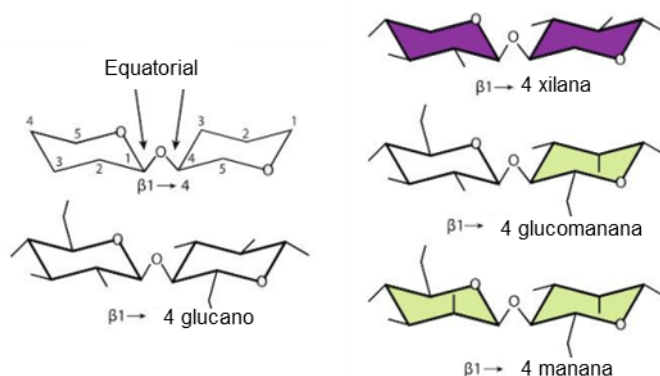
3.1.1.2. Hemicelulose

Hemiceluloses são polissacarídeos que se dão pela combinação de dois monossacarídeos ou mais e, comumente, apresentam baixo grau de polimerização (de 70 a 200) (KUMAR; CHRISTOPHER, 2017). São constituídos por açúcares como D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose e L-fucose além de ácidos como acético. Na estrutura da madeira, são essenciais para a interação entre a parede celular e as microfibrilas de celulose, assim como para trazer flexibilidade para os elementos da madeira. Ademais, as hemiceluloses

influenciam no teor de umidade da planta já que, em sua maioria, são solúveis em água. Todavia, para a produção de celulose solúvel esses componentes são alvos de remoção devido ao impacto negativo que as hemiceluloses causam na formação de polpa solúvel e na reatividade no tratamento para formação de têxteis, que acontece pela maior facilidade de acesso dos reagentes às suas estruturas predominantemente amorfas. Em específico, as hemiceluloses dificultam o controle do grau de substituição e polimerização além de causarem entupimento de filtros (forma uma composição gelatinosa) para produção dos derivados de celulose solúvel (SIXTA, 2006).

Além disso, é importante ressaltar o grande número de tipos de hemiceluloses que podem ser encontrados em uma matriz vegetal. Baseado nos principais materiais aplicados (folhosas e coníferas), pode-se afirmar que alguns tipos de hemiceluloses ocorrem com mais frequência em determinadas madeiras. Por exemplo, xilanas (hemiceluloses compostas por grupos de cinco carbonos – pentoses) ou pentosanas são mais comuns em folhosas e distribuem-se de 20 a 37% da composição da madeira, a depender da espécie empregada (KUMAR; CHRISTOPHER, 2017). Por outro lado, hemiceluloses de cadeias com seis carbonos (hexoses) chamadas mananas ocorrem popularmente em coníferas e são responsáveis por compor de 16 a 27% do material (KAPU; TRAJANO, 2014). As formas mais comuns dessas estruturas são esboçadas na Figura 10.

Figura 10 – Representações químicas de hemiceluloses.



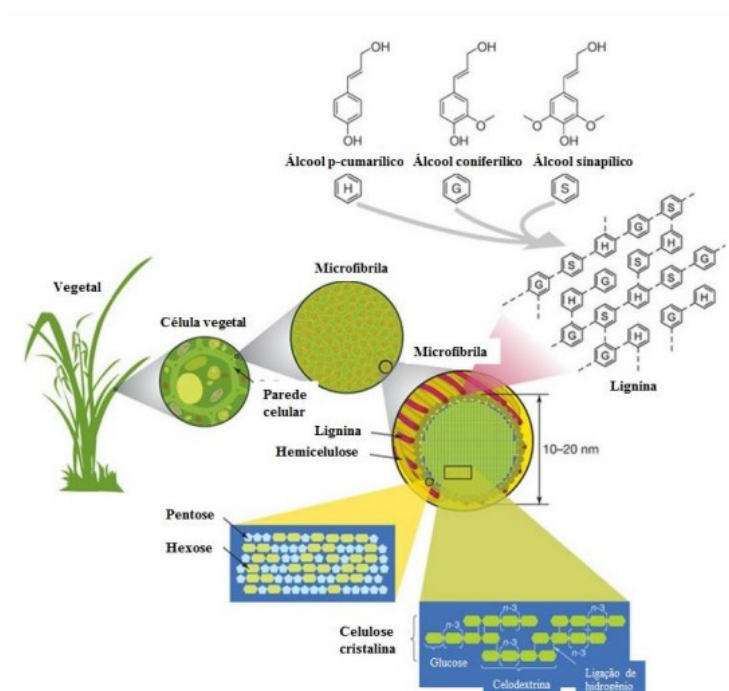
Fonte: Adaptado de Scheller; Ulvskov (2010).

Comparativamente, a remoção de xilanas é por vezes difícil devido às interações covalentes com constituintes como a lignina da madeira. Essas ligações tornam necessários métodos eficientes de separação de componentes celulósicos de não-celulósicos sem prejudicar significativamente o rendimento do processo e com vistas às interfaces com parâmetros de formação de têxteis e a eficiência global do sistema (SIXTA, 2006).

3.1.1.3. Lignina

Lignina é uma macromolécula aromática, heterogênea, ramificada e amorfa. Ao tratar uma amostra de madeira com ácido em 1819 o químico sueco Johan Gottlieb Gahn observou que um material escuro não se dissolvia em água e em solventes orgânicos comuns. Este foi o primeiro registro da lignina em sua forma isolada. Contudo foi apenas em 1884 que o bioquímico e micologista alemão Karl Friedrich Schimper usou o termo “lignina” pela primeira vez e a partir de 1920 que maiores estudos foram conduzidos para identificar a estrutura desse composto. A lignina é responsável pelo aumento da rigidez da parede celular, conexão entre células, redução da permeabilidade da parede celular à água, proteção da madeira contra microrganismos e aumento da resistência da planta à compressão, permitindo seu crescimento vertical. A lignina é composta por unidades de 4-fenilpropano (guaiacil-propano, G; siringilpropano, S; e hidroxifenilpropano, H), rígida, pesada e geralmente com grau de polimerização entre 50 e 500. A composição da lignina está diretamente ligada à origem botânica da madeira. Assim, é comum verificar unidades de G em coníferas e unidades de G e S em folhosas. Os demais materiais usados para produção de solúveis (como bambu e bagaços) apresentam, além de G e S, unidades de H na composição da lignina. Uma representação em escala é dada na Figura 11, realçando as unidades G, S e H da lignina (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024; BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022)

Figura 11 – Detalhes de lignina.



Fonte: Rubin (2008).

Em celulose solúvel a lignina precisa ser eficientemente removida já que oferece resistência na obtenção de fibras de qualidade, além de conferir cor e estruturas indesejadas ao produto. Notadamente as unidades S são conhecidas por serem mais reativas que as unidades G. Por isso, materiais com grandes distribuições de unidades S podem ser mais facilmente removidos quando submetidos a processos de deslignificação. Junto com hemiceluloses, a lignina retirada pode ser reaproveitada na forma de energia a partir da queima do licor formado com os resíduos removidos da polpa. Já para indústrias que optam por isolar a lignina, ela pode ser aproveitada como agente colante (produção de cerâmicas, madeira compensada, fibra de vidro, asfalto, argamassa), dispersante (curtição de couro, corantes e pigmentos, herbicidas), emulsificador ou como agente sequestrante (remoção de íons no tratamento de água para caldeiras) (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024; SIXTA, 2006).

3.1.1.4. Extrativos

Extrativos são estruturas de baixa massa molar da madeira representadas por terpenos, compostos alifáticos, graxas, ceras e compostos fenólicos. Apresentam solubilidade parcial em água e solventes orgânicos e, por isso, são extraíveis a partir da utilização de vapor, extração alcoólica ou com água. Na madeira, esses compostos são responsáveis muitas vezes por influenciar em cor, odor, resistência ao ataque de agentes, diminuição da permeabilidade e

diminuição da higroscopicidade. Na produção de polpa, extrativos podem se depositar nos circuitos de água como uma solução pegajosa que se denomina *pitch* coloidal. Essas ocorrências muito frequentemente resultam em maiores necessidades de paradas para limpeza e desclassificação da celulose (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024).

3.1.1.5. Inorgânicos

Inorgânicos são microconstituintes encontrados na madeira que fazem parte da nutrição vegetal e, muitas vezes, variam de acordo com o tipo de madeira e condições de silvicultura. Os inorgânicos são obtidos como cinzas e podem interferir em parâmetros físicos e mecânicos da celulose além de afetar os processos de recuperação alcalina. A maior parte dos cátions nas cinzas constituem-se de potássio e cálcio enquanto os ânions mais comuns são carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos. O controle desses componentes é de grande importância para garantir adequados processos de recuperação química e operabilidade da planta. Em específico, os inorgânicos são inertes nos processos que envolvem reações que relacionam-se com a polpação. Contudo, seu acúmulo pode conferir perda de qualidade e dos balanços de massa e energia. É comum, portanto, que sejam efetuadas purgas de correntes em ciclos de recuperação química, por exemplo (LI *et al.*, 2023).

3.1.1.6. Matéria-prima e interfaces

Naturalmente, folhosas se diferem das coníferas em relação à densidade, morfologia das fibras e composição química, o que afeta as condições de cozimento e branqueamento a serem aplicadas e o processamento final de celulose solúvel. Além das diferenças genéticas as condições em que as árvores se desenvolvem, nutrição e controle de doenças e pragas são preponderantes na qualidade da madeira empregada. Como alternativa, as fábricas selecionam um mix de madeiras para permitir variabilidade genética e, claro, maior rendimento de celulose. Esse fato constitui um ponto de adaptação para os processos aplicados (SIXTA, 2006).

É possível dizer que a madeira passa por estágios de composição baseados no seu grau de amadurecimento, o que destaca a importância da idade da madeira. Assim, é comum verificar menores teores de celulose e maiores teores de hemiceluloses e extrativos em madeiras jovens. Por outro lado, com o aumento da idade o teor de celulose tende a aumentar e é possível obter maiores rendimentos (impactado também pela maior densidade), além de apresentar menores

teores de hemiceluloses e extrativos, comparativamente (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024).

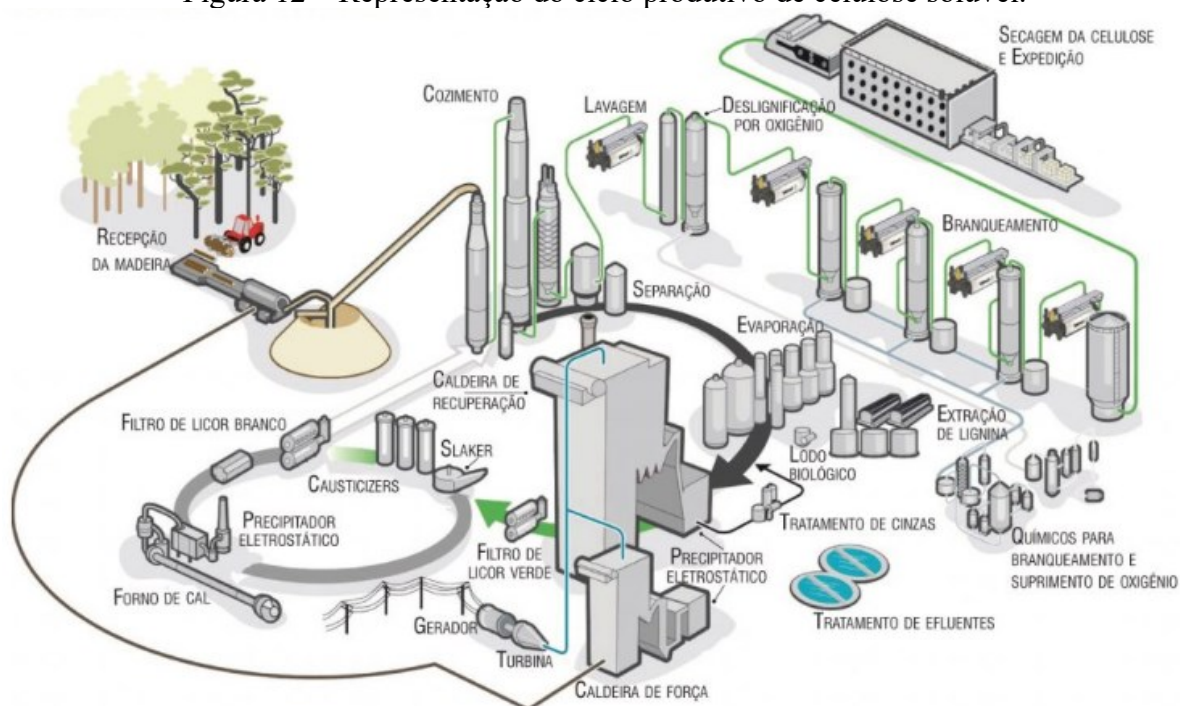
Por conta disso, tem sido uma tarefa de grande impacto para o mercado de celulose o desenvolvimento de materiais genéticos que garantam estabilidade nas florestas e bom desempenho nos processos industriais, com maior obtenção de celulose por quantidade de madeira usada (SIXTA, 2006).

3.2. Produção de celulose solúvel em meio alcalino

Historicamente, os primeiros avanços na manipulação de celulose aconteceram com os estudos do botânico francês Anselme Payen em 1838, ao isolar a celulose a partir do tratamento com ácido nítrico, e do químico alemão Franz Eilhard Schulze e russo Aleksandr Mikhailovich Beilstein em 1865, que estabeleceram novas formas de identificar a lignina e compreender sua estrutura. Depois, uma série de pesquisas e notoriedade começaram a ser empregadas na possibilidade de conseguir diferentes produtos da matriz vegetal de árvores. Neste sentido, em 1892 surge o processo de produção de viscose com uma solução de hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono, para obtenção de fibras artificiais celulósicas, investigado pela primeira vez por Charles Frederick Cross, Edward John Bevan e Clayton Beadle (ALÉN, 2018).

As operações para obtenção de celulose solúvel apresentam semelhanças àquelas convencionadas na indústria de papel. As diferenças se dão de forma a atingir os padrões de qualidade e estruturais importantes na formação de fibras de tecido. Entre elas, citam-se o maior conteúdo de celulose, menor teor de hemiceluloses, lignina e microconstituintes do que para a produção de papel. Existem, portanto, processos industriais aplicados que são focados na produção de celulose e outros em propiciar insumos para o correto funcionamento dos primeiros ou para a circularidade do negócio (exemplificados pelas grandes áreas de recuperação química e utilidades) (CHEN *et al.*, 2016; SIXTA, 2006). Um resumo visual dos processos é apresentado na Figura 12, cujos detalhes serão apresentados ao longo desta seção.

Figura 12 – Representação do ciclo produtivo de celulose solúvel.



Fonte: Timmer (2020).

3.2.1. Produção de Celulose

3.2.1.1. Preparação da madeira

Após as etapas florestais de corte e transporte, a madeira é geralmente estocada em pátios próximos à indústria de processamento. As toras devem cumprir uma faixa de comprimento previamente estudada para melhor funcionamento dos equipamentos e maior efetividade de transporte (SIXTA, 2006). Devido ao grande número de tecnologias o material pode chegar ao pátio em toras *in natura* ou já descascadas (a partir de maquinário que remove cascas na área de floresta, conforme apresentado na Figura 13), sendo esta escolha relevante por interferir na logística empregada e qualidade do manuseio inicial (QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024). Esta etapa tem papel fundamental no controle de extrativos, sílica, galhos e demais materiais que possam estar alocados no interior ou exterior das cascas. As condições de estoque também podem interferir no teor de umidade, evidenciando outro ponto de controle para a produção de polpa celulósica (PHILIPP, 1988).

Figura 13 – Equipamento de descascamento e preparação da madeira na floresta.



Fonte: Komatsu (2024).

Empregam-se métodos de descascamento para casos em que as toras chegam com cascas. Equipamentos que fornecem regiões de atrito com a casca de maneira uniforme têm se destacado, em especial descascadores de tambor. Compostos por conjuntos de peças metálicas de interação denominadas insertos, e por meio de movimento vibratório, esses sistemas permitem remoção de grande parte das cascas da madeira (Figura 14). Nesta etapa, a umidade da madeira e a composição da casca interferem diretamente na capacidade de remoção (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). A eficiente remoção da casca, principal reserva de extrativos, e que representa cerca de 10 a 20% da madeira, permite a produção de celulose qualificada e com menores riscos de formação de um material pegajoso que pode se depositar nas tubulações denominado *pitch* coloidal durante os processos (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021; QUINTANA; VALLS; RONCERO, 2024). No caso do descascamento dentro da fábrica, a casca pode ser estocada e aplicada posteriormente para geração de vapor a partir da queima em caldeiras.

Figura 14 – Princípio de funcionamento de descascadores de rolos (tambor).



Fonte: Hombak (2024).

Em seguida, as toras passam por rolos e sistemas de lavagem para remoção de eventuais cascas residuais ou contaminantes. Entre os principais materiais removidos estão sílica e metais, que podem diminuir a disponibilidade dos equipamentos e desqualificar o produto. Depois, as

toras são alimentadas em picadores, constituídos por conjuntos de facas que cortam em diferentes direções para obter cavacos em granulometrias esperadas (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

A próxima fase consiste na caracterização dos cavacos, que pode ocorrer em peneiras. Nesta fase é comum a caracterização de cavacos aceites, cavacos superdimensionados e cavacos menores que o aceite (palitos, lascas e finos). O controle das frações de partícula é de grande valor para o controle da polpação, uma vez que as etapas posteriores são adaptadas aos parâmetros de qualidade dos cavacos. Assim, granulometrias desejadas seguem para novas etapas enquanto demais partículas são separadas e geralmente realocadas com as cascas. Esse material residual passa por operações para diminuição de seu tamanho. Em ambas as linhas, cavacos e cascas podem ser armazenados em silos ou seguir de imediato para a linha de cozimento e caldeira de biomassa, respectivamente (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Uma representação do processo de preparo da madeira é dada na Figura 15.

Figura 15 – Esquema de processos de manuseio de madeira.



Fonte: o autor.

3.2.1.2. Cozimento

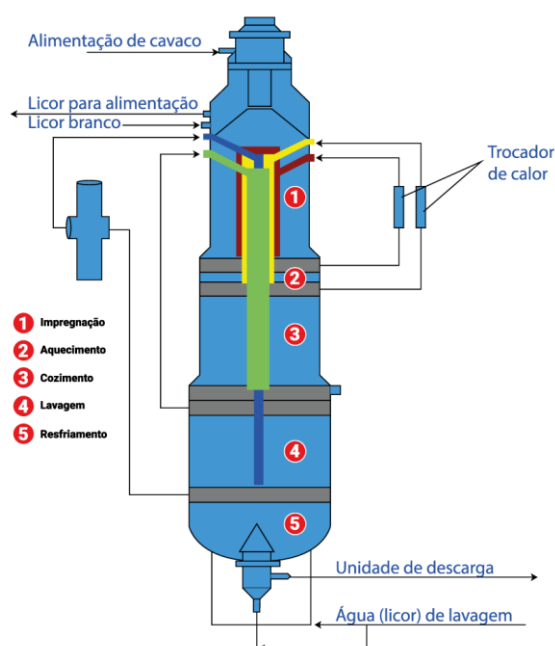
Para transformação da madeira em polpa celulósica existem três diferentes tipos de métodos que podem ser aplicados, com destaque para estratégias mecânicas, semiquímicas e químicas. Apesar dos métodos mecânicos apresentarem altos rendimentos os métodos químicos, a exemplo do processo Kraft, correspondem a 95% das plantas de celulose solúvel no mundo, o que se justifica pela alta qualidade dos produtos obtidos (SIXTA, 2006). Além disso, o processo Kraft mostra vantagens, como flexibilidade em relação às espécies de madeira utilizadas, tempos de cozimento mais curtos, possibilidade de alcançar altos níveis de alvura

em polpas branqueadas, menor degradação das fibras e recuperação eficiente do licor resultante do cozimento (DOS REIS, 2013).

Os cavacos produzidos serão desintegrados e transformados em polpa marrom a partir do cozimento. O objetivo dessas ações é iniciar o processo de separação de componentes por meio do impacto na estrutura da madeira. Nesta fase, os cavacos preenchem digestores, que proveem um ambiente propício de reação com intensos controles de pressão e temperatura. O modo de operação dos digestores influencia diretamente o ritmo das demais etapas da indústria. Por exemplo, digestores batelada apresentam uma dinâmica de alimentação de produto final (e qualidade desse produto) diferente de digestores contínuos (CHEN *et al.*, 2016; SIXTA, 2006).

A partir da inserção, os cavacos normalmente são compactados com vapor para maior rendimento por cozimento em digestores batelada. Existem dispositivos que permitem a inserção de vapor por orifícios fazendo menores os espaços vazios no leito de cavacos. Inicia-se a fase de cozimento por meio da adição de licor branco composto majoritariamente por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O licor é inserido com altas temperaturas e é mantido por determinados tempos de retenção, temperatura e pressão nos digestores para possibilitar as reações. Assim, nesta etapa, conhecida como impregnação, acontece o acesso do licor aos interstícios dos cavacos e rompimento de ligações entre os constituintes da madeira. Na Figura 16 exibem-se as fases de impregnação e demais que são comentadas na sequência (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 16 – Etapas cozimento e representação de um digestor contínuo.



Fonte: de Roure (2018).

O principal material removido durante o cozimento é a lignina e, para avaliação do grau de deslignificação, é comum a aplicação do número Kappa (NK). A comparação dos valores de NK entre diferentes processos é um forte indicador da eficiência de remoção, sendo que altos NK indicam altos teores de lignina residual na polpa, e menores NK estão ligados à menor necessidade de químicos durante etapas de branqueamento, por exemplo. A remoção de lignina é, portanto, desejável para polpas que possam promover formação de derivados com maior acessibilidade e solubilidade. Ainda sobre o controle de lignina não é raro que as indústrias criem modelagens matemáticas para discussão do andamento do cozimento e seus impactos na remoção de estruturas da madeira. Além disso, existem indicadores como a concentração de licor branco (álcali) que será importante para acesso de estruturas como lignina e hemiceluloses (e prevenção da precipitação da fração separada destes componentes) e sulfidez, que atua na garantia de seletividade de eliminação de polímeros diferentes de celulose enquanto que as cadeias de interesse são preservadas (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Ao final das reações são obtidos dois produtos: polpa marrom e licor negro. A partir de operações de deslocamento a polpa é lavada, resfriada (interação com trocadores de calor) e descarregada em determinada consistência (teor de sólidos) para um tanque de estocagem (*blow tank*). Além de consistência, viscosidade, teor de rejeitos e NK são alguns dos parâmetros analisados na polpa. O líquido resultante dessa lavagem trata-se do licor negro, rico em lignina, hemiceluloses e demais componentes removidos durante o cozimento. O licor é levado para tanques de armazenamento e posteriormente pode ser evaporado para fins de recuperação química. Logo, sua composição orgânica e inorgânica e o teor de sólidos são geralmente mensurados durante os processos de evaporação (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021; KUMAR; CHRISTOPHER, 2017). Ilustram-se na Figura 17 as etapas supracitadas e os produtos do cozimento.

Figura 17 – Produtos do cozimento.



Fonte: o autor.

Diferentemente das plantas de celulose convencional, a produção de celulose solúvel necessita de um produto com menor conteúdo de hemiceluloses, e é no processo de cozimento que ocorrem as modificações para atingir esse objetivo. Neste cenário, dois métodos de tratamento de hemiceluloses (descritos na próxima seção) se destacam: o método do sulfito ácido e a pré-hidrólise Kraft (KUMAR; CHRISTOPHER, 2017).

3.2.1.2.1. Tratamento de hemiceluloses

Ao longo do tempo, os processos de produção de celulose sulfito ácido (SA) e alcalino (Kraft) dividiram o primeiro lugar em eficiência. Contudo, por possibilitar maiores valores de α -celulose, menores teores de pentosanas e permitir o controle da viscosidade e grau de polimerização, a pré-hidrólise Kraft (PHK) (α -celulose 94-96% contra 90-92% para SA para folhosas) tem amplo emprego nas indústrias atuais, totalizando 56% da produção mundial (JIANG *et al.*, 2020). Além disso, o processo SA é conhecido por gerar produtos com propriedades mecânicas inferiores, sensibilidade a extrativos e menor eficiência na recuperação dos químicos, quando comparado à PHK (WOLLBOLDT *et al.*, 2010; SIXTA, 2006).

O processo SA foi introduzido em meados do século XX sendo primeiramente usado na produção de viscose oriunda de madeira. O cozimento a partir desse método utiliza um licor ácido (geralmente H_2SO_3) e uma base (em sua maioria correspondente aos cátions de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ou NH_4^+) para hidrólise de hemiceluloses e lignina em uma mesma etapa, conforme apresentado na Figura 18. A interação entre o licor (normalmente produzido a partir de SO_2 em base) com a madeira durante prolongados tempos de retenção e altas temperaturas forma a polpa marrom do cozimento. Hoje em dia, o principal cátion aplicado para preparação do licor é o magnésio (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021; CUNHA; SIMÕES, 2023).

Figura 18 – Método sulfito ácido para produção de celulose.



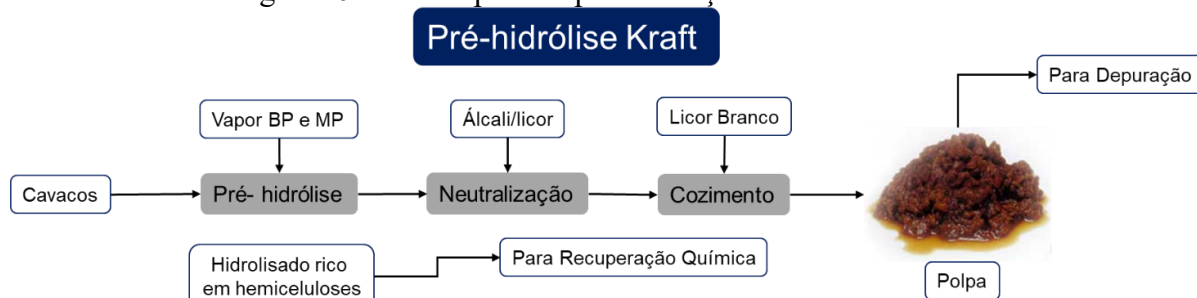
Fonte: o autor.

Por outro lado, o processo de PHK foi introduzido por Ritcher em 1930 e desenvolvido na Alemanha durante a Segunda Guerra (BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). A PHK consiste em um tratamento realizado nos cavacos antes da fase de impregnação, e seu objetivo central é preparar o material para posteriores etapas, sendo uma fase crucial na retirada de hemiceluloses (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Em muitas plantas os cavacos são alocados em vasos e recebem vapor de baixa pressão seguido por vapor de média pressão. Esse tratamento faz com que boa parte das conexões entre hemiceluloses e matriz celulósica seja interrompida, sendo coletado o hidrolisado. Como consequência dessa operação, são liberados ácidos orgânicos que naturalmente abaixam o pH da solução. É comum, ainda, o uso de fatores matemáticos que levam em consideração a temperatura e pressão aplicadas nessa etapa e que podem ser usados como base de análise para o entendimento do rendimento do cozimento, etapas de tratamento da polpa e de dissolução, posteriormente (KOISTINEN *et al.*, 2023; SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

A alta temperatura durante a PHK faz com que ácido acético seja gerado pela deacetilação das hemiceluloses. O ambiente ácido colabora para hidrólise das ligações entre hemiceluloses e lignina. Simultaneamente ligações glicosídicas da celulose são rompidas e o grau de polimerização diminui. As hemiceluloses são então degradadas em oligossacarídeos e monossacarídeos (MARTINO *et al.*, 2017; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). O aproveitamento dos resultados da hidrólise também pode ser aplicado, uma vez que os oligossacarídeos podem ser usados como probióticos enquanto açúcares monoméricos como fontes para produção de bioetanol ou orgânicos como ácido lático. Outro material produzido, furfural, pode ser aplicado na indústria farmacêutica, de plásticos, alimentos, químicos, de agricultura, entre outros (BORREGA *et al.*, 2018).

Além de exigir uma etapa específica de deslignificação a PHK, cujo processo é apresentado esquematicamente na Figura 19, normalmente faz uso de reações de neutralização após o seu fim. A inserção de carga alcalina balanceia o pH do meio e evita a precipitação de hemiceluloses. Depois dessa fase inicia-se a inserção de licor branco para impregnação de cavacos (SIXTA, 2006).

Figura 19 – PHK aplicada para remoção de hemiceluloses.

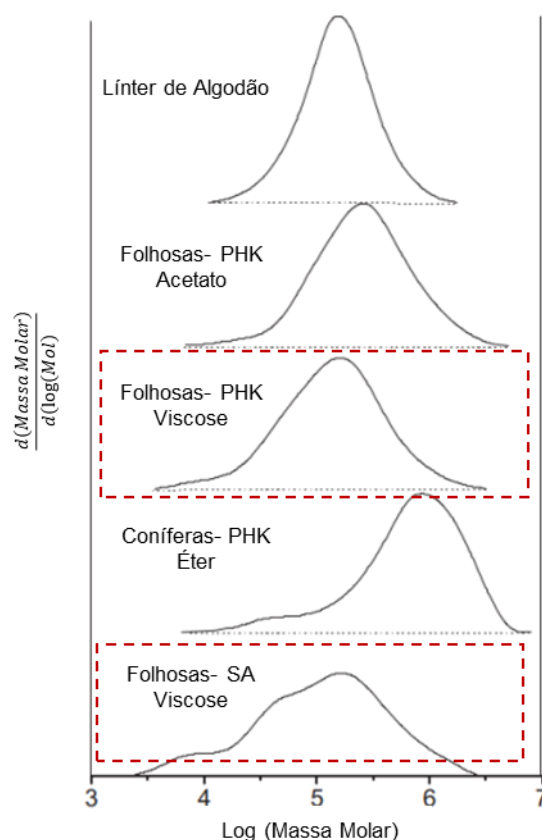


Fonte: o autor.

Um importante parâmetro de análise em celulose solúvel é a distribuição de massas molares (DMM). Na prática, existem testes laboratoriais que corroboram tal entendimento, como os testes de S_{10} e S_{18} , que indicam a porção da polpa solubilizada em soluções de NaOH de concentrações 10% e 18%, respectivamente. S_{10} é representado principalmente por hemiceluloses e cadeias pequenas dissolvidas, enquanto S_{18} representa o teor de hemiceluloses dissolvidas. O total resistente às mesmas soluções indicam os itens R_{10} e R_{18} (BORREGA *et al.*, 2017)

Matematicamente, o valor R_{10} é calculado pela porcentagem de S_{10} subtraída de 100% (o cálculo é similar para R_{18}). Além disso, grandes distâncias entre os números de R_{10} e R_{18} tendem a indicar degradação da acessibilidade da celulose. Comparativamente, a metodologia de PHK gera valores de DMM mais uniformes que o método do sulfito ácido, que por outro lado resulta em maior acessibilidade. Apresenta-se na Figura 20 uma comparação entre valores típicos de DMM para conceituados exemplos em celulose solúvel, em que se percebe maior uniformidade nas polpas fabricadas com linters de algodão e nas polpas à base de madeira que fazem uso de PHK (HÅKANSSON; GERMGÅRD; SENS, 2005; JAHAN; RAHMAN; SARKAR, 2016; SIXTA, 2006).

Figura 20 – Distribuição de massa molar em diferentes polpas.

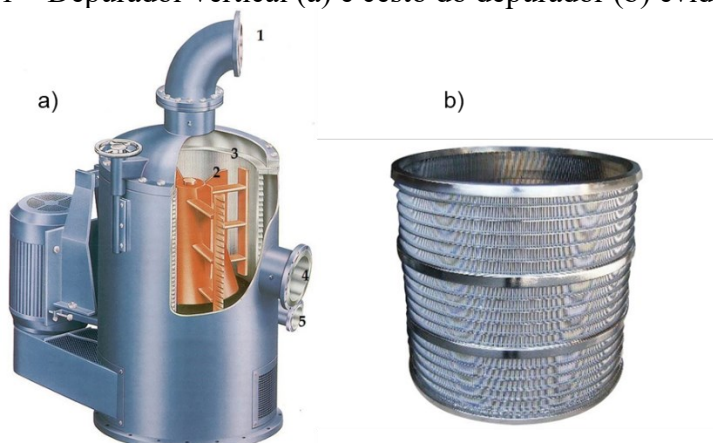


Fonte: Adaptado de Sixta (2006).

3.2.1.3. Linha de Fibras

A polpa marrom estocada no *blow tank* é mantida em condições adequadas para as próximas etapas e, com o objetivo de remover estruturas não reagidas no cozimento e contaminantes (metais e materiais não fibrosos), recorre-se à etapa de depuração. Esta operação depende da necessidade da planta, mas é comum verificar equipamentos como separador de nós e depuradores (Figura 21). Em sua maioria, eles fazem a polpa passar por barreiras físicas (orifícios) que permitem a caracterização do material que pode seguir o tratamento. Nesta etapa, são recolhidas porções que não obtiveram correto cozimento (podendo ser novamente introduzidos nos digestores) e eventuais estruturas não-celulósicas presentes. Ademais, o filtrado de interação das fibras é comumente usado para lavagem da polpa e melhor separação de indesejados (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

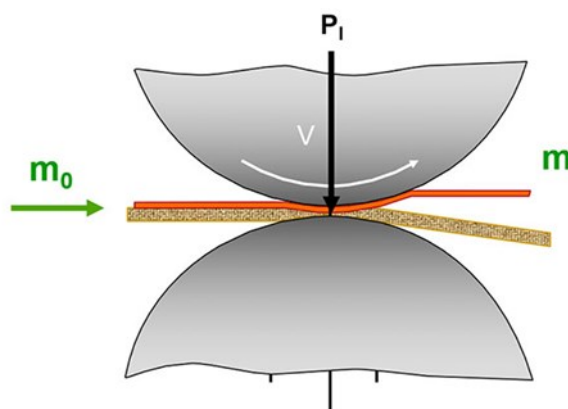
Figura 21 – Depurador vertical (a) e cesto do depurador (b) evidenciados.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016a).

A polpa depurada passa por lavagem em prensa. Esse equipamento, ilustrado na Figura 22, é composto por rolos e a interação entre dois ou mais rolos com a polpa atua no desaguamento e prensagem do produto, sendo a distância entre os rolos e a polpa essencial para essa atividade. Dessa forma, a prensa é efetiva já que permite maior eficiência de lavagem e melhor aproveitamento do filtrado devido às altas consistências de saída (SIXTA, 2006).

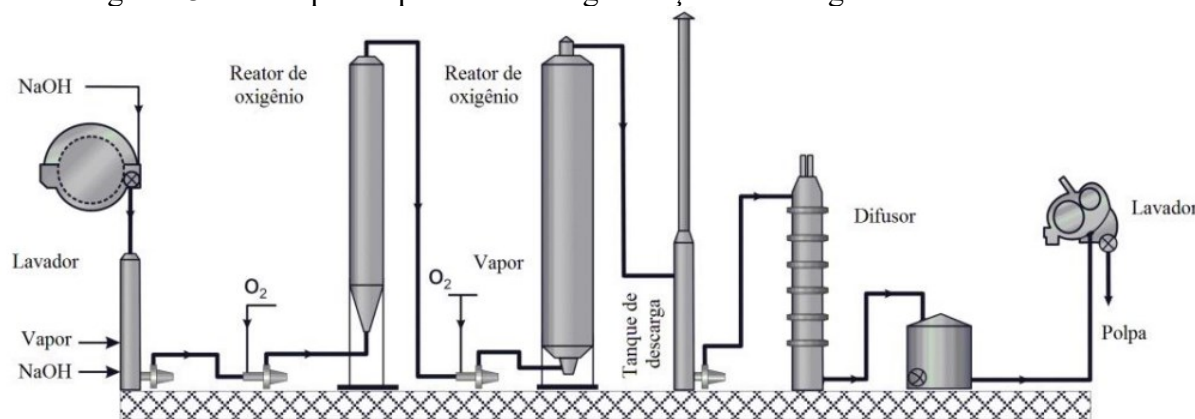
Figura 22 – Prensa de rolos.



Fonte: Adaptado de McDonald (2022).

Depois, inicia-se o processo de deslignificação da polpa com oxigênio. Nesta fase, álcali é alimentado (licor branco) e, na presença de oxigênio, grande parte da lignina pode ser rompida e removida. As reações ocorrem em reatores em que são feitos os controles de temperatura, pressão e tempo de retenção (SIXTA, 2006; CHEN *et al.*, 2016). O teor alcalino é importante para impedir a precipitação da lignina. Para separação dos materiais geralmente é feita uma lavagem em prensa: a polpa segue para o branqueamento e o filtrado rico em lignina pode ser retornado para a depuração, por exemplo. Como um todo, essa etapa também pode ser conhecida como pré-tratamento com oxigênio e é evidenciada na Figura 23.

Figura 23 – Exemplo de planta de deslignificação com oxigênio em dois reatores.

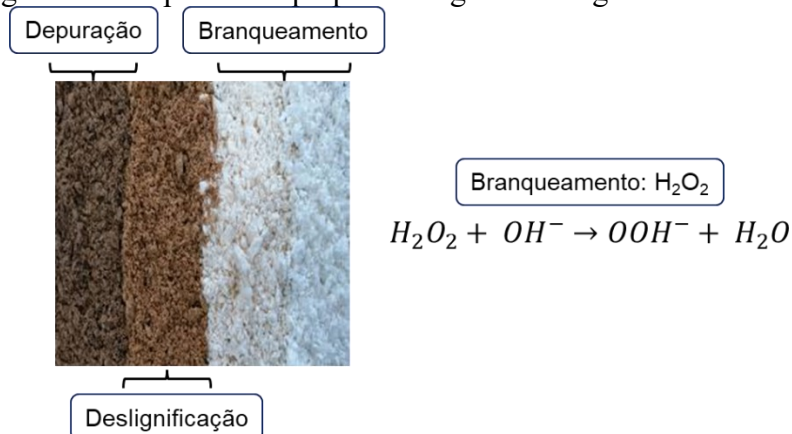


Fonte: Colodette; Martino (2012).

Com o branqueamento aumenta-se a alvura da polpa inicial até atingir as especificações propostas. Mais uma vez o número Kappa (NK) é usado, em que menores NK indicam coloração mais alva da polpa, já que a lignina é composta por cromóforos, estruturas que conferem cor à polpa. Para atingir as especificações, alguns químicos são empregados. Muito tem se desenvolvido quanto a esta operação de acordo com tendências que trocam o uso de substâncias de cloro (altamente tóxicas) por controles não nocivos. Nas últimas décadas o modelo ECF (*elemental chlorine free*) que elimina parcialmente o uso de cloro foi muito promulgado mas, cada vez mais, o modelo TCF (*totally chlorine free*) mostra-se comum nas indústrias, garantindo troca total de produtos à base de cloro (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Muitas plantas têm optado pelo branqueamento sequenciado de lavagem em estágios com diferentes químicos, com certo destaque para o uso de ozônio e peróxido de hidrogênio. O primeiro é comumente produzido por geradores à base de oxigênio, tem princípio de ação em pH ácido e a porção não reagida de ozônio (*off gas*) pode ser regenerada em oxigênio e aplicada no pré-branqueamento para deslignificação. Já o peróxido é aplicado com pH alcalino para o controle final de NK da polpa. Existem ainda estágios com ácido visando à remoção de metais da polpa para casos em que este controle é relevante. Após os tratamentos, a polpa tem aspecto parecido ao ilustrado na Figura 24 e é estocada ou enviada para o setor de secagem e condicionamento final (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 24 – Aspectos da polpa ao longo dos estágios de tratamento.



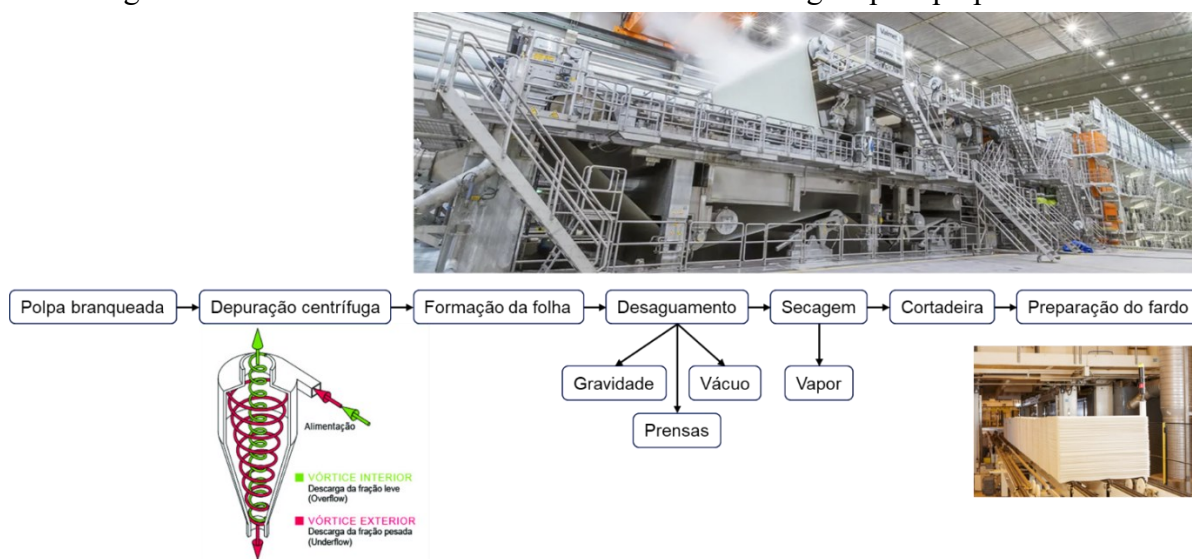
Fonte: o autor.

3.2.1.4. Secagem

A polpa branqueada pode ser desaguada e/ou seca a depender do consumidor final e parâmetros de logística. Em algumas plantas são realizadas ainda etapas de depuração para remover contaminantes da polpa, destacando-se a aplicação de separadores centrífugos nessa tarefa. Por meio de um diferencial de pressão forma-se um vórtice que torna possível recolher produtos de menor massa molar na parte superior (*overflow*) e mais pesados na parte inferior (*underflow*) (SIXTA, 2006; KUMAR; CHRISTOPHER, 2017).

Em seguida, a folha de celulose é feita em uma mesa de formação também determinante para a gramatura. Por meio de uso de forças da gravidade ou vácuo a folha é desaguada, sendo posteriormente prensada com rolos até um percentual de 40-60% de consistência. Para o transporte em fardos o material precisa ainda passar pela etapa de secagem, em que a folha adentra um secador que usa vapor quente e seco para remoção da umidade até um valor final entre 5 e 10%. A folha é resfriada, cortada, embalada e disposta no formato baseado em melhor aproveitamento no transporte. Para o caso de celulose solúvel, é comum que os fardos sejam encaminhados até fábricas têxteis que iniciarão os processos de dissolução e trabalho das fibras (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021; BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022). Na Figura 25 são mostrados a sequência dos processos para obtenção do produto seco, e imagens reais de uma fábrica.

Figura 25 – Processos comuns em uma unidade de secagem para polpa solúvel.



Fonte: o autor.

3.2.2. Recuperação Química

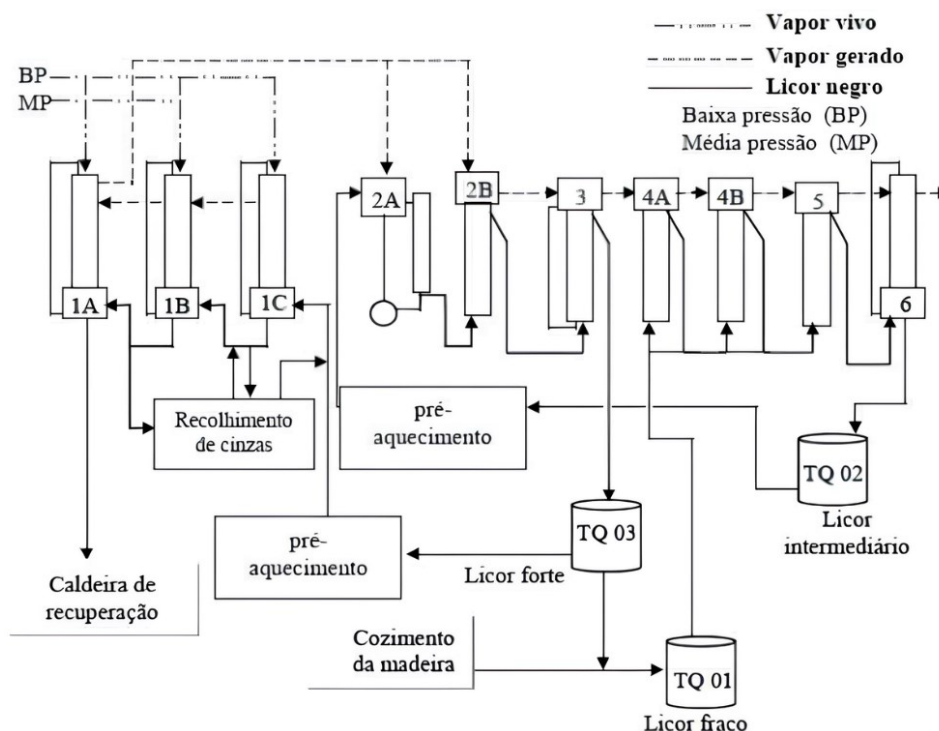
3.2.2.1. Evaporação

O licor negro fraco, como é chamado o licor que deixa o cozimento e linha de fibras após lavagem da polpa, é composto em sua maioria por hemiceluloses, lignina e químicos. Na verdade, este pode-se considerá-lo como constituído por uma fração orgânica, uma inorgânica e água. Parte do licor branco compõe a fração inorgânica deste licor. O licor negro passa por evaporadores, que permitem a troca térmica entre licor e vapor quente alimentado. Como resultado, obtém-se licor concentrado e vapor em menor temperatura; e a energia para que o balanço seja fechado pode ser verificada em condensados formados (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Existem diferentes tecnologias em evaporadores no mercado; contudo, a utilização de múltiplos efeitos na evaporação é uma das mais praticadas. A partir do dimensionamento de equipamentos visando maior economia de vapor (total de água evaporada por total de vapor usado), o número de efeitos e a forma de operação podem variar. Outra importante questão é o circuito de licor e de vapor entre efeitos bem como a construção dos evaporadores (Figura 26). Trocas térmicas que contam com passagem de licor dentro dos tubos devem ser analisadas e preferencialmente usadas para licor com menor teor de sólidos devido à possibilidade de incrustação e baixa operabilidade. Na Figura 27 ilustram-se as partes internas de um evaporador de filme descendente que realiza trocas térmicas tendo o licor preto dentro dos tubos e o vapor

na parte exterior. A faixa de sólidos do licor fraco está entre 10 e 20% enquanto o licor final (licor negro forte) encontra-se entre 65 e 80% e é estocado em vasos pressurizados. O teor de sólidos é fundamental na atuação de uma caldeira de recuperação química e interfere as reações químicas que ocorrem neste equipamento (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 26 – Exemplo de diagrama e fluxos em um evaporador de múltiplos efeitos.



Fonte: Rogério; Costa e Junior (2013).

Figura 27 – Detalhes em um evaporador de filme descendente.



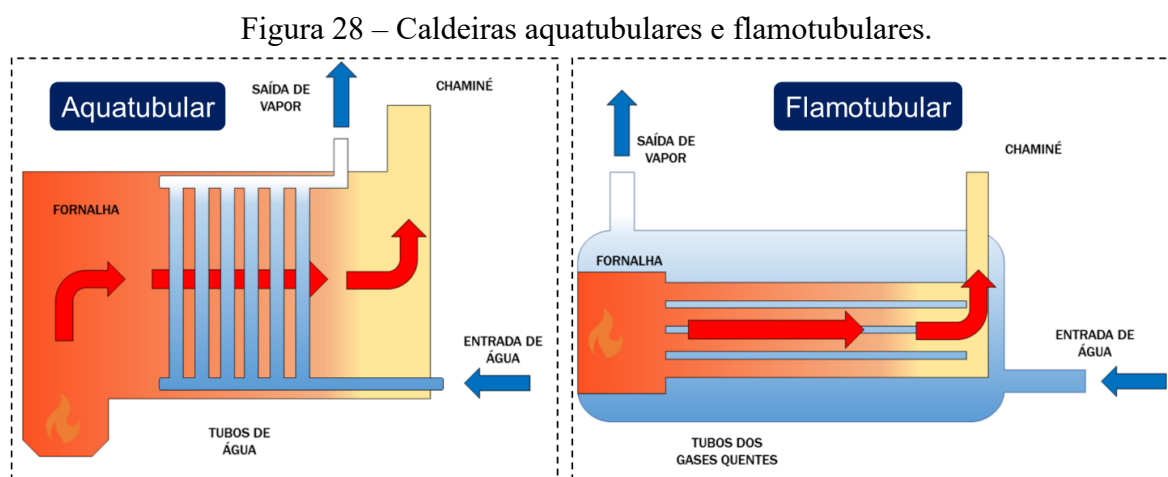
Fonte: Adaptado de Evatherm (2013).

Adicionalmente, à medida que o licor é concentrado deve-se atentar ao uso de estruturas que garantam a disponibilidade do equipamento. Existem tecnologias que permitem a passagem do licor no exterior dos tubos, trocando calor com o vapor que passa pelo interior. Mesmo assim,

lavagens dos permutadores de calor devem ocorrer periodicamente para qualidade do produto e do funcionamento (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

3.2.2.2. Caldeira de Recuperação

O licor concentrado da evaporação é normalmente queimado em caldeira como combustível para o favorecimento de reações químicas. Caldeiras são equipamentos usados para gerar e acumular vapor em pressão superior à atmosférica. O princípio de funcionamento de uma caldeira ocorre pela troca térmica geralmente entre gases de combustão da fornalha e água. Logo, para o caso em que gases de combustão localizam-se no interior das tubulações da caldeira, e água na parte externa, tem-se uma caldeira flamotubular. Para o caso em que água passa no interior dos tubos tem-se uma caldeira aquatubular (CHEN *et al.*, 2016). Na Figura 28 representam-se os fluxos de água e calor nesses dois tipos de caldeiras.



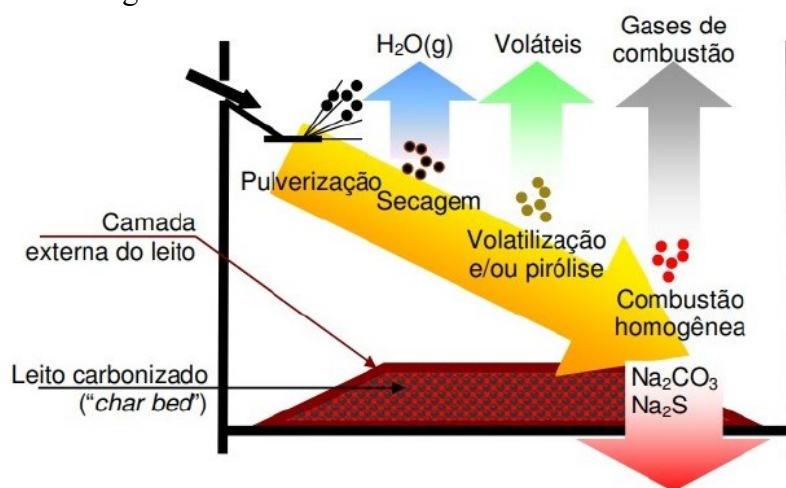
Fonte: Adaptado de Togawa (2020).

A qualidade da água empregada em caldeiras é um ponto de atenção. Em geral, caldeiras de alta pressão (como no caso de produção de celulose) exibem necessidade de água com baixos teores de sólidos e gases dissolvidos já que esses têm potencial corrosivo e de obstrução dos tubos pela caldeira. Para tanto, utiliza-se água desmineralizada, que passa por trocas iônicas para remoção de carga iônica e que é desaerada antes da inserção na caldeira. O desaerador é um equipamento que separa gases (em sua maioria, O_2 e CO_2) através de processos mecânicos por defletores internos e que é impulsionado pela adição de vapor de baixa pressão que contribui para saturação dos gases e sua retirada. Para alguns casos, é possível, ainda, utilizar químicos como sequestradores de oxigênio (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Uma vez aspergidas na fornalha da caldeira de recuperação por lanças com bicos aspersores, as gotículas de licor passam por etapas de secagem, pirólise (expansão do volume

e queima de carbono) e queima de inorgânicos. Nesta última fase, boa parte do sulfato de sódio presente no licor é submetida a um ambiente redutor que permite sua conversão em sulfeto de sódio (elemento essencial no licor branco). O material coletado no fundo é chamado de fundido ou *smelt* e pode ser removido da caldeira para recuperação química, o que muitas vezes ocorre por reações de caustificação (CHEN *et al.*, 2016). As etapas anteriores são ilustradas na Figura 29.

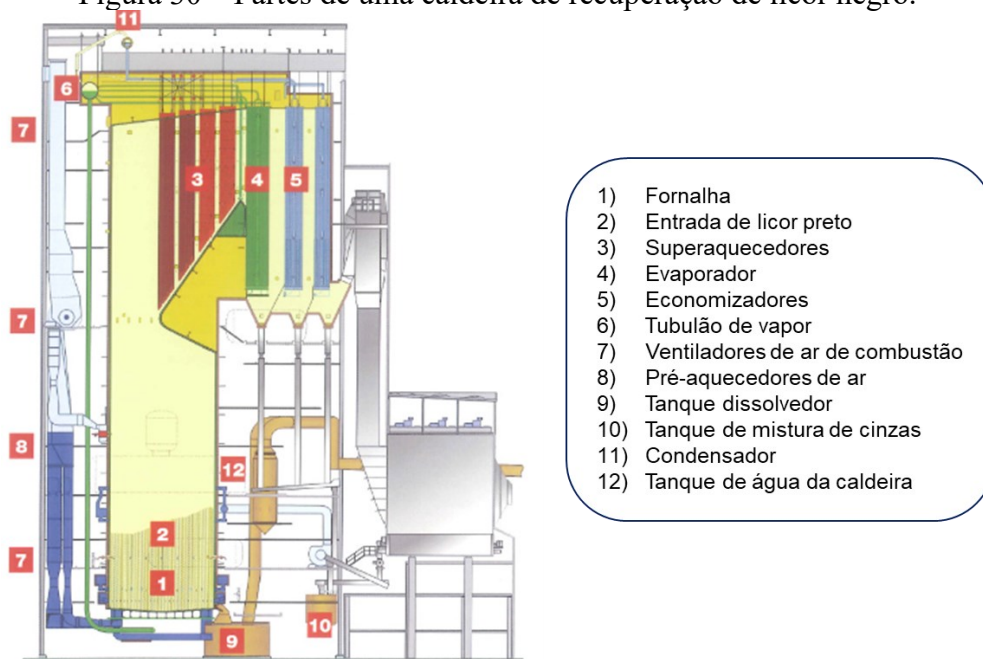
Figura 29 – Fases dentro da fornalha da caldeira.



Fonte: Adaptado de Sixta (2006).

Na Figura 30 exemplificam-se partes importantes na caldeira de recuperação. A fornalha (1 e 2) se mantém pelo uso de correntes de ar aquecido (7 e 8) que tem funções de comburente, controle de emissões e de controle da camada ativa da fornalha. Por conta da troca térmica entre gases de combustão e água, o vapor gerado passa por equipamentos que permitem a obtenção de vapor superaquecido que é enviado para turbogeradores para produção elétrica. Existem plantas no Brasil que têm optado pela implementação de equipamentos como economizadores (5), evaporadores (4) e superaquecedores (3) para melhor aproveitamento do calor na caldeira (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 30 – Partes de uma caldeira de recuperação de licor negro.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016b) .

Os economizadores recebem água de alimentação da caldeira (que pode ser previamente tratada para remoção de metais e oxigênio) e, pela troca de calor com os gases quentes, obtém água aquecida e melhor aproveitamento da energia na caldeira. Os evaporadores, assim como os tubos de água numa caldeira aquatubular, produzem uma mistura de vapor saturado que é enviado para o balão (tubulão de vapor) (6) onde ocorre a separação entre fases líquida e vapor (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

A parte líquida separada no tubulão segue pelos tubos do sistema de água que passa pela fornalha e evaporadores, representando o ciclo de água e trocas térmicas. Já o vapor obtido é filtrado até que apresente baixo teor de umidade. Por fim, o vapor saturado seco transforma-se em vapor superaquecido pelas trocas térmicas com os gases quentes de combustão da fornalha nos superaquecedores, dispositivos com grande área de permutação de calor e que se classificam de acordo com sua exposição aos gases. Uma classificação comum é representada por três superaquecedores, sendo o secundário o mais exposto aos gases e o terciário localizado entre superaquecedores primário e secundário. O fluxo de vapor ocorre na ordem primário, secundário e terciário e deve atingir as especificações nesse percurso (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

O vapor superaquecido de alta pressão alimenta a planta de produção de energia a partir de coletores de alta pressão e, depois, os turbogeradores. Ainda, podem ser implementados

dessuperaquecedores que usam água de alimentação do desaerador para controlar altas temperaturas do vapor final (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Destaca-se que as reações da caldeira geram altos potenciais de incrustação, sendo necessárias frequentes limpezas a partir de sopradores. A composição dos depósitos que incrustam na caldeira é importante nesse quesito. A depender das frações de cloretos, potássio e sódio nos depósitos (principais constituintes), por conta do aspecto adesivo das partículas, as cinzas tendem a se instalar em diferentes regiões e equipamentos da caldeira. Logo, mesmo que existam sistemas de ar para diminuir o arraste de sólidos para os equipamentos da caldeira, naturalmente uma porção se depositará nas paredes e será a sopragem essencial na prevenção de um avanço no quadro de incrustações no metal. A partir dessa premissa, podem-se planejar sopragens com vapor nas regiões críticas, com adaptações de pressão ou de número de sopragens para melhor limpeza (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

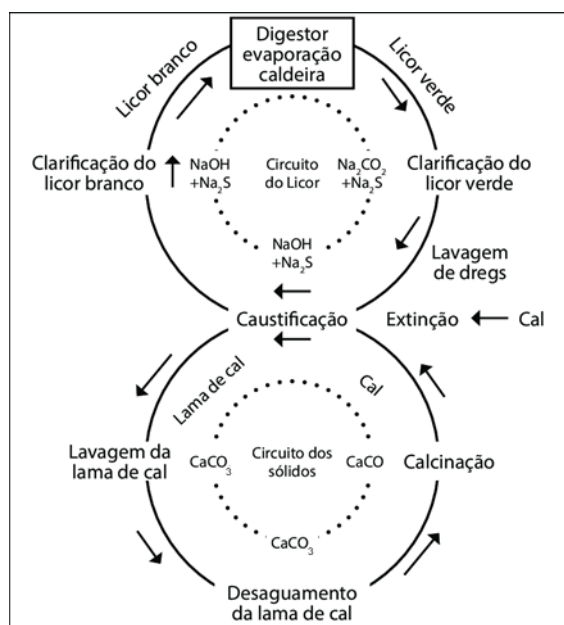
Os gases de combustão residuais (após troca de calor) são geralmente limpos por sistemas de precipitadores eletrostáticos em que, por meio da aplicação de um campo eletrostático, as partículas de pó dos gases são aglutinadas em placas metálicas. Por meio do batimento de martelos as cinzas são recolhidas em tremonhas e os gases podem ser eliminados mediante adequação a regulamentações. Parte das cinzas pode ser reaproveitada para enriquecimento do processo de recuperação em tanque de mistura (10) (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021; BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022).

3.2.2.3. Caustificação e Forno de Cal

Dentro de um tanque dissolvedor (item 9 da Figura 30), sob agitação, o *smelt* da caldeira é solubilizado com licor branco residual da área de caustificação (considerado fraco, com baixa concentração de álcali). O produto é chamado de licor verde, composto principalmente por sulfeto de sódio e carbonato de sódio. Este licor passa por uma clarificação que acontece em tanques com agitadores e posterior decantação. Com isso, o sobrenadante trata-se do licor clarificado, enquanto que a porção inferior (com maior teor de sólidos) constitui-se principalmente de *dregs*, sólidos não reagidos na atuação da caldeira de recuperação. Neste processo, a aplicação de polímero para melhor coagulação do material pode também ser empregada. Os *dregs* recebem polímero e passam por centrífugas para aproveitamento do álcali e diminuição de sua umidade (SIXTA, 2006).

Seguindo com o licor clarificado, cal é adicionada ao licor verde, iniciando a reação para formação do NaOH, que junto ao Na_2S já presente, configuram a recuperação do licor branco. A reação é exotérmica e marcada por uma parte inicial para hidratação da cal que promove a formação de hidróxido de cálcio. Pela reação com sais de sódio, como carbonato de sódio, ocorre a recuperação de NaOH, além de formar carbonato de cálcio como subproduto. O licor branco deve ser filtrado a fim de ser separado da lama de cal (carbonato de cálcio). Filtros de seções revestidas com tecido e baseados em um diferencial de pressão gerado por compressores a partir dos próprios gases do licor caustificado têm sido eficientes na separação do licor branco (coletado no interior das seções) e da lama de cal (raspado na parte exterior do tecido) (SIXTA, 2006). Um paralelo entre a área de caustificação e de forno de cal é apresentado na Figura 31, e será discutido posteriormente.

Figura 31 – Diagrama de ciclo entre plantas de licor branco e forno de cal.

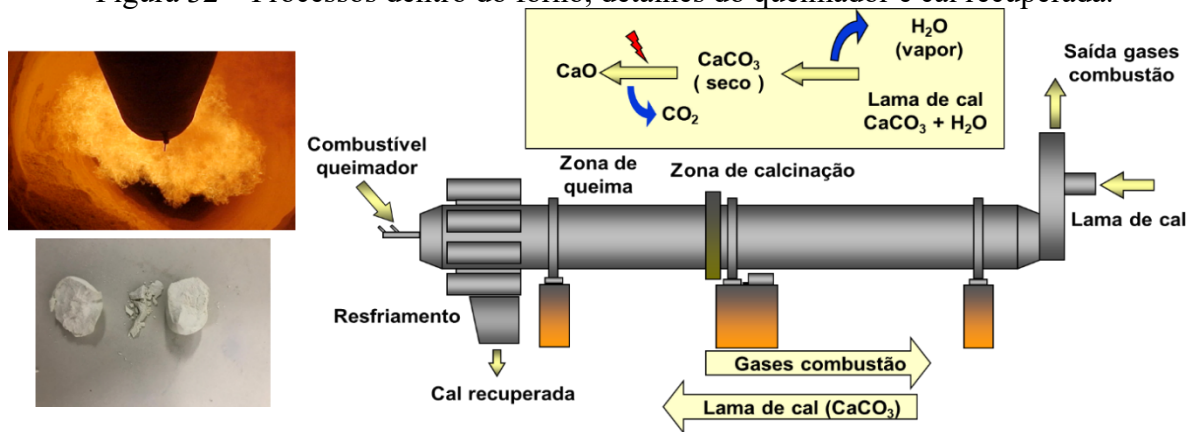


Fonte: Souza (2024).

Por fim, a lama de cal também é filtrada. Filtros similares aos de licor branco podem ser empregados. Contudo, mediante à menor viscosidade do material, filtros cuja força motriz é o vácuo gerado por bombas e com construção aberta à atmosfera têm se mostrado suficientes. A vantagem da aplicação do vácuo está na separação entre compostos com diferentes densidades. A lama (com maior teor de sólidos) é raspada no exterior das seções ao passo que licor branco fraco é recolhido no interior do meio de filtração e usado no tanque dissolvedor para dissolução do *smelt*. Após a sua filtração a lama é seca e transformada em cal pela combustão dentro do forno de cal, que é alimentado por combustível que gera uma chama para queima (Figura 32). A chama ideal é convencionada em três vezes o diâmetro do forno em grande parte das plantas.

Por ser um ambiente de longo comprimento, na teoria existem fases de reação dentro do forno. Aquecimento, calcinação e queima da cal são as principais regiões. Por meio da eliminação de CO_2 obtém-se ao final o óxido de cálcio (cal) em boa qualidade para caustificação.

Figura 32 – Processos dentro do forno, detalhes do queimador e cal recuperada.



Fonte: o autor.

Neste processo, a temperatura e o tempo de retenção são parâmetros controlados no forno. O tamanho e a composição das pedras de cal formadas são essenciais para reatividade e filtrabilidade da lama formada. A cal reprocessada é resfriada, podendo-se utilizar os gases quentes da troca de calor para secagem da lama e/ou como ar de combustão no forno. Como a eficiência da calcinação não é total, normalmente é necessário repor o processo com cal virgem (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Semelhantemente à caldeira de recuperação, podem-se acoplar métodos de tratamento dos gases que serão evacuados dessa planta, a exemplo de precipitadores eletrostáticos. O controle de elementos não processuais também é necessário para manutenção da qualidade dos ciclos de recuperação. Logo, justifica-se a importância do controle desses componentes (muitas vezes oriundos da madeira) em etapas de produção de celulose e de recuperação química. Nesta área em questão, essa manutenção ocorre a partir de purgas no processo.

3.2.3. Utilidades

3.2.3.1. Vapor

O vapor de alta pressão produzido na caldeira de recuperação junta-se ao vapor produzido em caldeiras auxiliares, por exemplo de queima de biomassa (no caso de descascamento dentro da fábrica), e é conduzido para turbogeradores que transformam energia mecânica em energia elétrica. Na prática, energia térmica e cinética do vapor passa por turbinas que obtém energia

mecânica na forma de trabalho. O gerador de energia elétrica acoplado faz a conversão final. O princípio básico de funcionamento se dá pelo aumento da rotação do rotor da turbina dadas as regiões de manuseio da velocidade no caminho percorrido pelo vapor. Existem partes metálicas essenciais nesse equipamento, as palhetas, que podem ser móveis ou fixas e contribuem para a fluidodinâmica do vapor pelos seus formatos (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

O uso de vapor superaquecido (baixo teor de umidade) é preferencialmente recorrido devido aos riscos de danificação das estruturas dos geradores (como palhetas) para o caso em que vapor com certa umidade é usado. A qualidade da água empregada na caldeira interfere no vapor e na atuação dos turbogeradores. Assim, o controle do pH e condutividade são aliados para maior disponibilidade dessas máquinas (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Além disso, diferentes classes de turbinas são usadas na indústria de celulose, sendo mais comuns as turbinas de contrapressão e de condensação. As primeiras são empregadas no caso em que se necessita uma conversão em energia elétrica (em MW) e um aproveitamento em energia térmica, podendo recolher vapores de média e baixa pressão (pela expansão do vapor de alta pressão) e encaminhar para outras partes do processo. Já as turbinas de condensação permitem maior produção de eletricidade e obtenção final de um condensado que pode ser usado na alimentação da caldeira devido à sua qualidade. Tem-se um exemplo do ciclo de Rankine, pelos elementos caldeira, turbogerador, condensador e bomba como constituintes e com o vapor sendo alimentado nos turbogeradores e condensado alimentado na caldeira pela ação de bombas (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Na Figura 33, tem-se uma foto que retrata turbogeradores internamente.

Figura 33 – Fotografia de turbogeradores da Paracel com a Doosan Škoda para fábrica de celulose no Paraguai.



Fonte: Grandes Construções (2022).

3.2.3.2. Tratamento de água

Devido à alta demanda hídrica para produção de celulose, muitas fábricas localizam-se próximas a fontes hídricas como rios e lagos, ou têm estruturas adequadas para suficiente captação de água. Além da adição de cloro para sanitização da água, outros químicos são empregados a exemplo de alcalinizantes, acidificantes e aglutinantes. A partir deles é possível conseguir água de qualidade para a fábrica e os resíduos sólidos ou lodo podem ser destinados para tratamento na estação de efluentes (Figura 34). Para admitir água sob especificações adequadas de turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teor de sólidos, além de microconstituintes, são empregados processos como filtração, decantação, floculação, dentre outros (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

As características da água que chega à planta muitas vezes determinam os processos utilizados. Como o principal objetivo desta área é a remoção de sólidos suspensos, podem ser usados métodos tradicionais como caixas de areia ou tecnológicas a exemplo de redes de ultrafiltração. Ao fim, a água pode ser direcionada para uso geral na indústria e é comum desviar algumas frações para estoque de emergência, produção de água potável e de águas especializadas para processos (água desmineralizada e abrandada, por exemplo) (SIXTA, 2006; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 34 – Processos comuns para tratamento de água e efluentes em uma planta de papel e celulose.



Fonte: Adaptado de CDC (2022) e SafeRack (2023).

3.2.3.3. Tratamento de efluentes

Visando ao controle dos efluentes gerados pelo processo produtivo de celulose, esta etapa é essencial. Geralmente, divide-se em pré-tratamento e tratamentos primário e secundário

(Figura 34). O pré-tratamento usa etapas de gradeamento (ponto 2 da Figura 34) para remover sólidos grosseiros, realizando-se, neste momento, a neutralização do pH do efluente e a preparação para coagulação e floculação de sólidos. Já o tratamento primário é composto pela remoção de lodo por decantação em tanques comumente equipados com raspadores de fundo (conforme item 4). Ainda ocorre a adição de nutrientes para correto funcionamento da etapa biológica posteriormente (CHEN *et al.*, 2016).

O tratamento secundário normalmente usa sistemas biológicos aeróbios para diminuição da DBO. Uma vez fornecidos os nutrientes (é comum o uso de compostos de nitrogênio e fósforo) e condições, o efluente primário segue para lagoas aeradas (dado pelo item 5) ou lodos ativados (Figura 35), onde grande parte da matéria orgânica será digerida. Nas lagoas, existem zonas de aplicação de oxigênio a partir de *grids* (seções de implementação de ar por bicos) no fundo dos tanques. Vencido o tempo de retenção esperado para ação dos microrganismos o efluente passa por processos de desgaseificação para remoção do nitrogênio residual e é encaminhado para um ou mais decantadores secundários (ilustrado como item 6) visando à separação de efluente e lodo. Além do secundário, algumas plantas ainda realizam o tratamento terciário marcado pela coagulação, flotação e decantação de residuais sólidos suspensos no efluente. O produto final pode ser encaminhado para diferentes corpos receptores mas é comum observar sua descarga no emissário (SIXTA, 2006).

Figura 35 – Lagoa de aeração.



Fonte: Snatural (2024).

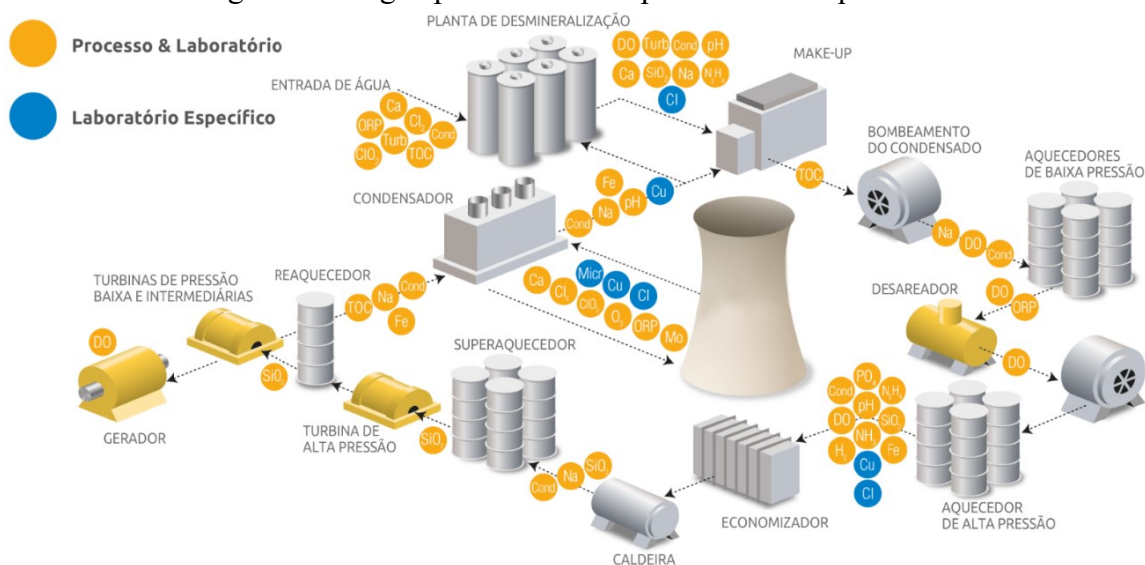
3.2.3.4. Tratamento de água para caldeira

A água empregada na caldeira deve ter um baixo conteúdo de sais dissolvidos e, para isso, em muitas empresas realiza-se a desmineralização da água a partir do uso de resinas de troca iônica. Resinas catiônicas e aniônicas são eficientes nesse processo e podem ser

regeneradas pela retrolavagem com ácido e base, nesta ordem. Em algumas plantas, a água industrial obtida pelo Tratamento de Água passa por filtros de carvão, trocadores iônicos individuais e leitos mistos (trocadores iônicos que empregam resinas catiônicas e aniônicas simultaneamente). Em outros casos, pode-se aplicar estações de osmose reversa seguido por leitos mistos para obter água com baixo teor de minerais. Vale mencionar ainda que os condensados de turbogeradores e de processos que utilizam vapor podem ser tratados e encaminhados para caldeira (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Na Figura 36 apresenta-se uma planta de produção de água de caldeira, evidenciando-se o controle de qualidade comumente avaliado em laboratório. A água obtida tem pH e constituição adequados buscando evitar corrosão e incrustações na caldeira, sendo antes ainda desaerada, diminuindo-se a solubilidade de O_2 e CO_2 , principalmente pela remoção mecânica e uso de vapor de baixa pressão para saturação (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Figura 36 – Água para caldeiras e parâmetros de qualidade.



Fonte: Hexis (2024).

3.3. Produção de celulose solúvel em meio alcalino

3.3.1. Formação de fibras à base de celulose solúvel

Uma vez finalizados os processos de produção de celulose, atualmente grande parte dela é encaminhada para a indústria de fibras, em que existem parâmetros que são usados para definir a qualidade de dissolução da polpa. Entre eles, citam-se: acessibilidade, reatividade e filtrabilidade. De forma geral, acessibilidade é representada pela estrutura do material que o

torna mais ou menos propício para transformações de polpa em fibras. A reatividade é, naturalmente, intimamente ligada com o conceito de acessibilidade e indica matematicamente a conversão em fibras. Por fim, a ideia de filtrabilidade conecta-se com a capacidade de realizar a filtração na indústria têxtil, sendo esse parâmetro mensurado e altamente relacionado com a qualidade da polpa. Na prática, a filtrabilidade ajuda a entender a viabilidade da transformação em fibras pelo tempo e qualidade da filtração com a polpa (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

A acessibilidade na estrutura de celulose solúvel é muitas vezes relacionada à morfologia das células e afetada pelo tamanho dos poros formados, distribuição numérica, comportamento de grupos hidroxila e pela área interna disponível na celulose (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Para critérios de reatividade, de forma geral, a composição química, cristalinidade, área superficial e distribuição de massa molar são características relevantes (LI *et al.*, 2018). Neste contexto, atrelada à eficiência ao se acessar a estrutura da celulose com uso de químicos sob condições alcalinas, a reatividade de uma polpa solúvel é quantificada. Dentre os diversos químicos empregados, o mais usual é o dissulfeto de carbono, um material tóxico que proporciona a análise a partir das hidroxilas da celulose. Este método de mensuração de reatividade foi proposto pelo químico alemão Wilhelm Fock em 1959, ficando conhecido como teste Fock. A primeira publicação desse teste ocorreu pelo artigo científico intitulado “*Ein neuer Verfahren zur Bestimmung der Viskosität der Zellulose*” pela revista *Papier* e cuja tradução pode ser dada por “Um Novo Método para a Determinação da Viscosidade da Celulose” (CHRISTOFFERSSON, 2005; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Nesta metodologia, polpa, hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono formam uma solução de xantato de celulose que é coletada. A celulose é regenerada de forma que fibras de viscose e o rendimento de celulose são determinados, podendo-se calcular o resíduo dessa etapa (CHRISTOFFERSSON, 2005). As interações entre polpa e grupos hidroxila na presença de químicos adicionados é muitas vezes dependente da disposição das estruturas cristalinas e da constituição de hemiceluloses, lignina ou demais materiais. Logo, a reatividade mensurada não depende somente do procedimento realizado com a polpa pronta mas também da origem da polpa, desde o material genético usado, processo de cozimento e de branqueamento (SIXTA, 2006).

Altos teores de hemiceluloses, larga distribuição de massas molares, altas viscosidades e conversão de parte estrutural em celulose tipo II influenciam negativamente a reatividade da polpa. Além disso, obter altas reatividades é essencial para produtos de qualidade e menor

consumo de químicos para xantação, que garante menores orçamentos e dispêndios ambientais (DUAN *et al.*, 2019).

Além do método Fock, tecnologias que buscam respostas em tempo real de reatividade têm se destacado na fase de estudos. Exemplos são aquelas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ou UV/Vis em soluções de viscose durante o processo de xantação (WOLLBOLDT *et al.*, 2010; HE; HU; CHAI, 2016). O emprego de métodos baseados no espalhamento de luz para indireta determinação de α -celulose, bem como o uso de irradiação de elétrons que penetram a estrutura cristalina da celulose também foram alvos de estudo para rápida análise de reatividade (HE; CHAI, 2015; GONDHALEKAR; PAWAR; DHUMAL, 2019).

Ainda em busca da otimização do método Fock, existem métodos que propõem análises de fibras no microscópio. A grande vantagem dessa prática está na possibilidade de entendimento da dissolução em cada tipo de fibra produzida. Além do avanço da reatividade é possível avaliar o tempo em que ocorrem as reações. Contudo, estatisticamente são necessárias muitas medições para representar adequadamente a reatividade da polpa (CARRILLO-VARELA *et al.*, 2019).

Por outro lado, a filtrabilidade é um parâmetro estabelecido pelo teste de Treiber, que simula os passos usados na conversão de celulose em viscose. Maceração, prensagem, trituração, pré-envelhecimento, xantação, dissolução, amadurecimento e filtração são as etapas comumente empregadas no teste de Treiber (CHRISTOFFERSSON, 2005). Dois principais valores são admitidos: valor de filtração (Fw) e valor de entupimento do filtro (Kw). A análise resume-se no total de massa que passa pela área do filtro quando aplicada determinada pressão até que o bloqueio total dos poros do filtro ocorra. Nesse sentido, a filtrabilidade é maior quando Kw é menor (WOLLBOLDT *et al.*, 2010).

Problemas na reatividade da polpa também podem estar ligados à hornificação. Este processo de enrijecimento das fibro-células ocorre principalmente a partir da remoção de hemiceluloses e pelas ações de secagem. O fenômeno é marcado pela estruturação que busca apresentar maior estabilidade dimensional da fibra impedindo sua maior acessibilidade. Mais uma vez, além da disposição da celulose relacionada ao material genético utilizado, o processo industrial aplicado para produção da polpa solúvel impacta diretamente a etapa de formação de fibras. O processo de secagem tende a contribuir para interações celulose-celulose e/ou

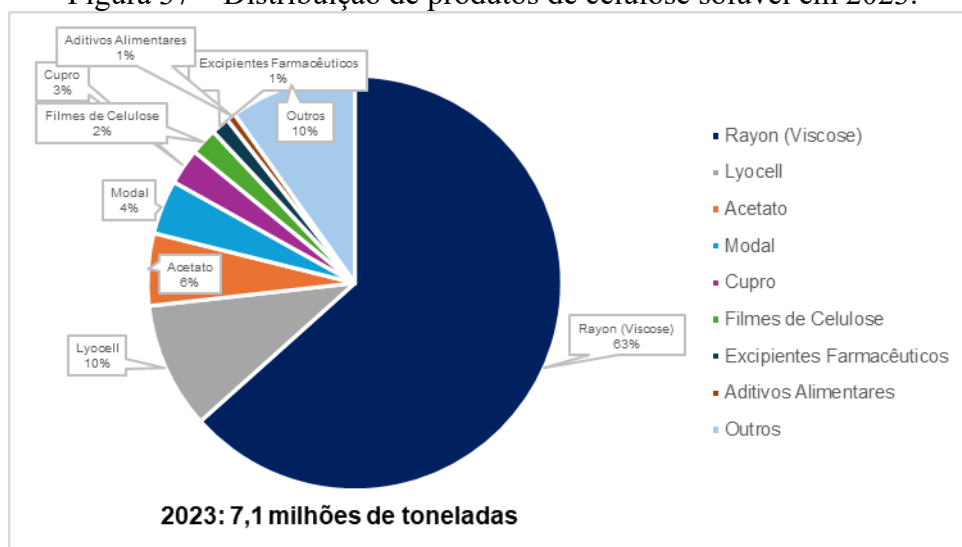
celulose-hemicelulose, fator que diminui a área superficial disponível e diminui a acessibilidade (SAITO *et al.*, 2018).

Além do controle de hornificação, uma prática em contínuo estudo para aumento de reatividade tem sido o uso de enzimas como a celulase. Entre as oportunidades oferecidas podem-se citar: rompimento da parede celular primária das fibras, maior exposição dos poros aos químicos, aumento da fibrilação e encurtamento das cadeias celulósicas (WANG *et al.*, 2015).

3.3.2. Celulose solúvel e produtos

Para o mercado de celulose solúvel, considerando as informações da Figura 37, os produtos de maior ênfase são aqueles que formam xantatos pelo uso de álcali para rompimento de estruturas da celulose solúvel (fenômeno chamado de inchamento) como viscose e lyocell. Contudo, uma parte também é destinada para fabricação de ésteres (acetato e nitrato de celulose, que ocorrem pelo uso de ácido para inchamento da celulose solúvel), éteres (metil celulose e carboximetilcelulose, que usam álcali no inchamento), modal e cupro. Além das aplicações supracitadas, a celulose solúvel pode ser matéria-prima de filmes plásticos e aditivos alimentares (FRAZIER *et al.*, 2024).

Figura 37 – Distribuição de produtos de celulose solúvel em 2023.



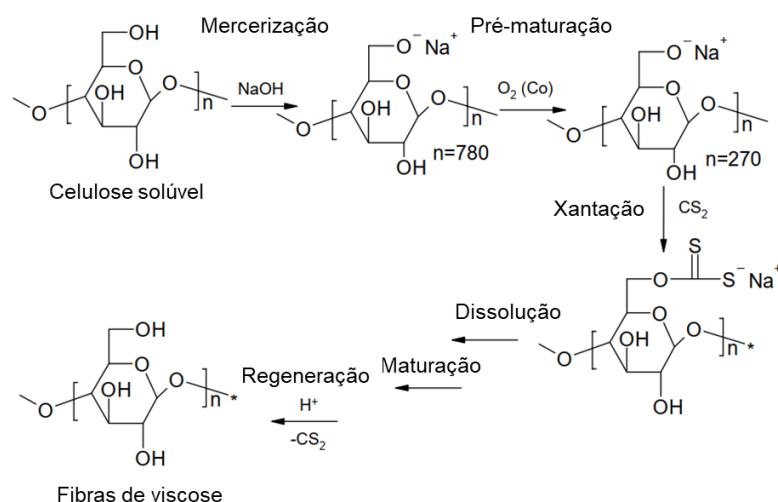
Fonte: Adaptado de Grand View Research (2024).

A produção de viscose é iniciada pela maceração de folhas celulósicas com NaOH (conhecida por mercerização) formando uma estrutura celulósica alcalina. O material é pressurizado e na etapa de pré-amadurecimento ou envelhecimento o oxigênio do ar participa de reações de depolimerização catalisadas por cobalto. O objetivo dessa fase é garantir maior

acesso à estrutura e reduzir o grau de polimerização da celulose. No estágio de xantação o xantato formado pela solução aquosa de dissulfeto de carbono e hidróxido de sódio dissolve a polpa, e a parte não reagida pode ser separada. Devido à importância de parâmetros como tempo, temperatura e dosagem de químicos, conhecer a cinética de reação da polpa é essencial para melhor diluição (SIXTA, 2006; LI *et al.*, 2018).

Após a filtração inicia-se a etapa de amadurecimento que conta com a saída de grupos do xantato alcalino das posições dois e três para serem realocados na posição seis (representado na Figura 38). A seguir, a viscose passa por fieiras com um banho de ácido e que possuem grande número de orifícios que obtém viscose regenerada na forma de longos filamentos. Durante a produção de viscose não é raro verificar a formação de subprodutos a exemplo do tritiocarbonato, que pode gerar pigmentação amarelada na viscose (CHRISTOFFERSSON, 2005; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

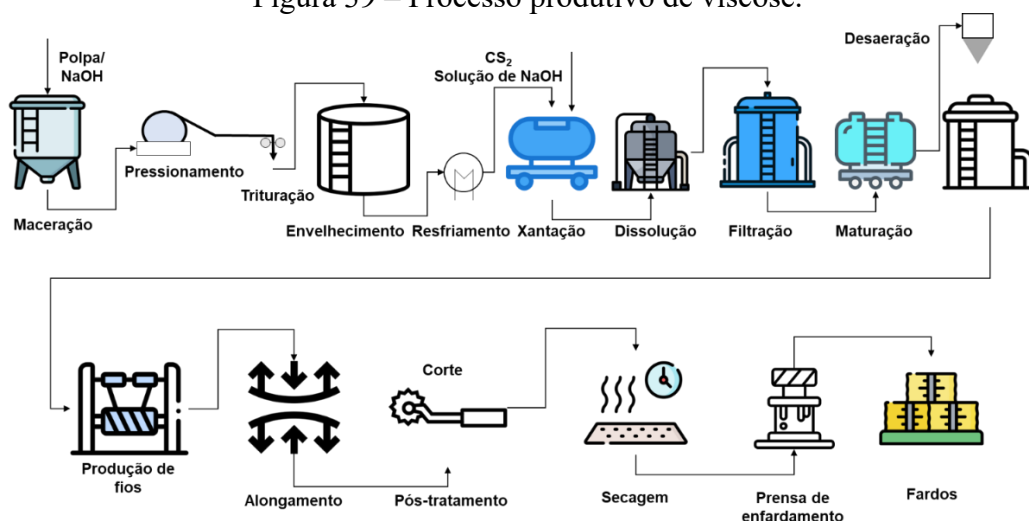
Figura 38 – Estrutura celulósica ao longo das etapas de produção de viscose.



Fonte: Adaptado de Christoffersson (2005).

Os filamentos são secos e dispostos na forma de fardos prensados, conforme indicado no esquema da Figura 39 (KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). Em 2023, mais de 63% da celulose solúvel era destinada à produção de viscose e aproximadamente 55% desse produto era manufaturado na China. Índia, Estados Unidos, Alemanha, França e Itália somaram 40% do consumo no mesmo ano (GRAND VIEW RESEARCH, 2024).

Figura 39 – Processo produtivo de viscose.



Fonte: Adaptado de Kärkkäinen; Sixta (2021).

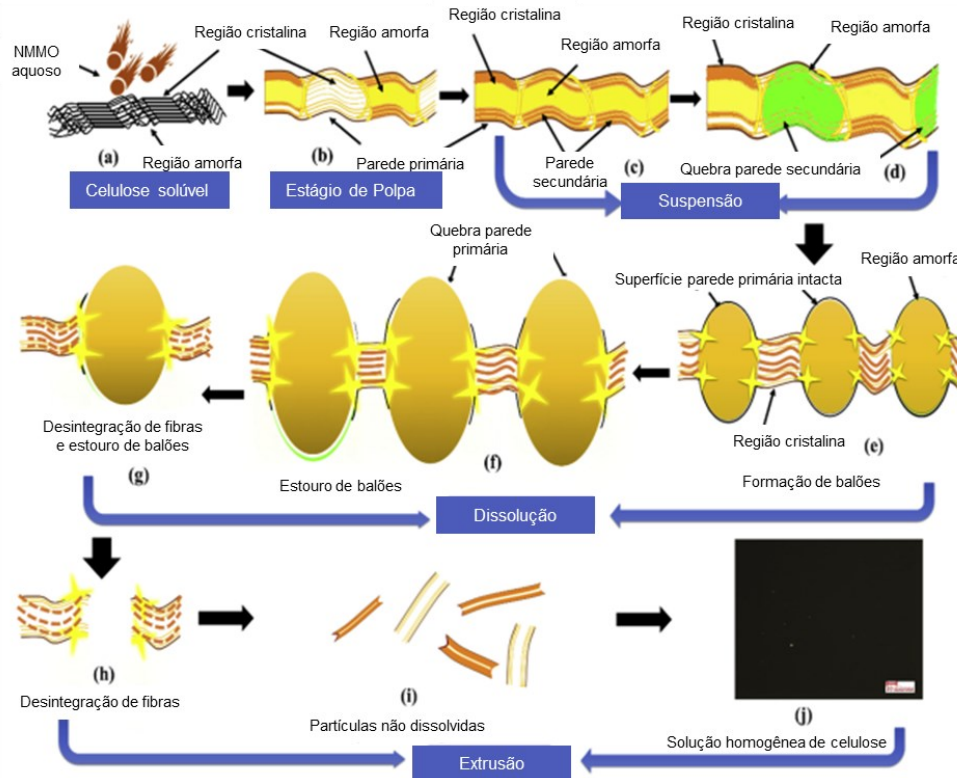
Diferentemente da viscose, o lyocell exige certos cuidados extras quanto à composição inorgânica da polpa. Altas concentrações de metais na celulose (em especial, cobre e ferro) podem induzir reações homolíticas, e a formação de fibras também depende de baixos índices de íons metálicos (~ 5ppm). Além disso, o processo de produção de lyocell é constituído apenas por etapas físicas. Mesmo assim, reações adversas ou formação de subprodutos podem ocorrer (KOSMA *et al.*, 2003; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021).

Em geral, a polpa interage com solventes como N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) monohidratado, introduzido na forma aquosa em uma reação mantida a aproximadamente 100°C e sob vácuo, em que o excesso de água é removido durante a dissolução. Com o andamento da interação sólido-líquido a composição de polpa não atingida é eficientemente homogeneizada à medida que a estrutura supramolecular é acessada até a obtenção de polímero molecularmente disperso. A partir do aumento de temperatura, fenômenos como difusão também são favorecidos. A penetração do químico e a expansão do volume e dos poros estão intimamente ligados com a dissolução da celulose (KOSMA *et al.*, 2003; JADHAV *et al.*, 2021).

Estágios posteriores, a exemplo da fiação, geralmente ocorrem a partir de equipamentos à base de interação com ar/água, sem a necessidade de banhos com químicos, como no caso da viscose. Outra vantagem relaciona-se com a capacidade de recuperação do NMMO em até 99,5% mesmo em escala industrial. Uma prática comum para prover este reciclo baseia-se em resinas para troca iônica. Contudo, são desvantagens desse método, comparando com viscose: alto consumo de solvente, alta degradação celulósica (performance do produto reduzida), formação de cromóforos (descoloração das fibras) e baixa estabilidade química mostrada pelo

caráter exotérmico das interações (KOSMA *et al.*, 2003; KÄRKKÄINEN; SIXTA, 2021). A representação da estrutura celulósica ao longo das etapas é mostrada na Figura 40.

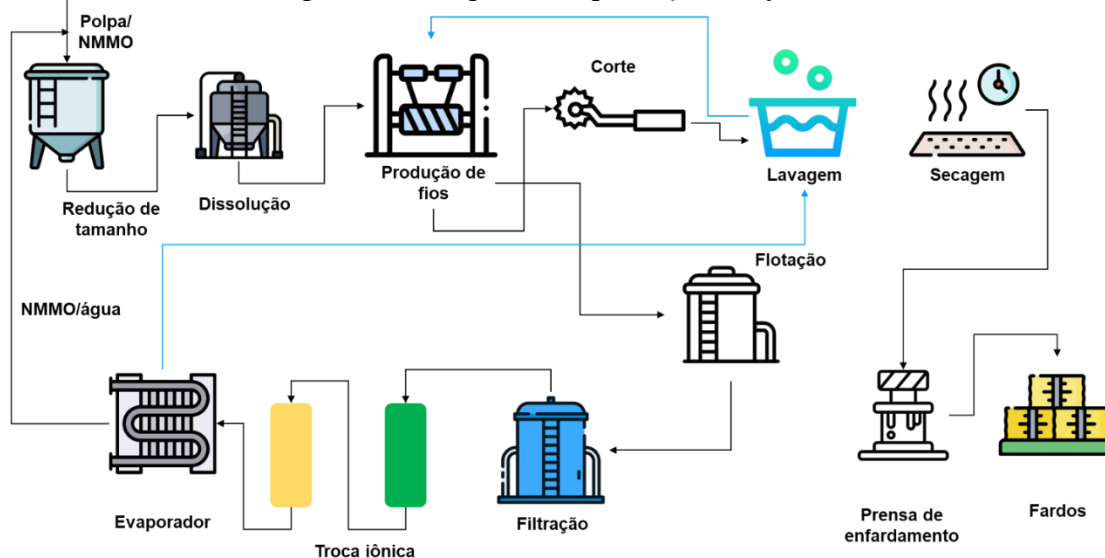
Figura 40 – Estágios durante a produção de lyocell.



Fonte: Adaptado de Sayyed *et al.* (2020).

Ao fim da fiação e após passar por filtrações, os fios de tecido são compostos, lavados, secos e enfardados (KOSMA *et al.*, 2003). Detalhes da produção de lyocell são fornecidos no esquema disponível na Figura 41.

Figura 41 – Esquema da produção de lyocell.



Fonte: Adaptado de Kärkkäinen; Sixta (2021).

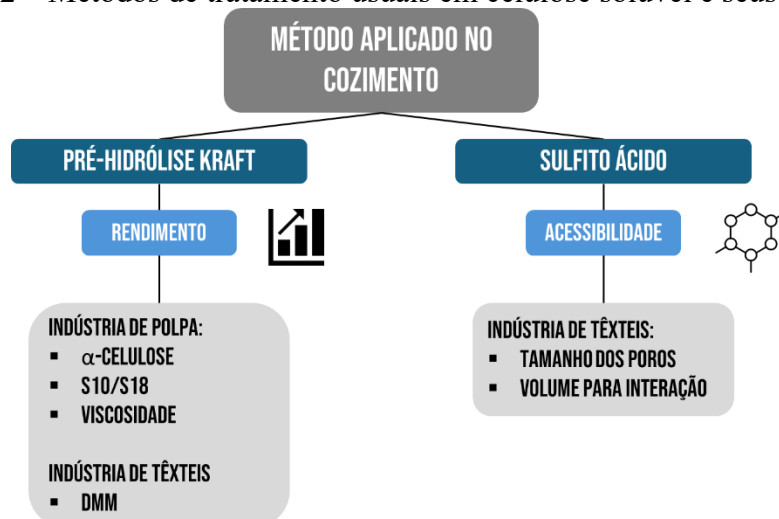
3.4. Parâmetros e interconexões em celulose solúvel: da madeira ao produto final

Uma vez que estão conectados, os processos industriais de formação da polpa e de produção de fibras, e as características relativas ao material genético, têm relevância no produto obtido. As diferentes especificações dos materiais de celulose solúvel configuram um cenário dinâmico na busca por maiores rendimentos em celulose e reatividades.

A escolha da madeira é essencial já que diferentes tipos apresentam diferentes composições. Além dos teores de celulose, hemiceluloses, lignina, a forma como esses itens são dispostos na matriz vegetal e sua facilidade de manuseio pelos processos industriais devem ser levados em conta. Folhosas e coníferas oferecem produtos distintos a partir de métodos que melhor se adequam à matéria-prima. Entre eles, os mais comuns são a PHK e o método sulfito ácido.

De forma geral, He e Chai (2015) encontraram maior acessibilidade da polpa a partir do método SA. Este fato baseou-se na obtenção de maiores poros, volume e menores paredes celulares primárias do que o que foi encontrado para PHK. Contudo, nesta mesma análise, o método PHK mostrou maior rendimento (maior α -celulose e menores números de S_{10}/S_{18}), além de distribuição de massa molar mais uniforme do que para o caso que foi empregado SA (HE; CHAI, 2015). A forma como se dispõe a estrutura da polpa para dissolução é preponderante na eficiência da reação. Uma composição uniforme da estrutura também é responsável pela obtenção de produto final em qualidade controlada (SIXTA, 2006). Na Figura 42 retratam-se os principais parâmetros impactados e a respectiva etapa produtiva a depender do método admitido para tratamento da polpa no cozimento.

Figura 42 – Métodos de tratamento usuais em celulose solúvel e seus impactos.



Fonte: o autor.

Menores teores de hemiceluloses contribuem para maiores reatividades (FECHTER *et al.*, 2020); contudo, para análises a níveis supramoleculares, percebe-se que a reatividade tende a diminuir a partir de um limite de eliminação dessas cadeias. As hemiceluloses que permanecem na polpa após tratamento com hidrólise ácida têm papel na proteção das estruturas celulósicas. O grupo de Hakansson, Germgard e Sens (2005) justificou essa máxima ao identificar uma correlação linear entre o conteúdo de xilanas remanescentes e o grau de polimerização limitante da polpa de celulose estudada (HÅKANSSON; GERMGÅRD; SENS, 2005; MOZDYNIEWICZ *et al.*, 2016).

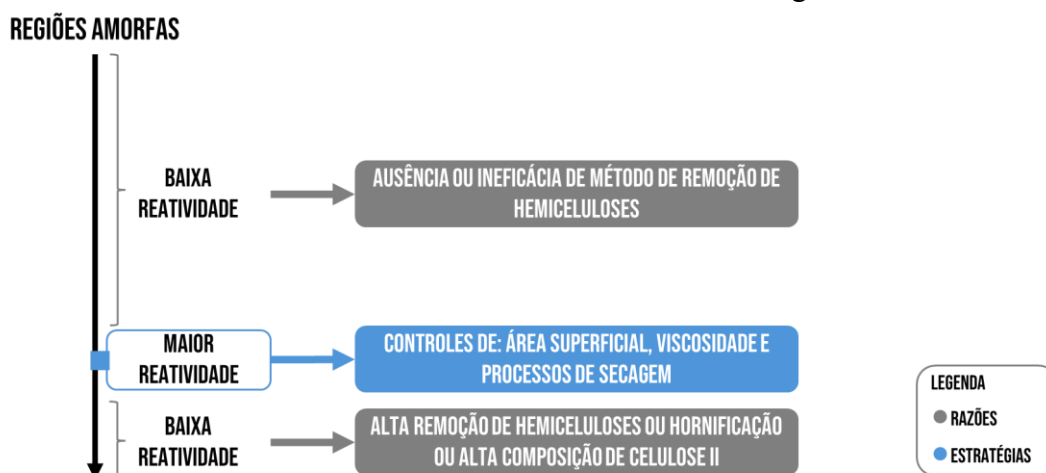
Na prática, quando estruturas amorfas (representadas, em sua maioria, pelas hemiceluloses) são demasiadamente retiradas, ocorre deficiência na difusão do solvente nas fibras com consequente insuficiência na decristalização da celulose e no desnovelamento das cadeias celulósicas para difusão na região *bulk* (CHRISTOFFERSSON, 2005). Conhecido como hornificação, esse fenômeno é marcado pelo enrijecimento das fibras e, além da constituição morfológica, pode ocorrer pelo processo de secagem e temperaturas praticadas (WOLLBOLDT *et al.*, 2010).

A partir desta perspectiva, a acessibilidade a partir de três métodos de secagem foi mensurada por Saito *et al.* (2018). As análises permitiram inferir que o método que usou polpa sem secagem obteve maior área superficial e maior reatividade. Os métodos de secagem interferem nas interações entre celulose-celulose ou celulose-hemicelulose e diminuem a reatividade. Ainda neste tópico, Arce *et al.* (2020) estudaram os números de acessibilidade dos químicos partindo da existência de hornificação, e determinaram a condição de pentosanas (2,86%) para maior reatividade (95,3%) como também obtiveram uma redução no consumo de CS₂ para xantação, dada a seletividade da reação.

Como mencionado anteriormente, regiões amorfas mostram maior capacidade de penetração e conversão em fibras com eficiência. Por outro lado, durante os processos químicos e físicos empregados além da manipulação de componentes diferentes da celulose, também merece atenção a forma como os próprios polímeros de celulose são compostos e se relacionam. As regiões cristalinas são essenciais na garantia de resistência mecânica à polpa. Muitas vezes, a conversão de celulose I em II é limitante na acessibilidade do material, devido à estabilidade dessa forma. Por consequência, obtêm-se polpas com considerável rendimento, mas com menores conversões na fase final da cadeia têxtil (SIXTA, 2006).

Concomitantemente, o conceito de área superficial disponível para interação entre polpa e químicos faz-se importante. Por conta da laboriosa tarefa envolvida na determinação de regiões de celulose acessível, a mensuração da área composta por poros e sua distribuição é mais comum na otimização da reatividade (CHRISTOFFERSSON, 2005; SIXTA, 2006; KUMAR; CHRISTOPHER, 2017; BALKISSOON; ANDREW; SITHOLE, 2022). Nota-se na Figura 43 a relação entre o papel de regiões amorfas na reatividade da polpa.

Figura 43 – Reatividade de celulose de acordo com razões e estratégias comuns na indústria.



Fonte: o autor.

Dados os parâmetros de interface da obtenção de fibras de celulose solúvel, muitas estratégias têm sido estudadas além do controle na indústria, com destaque para os tratamentos mecânicos com a polpa formada. Processos de moagem e refino do material são usados para aumentar a área de interação entre fibras e químicos, melhorando a acessibilidade. A moagem modifica a estrutura da polpa ao fazer cortes na celulose para expor o material ao ambiente de reação. Já o uso do refino está ligado ao aumento da área de interação externa e/ou interna, que garante melhor formação de produtos de celulose solúvel. Especificamente para a produção de viscose, Tian *et al.* (2014) encontraram um aumento de reatividade pelo método Fock de 49% para 72% depois de 6 minutos de tratamento de polpa moída manualmente. A reatividade também foi otimizada a partir da metodologia de refino empregada, o que permitiu que um incremento na reatividade de nove pontos percentuais, de 49% para 58%.

Semelhantemente, Zhou *et al.* (2018) analisaram o efeito de refino em uma polpa à base de madeira de coníferas por processo de PHK. A partir da mudança do ângulo em que as fibras eram processadas de 9° para 16° obteve-se aumento na reatividade Fock de 54% para 68% e melhoria na filtrabilidade da viscose de 3743 segundos para 11 segundos.

Apesar do melhor acesso às estruturas, menores viscosidades são obtidas a partir dessas manipulações. Como alternativa, pesquisas têm focado na implementação de métodos mecânicos com químicos (MIAO *et al.*, 2015). Em um estudo de 2019, que reuniu refino da polpa com aplicação de ácido fosfotúngstico como catalisador, foram observados aumento na reatividade Fock de 47% para 84% na implementação simultânea das estratégias e aumento para 77% na aplicação sequencial de refino seguido de catalisador (DUAN *et al.*, 2019). A combinação gera melhores resultados de reatividade e impede que grandes perdas de viscosidade e massas molares aconteçam (MIAO *et al.*, 2015).

Na busca pela otimização da reatividade pode-se obter melhoramento de outros parâmetros adjacentes. É o caso mostrado por Sayyed *et al.* (2020), que indicaram a necessidade de menores temperaturas e tempos de retenção devido aos melhores valores de penetração de NMMO após pré-tratamento de polpa para lyocell. Outro exemplo de benefício além da reatividade foi proposto em 2019 pela irradiação de feixe de elétrons em celulose solúvel. A vantagem desse método está relacionada à simplicidade de aplicação quando comparada com moagem e refino, por exemplo. A partir do aumento de hemicelulose degradada após irradiação (de 5,6% para 6,6%), maior reatividade pelo método Fock (28,7 para 40,0) e melhores valores de Kw (de 77 para 29) foram admitidos, indicando maior filtrabilidade (GONDHALEKAR; PAWAR; DHUMAL, 2019).

Existem ainda estudos mais avançados que envolvem o emprego de diferentes intensidades na pré-hidrólise, adição de intermediários durante o início de processos industriais e manipulações nos poros do material que mostraram melhorias em reatividade (TESTOVA *et al.*, 2014; BI *et al.*, 2021; KOISTINEN *et al.*, 2023). Dentre eles, Bi *et al.* (2021) experimentaram a aplicação de licor verde na neutralização após pré-hidrólise. Como resultado, uma estrutura celulósica final menos ordenada foi obtida, podendo justificar a maior reatividade apresentada, mesmo com uma menor área superficial. Além disso, o uso de licor verde no lugar do licor branco proporcionou maior rendimento em polpa e maior viscosidade. A quantidade de xilanas na polpa com licor verde foi ligeiramente maior (4% contra 3% no uso de licor branco).

Dado o exposto, na Figura 44 são esboçados os principais limitantes na cadeia produtiva de polpa e sua relação com as áreas florestal e têxtil. Verifica-se a existência entre correlações positivas entre alguns parâmetros em celulose solúvel, bem como correlações negativas entre outros. Predizer uma condição ótima de componentes da polpa a ser produzida na indústria para que esta tenha melhor performance na obtenção de fibras é uma tarefa por vezes complexa. Para tanto, entender a contribuição de cada fase produtiva é importante na tentativa de otimizar essa

interface. A consolidação de métodos tradicionais e a implementação de tecnologias é uma estratégia recorrente em busca de maior uniformidade da polpa. Novos métodos capazes de influenciar mais de um parâmetro de interface aparecem como solução e são oportunidades na potencialização da indústria (SIXTA, 2006; KUMAR; CHRISTOPHER, 2017).

Figura 44 – Resumo das interfaces da produção de celulose solúvel.



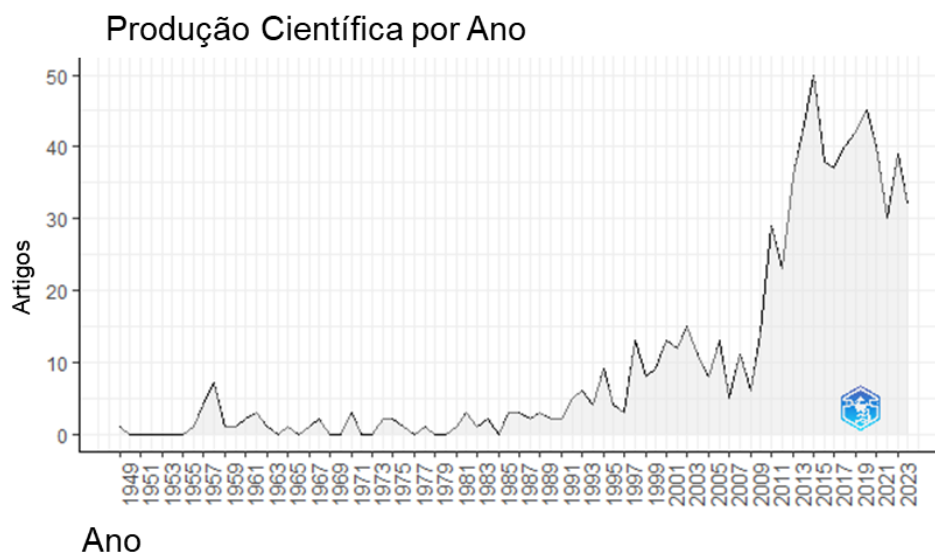
Fonte: o autor.

4. Revisão Bibliométrica

4.1. Visão geral e cenário de publicações

O estudo e desenvolvimento tecnológico relacionado à produção de celulose se mostram crescentes ao longo dos anos. Em uma pesquisa em que foram usadas palavras-chave generalistas do tema (“*dissolving pulp*” e “*wood*”) em bases como *Web of Science*, *Scopus* e *The Lens*, o total de artigos foi de 751 (eliminadas as duplicatas). Representados majoritariamente por artigos, publicações em jornais, revisões e capítulos de livros, ilustra-se na Figura 45 o aumento da produção científica com o passar dos anos. O ano de 2015 marca o maior número de artigos (50 publicações) com uma taxa de crescimento de 4,73% ao ano.

Figura 45 – Publicações por ano para pesquisa ampla em celulose solúvel.

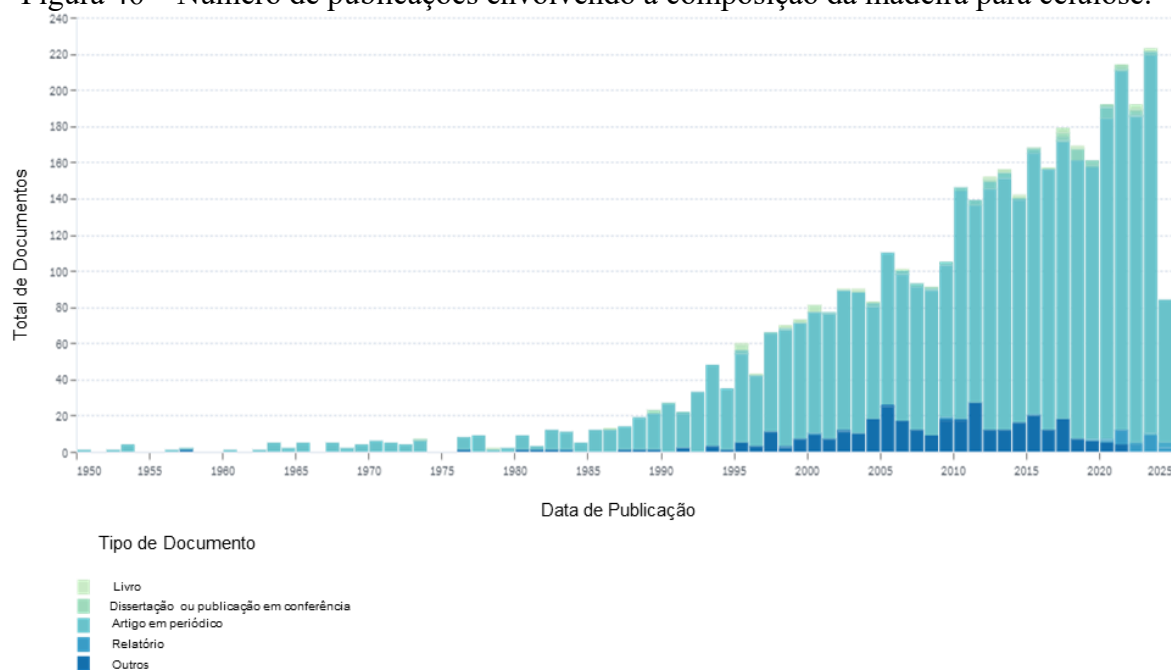


Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

O aumento do número de publicações sobre celulose solúvel a partir de 2010 reflete uma combinação de avanços tecnológicos, demanda por produtos sustentáveis, e uma maior conscientização sobre o papel da celulose solúvel em materiais biológicos e renováveis. O destaque nos documentos no ano de 2015 deve-se, sobretudo, à busca por formas de melhor aproveitar a celulose solúvel para atender às necessidades de um mercado mais focado em soluções ecológicas e de baixo impacto ambiental.

Avaliou-se ainda o cenário de publicações sobre a composição da madeira para produção de celulose. O total de artigos recuperados utilizando o termo de busca ("*cellulose*" OR "*hemicellulose*" OR "*lignin*") AND ("*kraft*") AND ("*hardwood*" OR "*softwood*" OR "*eucalyptus*") na base *The Lens* foi de 4089. Essa base de dados foi aplicada, nesse caso, devido ao maior índice de documentos disponíveis, com destaque para grande variedade de tipos de publicações e patentes encontradas. A utilização de diferentes tipos de trabalho justifica-se na consolidação do conhecimento nesse campo de estudo, que ocorre por diferentes frentes acadêmicas e de aspecto prático. Conforme mostrado na Figura 46, a maior parte dos trabalhos são artigos em periódicos, jornais e participações em livros. Observa-se uma tendência de crescimento no número de publicações tendo o ano de 2023 o maior número, com mais de 220 trabalhos.

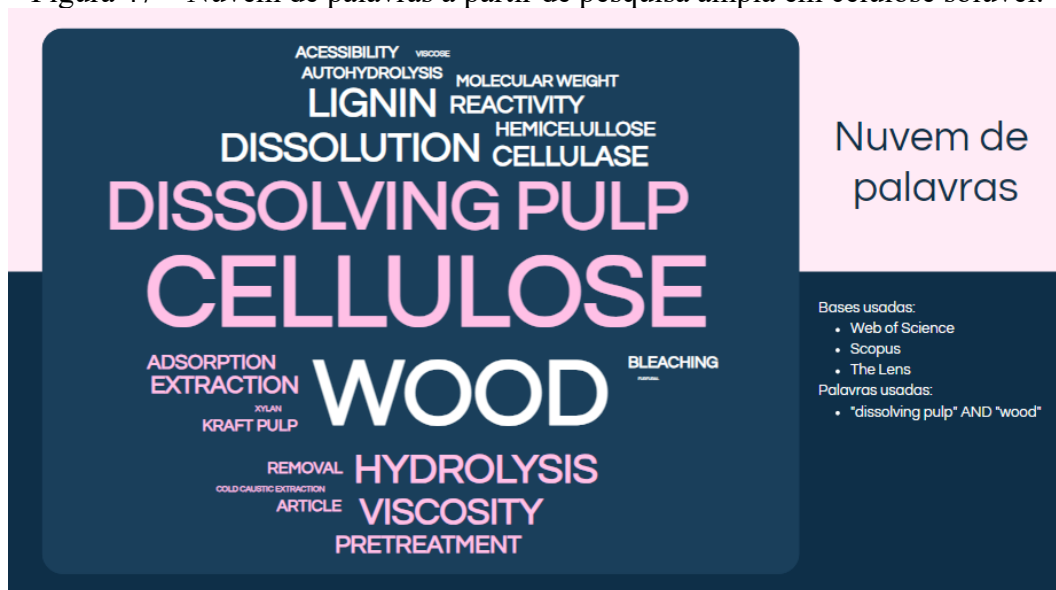
Figura 46 – Número de publicações envolvendo a composição da madeira para celulose.



Fonte: Adaptado de The Lens (2024).

Para ilustrar visualmente os temas mais frequentemente abordados nesta área, foi criada uma nuvem de palavras com base nas palavras-chave extraídas da primeira pesquisa. A Figura 47 apresenta a distribuição dessas palavras, com variação no tamanho da fonte, onde fontes maiores indicam maior frequência de ocorrência. Entre os termos destacados, encontram-se: “*hydrolysis*”, “*lignin*”, “*viscosity*”, “*pretreatment*” e “*hemicellulose*”. Essa predominância pode ser atribuída ao crescente interesse em acessar a estrutura celulósica de maneira eficiente, a fim de atingir as especificações de polpa com perdas mínimas de rendimento, refletindo as tendências atuais da pesquisa que visam melhorar o processo de produção e o rendimento dos materiais.

Figura 47 – Nuvem de palavras a partir de pesquisa ampla em celulose solúvel.



Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

Por outro lado, a recorrência da palavra “*cellulase*” funciona como indicativo da busca por desenvolvimento de novas rotas de produção com vistas ao aperfeiçoamento dos processos. Finalmente, aparecem palavras como “*reactivity*”, “*molecular weight*” e “*accessibility*” que são termos abordados na seção de revisão bibliográfica e mostram vertentes multidisciplinares que compõem não só a rotina de uma indústria têxtil, mas devem perpassar fábricas de polpa e etapas de desenvolvimento florestal.

4.2. Análise Bibliométrica

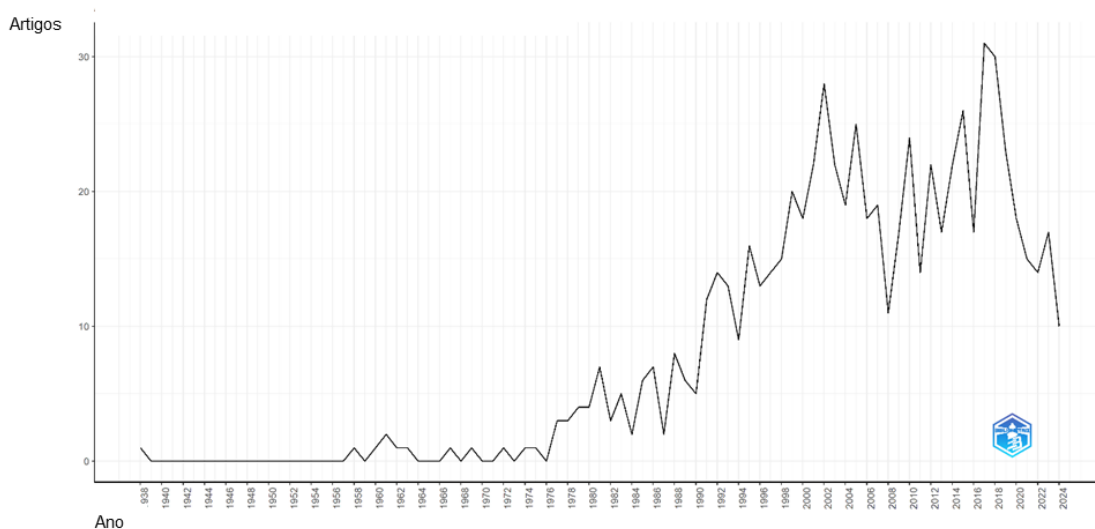
4.2.1. Análise descritiva de publicações

A partir da aplicação do código de busca nas bases *Web of Science*, *Scopus* e *The Lens*, foram recuperados 702 documentos. Destes, 95% dos trabalhos são referentes a artigos científicos e a outra parcela dividida entre revisões, capítulos de livros, notícias, resumos, entre outros. Além disso, 94% dos artigos obtidos foram escritos em inglês e o restante nos idiomas chinês, alemão e português.

O número de publicações por ano é representado na Figura 48, em que se verifica o aumento do interesse em pesquisas envolvendo a temática avaliada. A taxa de crescimento anual encontrada foi de 2,71%. Além disso, depois da primeira publicação em 1938 houve um intervalo de 20 anos até a publicação do próximo artigo, justificando as motivações históricas de desenvolvimento abordadas na seção introdutória deste trabalho. Contudo, foi a partir da

década de 1990 que números expressivos de trabalhos foram cada vez mais frequentes. O ano de 2017 foi marcado por 31 publicações, o maior número em toda a distribuição.

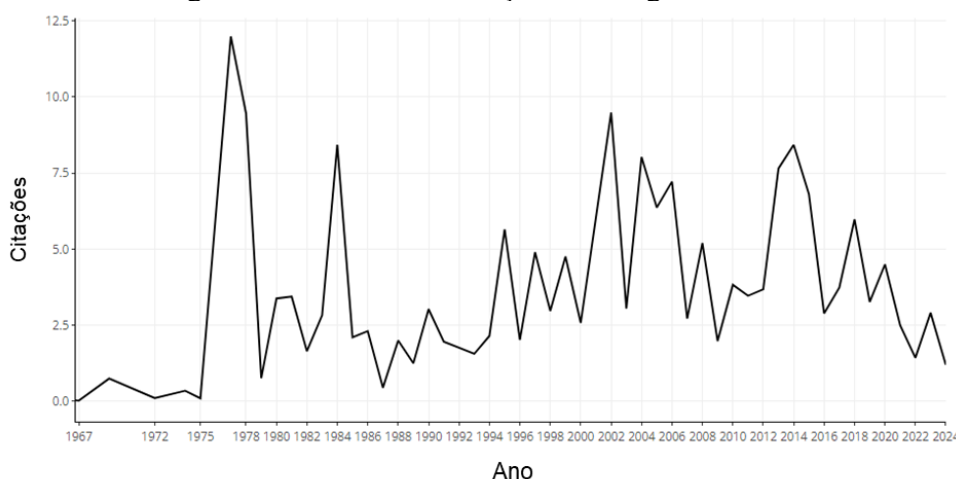
Figura 48 – Produção anual de trabalhos.



Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

Em seguida, exibem-se na Figura 49 as médias de citações por ano por documento. O comportamento do gráfico evidencia a recorrente produção científica na área ao mostrar grandes números de citação em diferentes períodos históricos. De forma geral, o ano de 1977 teve a maior média, com 12 citações ao ano. Comparativamente, o cenário global dos dados foi de 4,4 citações por documento por ano. O artigo do jornal *Wood Science and Technology* publicado por Adler (1977), e que aborda a química da lignina, é o mais citado (1282 citações) e comprova o papel da composição da madeira, desenvolvimento florestal e seus impactos na indústria. Foram identificados 4388 autores que efetivamente participaram das publicações, com destaque aos autores Ni e Sixta, responsáveis por 28 e 27 trabalhos, respectivamente. Este fato justifica a aplicabilidade das publicações desses dois autores, a exemplo do emprego do livro *Handbook of Pulp* (2006) de Sixta em toda a revisão bibliográfica deste trabalho.

Figura 49 – Médias de citações ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

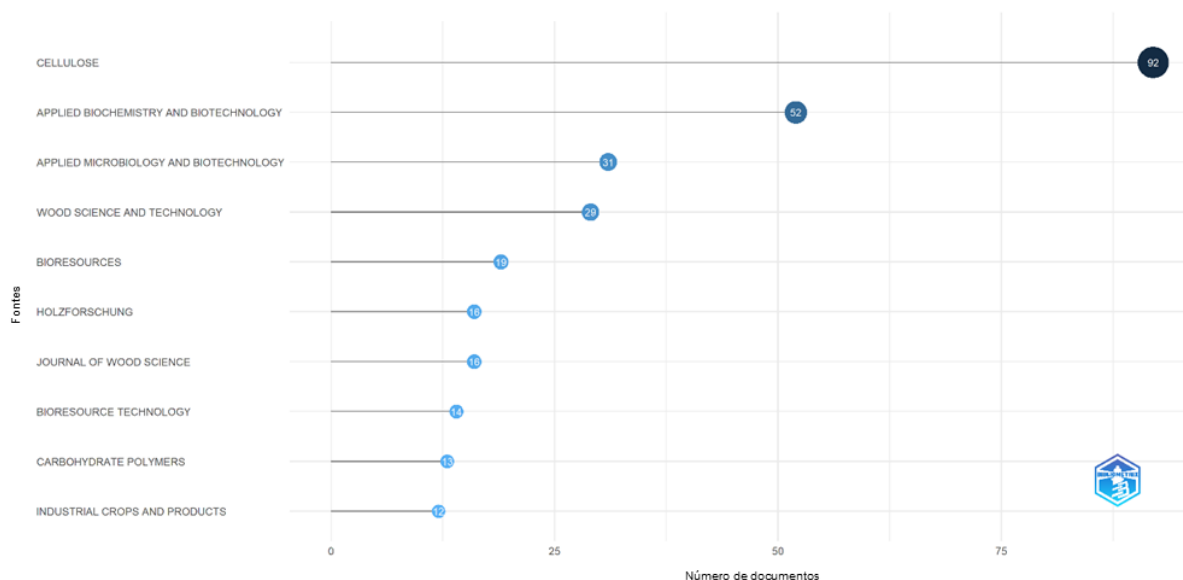
Grande parte das publicações encontradas do chinês Yonghao Ni correspondem ao seu trabalho pelo departamento na universidade chinesa *Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper*, *Tianjin University of Science and Technology* e no *Department of Chemical Engineering & Limerick Pulp and Paper Centre* pela universidade canadense *University of New Brunswick*. Ambos os países apresentam interesse histórico no desenvolvimento de produtos à base de celulose solúvel. Já o autor finlandês Herbert Sixta tem a maioria de suas publicações pelo *Department of Forest Products Technology*, *School of Chemical Technology* da *Aalto University*, localizada na Finlândia. Juntamente com países escandinavos, a Finlândia constitui um país com históricos desenvolvimentos tecnológicos em produção de polpa e esse fator pode ser uma explicação para o grande número de pesquisas de impacto nessa região.

4.2.2. Fontes de publicação

As pesquisas realizadas permitiram a coleta de trabalhos em 236 diferentes periódicos. Ao todo foram recuperadas 92 publicações do periódico *Cellulose*, sendo considerado o mais produtivo em quantidade. Os periódicos *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *Applied Microbiology and Biotechnology* e *Wood Science and Technology* formam a lista das quatro fontes mais produtivas conforme sugerido na Figura 50. Quando somados, os artigos dessas quatro fontes correspondem a 29,1% do total encontrado. Uma importante justificativa para o destaque dos periódicos baseia-se nos seus escopos e relevâncias nas áreas de biotecnologia, ciência e tecnologia da madeira, química de biomassa, e o crescente interesse por soluções ecológicas e sustentáveis na utilização da celulose. Esses periódicos atendem a um amplo espectro de pesquisadores que trabalham em diferentes aspectos da celulose, desde sua

modificação bioquímica até suas diversas aplicações industriais, incluindo a produção de celulose solúvel.

Figura 50 – Principais periódicos baseado em número de publicações.

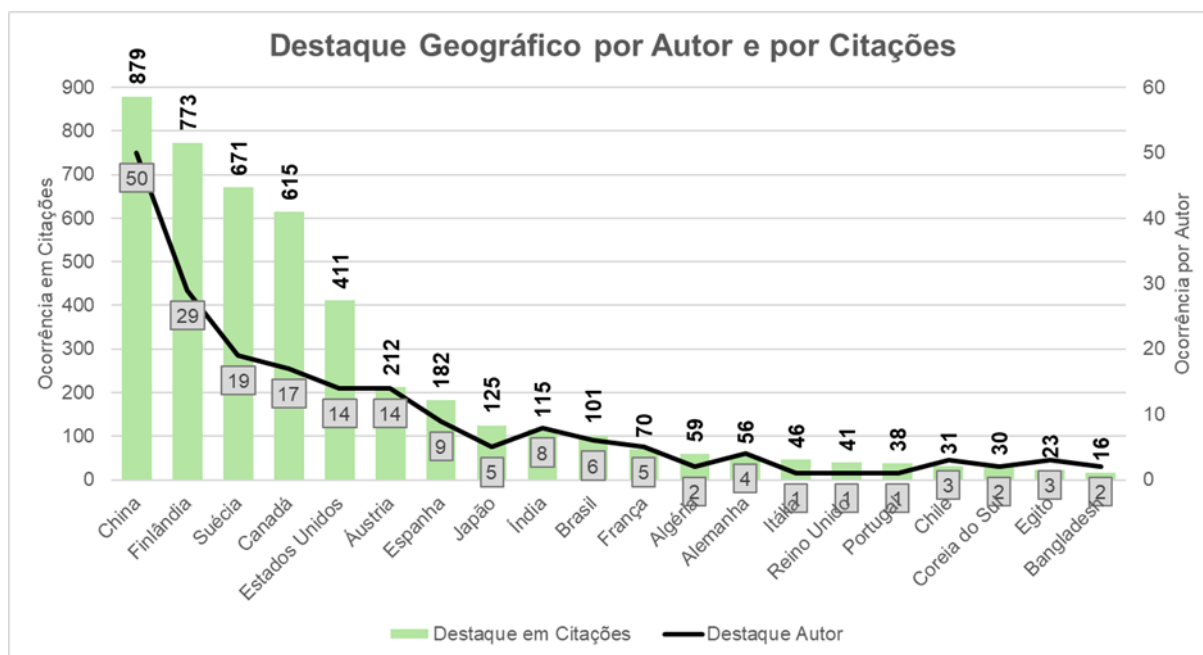


Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

4.2.3. Distribuição de países e publicações

A contribuição de um país em determinado campo de pesquisa é muitas vezes motivada por estratégias políticas. Disponibilidade de infraestrutura, mão de obra e desenvolvimento tecnológico são pontos comumente observados nas regiões de destaque deste item. Na Figura 51 ressaltam-se os principais países de origem dos autores e exibem-se os países com maior número de citações em suas publicações. Percebe-se que os quatro primeiros países em ambos os critérios ocupam as mesmas posições. A China lidera, seguida por Finlândia, Suécia e Canadá. A grande participação da China na produção de têxteis de celulose solúvel pode explicar essa superioridade. Países escandinavos possuem consideráveis avanços em equipamentos e obtenção de celulose, garantindo seu destaque.

Figura 51 – Países destaque nas ocorrências por autor e por citações.



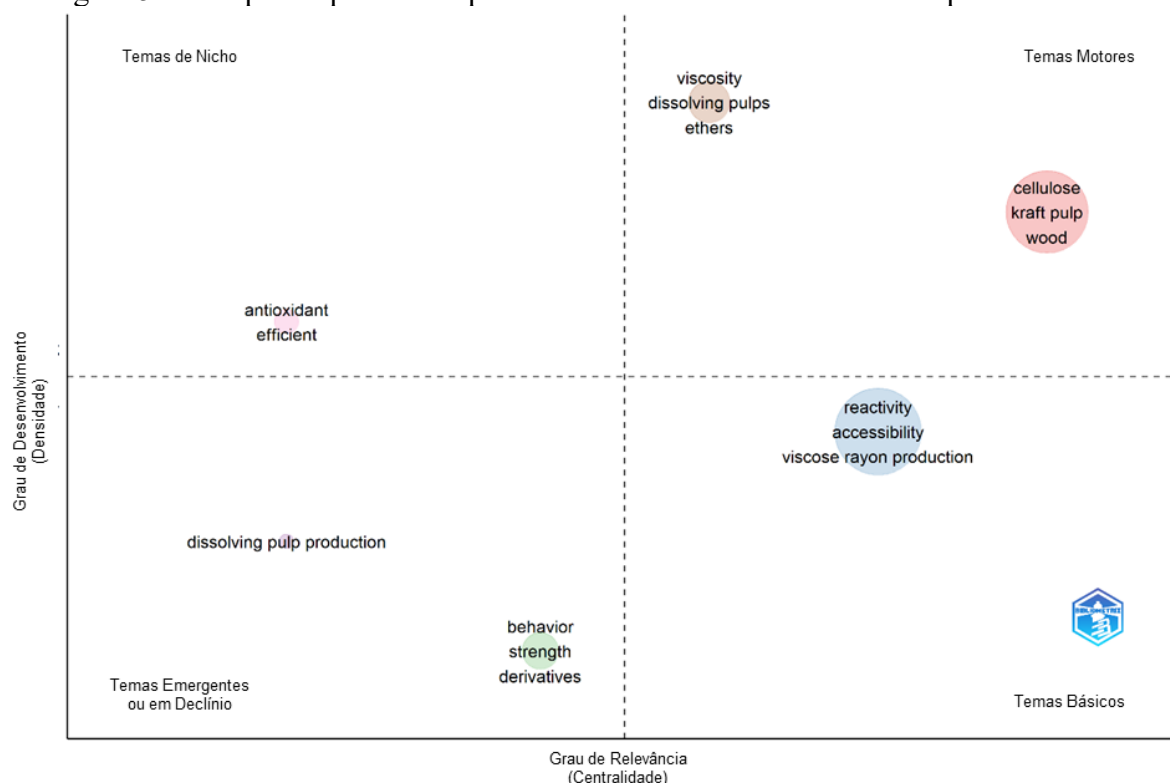
Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

Analisando-se as informações da figura anterior, nota-se que, em geral países configurados em diferentes cenários econômicos e socioculturais produzem pesquisas relevantes em uma mesma área. Neste campo, o Brasil, um grande produtor de polpa e detentor de vastas reservas de madeira, localiza-se na décima posição no *ranking* de citações por país.

4.2.4. Análise de palavras-chave

A avaliação da evolução dos temas de pesquisa em um campo tem especial valor na identificação do desenvolvimento dos trabalhos ao longo do período escolhido. Além disso, entender como as produções se conectam torna-se uma estratégia para detectar e quantificar tendências em celulose solúvel. Para tanto, foi construído um mapa dividido em quatro quadrantes e constituído por grupos de palavras-chave conhecidos como *clusters* (Figura 52). A região em que cada *cluster* se localiza está ligado à densidade dos dados (eixo vertical) e à relevância dos termos (eixo horizontal). O número de artigos associados às palavras-chave dentro de cada *cluster*, por sua vez, corresponde ao seu volume. Logo, quanto maior o *cluster*, mais artigos citaram os termos como palavras-chave.

Figura 52 – Mapa de quadrantes para análise de conexão de clusters e palavras-chave.



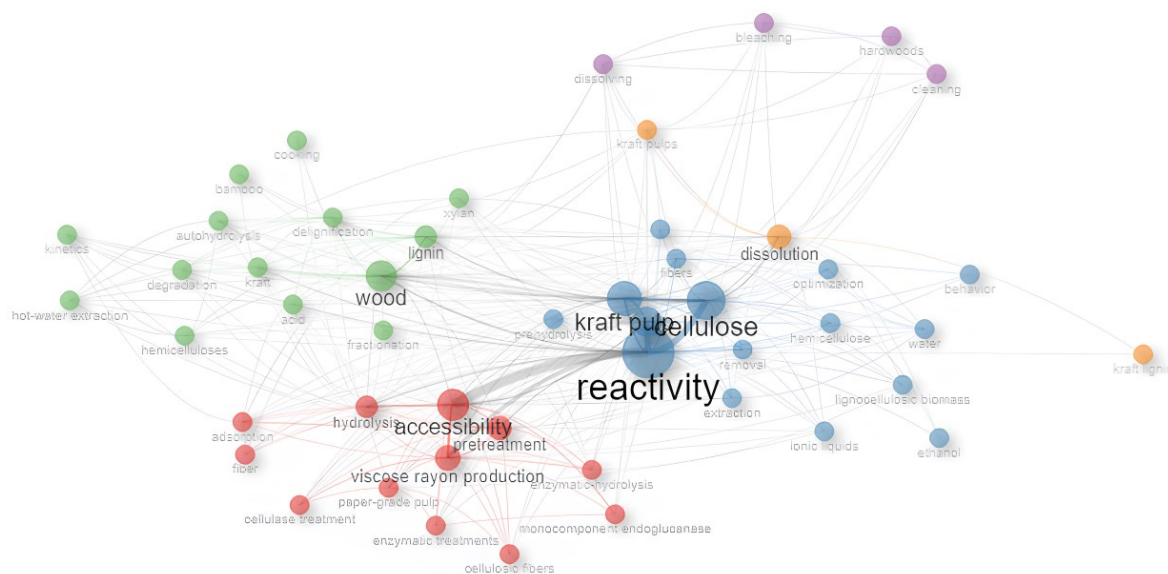
Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

Nesta representação, no primeiro quadrante (superior direito) apresentam-se temas com alta densidade e relevância. Termos como “*wood*”, “*kraft pulp*” e “*viscosity*” aparecem como assuntos indispensáveis para abordagem do tema “*cellulose*”. No segundo quadrante (superior esquerdo) refletem-se temas desenvolvidos e isolados, com importância para o campo de pesquisa, mas tidos como campos especializados. Nele, destacam-se propriedades antioxidantes que podem ser aproveitadas na produção de celulose solúvel, uma área que evidencia a manipulação de matéria-prima para obtenção de estruturas diferentes de têxteis, por exemplo.

Por outro lado, no terceiro quadrante (inferior esquerdo) evidenciam-se *clusters* emergentes ou em declínio. Como é possível perceber, o maior *cluster* encontrado localiza-se próximo ao centro do mapa, indicando certa centralidade aos termos mesmo que pouco tratados em pesquisa até o momento. No quarto quadrante (inferior direito) informam-se temas básicos de baixo desenvolvimento, sendo temas gerais de relevância em celulose solúvel. Mesmo assim, devido à localização centralizada do cluster é possível concluir o impacto de palavras como “*reactivity*”, “*accessibility*”, “*viscose*” e “*rayon*”, mesmo que estejam representadas por um contingente menor de publicações, comparativamente. Em outras palavras, o desenvolvimento da indústria de tecidos e seus parâmetros pode ser encarado como um campo essencial em celulose solúvel, uma interface indissociável dos processos de polpação.

Além da disposição em *clusters*, uma importante análise pode ser conduzida pela conexão individual entre palavras-chave. Assim, exibem-se na Figura 53 as principais palavras-chave recuperadas na busca e como elas interagem entre si. Na representação, cada ponto (chamado de nó) equivale a uma palavra-chave encontrada e, quanto maior o nó, maior o número de conexões entre os termos. As linhas que conectam os nós significam a co-ocorrência entre as palavras-chave, sendo essa relação mais forte para linhas mais espessas.

Figura 53 – Mapa de co-ocorrência entre palavras-chave.



Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

Os termos “*reactivity*”, “*cellulose*”, “*kraft pulp*”, “*accessibility*” e “*wood*” são, visualmente, os maiores nós e, portanto, maior número de *links* entre eles e outras palavras pode ser concluído. Na Tabela 2 apresenta-se uma lista das 20 palavras-chave mais frequentes, sendo a mais comum “*reactivity*”, encontrada em 72 documentos. As palavras-chave mais comuns não se referem somente a um tipo de indústria ou etapa de produção mas ressaltam fundamentos florestais, de composição da madeira, processos de separação, de polpação e de formação de derivados de celulose solúvel. Essa análise, portanto, reforça a conectividade entre etapas e a importância da multidisciplinaridade deste trabalho.

Tabela 2 – Principais palavras-chave recuperadas e sua ocorrência.

Palavra-chave	Ocorrência
Reactivity	72
Cellulose	57
Kraft pulp	40
Wood	38
Acessibility	36
Dissolving pulp	35
Viscose rayon production	28
Dissolution	27
Pretreatment	25
Hydrolysis	23
Lignin	23
Delignification	21
Fibers	20
Removal	17
Hemicelluloses	14
Prehydrolysis	14
Acid	13
Enzymatic-hydrolysis	13
Extraction	13
Kraft	13
TOTAL	542

Fonte: Adaptado de Bibliometrix (2024).

5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de materiais básicos para vestuário e higiene é crucial para a manutenção de cenários futuros. Principalmente motivada por crescimento populacional e consequente demanda por itens práticos e culturas de consumo, a produção de celulose solúvel se destaca pela grande disponibilidade de florestas, maior produtividade por hectare e menor consumo hídrico do que fontes tradicionais como o algodão. Além disso, modificações em seus processos têm permitido uma obtenção cada vez mais sustentável, diferentemente das atividades de produção de materiais sintéticos à base de petróleo, por exemplo.

Neste sentido, esta monografia abordou os processos industriais de celulose solúvel com ênfase na produção de polpa e de têxteis, o principal derivado de celulose solúvel. A partir de uma revisão bibliográfica foi possível avaliar relações entre parâmetros adjacentes à indústria como o desenvolvimento florestal e a interdependência entre processos em dois diferentes tipos de indústria: de polpa e de fibras. Ademais, a análise bibliométrica contribuiu para a compreensão de tendências do tema de acordo com as publicações científicas recuperadas. A forma como a celulose solúvel tem sido pesquisada, sua distribuição geográfica e foco em áreas específicas do conhecimento reforçam a representatividade desse produto. Por fim, são sugestões para pesquisas futuras neste contexto: análise de dados industriais que busquem correlacionar o material genético aplicado com etapas nas indústrias e aprofundamento e/ou comparação das tecnologias de polpação e de formação de derivados para avaliação de diferentes cenários e otimização da perspectiva multidisciplinar em celulose solúvel.

Referências

- ADLER, E. **Lignin chemistry—past, present and future**. [s.l.] Wood Science and Technology, 1977. v. 11.
- ALÉN, R. Manufacturing Cellulosic Fibres for Making Paper: A Historical Perspective. In: **Technological Transformation in the Global Pulp and Paper Industry 1800–2018**. [s.l.] Springer International Publishing, 2018. p. 13–34.
- ARCE, C. *et al.* Technical and environmental improvement of the bleaching sequence of dissolving pulp for fibre production. **Cellulose**, v. 27, n. 7, p. 4079–4090, 2020.
- BALKISSOON, S.; ANDREW, J.; SITHOLE, B. **Dissolving wood pulp production: a review**. [s.l.] Biomass Conversion and Biorefinery, 2022.
- BI, R. *et al.* Enhancing Kraft based dissolving pulp production by integrating green liquor neutralization. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, n. August 2020, p. 100034, 2021.
- BIBLIOMETRIX. **Bibliometrix**. 2024. Disponível em: <<https://www.bibliometrix.org>>. Acesso em: 15 set. 2024.
- BLOOMBERG. **Agriculture**. 2024. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/markets/commodities/futures/agriculture>>. Acesso em: 8 set. 2024.
- BORREGA, M. *et al.* Birch wood pre-hydrolysis vs pulp post-hydrolysis for the production of xylan-based compounds and cellulose for viscose application. **Carbohydrate Polymers**, v. 190, p. 212–221, 2018.
- BORREGA, M. *et al.* Hot water treatment of hardwood kraft pulp produces high-purity cellulose and polymeric xylan. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 5133–5145, 2017.
- CARRILLO-VARELA, I. *et al.* Structure and reactivity of cellulose from bleached kraft pulps of different Eucalyptus species upgraded to dissolving pulp. **Cellulose**, v. 26, n. 9, p. 5731–5744, 2019.
- CDC. **Water treatment**. 2022. Disponível em: <https://www.cdc.gov/healthywater/drinking/public/water_treatment.html>. Acesso em: 10 set. 2024.

CHEN, C. *et al.* Cellulose (Dissolving Pulp) Manufacturing Processes and Properties: A Mini-Review. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 5553–5564, 2016.

CHEN, Z. *et al.* Current and future markets of dissolving pulp in China and other countries. **BioResources**, v. 14, n. 4, p. 7627–7629, 2019.

CHRISTOFFERSSON, K. E. **Dissolving pulp: Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties**. [s.l.] Umea University, 2005.

COLODETTE, J.; MARTINO, D. **O Estado da Arte do Branqueamento de Polpa Celulósica com Oxigênio**. [s.l.: s.n.].

CUNHA, A. E. P.; SIMÕES, R. M. S. Dissolving Kraft Pulp Production and Xylooligosaccharide Coproduction: Effect of Pre-Hydrolysis Conditions. **ACS Omega**, v. 8, n. 15, p. 13626–13638, 2023.

DE ROURE, M. **Medição de Nível no Digestor na Indústria de Papel e Celulose**. 2018. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/medição-de-nível-digestor-na-indústria-papel-e-marcel-de-roure/>>. Acesso em: 17 set. 2024.

DOS REIS, H. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2013.

DUAN, C. *et al.* Simultaneous mechanical refining and phosphotungstic acid catalysis for improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp. **Cellulose**, v. 26, n. 9, p. 5685–5694, 2019.

EBRINGEROVÁ, A.; THOMAS, H. Hemicellulose. **Adv Polym Sci**, v. 186, n. August, p. 1–67, 2005.

EVATHERM. **Falling Film Evaporator**. 2013. Disponível em: <<https://www.evatherm.com/en/technology/fallingfilm.php>>. Acesso em: 14 set. 2024.

FECHTER, C. *et al.* Influence of pulp characteristics on the properties of alkali cellulose. **Cellulose**, v. 27, n. 12, p. 7227–7241, 2020.

FRAZIER, R. M. *et al.* Beyond cotton and polyester: An evaluation of emerging feedstocks and conversion methods for the future of fashion industry. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 9, n. 2, p. 130–159, 2024.

GONDHALEKAR, S. C.; PAWAR, P. J.; DHUMAL, S. S. Use of electron beam irradiation for improving reactivity of dissolving pulp in viscose process. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 322, n. 1, p. 67–72, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. **Grand View Research**. 2024. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/>>. Acesso em: 10 set. 2024.

GRANDES CONTRUÇÕES. **Paracel anuncia acordo de fornecimento com a Doosan Škoda**. 2022. Disponível em: <<https://grandesconstrucoes.com.br/Noticias/Exibir/paracel-anuncia-acordo-de-fornecimento-com-a-doosan-skoda>>. Acesso em: 13 set. 2024.

HAEMMERLE, F. M. The cellulose gap (the future of cellulose fibres). **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 99–108, 2011.

HÅKANSSON, H.; GERMGÅRD, U.; SENS, D. Influence of xylan on the degradability of laboratory kraft pulps from hardwood and reed canary grass in acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 621–628, 2005.

HE, L.; CHAI, X. S. A rapid method for determining the reactivity of dissolving pulps by visible spectroscopy. **Cellulose**, v. 22, n. 5, p. 2851–2857, 2015.

HE, L.; HU, H. C.; CHAI, X. S. A Real-Time Technique for Monitoring Cellulose Dissolution during the Xanthation Process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 41, p. 10823–10828, 2016.

HEXIS. **Energia, Papel e Celulose**. 2024. Disponível em: <<https://www.hexis.com.br/mercado-energia-papel-celulose#1>>. Acesso em: 13 set. 2024.

HOMBAK. **Rotor Debarker Type HRE**. 2024. Disponível em: <<https://www.hombak.com/Rotor-debarker.html>>. Acesso em: 13 set. 2024.

ICAC. **Cotton Production Data Portal**. 2024. Disponível em: <<https://icacdatabook.de.r.appspot.com/>>. Acesso em: 12 set. 2024.

ICFPA. **Resources**. 2024. Disponível em: <<https://www.icfpa.org/resources/#>>. Acesso em: 13 set. 2024.

JADHAV, S. *et al.* Modified Lyocell process to improve dissolution of cellulosic pulp and pulp blends in NMMO solvent. **Cellulose**, v. 28, n. 2, p. 973–990, 2021.

JAHAN, M. S.; RAHMAN, M. M.; SARKAR, M. Upgrading old corrugated cardboard (OCC) to dissolving pulp. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 2039–2047, 2016.

JIANG, X. *et al.* A review on raw materials, commercial production and properties of lyocell fiber. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 1, p. 16–25, 2020.

KAPU, N. S.; TRAJANO, H. L. Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 857–870, 2014.

KÄRKKÄINEN, E.; SIXTA, H. **Industrial production of different prehydrolysis kraft dissolving pulp grades**. [s.l.] Aalto University, 2021.

KOISTINEN, A. *et al.* Effect of pulp prehydrolysis conditions on dissolution and regenerated cellulose pore structure. **Cellulose**, v. 30, n. 5, p. 2827–2840, 2023.

KOMATSU. **Cabeçotes Harvester**. 2024. Disponível em: <<https://www.komatsuforest.com.br/produtos/cabeçotes-harvester/c202e>>. Acesso em: 11 set. 2024.

KOSMA, P. *et al.* The Lyocell Process: Cellulose Solutions in N-Methylmorpholine-N- oxide (NMMO) - Degradation Processes and Stabilizers. **Forestry**, n. 5, p. 305–308, 2003.

KUMAR, H.; CHRISTOPHER, L. P. Recent trends and developments in dissolving pulp production and application. **Cellulose**, v. 24, n. 6, p. 2347–2365, 2017.

LI, H. *et al.* Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process: a review. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 3733–3753, 2018.

LI, P. *et al.* Development of Raw Materials and Technology for Pulping—A Brief Review. **Polymers**, v. 15, n. 22, p. 1–14, 2023.

MARTINO, D. C. *et al.* Steam explosion pretreatment used to remove hemicellulose to enhance the production of a eucalyptus organosolv dissolving pulp. **Wood Science and Technology**, v. 51, n. 3, p. 557–569, 2017.

MCDONALD, D. **Pressing matters: Optimizing pressing operations in pulp and paper manufacturing**. 2022. Disponível em: <<https://www.pulpandpapercanada.com/pressing-matters-optimizing-pressing-operations-in-pulp-and-paper-manufacturing/>>. Acesso em: 10 set. 2024.

MIAO, Q. *et al.* Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 803–809, 2015.

MOZDYNIEWICZ, D. J. *et al.* Degradation of viscose fibers during acidic treatment. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 213–229, 2016.

OLIVEIRA, L. **Caldeiras de Recuperação de Licor Negro**. 2016. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/caldeiras-de-recuperação-licor-negro-luciano-r-oliveira/>>. Acesso em: 14 set. 2024.

OLIVEIRA, L. **Sistema de preparo de massa na produção de papel**. 2016. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/sistema-de-preparo-massa-na-produção-papel-luciano-r-oliveira/>>. Acesso em: 11 set. 2024.

PHILIPP, P. **Celulose e Papel Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. [s.l.] SENAI, 1988. v. 1.

PÖYRY INC. World fibre outlook up to 2030. 2015.

QUINTANA, E.; VALLS, C.; RONCERO, M. B. **Dissolving-grade pulp: a sustainable source for fiber production**. [s.l.] Wood Science and Technology, 2024. v. 58

ROGÉRIO, H.; COSTA, A.; JUNIOR, E. Aplicações industriais de evaporadores de múltiplo efeito. **Enciclopédia Biosfera**, p. 2815–2834, 2013.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–845, 2008.

SAFERACK. **Steps of a Wastewater Treatment Plant**. 2023. Disponível em: <<https://www.saferack.com/wastewater-treatment-plant/wastewater-treatment-process-illustrationv2/>>. Acesso em: 15 set. 2024.

SAITO, Y. *et al.* Influence of drying process on reactivity of cellulose and xylan in acetylation of willow (*Salix schwerinii* E. L. Wolf) kraft pulp monitored by HSQC-NMR spectroscopy. **Cellulose**, v. 25, n. 11, p. 6319–6331, 2018.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009.

SAYYED, A. J. *et al.* Intensification of lyocell dissolution process and dope characteristics using pre-swelled cellulosic pulp. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 148, n. January, p. 107826, 2020.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, p. 263–289, 2010.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.

SNATURAL. **Tratamento de água: lagoas de estabilização**. 2024. Disponível em: <<https://www.snatural.com.br/aeracao-tratamento-efluentes-papel-celulose/>>. Acesso em: 14 set. 2024.

SOUZA, J. **Produção e caracterização de celulose bacteriana em cultivo estático e agitado**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

SOUZA, J. **Revisão do Processo de Obtenção da Celulose Kraft e suas tecnologias**. 2024. Disponível em: <<https://revistaft.com.br/revisao-do-processo-de-obtencao-da-celulose-kraft-e-suas-tecnologias/>>. Acesso em: 13 set. 2024.

STATISTA. **Global pulp industry - statistics & facts**. 2024. Disponível em: <<https://www.statista.com/topics/7345/pulp-industry/>>. Acesso em: 9 set. 2024.

STRUNK, P. *et al.* **Properties of cellulose pulps and their influence on the production of a cellulose ether**. [s.l.] Umea University, 2012.

TESTOVA, L. *et al.* Dissolving-grade birch pulps produced under various prehydrolysis intensities: Quality, structure and applications. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 2007–2021, 2014.

THE LENS. **The Lens**. 2024. Disponível em: <[https://www.lens.org/lens/search/scholar/list?q=\(%22cellulose%22 OR %22hemicellulose%22 OR %22lignin%22\) AND \(%22kraft%22\) AND \(%22hardwood%22 OR %22softwood%22 OR %22eucalyptus%22\)&preview=true](https://www.lens.org/lens/search/scholar/list?q=(%22cellulose%22 OR %22hemicellulose%22 OR %22lignin%22) AND (%22kraft%22) AND (%22hardwood%22 OR %22softwood%22 OR %22eucalyptus%22)&preview=true)>. Acesso em: 14 set. 2024.

TIAN, C. *et al.* Improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3647–3654, 2014.

TIMELL, T. E. Wood Hemicelluloses: Part I. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 19, n. C, p. 247–302, 1964.

TIMMER, T. **Produção de Ácido Sulfúrico a partir de Gases Odoríferos: Indústria de Papel e Celulose**. 2020. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/producao-de-acido-sulfurico-a-partir-de-gases-odoriferos/>>. Acesso em: 7 set. 2024.

TOGAWA, V. **Os Principais Tipos de Caldeiras**. 2020. Disponível em:

<<https://togawaengenharia.com.br/blog/os-principais-tipos-de-caldeiras/>>. Acesso em: 12 set. 2024.

WANG, Q. *et al.* Improvement membrane filterability in nanofiltration of prehydrolysis liquor of kraft dissolving pulp by laccase treatment. **Bioresource Technology**, v. 181, p. 124–127, 2015.

WEB OF SCIENCE. **Web of Science**. 2024. Disponível em: <<https://www-webofscience-com>>. Acesso em: 11 set. 2024.

WOLLBOLDT, R. P. *et al.* Accessibility, reactivity and supramolecular structure of E. globulus pulps with reduced xylan content. **Wood Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 533–546, 2010.

ZHOU, S. *et al.* Enhanced reactivity of kraft-based viscose-grade dissolving pulp by hollander beating treatment. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2861–2870, 2018.