

BRUNO DE FREITAS HOMEM DE FARIA

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA POLPA CELULÓSICA E
PAPÉIS OBTIDOS DE MISTURAS DAS MADEIRAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus*
sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F224p
2016

Faria, Bruno de Freitas Homem de, 1989-
Produção e avaliação tecnológica da polpa celulósica e
papéis obtidos de misturas das madeiras de *Eucalyptus* sp. e
Pinus sp. / Bruno de Freitas Homem de Faria. – Viçosa, MG,
2016.

xii, 84f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.63-68.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Polpa de madeira
- Produtividade. 3. Fibras de madeira. 4. *Eucalyptus*. 5. *Pinus* .
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal.
II. Título.

CDD 22. ed. 634.986114

BRUNO DE FREITAS HOMEM DE FARIA

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DA POLPA CELULÓSICA E
PAPÉIS OBTIDOS DE MISTURAS DAS MADEIRAS DE *Eucalyptus* sp. E *Pinus*
sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de julho de 2016.

Fernando José Borges Gomes
(Coorientador)

Diego Pierre de Almeida

Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por iluminar meu caminho, dar saúde e perseverança para conquistar mais esta vitória.

Aos meus pais, Dalmo Homem de Faria e Maria Gorete de Freitas Faria, a quem nesta vida mundana dedico tudo o que tenho e que sou. Muito obrigado pai e mãe por serem exemplos para mim e minha irmã.

À minha irmã Nayara, que me ampara em Viçosa desde o início da graduação, agradeço pelo companheirismo e amizade.

À minha avó Alice e toda minha família.

À minha namorada Paula pelo convívio saudável, companheirismo e carinho.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pelas oportunidades dadas.

Ao Laboratório de Celulose e Papel e toda sua equipe de trabalho pelo suporte, pelas amizades e por ser minha referência profissional durante os sete anos de trabalho.

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira por me orientar durante estes anos com muita gentileza e profissionalismo, marcas incontestáveis de sua personalidade.

Ao professor Jorge Luiz Colodette pelo auxílio na elaboração do projeto e por ser sempre solícito quando precisei de apoio.

Ao professor José Lívio Gomide (*in memoriam*) por abrir as portas do laboratório para mim e ter contribuído tanto para minha formação profissional e pessoal.

Ao professor Fernando José Borges Gomes pela contribuição dada ao trabalho, incentivo durante os estudos e apoio nos anos de laboratório de celulose e papel.

Aos amigos Natanael, Patrick, Carlos Henrique, Mateus, Carlos Miguel, Diego, Mauro, Juliana Cristina, Bianca, Cássio, Arnaldo e todos os outros que contribuíram com amizade e companheirismo em meus estudos e pesquisa científica.

Aos colaboradores Osvaldo Vieira, Geraldo Sales, Fernando Vasconcelos, Anderson Evangelista, e tantos outros, pelas contribuições e parceria.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I.....	4
AVALIAÇÃO DA POLPAÇÃO DAS MISTURAS DE MADEIRAS DE <i>Pinus</i> sp. E <i>Eucalyptus</i> sp. E BRANQUEABILIDADE DA POLPA PRODUZIDA	4
1. INTRODUÇÃO	5
2. MATERIAL E MÉTODOS	6
2.1. Misturas de cavacos	6
2.2. Densidade básica do material.....	6
2.3. Polpação Kraft.....	6
2.3.1. Preparação do cozimento	7
2.3.2. Lavagem e depuração.....	8
2.3.3. Determinação do número kappa, viscosidade e de ácidos hexenurônicos.....	8
2.3.4. Análise anatômica	8
2.4. Análises do licor negro.....	9
2.5. Branqueamento	9
2.5.1. Pré-branqueamento com O ₂	10
2.5.2. Estágio com dióxido de cloro (D _{HT})	10
2.5.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP).....	11
2.5.4. Estágio com dióxido de cloro (D ₁).....	12
2.5.5. Procedimentos analíticos do branqueamento	13
2.6. Análise estatística.....	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. Densidade básica da madeira	16
3.2. Polpação Kraft das misturas de cavacos	16

3.3. Análise anatômica	20
3.4. Análise do licor negro	21
3.5. Pré-branqueamento com O ₂	23
3.6. Branqueamento	26
4. CONCLUSÕES	28
CAPÍTULO II	29
QUALIDADE DA POLPA CELULÓSICA OBTIDA DA MISTURA DE MADEIRAS DE <i>Pinus</i> sp. E <i>Eucalyptus</i> sp. PARA PRODUÇÃO DE PAPEL CARTÃO E <i>TISSUE</i>	29
1. INTRODUÇÃO	30
2. MATERIAL E MÉTODOS	32
2.1. Refino	32
2.1.1. Formação convencional de folhas	32
2.1.2. Testes físico-mecânicos e ópticos	33
2.2. Formação do papel cartão	35
2.2.1. Refino	35
2.2.2. Formação do papel cartão de 120 g/m ²	36
2.2.3. Testes físico-mecânicos do papel cartão	36
2.3. Propriedades higroscópicas das polpas branqueadas	38
2.4. Análise estatística.....	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Propriedade de resistência à drenagem gerada na polpa com a ação do refino ...	40
3.2. Propriedades físico-mecânicas do papel convencional e do papel cartão.....	41
3.3. Propriedades absorventes da polpa e do papel convencional.....	59
4. CONCLUSÕES	62
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
CONCLUSÕES GERAIS	69
APÊNDICE A	70
APÊNDICE B	78

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Resposta do rendimento depurado com adição de pinus na mistura.....	18
Figura 2: Resposta do conteúdo de ácidos hexenurônicos com adição de pinus na mistura.....	19
Figura 3: Viscosidade intrínseca da polpa marrom.....	20
Figura 4: Ganho de alvura dos diferentes tratamentos na etapa de pré-branqueamento com O ₂	24
Figura 5: Eficiência obtida na etapa de deslignificação com oxigênio.....	25
Figura 6: Seletividade dos diferentes tratamentos na etapa de pré-branqueamento.....	26
Figura 7: Consumo de cloro ativo total nos diferentes tratamentos.....	27
Figura 8: Branqueabilidade das polpas provenientes dos diferentes tratamentos.....	27

CAPÍTULO 2

Figura 1: Teste de delaminação de camadas no cartão laboratorial.....	38
Figura 2: Propriedade de resistência à drenagem gerada nas polpas branqueadas para formação da camada de cobertura.....	41
Figura 3: Efeito dos tratamentos no índice de tração no papel convencional de 60 g/m ²	42
Figura 4: Índice de tração para o papel cartão com 120 g/m ²	42
Figura 5: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o TEA para o papel convencional de 60 g/m ²	43

Figura 6: Energia absorvida em regime de tração para o papel cartão de 120 g/m ²	44
Figura 7: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o módulo de elasticidade nos papéis de 60 g/m ²	45
Figura 8: Módulo de elasticidade para o papel cartão.....	45
Figura 9: Efeito dos tratamentos sobre o índice de rasgo em papel convencional de 60g/m ²	46
Figura 10: Desenvolvimento do índice de arrebentamento para os papéis convencionais de 60 g/m ²	47
Figura 11: Índices de arrebentamento médio para o papel cartão.....	47
Figura 12: Efeito dos tratamentos e do refino sobre a resistência à passagem de ar nos papéis com 60 g/m ²	50
Figura 13: Resistência à passagem de ar para o papel cartão.....	50
Figura 14: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o peso específico aparente para os papéis com 60 g/m ²	51
Figura 15: Peso específico aparente dos cartões.....	52
Figura 16: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o volume específico aparente para os papéis convencionais de 60 g/m ²	53
Figura 17: Volume específico aparente para os papéis cartões.....	53
Figura 18: Influência dos tratamentos e do refino sobre a espessura dos papéis com 60 g/m ²	54
Figura 19: Espessura dos diferentes tratamentos para papel cartão.....	54
Figura 20: Efeito dos diferentes tratamentos e do refino sobre a opacidade dos papéis convencionais de 60 g/m ²	55

Figura 21: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o coeficiente de dispersão de luz nos papéis convencionais de 60 g/m ²	56
Figura 22: Efeitos dos tratamentos sobre a resistência à compressão do anel para o papel cartão.....	57
Figura 23: Teste de compressão do corrugado no papel cartão.....	58
Figura 24: Teste de delaminação entre camadas no papel cartão.....	59
Figura 25: Índice de retenção de água das polpas branqueadas e sem refino.....	60
Figura 26: Efeitos dos tratamentos e do refino sobre o teste de capilaridade Klemm...	61

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1: Parâmetros de polpação e as condições utilizadas.....	7
Tabela 2: Procedimentos analíticos realizados nos licores negros.....	9
Tabela 3: Condições da etapa de pré-O ₂	10
Tabela 4: Condições da etapa D _{HT}	11
Tabela 5: Condições da etapa (EP).....	12
Tabela 6: Condições da etapa D ₁	13
Tabela 7: Procedimentos utilizados nas polpas e licor residual.....	13
Tabela 8: Condições e resultados da polpação.....	17
Tabela 9: Parâmetros avaliados na análise morfológica.....	21
Tabela 10: Análises do licor negro proveniente das misturas de cavacos.....	23

CAPÍTULO 2

Tabela 1: Procedimentos analíticos realizados nas folhas convencionais de 60 g/m ² ...	34
Tabela 2: Procedimentos analíticos realizados no cartão.....	37
Tabela 3: Índices de arrebatamento obtidos com aplicação de força no lado marrom e branco dos cartões.....	49

RESUMO

FARIA, Bruno de Freitas Homem de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2016. **Produção e avaliação tecnológica da polpa celulósica e papéis obtidos de misturas das madeiras de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Fernando José Borges Gomes.

A produção de polpa celulósica a partir da mistura entre fibras provenientes de dois ou mais tipos de madeiras é uma prática mundialmente conhecida. No Brasil, estas misturas na forma de cavacos são feitas industrialmente para produção de papéis cartões. Contudo, outros tipos de papéis, como os *tissue*, por exemplo, são também de grande importância no setor e buscam-se tecnologias para melhoria em suas características. Neste contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar a polpação kraft da mistura de cavacos de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., a branqueabilidade, a influência das diferentes misturas nas propriedades do papel cartão produzido laboratorialmente, e as propriedades absorventes mais relevantes para o seguimento de papéis *tissue*. A polpação foi realizada com misturas de cavacos obtidas através da adição de 10%, base massa seca, de cavacos de pinus aos de eucalipto até a proporção máxima de 40% de pinus na mistura. Para auxiliar na interpretação dos resultados, utilizou-se uma amostra referência, que correspondeu a 100% de eucalipto. O objetivo foi atingir número kappa 20 ± 1 e um álcali efetivo residual entre 8-10 g/L. No branqueamento, objetivou-se atingir alvura de 90% ISO através da sequência OD(EP)D. Para avaliação das propriedades dos papéis foi feito laboratorialmente papel cartão com 120 g/m^2 , utilizando-se as polpas branqueadas provenientes da curva de refino e que deu origem à camada branqueada designada como cobertura. No papel convencional de 60 g/m^2 foram avaliadas propriedades físico-mecânicas, ópticas e de absorção de líquidos voltadas para produção de *tissue*. Nos papéis cartões foram feitas as principais análises físico-mecânicas e de delaminação entre camadas. Os resultados referentes aos cozimentos demonstram que com o aumento da proporção de pinus em relação ao eucalipto na mistura exige-se um aumento da carga alcalina e do fator-H. Sendo o fator-H para a polpação referência de 481 e com a maior proporção de pinus de 1170. A viscosidade da polpa marrom apresentou tendência de queda com o aumento de fibras longas. O branqueamento respondeu de forma a demandas maiores de cloro ativo e menor branqueabilidade com o aumento da participação de pinus. A mistura entre cavacos de pinus e eucalipto desenvolveu nos papéis de 60 g/m^2 propriedades físico-mecânicas como módulo de elasticidade e índice de rasgo. Outras propriedades foram

prejudicadas e outras não sofreram mudança significativa. Houve decréscimo nas propriedades ópticas e em certas propriedades de resistência com o aumento de cavacos de pinus na mistura. As propriedades de resistência à compressão no papel cartão indicaram piora para a resistência à compressão do anel (RCT) com maior participação de pinus na mistura e igualdade estatística entre os tratamentos para a resistência à compressão do corrugado (CMT). O índice de retenção de água foi mais baixo em polpas provenientes de misturas.

ABSTRACT

FARIA, Bruno de Freitas Homem de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2016. **Production and technological assessment of pulp and papers obtained of the wood mixtures of *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisors: Jorge Luiz Colodette and Fernando José Borges Gomes.

The production of pulp from the fiber mixtures of two or more kind of woods is a known practice worldwide. In Brazil these mixtures in the form of chips are made industrially for the production of paperboard. However, other types of papers as tissue paper, for example, are also of great importance in the sector and seek to technologies for improvement in its characteristics. Therefore, this study aims to evaluate the kraft pulping mixture of *Pinus* sp. and *Eucalyptus* sp. chips, the bleachability pulp produced, the influence of different blends the properties of the paperboard produced laboratory, and the most important absorbent properties for tracking tissue papers. The pulping was made with mixtures of chips obtained by the addition of 10%, dry weight basis, of pine chips in the eucalyptus up to the maximum proportion of 40% of pine in the mixture. To assist in interpreting the results, we used a sample reference, corresponding to 100% eucalyptus. The goal was to achieve kappa number 20 ± 1 and a residual effective alkali clamped between 8-10 g/L. In bleaching, aimed to achieve whiteness of 90% ISO by following OD(EP)D. To evaluate the properties of the papers was made laboratory paper card with 120 g/m^2 , using the bleached pulp from the refining curve and giving rise to the bleached layer designated as cover. In the conventional paper of 60 g/m^2 were evaluated physico-mechanical properties and optical, absorption fluid to tissue production. In papers cards were made the main physical-mechanical analyzes and delamination between layers. The results for pulping showed that with increasing proportion relative of pine and eucalyptus relative to the mixture requires a greater H-factor. The viscosity of the brown pulp showed a downward trend with the increase of long fibers. Bleaching said so higher demands of active chlorine to pulps with the highest percentage of long fibers and also lower bleachability. A mixture of pine and eucalyptus chips developed in the paper of 60 g/m^2 physico-mechanical properties such as specific elastic modulus and tear index. Other properties were affected and others not undergone significant change. There was a decrease in optical properties. The paperboard showed improvement in certain properties of resistance with the increase of pine chips in the mixture of chips. The resistance property to the ring compression (RCT) has worsen with greater participation of pine in the mixture and the compressive

strength of corrugated (CMT) observed statistical equality between treatments. The water retention value was lower in pulps from blends.

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil tem se destacado no cenário mundial de produção de celulose e tem crescido também no setor papelero. De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores, IBÁ (2015) o país produziu 16,5 milhões de toneladas de celulose em 2014, sendo atualmente o quarto maior produtor de celulose do mundo. As vendas domésticas representaram 10,9% deste total, a exportação 64,3% e a importação uma percentagem menor que 2,5%. Também atinge números expressivos de produtividade no setor papelero. Com produção anual de 10,4 milhões de toneladas o Brasil ocupa a nona posição dentre os maiores produtores mundiais de papéis. Deste total, 54,81% são destinados às vendas domésticas, 17,31% são exportados e 12,5% são provenientes de importação.

Grande parte do sucesso brasileiro na produção de polpas branqueadas, em especial as de fibra curta, se deve ao grande avanço tecnológico que obteve com técnicas visando à melhoria genética de espécies do gênero *Eucalyptus*. O mesmo acontece com espécies do gênero *Pinus*. Melhorias nos processos industriais, biotecnologia e manejo florestal também foram importantes.

A competitividade no setor papelero mundial exige que as indústrias desenvolvam novas tecnologias e produtos a fim de suprir as necessidades do mercado consumidor. Neste sentido, há o anseio do estudo das misturas entre fibras curtas provenientes dos eucaliptos e as fibras longas dos pinus.

Segundo Oliveira (1981) as diferenças anatômicas entre as fibras longas das coníferas e as fibras curtas das folhosas geram características físico-químicas diferentes nos papéis. As fibras curtas promovem melhor formação das folhas, maior lisura superficial e boas propriedades de resistência. Porém, as fibras longas geram maiores resistências físico-mecânicas, maior resistência da folha úmida, além da ausência de vasos que podem prejudicar o processo de impressão do papel. Estas diferenças entre as fibras tornam as misturas entre elas interessantes do ponto de vista de se conseguir agregar vantagens múltiplas, ou seja, qualidades das fibras longas e curtas em um mesmo produto.

Sendo assim, a dissertação foi dividida em dois capítulos.

- **Capítulo I:** Avaliação da polpação das misturas de madeiras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. e branqueabilidade da polpa produzida.

- **Capítulo II:** Qualidade da polpa celulósica obtida da mistura de madeiras de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. para produção de papel cartão e *tissue*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/booklet-br.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2016.

OLIVEIRA, R. C.; FOELKEL, C. R. B.; GOMIDE, J. L. Misturas de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e *Eucalyptus urophylla* na polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, V. 42, n. 1, p. 67-78, jan. 1981.

CAPÍTULO I

AVALIAÇÃO DA POLPAÇÃO DAS MISTURAS DE MADEIRAS DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp. E BRANQUEABILIDADE DA POLPA PRODUZIDA

RESUMO – A utilização de misturas de madeiras tem sido estudada visando agregar características favoráveis de diferentes essências florestais em um mesmo produto. Com isso, este trabalho tem como objetivo avaliar a polpação Kraft da mistura de cavacos de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., e a branqueabilidade da polpa produzida. A polpação foi realizada utilizando percentagens crescentes de pinus na proporção base massa de 90% de eucalipto e 10% de pinus e assim sucessivamente até a proporção de 60% de eucalipto e 40% de pinus. A amostra referência corresponde a 100% de eucalipto. A relação licor madeira foi de 4/1, sulfidez do licor de cozimento foi de 32%. O objetivo foi atingir número kappa 20 ± 1 e um álcali efetivo residual fixado entre 8-10 g/L. Assim variou-se tempo, temperatura e carga alcalina para alcançar o kappa e residual desejado. A polpa foi caracterizada quanto ao número kappa, viscosidade e conteúdo de HexA. Quanto ao branqueamento, foi possível atingir 90% ISO de alvura através da sequência OD(EP)D. Os resultados referentes aos cozimentos demonstram que com o aumento da proporção de pinus em relação ao eucalipto na mistura exige-se maior fator-H para obtenção do kappa desejado. Sendo o fator-H para a polpação referência de 481 e com a maior proporção de pinus de 1170. A viscosidade da polpa marrom apresentou tendência de queda com o aumento de fibras longas. O branqueamento respondeu de forma a demandar maiores cargas de cloro ativo para polpas com maior percentagem de fibras longas como também com menor branqueabilidade. A polpação da mistura de cavacos mostrou ser viável tecnologicamente e com a adição crescente de cavacos de pinus torna-se necessária maior drasticidade nas condições do cozimento. A branqueabilidade também sofre redução com o aumento da proporção de pinus o que gera maior consumo de reagente e maior custo na indústria.

Palavras-chave: branqueamento, misturas de madeiras, polpação kraft.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a madeira é a principal matéria-prima para a produção de polpa celulósica em todo o mundo. Em geral, as coníferas, com maior comprimento médio de fibras são utilizadas para a produção de polpas ideais para formação de papéis com elevada resistência mecânica. Por outro lado, as folhosas ou madeiras de fibras curtas, principalmente o eucalipto, estão se tornando uma matéria-prima importante para a produção de polpa celulósica substituindo as coníferas e tornando possível a mistura entre essas fibras para produção de papéis.

A opção pelo eucalipto no Brasil se deve ao seu baixo custo de produção em comparação com as coníferas, principalmente devido à sua alta produtividade, menor tempo de rotação da cultura e domínio da tecnologia de produção. No entanto, visando algumas aplicações de suas polpas, onde propriedades de resistência mecânica são relevantes, uma adição de fibras longas em polpas de fibras curtas é necessária. Algumas fábricas de celulose tradicionais estão processando as duas madeiras no mesmo reator.

A literatura reporta estudos sobre a polpação entre as misturas de madeiras de fibras longas e fibras curtas (HANNAH; SWANN, 1981; OLIVEIRA et al., 1981; MADDERN et al., 1984; BASSA et al., 2007; HE et al., 2010; GULSOY; TUFEK, 2013) relatando diferentes condições de polpação, diferentes relações entre cada tipo de madeira, caracterização variada das polpas após a individualização das fibras e propriedades físico-mecânicas obtidas nas diferentes condições. Devido a este conhecimento estabelecido, algumas fábricas de polpa celulósica tradicionais estão processando as duas madeiras no mesmo reator. Porém, a dosagem ideal ou o impacto destas misturas de diferentes matérias-primas no processo de formação da polpa não é ainda totalmente estudado, aumentando o anseio por mais informações sobre a polpação para tornar possível sua utilização em mais unidades industriais no mundo.

O estudo apresentado neste capítulo teve como objetivo avaliar a mistura de cavacos de eucalipto e pinus para polpação em um único reator e seus efeitos sobre o desempenho na produção de celulose, branqueabilidade da polpa, caracterização anatômica da mistura de fibras e obter informações sobre o licor negro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), vinculado ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (DEF/UFV), localizado no município de Viçosa, MG.

Neste estudo foram utilizados cavacos industriais de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. provenientes de uma fábrica de celulose e papel do sul do Brasil. A coleta dos cavacos foi feita na esteira transportadora do pátio de madeira e então enviado ao laboratório em sacos de polietileno. Após a chegada do material a classificação granulométrica foi realizada de acordo com a norma SCAN CM 40:01. Posteriormente os cavacos foram espalhados em superfícies planas com total exposição ao ar para que seu teor de umidade entrasse em equilíbrio higroscópico com o ambiente. Os cavacos foram armazenados novamente em sacos de polietileno e lacrados para não haver alteração do teor de umidade.

2.1. Misturas de cavacos

O tratamento referência conteve 100% de cavacos de eucalipto. As misturas foram obtidas através da adição de 10%, base massa seca, de cavacos de pinus aos de eucalipto até a percentagem máxima de 40% de pinus na mistura. Portanto, a primeira mistura conteve 90% de cavacos de eucalipto e 10% de cavacos de pinus até a proporção de 60% de eucalipto e 40% de pinus. Os tratamentos foram identificados como: Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P sendo que a letra “E” e “P” designam, respectivamente, eucalipto e pinus na mistura.

2.2. Densidade básica do material

A densidade básica da madeira foi determinada utilizando-se cavacos e seguindo a norma ABNT NBR 11941 (2003) pelo Método de Imersão. Neste método a densidade básica é conseguida pela relação entre a massa seca e volume saturado dos cavacos.

2.3. Polpação Kraft

Para a conversão da madeira em polpa celulósica, pelo processo kraft em escala laboratorial, foi feita utilizando-se o digestor MK modelo 610-2 com dois reatores de

capacidade de 7 litros, controlados eletronicamente, com circulação de licor e periféricos como manômetro, trocador de calor e bomba de circulação.

O grau de deslignificação para todas as misturas de cavacos avaliadas foi constante, sendo estabelecido o número kappa 20 ± 1 . Este número foi obtido através da média ponderada entre as faixas de kappa branqueáveis industrialmente para as polpas de eucalipto e pinus, entre 15-20 e 25-30, respectivamente.

O licor de cozimento foi produzido no Laboratório de Celulose e Papel. As condições utilizadas estão apresentadas na Tabela 1. A titulação do licor branco e do licor negro foi feita de acordo com a norma SCAN-N 2:88 e SCAN-N 33:94, respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros de polpação e as condições utilizadas.

Parâmetros de polpação	Condições utilizadas
Sulfidez (%)	32
*Carga de álcali (%)	18,0 a 20,5
**A _{Er} (g/L)	8,0 a 10,0
Relação licor/madeira	4/1
Massa seca de cavacos (g)	500
*Tempo até temperatura (min.)	50
*Tempo à temperatura (min.)	Variável entre 60 e 70
Temperatura (°C)	Variável entre 161 à 170

Onde: *Variável utilizada para atingir número kappa e A_{Er} previamente estabelecidos.

**A_{Er} = álcali efetivo residual.

2.3.1. Preparação do cozimento

Os cavacos foram acondicionados dentro de um cesto metálico perfurado, de dimensões iguais ao vaso do digestor. Posteriormente colocou-se o cesto no vaso do digestor, e em seguida os cavacos foram compactados com bastão plástico para simular a compactação formada pela alta coluna de cavacos em condições industriais. A seguir adicionou-se uma tela acima dos cavacos e um peso de mesma dimensão da tela para garantir a completa submersão dos cavacos no licor. O licor foi adicionado e dado início ao aquecimento.

2.3.2. Lavagem e depuração

Terminado o tempo de cozimento o cesto com os cavacos cozidos foi retirado e levado para lavagem com água em abundância à temperatura ambiente, utilizando caixa de aço inoxidável com tela em seu fundo de 150 *mesh* para melhor remoção do licor negro residual. A individualização das fibras foi realizada em *hidrapulper* laboratorial com capacidade de 25 litros em consistência aproximada de 0,6% durante 3 minutos. Após individualização das fibras foi feita a depuração em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,5 mm e os rejeitos coletados para posterior quantificação. Complementando o processo, a polpa foi desaguada em centrífuga até consistência entre 30-35% e armazenada em saco de polietileno. A polpa foi então pesada e foram retiradas amostras para determinação da umidade pelo método gravimétrico, rendimento total, rendimento depurado e teor de rejeitos.

2.3.3. Determinação do número kappa, viscosidade e de ácidos hexenurônicos

As análises para determinação do número kappa, viscosidade e teor de ácidos hexenurônicos foram feitas de acordo com as normas da TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*), TAPPI T 236 cm-85, TAPPI T 230 om-08 e TAPPI T 282 pm-07, respectivamente.

2.3.4. Análise anatômica

A análise anatômica foi realizada na polpa marrom e consistiu na mensuração do comprimento médio ponderado, diâmetro médio das fibras, *coarseness*, número de fibras por grama de polpa e teor de finos. Nessa análise, foi considerado sendo finos todo elemento com comprimento inferior e igual à 0,07mm (70 μ m). A análise foi realizada com o equipamento Galai CIS-100 conectado à um microcomputador para processamento a armazenamento dos dados através do *software-Wshape*. Para o cálculo das dimensões médias das fibras, o software considerou apenas os materiais com comprimento entre 0,07 mm e 3,0 mm.

Foram preparadas suspensões fibrosas na consistência de 0,001%, com água destilada e 2% (base peso seco de polpa) de agente dispersante. As suspensões foram mantidas em repouso por um período mínimo de 4 horas para hidratação do material fibroso. Assim que introduzida no equipamento, a suspensão foi mantida em circulação,

passando por uma cubeta de quartzo. Um feixe de laser captou cerca de 3000 imagens da suspensão durante o período de circulação da suspensão. Baseado nessas imagens, o sistema forneceu os dados da análise. As análises foram realizadas em triplicata.

2.4. Análises do licor negro

Os licores residuais da polpação foram coletados durante a retirada dos cozimentos e titulados conforme norma específica, descrita na Tabela 2, assim como os procedimentos analíticos para sua caracterização. A norma adaptação da norma ABNT NBR 8633/84 foi feita determinação do poder calorífico em licor negro seco em estufa a $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ e transformado em pó através de maceração. Os teores de sólidos nos licores negros foram determinados pela relação entre a massa de alíquota de 50 mL e massa após secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até massa constante. A análise elementar (CHNSO) foi realizada, como base seca, no equipamento TruSpec Micro CHN da Leco com Add On módulo O e módulo S e os metais (Na e K) através do espectrofotômetro de absorção atômica, AAnalyst 200 da Perkin Elmer para fechamento de balanço da análise química. A determinação do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) para análise da eficiência energética foi feita através de bomba calorimétrica adiabática modelo 6300 da PARR.

Tabela 2: Procedimentos analíticos realizados nos licores negros.

Parâmetro	Procedimento
Análise elementar*	TAPPI T 266 om-94
Metais**	TAPPI T 266 om-94
Poder calorífico superior e inferior	ABNT NBR 8633/84 (adaptada)
Teor de matéria inorgânica	TAPPI T 625 cm-85
Teor de matéria orgânica	TAPPI T 625 cm-85
Teor de sólidos	TAPPI T 625 cm-85

*Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio.

** Sódio e potássio.

2.5. Branqueamento

Para a avaliação da branqueabilidade das polpas celulósicas, foi utilizada a

sequência ECF (*Elemental Chlorine Free*), OD_{HT}(EP)D, objetivando a alvura 90% ISO. A mesma sequência foi adotada para todas as amostras, diferenciando-se apenas a carga de dióxido de cloro no último estágio, a fim de atingir a alvura pré-determinada.

2.5.1. Pré-branqueamento com O₂

A etapa de pré-deslignificação com oxigênio, Pré-O₂, foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras equivalentes a 250 gramas a.s. (absolutamente seca) de polpa. Neste estágio a polpa é colocada no reator e durante 4 segundos é agitada pela hélice interna, posteriormente permanece em repouso para aquecimento por 20 segundos. Após a carga pré-estabelecida de NaOH ser adicionada ao reator, o sistema é fechado e injeta-se o oxigênio, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. Caso a pressão não seja alcançada pela adição do oxigênio injeta-se nitrogênio como gás inerte para aumento da pressão. No final do processo de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises pertinentes. Após esta etapa a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca, para simular a lavagem industrial.

As condições do estágio de deslignificação com oxigênio foram as mesmas para as cinco amostras de polpa marrom produzidas neste trabalho. Tais condições estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições da etapa de pré-O₂.

Condições	Valores
Consistência (%)	11
Pressão (kPa)	500
Temperatura (°C)	100
Tempo (min.)	70
O ₂ (Kg/tsa)	18
NaOH (Kg/tsa)	18

2.5.2. Estágio com dióxido de cloro (D_{HT})

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno contendo o equivalente a 230 gramas de polpa absolutamente seca mais os reagentes

necessários nas condições apresentadas na Tabela 4. O licor de branqueamento, contendo H₂O, NaOH ou H₂SO₄ já misturados, foi adicionado à polpa, porém a água havia sido previamente aquecida até aproximadamente 80°C para atenuar a diferença de temperatura entre a amostra e a temperatura do estágio. Em seguida foi adicionado o dióxido de cloro e então o saco de polietileno foi lacrado. Após a mistura manual o material foi transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca.

Tabela 4: Condições da etapa D_{HT}

Condições	Valores
Consistência (%)	11
Temperatura (°C)	90
Tempo (min.)	100
Carga de ClO ₂ como tal (Kg/tsa)	10
H ₂ SO ₄ (Kg/tsa)	5
pH final	3,5 - 4,0

2.5.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP)

Etapa realizada com o equivalente a 220 gramas de polpa absolutamente seca, efetuada em sacos de polietileno nas condições apresentadas na Tabela 5. Foi adicionado NaOH, H₂O₂ e H₂O já misturados, porém a água havia sido previamente aquecida até aproximadamente 80°C. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi colocado em um banho de vapor com controle de temperatura. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. Após a coleta do licor a polpa foi então lavada com água destilada equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca.

Tabela 5: Condições da etapa (EP).

Condições	Valores
Consistência (%)	11
Temperatura (°C)	85
Tempo (min.)	60
Carga de H ₂ O ₂ (Kg/tsa)	4,5
Carga de NaOH (Kg/tsa)	11,0
pH final	11,5 - 12,0

2.5.4. Estágio com dióxido de cloro (D₁)

A reação de branqueamento foi efetuada em sacos de polietileno com amostras contendo o equivalente a 190 gramas de polpa absolutamente seca, nas condições apresentada na Tabela 6. O licor de branqueamento, contendo H₂O, NaOH ou H₂SO₄ já misturados foi adicionado à polpa, porém a água havia sido previamente aquecida até aproximadamente 80°C para atenuar a diferença de temperatura entre a amostra e a temperatura do estágio. Em seguida foi adicionado o dióxido de cloro e então o saco de polietileno foi lacrado. O requerimento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini-amostras de 5g de polpa. Também foi determinada a carga de dióxido de cloro para se alcançar alvura 90% ISO com as mini-amostras de 5g de polpa. Utilizou-se três mini-amostras e interpolação dos dados de alvura obtidos, para determinação da carga ótima de ClO₂. Após mistura manual o material foi transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A polpa foi então lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca.

Tabela 6: Condições da etapa D₁.

Condições	Valores por amostra				
	Referência	90E10P	80E20P	70E30P	60E40P
Consistência (%)	11	11	11	11	11
Temperatura (°C)	80	80	80	80	80
Tempo (min.)	100	100	100	100	100
Carga de ClO ₂ (Kg/tsa)	1,75	4,7	4,5	11,7	11,9
Carga de NaOH (Kg/tsa)	-	0,5	0,5	3,5	3,5
Carga de H ₂ SO ₄ (Kg/tsa)	1,5	-	-	-	-
pH final		4,5 - 5,0			

2.5.5. Procedimentos analíticos do branqueamento

As polpas e os licores residuais do branqueamento foram analisados seguindo os procedimentos analíticos conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7: Procedimentos utilizados nas polpas e licor residual.

Parâmetro	Procedimento
Titulação das soluções e residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2 nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725
Alvura	TAPPI T 452 om-99
Número de permanganato	CPPA G-17H
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Reversão de alvura	TAPPI UM200 (4h, 105°C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4h em sala climatizada)
Viscosidade	TAPPI T 230 om-08

Os valores de ganho de alvura, eficiência de deslignificação e seletividade foram determinados através das Equações a seguir:

$$GA (\%) = A_f - A_i \quad (1)$$

Onde: GA = ganho de alvura, % ISO; A_i = alvura inicial, % ISO e A_f = alvura final, % ISO.

$$E (\%) = \frac{(K_i - K_f)}{K_i} * 100 \quad (2)$$

Onde: E = eficiência de deslignificação, %; K_i = número kappa inicial e K_f = número kappa final.

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V} \quad (3)$$

Onde: S = seletividade; ΔK = unidades removidas do número Kappa e ΔV = unidades removidas da viscosidade.

O consumo de cloro ativo total (CAT) foi mensurado de acordo com a Equação 4 abaixo citada, onde os fatores 2,63 e 2,09 são oriundos da conversão de ClO_2 e H_2O_2 em Cl_2 baseados em seus equivalentes de oxidação.

$$\text{CAT} = [(\text{ClO}_2 \times 2,63) + (\text{H}_2\text{O}_2 \times 2,09)] \quad (4)$$

Onde: CAT = consumo de cloro ativo total; ClO_2 = carga total de dióxido de cloro gasto nas etapas do branqueamento e H_2O_2 = carga total de peróxido de hidrogênio gasto nas etapas do branqueamento.

Para determinação da branqueabilidade em cada tratamento foi utilizada a relação entre as unidades do número kappa removidas através do processo de branqueamento (ΔK) pelo consumo de cloro ativo total (CAT), de acordo com a Equação 5 a seguir:

$$\text{Branqueabilidade} = \frac{\Delta K}{\text{CAT}} \quad (5)$$

2.6. Análise estatística

O delineamento experimental seguiu o modelo inteiramente casualizado (DIC).

A análise estatística das diferentes proporções de cavacos de pinus adicionados aos de eucaliptos foram feitas seguindo metodologia de análise quantitativa de dados, ou seja, a adição de cavacos de pinus foi um fator quantitativo em percentagens crescentes na mistura. Foram feitas análises de regressão e ajustamento de equações seguindo a pressuposição da análise de variância. Nos casos em que a equação de regressão foi gerada, constatou-se através do Teste F, aplicado na ANOVA, que a equação explica significativamente a variável dependente Y, ao nível de 5% de probabilidade.

A análise de variância, ajuste de regressão e determinação do coeficiente de determinação (R^2) foi feita com as ferramentas de análise de dados disponíveis no Microsoft Excel 2010.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Densidade básica da madeira

A densidade básica obtida para o *Eucalyptus* sp. foi de 473,7 Kg/m³ e para a madeira de *Pinus* sp. de 416,5 Kg/m³. O valor obtido para madeira de eucalipto está de acordo com os valores médios reportados pela literatura para várias espécies (BASSA et al., 2007; ROCKWOOD et al., 2008; NEIVA et al., 2015). A densidade obtida para a madeira de pinus se mostrou um pouco elevada, porém a densidade é um parâmetro altamente variável entre as espécies de pinus e a indústria altera frequentemente as espécies utilizadas. A ocorrência de valores mais elevados de densidade básica nestas madeiras pode ser também observado nos valores reportados na literatura para diferentes espécies (BARRICHELO et al., 1977; APIOLAZA, 2012; MENDES et al., 2015).

3.2. Polpação Kraft das misturas de cavacos

Foram produzidas cinco polpas através dos cozimentos kraft convencionais, utilizando-se condições variáveis (Tabela 8). Observou-se tendência de aumento da dosagem alcalina com o aumento da proporção de cavacos de pinus na composição da mistura. Esta maior demanda de álcali pode ser atribuída a vários fatores, como por exemplo, o maior teor de extrativos e de lignina das espécies de pinus comparadas às folhosas (FERRAZ et al., 2000; BASSA et al., 2007). A tabela completa com condições e resultados obtidos na polpação se encontra no Apêndice A.

O tratamento Referência exigiu a menor carga alcalina e o tratamento 60E40P a maior, com aumento percentual entre os dois tratamentos de 13,9%. Juntamente com a carga alcalina, o fator H, que é combinação entre o tempo e temperatura de cozimento, aumentou significativamente com os aumentos de pinus na mistura chegando ao valor de 1170, nas condições de 70 minutos de tempo à temperatura e 170 °C. O acréscimo percentual de fator H entre o tratamento Referência e o 60E40P foi de 143,2%.

O rendimento total e o teor de rejeitos obtidos nos diferentes tratamentos, indicados na Tabela 8, apresentaram tendência de queda com o aumento da proporção de pinus na mistura. O fato do teor de rejeitos diminuir ocorre devido à maior degradação da fração eucalipto da mistura, ou seja, nas condições utilizadas no tratamento Referência, todo o rejeito é proveniente dos cavacos de eucalipto. Quando se

adiciona pinus e as condições ficam mais drásticas, acreditamos que apenas rejeitos oriundos dos cavacos de pinus ficam presentes e a fração de eucalipto torna-se totalmente individualizada.

O teor de rejeitos para os tratamentos 80E20P, 70E30P e 60E40P são iguais e perfeitamente aceitáveis para utilização industrial. Os tratamentos Referência e 90E10P possuem valores mais altos de rejeitos e isto pode ser possivelmente melhorado com alterações no processo de cozimento ou adição da etapa de impregnação dos cavacos.

Os valores de alvura obtidos nas polpas marrons, importantes para os cálculos de ganho de alvura com a pré-deslignificação com oxigênio, estão citados na Tabela 8.

Tabela 8: Condições e resultados da polpação.

Tratamento	AE (%)	Tempo de Cozimento (min.)	T (°C)	Fator H	R T (%)	Teor de Rejeitos (%)	Alvura (% ISO)
Referência	18,0	60	161	481	54,1	0,9	38,2
90E10P	19,0	60	166	732	52,1	0,7	37,9
80E20P	19,8	64	168	928	51,8	0,5	36,1
70E30P	20,2	70	168	993	50,9	0,5	35,3
60E40P	20,5	70	170	1170	49,3	0,5	33,6

Onde: AE = álcali efetivo como NaOH, T = temperatura, RT = rendimento total.

Na Figura 1, observa-se o comportamento da curva de regressão obtida para o rendimento depurado dos diferentes tratamentos. A análise de regressão, contida no apêndice deste capítulo, mostrou através do teste F, que a equação explica significativamente a variável dependente Y, ao nível de 5% de probabilidade. O rendimento depurado do tratamento Referência foi o mais elevado devido à maior facilidade de deslignificação da madeira de eucalipto, e o menor rendimento foi obtido com o tratamento 60E40P, com queda de 8,3%. O tratamento 80E20P apresentou rendimento depurado muito próximo ao 90E10P, indicando boa resposta da polpação da mistura contendo 20% de cavacos de pinus, já que as condições foram mais drásticas para se obter o mesmo número kappa entre estes tratamentos. Em estudo realizado com misturas de cavacos de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*, Bassa et al.(2007) obtiveram valores de rendimento e tendência de queda com adição de pinus, próximos aos obtidos neste trabalho.

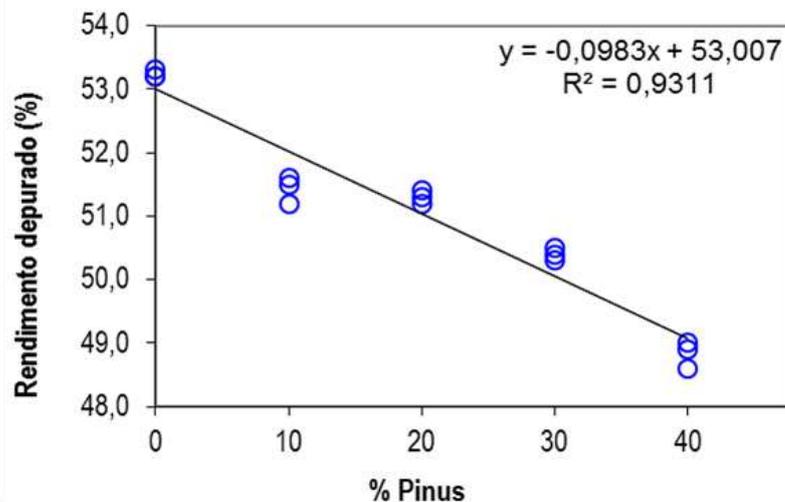


Figura 1: Resposta do rendimento depurado com a adição de pinus na mistura.

A determinação do conteúdo de ácidos hexenurônicos, contida na Figura 2, demonstrou queda na formação deste composto com o aumento de pinus na mistura. Isto se deve à composição química distinta das duas espécies que entre outras diferenças pode-se enfatizar a quantidade de hemiceluloses do tipo O-acetil-4-O-metilglicuronoxilanas presentes em maior quantidade nas folhosas (SJÖSTRÖM, 1993).

Os ácidos hexenurônicos são formados durante o processo de polpação por conversão dos ácidos urônicos, por exemplo, o ácido 4-O-metilglicourônico, presentes em algumas hemiceluloses, principalmente nas xilanas (CHAKAR et al., 2000). Outro fator que contribui para a variação no conteúdo destes ácidos são as condições utilizadas no processo de polpação. Os cozimentos possuem cargas alcalinas crescentes e o fator H se torna maior com o aumento de pinus na mistura. Esta maior drasticidade nas condições de cozimento causa a degradação dos ácidos hexenurônicos, bem como a hidrólise e solvatação das hemiceluloses (GUSTAVSSON; AL-DAJANI, 2000; PETTERSSON et al., 2002). De acordo com Colodette et al. (2002), em estudo sobre condições de polpação de eucalipto e sua influência sobre rendimento, qualidade e branqueabilidade observou-se um decréscimo no conteúdo de ácidos hexenurônicos com o aumento da temperatura de cozimento e da carga de álcali durante o cozimento. O tratamento com maior teor de HexA é o Referência com 73,3 mmol/Kg e o menor teor está presente na polpa 60E40P com 44,7 mmol/Kg, uma redução de 39,0%. O teor de HexA presente na polpa torna-se importante na resposta de cada mistura ao processo de branqueamento, pois não reage em meio alcalino da etapa pré-O₂ e na etapa de peroxidação (VUORINEN et al., 1999) e consome reagentes de promovem ataque

eletrofílico como ClO_2 ((VENTORIM et al., 2009) aumentando o consumo deste reagente.

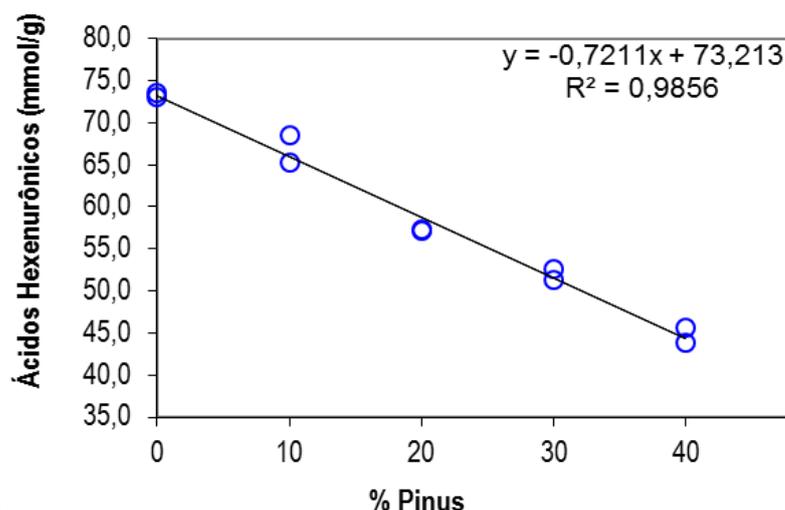


Figura 2: Resposta do conteúdo de ácidos hexenurônicos com adição de pinus na mistura.

A Figura 3 mostra o comportamento da viscosidade intrínseca da polpa marrom com o aumento da proporção de pinus na mistura de cavacos. A determinação da viscosidade é parâmetro muito utilizado na indústria de celulose e papel para determinação indireta da degradação das fibras de celulose e inferência sobre as propriedades físicas da polpa. Porém, a literatura reporta a necessidade da avaliação de outros parâmetros como anatomia das fibras, cristalinidade, forma de aplicação de forças sobre a fibra e a capacidade de ligações interfibras como fatores também relevantes para as propriedades físicas (SETH; CHAN, 1999; BRANNVALL; LINDSTROM, 2007). O aumento da proporção de pinus resultou em tendência de queda de viscosidade na polpa. Isto se deve ao aumento do fator H e da carga alcalina utilizada para se obter o mesmo número kappa em misturas de cavacos com mais pinus. Sabe-se que maior fator H ou carga de álcali ativo provocam mais reações de despolimerização terminal na cadeia polissacarídica (RYDHOLM, 1965). Estas reações promovem a redução da viscosidade, já que a cadeia polissacarídica é fragmentada nos grupos terminais. Este fato foi observado em trabalho realizado por Mozdyniewicz et al. (2013). A hidrólise alcalina das ligações β -glicosídicas dos carboidratos também é favorecida com as condições mais drásticas de cozimento, contribuindo para a redução da viscosidade e rendimento. As condições mais drásticas de polpação, possivelmente, reduziram fortemente a viscosidade da fração de fibras curtas da mistura. Este fato

somado à menor viscosidade das polpas de pinus reduz a viscosidade das misturas. Observa-se nas médias reportadas na Figura 3, que os tratamentos 80E20P e 70E30P resultaram em viscosidades muito próximas, indicando que esta propriedade foi preservada com a adição de 10% de cavacos de pinus no tratamento 80E20P.

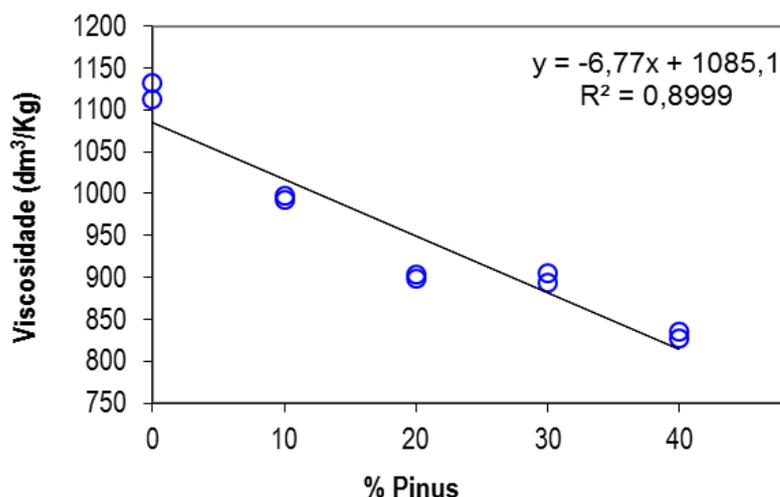


Figura 3: Viscosidade intrínseca da polpa marrom.

3.3. Análise anatômica

Os resultados obtidos na caracterização anatômica das fibras individualizadas através do processo de cozimento mostram aumento no comprimento médio das fibras com a adição de cavacos de pinus à mistura (Tabela 9). Este fato ocorre devido às características intrínsecas de maior comprimento das fibras de coníferas. O processo de cozimento, como se torna mais drástico com o aumento da proporção de cavacos de pinus na mistura, causa alterações morfológicas nas fibras (DANIELSSON; LINDSTRÖM, 2005) e isto pode influenciar no teor de finos como demonstrado na Tabela 9, em que com aumento da participação de pinus na mistura os tratamentos com condições mais drásticas de polpação geraram mais finos (70E30P e 60E40P). O comprimento das fibras de eucalipto é menor comparado ao das fibras de pinus, isto se comprova com o aumento do comprimento médio nas misturas com a adição de pinus. O *coarseness* é definido como a massa de fibras por comprimento (mg/100m) e é diretamente proporcional à densidade da madeira e dimensões dos elementos sendo um bom parâmetro para predizer a qualidade das fibras para a indústria (CARRILLO et al., 2015) e de acordo com Kerekes & Schell (1995), exerce influência sobre propriedades da folha como uniformidade de superfície. De um modo geral, o aumento do *coarseness*

afeta a flexibilidade da fibra e as suas propriedades de colapsabilidade e de ligações interfibras. Contudo, variações nesta propriedade podem ser interessantes para a indústria, como por exemplo, a produtora de papéis *tissue* já que maior robustez das fibras causa menor potencial de colapsabilidade e conseqüentemente contribui para formação de papéis com maior capacidade de absorção de líquidos. Neste estudo o *coarseness* foi crescente com o aumento de pinus na mistura e compatível com os valores médios utilizados na indústria. O número de fibras por grama, que também é importante para a qualidade dos produtos e possui correlação estreita e inversa com o *coarseness*, diminuiu com o aumento de pinus na mistura devido à maior dimensão e peso individual de cada fibra de polpa de pinus, comparada às de eucaliptos.

Tabela 9: Parâmetros avaliados na análise morfológica.

Tratamento	Comprimento médio (mm)	Diâmetro médio (µm)	Finos (%)	Coarseness (mg/100m)	Nº de Fibras/g
Referência	0,87	19,40	2,45	5,46	20,16 x 10 ⁶
90E10P	0,91	19,55	2,45	5,63	18,56 x 10 ⁶
80E20P	0,95	20,00	2,40	6,10	17,32 x 10 ⁶
70E30P	1,01	20,60	2,50	6,31	16,28 x 10 ⁶
60E40P	1,08	21,15	2,60	7,01	14,82 x 10 ⁶

3.4. Análise do licor negro

A avaliação das características do licor negro é de fundamental importância para a operação de uma planta industrial de conversão da madeira em polpa celulósica, uma vez que está relacionada com o processo de geração de energia, recuperação dos inorgânicos dissolvidos, processos corrosivos e formação de incrustações que devem ser monitorados para se evitar paradas não programadas. De acordo com Wallberg et al. (2003), em fábricas de polpa química cerca da metade da massa inicial da madeira fica dissolvida no licor negro de polpação. O licor kraft contém quatro principais grupos de constituintes orgânicos; material lenhoso entre 30 e 45% em massa, 25 e 35% de ácidos sacarínicos (hidroxiácidos), cerca de 10% de ácido fórmico e acético e entre 3 e 5% de extrativos. Ele também contém cerca de 1% em peso de metanol e diversos elementos inorgânicos, principalmente de sódio (17 a 20%) e de enxofre (3 a 5%) e esta composição varia consideravelmente entre as diferentes indústrias dependendo do processo de cozimento e tipo de matéria prima utilizada (WALLBERG et al., 2003).

Neste estudo os valores de sólidos totais no licor se mantiveram, de acordo com

as médias obtidas, iguais entre os tratamentos Referência e 90E10P (Tabela 10). O aumento da proporção de cavacos de pinus na mistura para os tratamentos 80E20P, 70E30P e 60E40P elevaram o teor de sólidos nos licores, com aumento percentual médio de 7,9% em relação à Referência e ao tratamento 90E10P. Isto é esperado devido ao menor rendimento observado com a polpação das misturas contendo mais pinus e conseqüentemente maior teor de orgânicos totais dissolvidos no licor. É possível observar o aumento do teor de orgânicos no licor com o aumento de pinus nas misturas fazendo-se o cálculo da percentagem de orgânicos presentes em reação à percentagem de sólidos totais contida nos tratamentos. O fato de haver este aumento de orgânicos é importante devido ao menor gasto de energia para elevação do teor de sólidos do licor nos evaporadores e suas implicações na capacidade da caldeira de recuperação em carbonizar maior quantidade de matéria orgânica. O maior poder calorífico foi obtido no licor proveniente do tratamento 80E20P, isto se explica pelo maior conteúdo de carbono e hidrogênio, elementos que contribuem positivamente para o poder calorífico (OBERNBERGER et al., 2006). O aumento da participação de pinus nas misturas de cavacos aumentou levemente o poder calorífico em relação ao tratamento com 100% de cavacos de eucalipto (Referência), isto se deve possivelmente à maior participação da lignina proveniente do pinus no conteúdo de orgânicos, porém, como a fração de eucalipto da mistura é mais degradada com as mais drásticas condições de cozimento, os carboidratos menos energéticos provenientes da fração eucalipto são carregados para o licor e diminuem o poder calorífico. A participação do pinus nas misturas tende a elevar o poder calorífico do licor, porém a estrutura molecular de sua lignina faz com que sejam removidos poucos monômeros da lignina do pinus enquanto os carboidratos do eucalipto são carregados para o licor negro, provocando menor aumento no poder calorífico.

Os elementos não processáveis (NPEs) são designados como todos os outros elementos presentes no processo que não sejam o sódio, enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio (GRACE; TRAN, 2009), ou seja, eles estão presentes no sistema, mas não participam do processo tornando-se potenciais causadores de problemas na indústria (NURMESNIEMI et al., 2005). Os cloretos e o potássio são citados como os mais perigosos no processo de recuperação na caldeira (KHAN et al., 2009). Pode-se observar, na Tabela 10, que em todos os tratamentos os valores obtidos para o elemento potássio são considerados baixos, contudo, existem na literatura resultados ainda mais baixos. Gomes (2013) em trabalho sobre polpação soda com adição de antraquinona

obteve concentração de potássio no licor negro entre 0,06% e 0,09% para número kappa 20.

Tabela 10: Análises do licor negro proveniente das misturas de cavacos.

Parâmetros	Tratamentos				
	Referência	90E10P	80E20P	70E30P	60E40P
Carbono, %	40,3	40,4	41,0	40,6	39,4
Hidrogênio, %	3,8	3,8	3,9	3,9	3,8
Nitrogênio, %	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Enxofre, %	5,3	4,8	4,4	4,0	3,9
Oxigênio, %	34,1	34,4	33,5	34,5	36,8
Sódio, %	14,8	15,5	15,2	15,3	14,2
Potássio, %	0,4	0,3	0,2	0,5	0,4
Orgânicos, %	56,4	55,5	56,0	55,8	56,9
Inorgânicos, %	43,6	44,5	44,0	44,2	43,1
Sólidos Totais, %	14,0	14,0	15,0	15,2	15,1
PCS, MJ/Kg	16,0	16,0	16,3	16,2	16,1
PCI, MJ/Kg	15,2	15,2	15,5	15,4	15,3
PCS, Kcal/Kg	3819,6	3822,6	3894,6	3863,5	3853,2
PCI, Kcal/Kg	3627,2	3630,1	3694,1	3668,1	3655,7

3.5. Pré-branqueamento com O₂

Segundo Gellerstedt & Lindfors (1987) a utilização do pré-branqueamento com oxigênio é atrativo, pois o reagente utilizado é fácil de transportar e manusear, não é sensível aos aumentos de custos de energia e, principalmente, não produz danos ao meio ambiente. Uma desvantagem da aplicação de oxigênio é a limitada deslignificação para folhosas devido ao alto conteúdo de HexA, e baixa seletividade, que pode elevar a degradação da polpa. Esta baixa seletividade, em relação aos outros estágios do branqueamento, pode ser observada pela grande redução da viscosidade após a etapa pré-O₂.

A Figura 4, a seguir, demonstra que em relação ao ganho de alvura na etapa pré-O₂ houve decréscimo na medida em que se aumentou a proporção de cavacos de pinus na mistura. De acordo com a literatura, a polpa de pinus gera menores ganhos de alvura (COLODETTE et al., 1996) e isto provavelmente ocorre devido ao menor conteúdo de HexA nas polpas com maior teor de pinus, ou seja, a maior parte dos compostos oxidáveis pelo KMnO₄ na determinação do número kappa são cromóforos (compostos

que que reduzem a alvura por gerarem cor à polpa). Os HexA não são removidos eficientemente na deslignificação com oxigênio devido à baixa reatividade aos reagentes eletrofílicos em meio ácido (VUORINEN et al., 1999) mas como são leucocromóforos, em curto período de tempo sua presença não ocasiona decréscimo substancial na alvura. As polpas provenientes dos tratamentos com maior teor de eucalipto na mistura de cavacos contém maior teor de HexA, portanto, menor teor de lignina já que o HexA é contabilizado na determinação do kappa. Por isso a remoção de cromóforos é maior na pré-O₂ e o ganho de alvura superior. A polpa 90E10P obteve ganho de alvura maior que a Referência, isto pode ter ocorrido devido a possíveis variações experimentais. As mesmas condições na etapa pré-O₂ foram utilizadas para todas as amostras e observa-se queda de 4,8 % de ganho de alvura entre o tratamento Referência e o 60E40P.

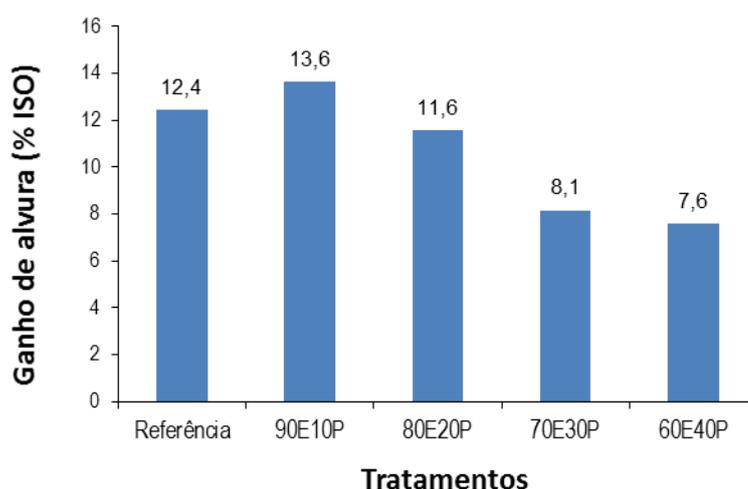


Figura 4: Ganho de alvura dos diferentes tratamentos na etapa de pré-branqueamento com O₂.

Avaliando-se a eficiência de deslignificação na pré-O₂ na Figura 5, a qual é a relação do decréscimo do número kappa de entrada versus o número kappa de saída, foi observado um aumento da eficiência nas polpas contendo pinus, isso foi consequência da introdução desta espécie nas misturas. Polpas celulósicas de pinus tem maiores eficiências de deslignificação que polpa de folhosas, devido ao maior conteúdo de lignina presente na composição do número kappa. Porém não foi possível obter uma tendência de comportamento no que diz respeito à eficiência de deslignificação. Esse falta de tendência das polpas pode ser atribuída à variação no conteúdo de HexA,

mostrada anteriormente na Figura 2, pois para se obter condições de polpação comparáveis (mesmo kappa e AEr) diferentes condições de cozimento foram utilizadas (tempos, temperatura e AE).

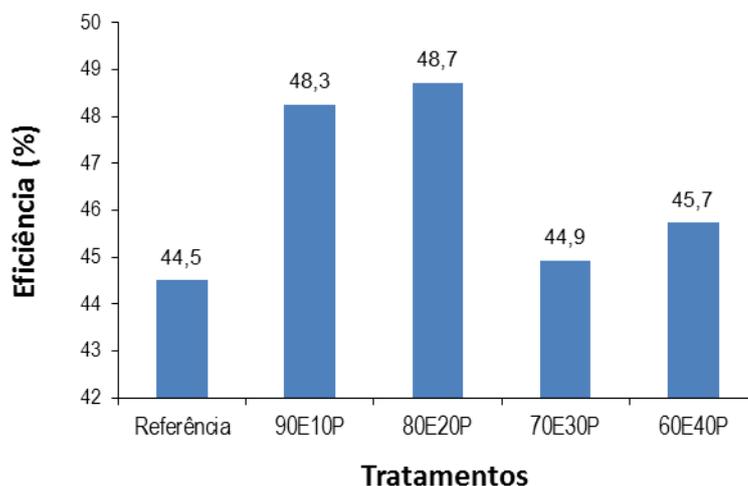


Figura 5: Eficiência obtida na etapa de deslignificação com oxigênio.

De acordo com a Figura 6, a seletividade apresentou tendência de aumento na medida em que a porcentagem de cavacos de pinus cresceu na mistura. O tratamento 80E20P apresentou aumento de 35,2% em relação à Referência. Houve aumento de 45,2% de seletividade no tratamento 60E40P em relação ao 80E20P. É importante ressaltar que a adição de 10% de cavacos de pinus na mistura em relação ao tratamento Referência e ao 70E30P não alterou a seletividade substancialmente.

Para a reversão de alvura das polpas os resultados não mostraram curva de tendência significativa estatisticamente. Os valores estão demonstrados na Tabela 9 do Apêndice A.

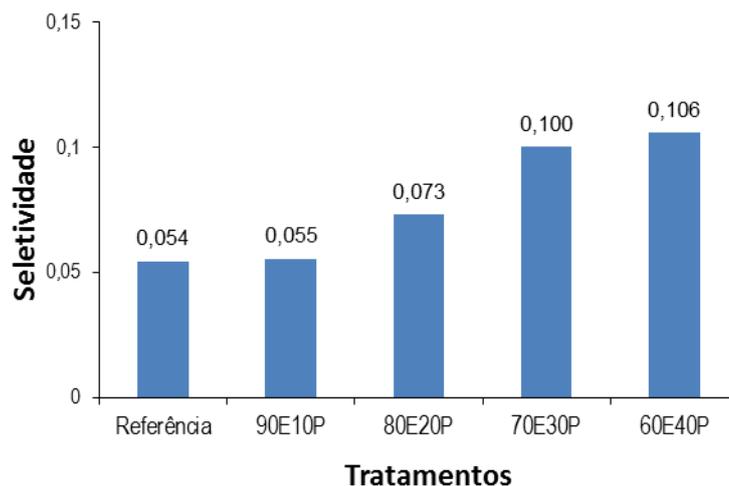


Figura 6: Seletividade dos diferentes tratamentos na etapa de pré-branqueamento.

3.6. Branqueamento

As polpas provenientes dos diferentes tratamentos foram branqueadas com utilização de sequência livre de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free* - ECF) composta pela sequência, $D_{HT}(EP)D$. Observou-se uma maior dificuldade em branquear as polpas contendo pinus nas misturas, e houve uma maior demanda de oxidantes à medida que se aumentou a proporção de pinus (Figura 7). Desta forma, os resultados obtidos indicam tendência de queda na branqueabilidade das polpas com o aumento da participação de cavacos de pinus na mistura (Figura 8). Esse fato pode ser atribuído ao maior conteúdo de lignina na composição do número kappa, apesar de o aumento de pinus nas misturas de cavacos ocasionar em menor teor de HexA nas polpas e a diminuição deste componente interferir positivamente na branqueabilidade (COSTA; COLODETTE, 2002). Outro fator é o maior grau de condensamento da lignina residual, o que tende a demandar maior dosagem de oxidantes para a sua remoção, contribuindo negativamente para a branqueabilidade das polpas.

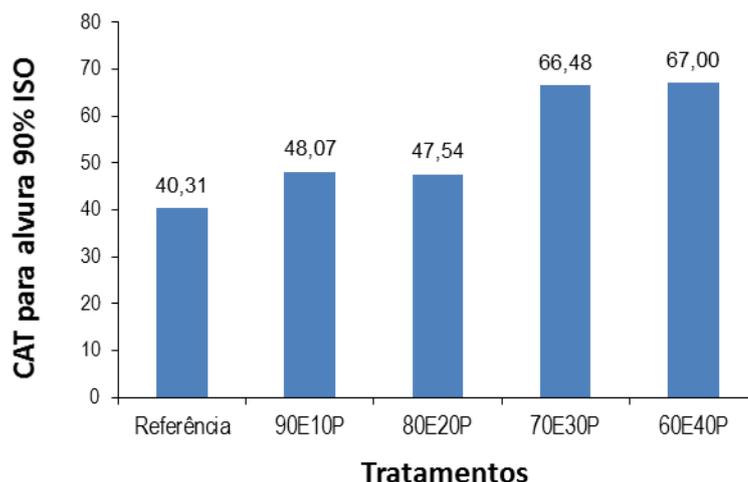


Figura 7: Consumo de cloro ativo total nos diferentes tratamentos.

O consumo de cloro ativo total (CAT), demonstrado na Figura 7, apresentou comportamento inverso à branqueabilidade, ou seja, com o aumento da participação de cavacos de pinus na mistura houve aumento do gasto de cloro ativo no branqueamento. Observa-se que ocorreu elevação do consumo de CAT do tratamento Referência para os tratamentos 90E10P e 80E20P, e estes se comportaram de maneira parecida. O aumento de consumo dos tratamentos 70E30P e 60E40P foi substancialmente elevado em relação ao 90E10P e 80E20P. Isto pode ser explicado pela maior presença, proporcionalmente, de lignina de pinus em relação à lignina de folhosa devido ao menor número kappa da fração de fibras curtas obtidas em cozimentos conjuntos de misturas de cavacos.

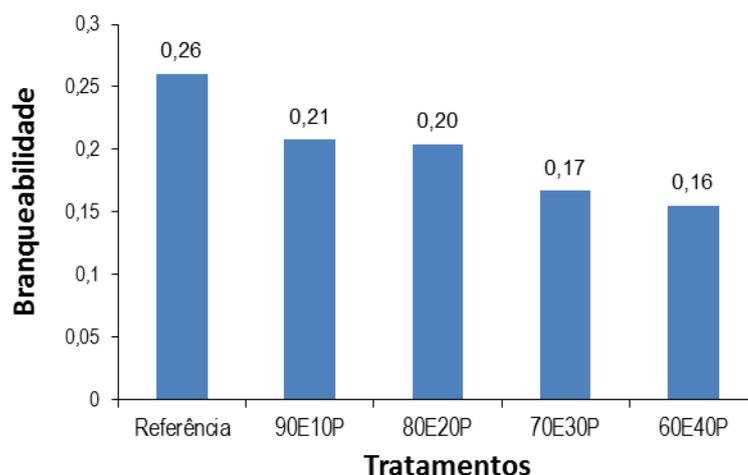


Figura 8: Branqueabilidade das polpas provenientes dos diferentes tratamentos.

4. CONCLUSÕES

O aumento da participação dos cavacos de *Pinus* sp. na mistura torna a individualização das fibras mais difícil, porém, possível de ser praticada, podendo influenciar de maneira positiva as propriedades de resistência físico-mecânicas das polpas. As condições mais drásticas de cozimento com o aumento da participação de *Pinus* sp. na mistura de cavacos afetaram negativamente, reduzindo a viscosidade da polpa marrom, porém as características anatômicas apresentaram melhorias vantajosas por exemplo para produção de papéis *tissue*. Houve aumento do teor de sólidos totais e do poder calorífico do licor com a maior participação dos cavacos de pinus na mistura. A etapa de pré-branqueamento com oxigênio apresentou comportamento seletivo com aumento da participação de pinus na mistura. O branqueamento foi menos seletivo e houve maior gasto de cloro ativo total com a adição das fibras longas.

CAPÍTULO II

QUALIDADE DA POLPA CELULÓSICA OBTIDA DA MISTURA DE MADEIRAS DE *Pinus* sp. E *Eucalyptus* sp. PARA PRODUÇÃO DE PAPEL CARTÃO E *TISSUE*

RESUMO – A mistura entre fibras provenientes de dois ou mais tipos de madeiras é uma prática mundialmente conhecida. No Brasil as misturas de cavacos para produção de papéis cartões é feita industrialmente. Os papéis *tissue* são também de grande importância no setor e buscam-se tecnologias para melhoria em suas características. Uma alternativa seria a adição das fibras longas na polpa. O objetivo deste estudo foi estudar a influência das diferentes misturas entre cavacos de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. nas propriedades do papel cartão produzido laboratorialmente, e as propriedades absorventes mais relevantes para o seguimento de papéis *tissue*. O experimento foi desenvolvido utilizando-se polpa oriunda de misturas de cavacos obtidas através de polpação kraft e branqueada por sequência ECF até alvura 90% ISO. O papel cartão utilizado neste estudo foi feito em laboratório, utilizando-se as polpas branqueadas provenientes da curva de refino e que deu origem à camada branqueada designada como cobertura do cartão. A camada marrom do cartão foi formada com gramatura de 60 g/m², com polpa cedida por determinada empresa produtora de celulose do Brasil. Após a união das camadas marrom e branqueada, formou-se cartão de 120 g/m². No papel convencional de 60 g/m² foram avaliadas propriedades físico-mecânicas, ópticas e de absorção de líquidos voltada para produção de *tissue*. Nos papéis cartões foram feitas as principais análises físico-mecânicas e de delaminação entre camada. A mistura entre cavacos de pinus e eucalipto desenvolveu nos papéis de 60 g/m² propriedades físico-mecânicas como módulo de elasticidade, índice de rasgo. Outras propriedades foram prejudicadas e outras não sofreram mudança significativa. Houve decréscimo nas propriedades ópticas. O papel cartão apresentou melhora em certas propriedades de resistência com a adição de pinus na mistura de cavacos. A propriedade de resistência à compressão do anel (RCT) no cartão apresentou piora com o aumento de pinus na mistura e igualdade estatística entre os tratamentos para a resistência à compressão do corrugado (CMT). O índice de retenção de água foi mais baixo em polpas provenientes de misturas.

Palavras-chave: celulose, pinus, eucalipto, papel cartão, papel *tissue*.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de papéis tem sido crescente e essencial para a humanidade há séculos. Esta importância advém da variedade de produtos existentes e sua funcionalidade.

A mistura entre fibras provenientes de dois ou mais tipos de madeiras é uma prática mundialmente conhecida. A substituição de parte das fibras curtas por fibras longas torna-se interessante para melhorar a qualidade do papel com o uso de polpa de qualidade superior, obtendo vantagens dos variados tipos de fibras. Também objetiva-se conseguir vantagens econômicas e de produtividade (FOELKEL; BARRICHELO, 1975). Vale ressaltar que os resultados em termos de propriedades físicas das polpas provenientes de misturas podem variar significativamente dependendo da intensidade de refino aplicada (ARLOV, 1962).

A utilização de misturas de fibras para produção de papéis cartões é feita industrialmente no Brasil. São feitos cozimentos das misturas de cavacos em um mesmo reator e a polpa é utilizada para formação da camada branqueada do cartão. Designa-se como cartão o papel encorpado, rígido, com mais de uma camada e gramatura superior e muito utilizado na confecção de embalagens (IBÁ, 2015).

Para confecção de papéis cartões, a camada branqueada que possui a mistura entre as fibras longas e curtas torna-se importante já que a adição das fibras longas melhora as propriedades de resistência dos papéis. A resistência ao rasgo aumenta e a resistência à tração cresce de acordo com o aumento de fibras longas na mistura (BASSA et al., 2007).

Os papéis *tissue*, também de grande importância no setor, são representados pelos papéis absorventes com finalidade sanitária, com baixa gramatura e alta suavidade. Seu consumo e conseqüentemente sua produção vem aumentando no país. Empresas estão iniciando produções deste tipo de papel e a melhoria em suas características com a adição das fibras longas na polpa geraria benefícios comerciais e de qualidade.

Segundo Ramires et al. (2013) evidenciam-se melhorias nas propriedades de drenabilidade das polpas geradas pelas misturas de fibras longas e curtas, conseqüentemente melhor formação das folhas na máquina de papel. Além disso, o aumento das propriedades de resistência da folha úmida propiciaria maior velocidade de produção dos papéis e melhor resistência do produto final. Estas vantagens seriam de especial importância na indústria de papel *tissue*.

A avaliação das propriedades absorventes das misturas de fibras torna-se interessante para complementar o estudo e nas condições utilizadas, concluir sobre as melhores proporções entre cavacos de pinus e eucaliptos e condições gerais de processo.

O estudo descrito neste capítulo tem como objetivo avaliar o comportamento das curvas de refino das polpas geradas pelas diferentes misturas entre cavacos de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., bem como estudar a influência das diferentes proporções nas propriedades do papel cartão produzido laboratorialmente, e as propriedades absorventes mais relevantes para o seguimento de papéis *tissue*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), setor de formação e de testes físicos de papéis, vinculado ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (DEF/UFV), localizado no município de Viçosa, MG.

Neste estudo as amostras são as polpas branqueadas oriundas de misturas entre cavacos de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp. obtidas de acordo com a metodologia do Capítulo 1 desta dissertação.

2.1. Refino

O refino das amostras de polpa foi feito em refinador PFI, modelo MARK VI da Hamar Norway seguindo a norma TAPPI T 248 sp-08. A determinação da resistência à drenagem, em graus Schopper-Riegler, foi feita seguindo a norma ISO 5267-1:1999. A intensidade do refino foi expressa por consumo de energia. Foi desagregada, em desagregador laboratorial, com 30.000 revoluções, o equivalente a 30 gramas de polpa absolutamente seca a uma consistência de 0,8%. A massa foi então drenada até consistência de 10% e submetida ao refino.

Após o refino, a massa de polpa celulósica foi desagregada com 10.000 revoluções em desagregador laboratorial para posteriormente serem formadas as folhas laboratoriais.

O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter três níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 45°SR. Os quatro níveis de refino para as polpas foram de 0, 500, 1500 e 3.000 revoluções PFI, para todas as polpas originadas da mistura de cavacos.

2.1.1. Formação convencional de folhas

As folhas foram formadas em formador tipo TAPPI, com gramatura de aproximadamente 60 g/m², de acordo com a norma TAPPI T 205 sp-95, e foram identificadas nesse estudo como papel convencional de 60 g/m². Foram formadas dez folhas sendo duas delas formadas com água destilada para posterior medição das propriedades ópticas. Após o término do processo de refino foi retirado do homogeneizador o volume de suspensão fibrosa necessário para a formação de folhas

com a gramatura desejada e o conteúdo transferido para o formador de folhas. No formador foi feita nova homogeneização da suspensão após introdução de mais água para então haver o desaguamento. Sobre as fibras retidas na tela após desaguamento foram colocadas 4 folhas absorventes, e pressionadas cuidadosamente com auxílio de cilindro metálico para retirada do excesso de água. Com esse procedimento as fibras ficaram aderidas à folha absorvente e a folha formada foi retirada facilmente. O procedimento descrito foi feito até obtenção das 10 folhas.

A próxima etapa foi a alocação das folhas sobre placa de metal inox. As folhas absorventes que não estiveram em contato com a folha formada foram substituídas por outras secas. As folhas foram então, empilhadas e levadas para prensa onde permaneceram por 5 minutos à pressão constante de 50 psi. Em seguida, as folhas absorventes foram substituídas por outras secas e a pilha retornou para a prensa, permanecendo nas mesmas condições por mais dois minutos a mesma pressão. Finalizado o tempo, as folhas absorventes foram removidas e as chapas, contendo as folhas formadas foram alocadas em arcos para secagem em sala climatizada.

Após a secagem (aproximadamente 24 horas depois) as folhas foram removidas do arco e das chapas, e penduradas num varal no qual foram mantidas por mais 24 horas para a climatização (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50\% \pm 2\%$) para realização dos testes ópticos.

2.1.2. Testes físico-mecânicos e ópticos

As análises feitas nas folhas laboratoriais seguiram os procedimentos e metodologias descritos pela TAPPI, mostrados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Procedimentos analíticos realizados nas folhas convencionais de 60 g/m².

Testes	Normas
Espessura	TAPPI T 551 om-06
Gramatura	TAPPI T 410 om-08
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	TAPPI T 414 om-04
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-07
Resistência à tração	TAPPI T 494 om-06
Energia de deformação (TEA)	TAPPI T 494 om-06
Módulo de elasticidade (MOE)	TAPPI T 494 om-06
Peso específico aparente	TAPPI T 220 sp-06
Volume específico aparente	TAPPI T 220 sp-06
Opacidade e coeficiente de dispersão de luz	TAPPI T 519 om-96

OBS: para cada teste foi utilizado um número mínimo de 4 repetições.

Para realização dos testes em regime de tração: índice de tração, alongamento, energia absorvida durante a tração (TEA), módulo de elasticidade específico (MOE), foi utilizado o aparelho de testes do tipo Instron-modelo 4204, conforme norma TAPPI T 494 om-96, com as seguintes condições de teste: velocidade de teste de 25 mm/min.; capacidade da célula de carga de 1000N; dimensões do corpo de prova de 160 x 15 mm e distância entre garras de 100 mm. A leitura dos valores das forças aplicadas foi feita pelo uso da célula de carga e, a determinação das deformações pelo deslocamento da barra de tracionamento do equipamento. O equipamento é conectado através de um sistema de aquisição de dados controlado por computador, o qual permite o controle automatizado da coleta de dados e derivação das propriedades.

Para determinação do índice de rasgo, arrebentamento e resistência à passagem do ar, foram utilizados, respectivamente, os aparelhos Elmendorf, Mullen e Porosímetro de Gurley. A espessura de folhas foi determinada através de um Micrômetro automático.

Os testes ópticos foram feitos com as folhas formadas com água destilada de acordo com o procedimento contido na Tabela 1. Cada amostra foi representada por duas folhas. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro DataColor, modelo Elrepho 450X, previamente programado para obter em cada leitura as informações de opacidade (%) e coeficiente de dispersão de luz. Após calibração do equipamento cada folha foi analisada sobre fundo negro e posteriormente sobre fundo branco em dois pontos da mesma folha, tomando-se as médias das leituras em cada nível de refino conforme recomendado pelas normas TAPPI utilizadas.

2.2. Formação do papel cartão

Foram formados cartões no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa, setor de formação e testes de papel. As matérias-primas utilizadas na confecção da camada branqueada, designada industrialmente como camada de cobertura, foram as polpas geradas pelos cozimentos de misturas de cavacos de pinus e eucaliptos, incluindo o cozimento referência, descritos no capítulo 1 desta dissertação. A camada do cartão formada por polpa marrom, que industrialmente é designada como camada meio, foi formada por polpa industrial enviada por determinada empresa produtora de celulose do Brasil. Esta polpa marrom possui em sua constituição fibras kraft de eucalipto e pinus, além de polpa CTMP (*Chemical Thermo-Mechanical Pulp*). A coleta foi feita no amostrador de polpa das máquinas de papel no pátio industrial.

2.2.1. Refino

O refino das amostras de polpa branqueada foi feito em refinador PFI, modelo MARK VI da Hamar Norway. A determinação da resistência à drenagem, em graus Schopper-Riegler, seguiu a norma ISO 5267-1:1999. A intensidade do refino foi expressa por consumo de energia. O refino convencional foi realizado seguindo a norma TAPPI T 248 sp-08.

Foi desagregada, em desagregador laboratorial, com 30.000 revoluções, o equivalente a 30 gramas de polpa absolutamente seca a uma consistência de 0,8%. A massa foi então drenada até consistência de 10% e submetida ao refino.

Após o refino, a massa foi desagregada com 10.000 revoluções em desagregador laboratorial para posteriormente serem formadas as folhas laboratoriais.

O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter três níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 45°SR. Os quatro níveis de refino para as polpas foram de 0, 500, 1500 e 3000 revoluções PFI, para todas as polpas originadas da mistura de cavacos.

2.2.2. Formação do papel cartão de 120 g/m²

O papel cartão avaliado neste estudo foi obtido a partir da junção de duas camadas de folhas. Sendo uma denominada camada cobertura, formada com polpa branqueada e refinada produzida pelas misturas de madeiras de eucalipto e pinus, conforme descrito no capítulo 1, e a outra denominada camada meio, formada com a polpa marrom obtida em empresa brasileira produtora de celulose. Cada camada foi formada separadamente em formador tipo TAPPI com gramatura de 60 g/m², de acordo com a norma TAPPI T 205 sp-95 para posterior junção, elevando a gramatura final do cartão para 120 g/m². Foram utilizados dois formadores para não haver contaminação das fibras branqueadas com as fibras marrons, ou vice-versa. Na etapa de retirada da folha do formador, o processo de remoção de água com o cilindro metálico foi feito até ser possível a retirada da folha, portanto foi retirada com a maior quantidade de água possível.

A etapa de junção, ou seja, união das camadas foi feita assim que se terminou a formação da camada marrom. Com as duas camadas ainda bastante úmidas elas foram unidas e levadas à prensa a uma pressão de 50 psi durante 5 minutos. Posteriormente foram trocadas as folhas absorventes e o cartão foi levado à prensa por mais 2 minutos à mesma pressão. Terminada a prensagem e com as camadas já unidas e portanto, os cartões formados, os mesmos foram levados para secagem ao ar em sala climatizada (temperatura de 23° C ± 1°C e umidade relativa do ar de 50% ± 2%) por 24 horas para a realização dos testes físicos. Para cada tratamento avaliado foram formadas 6 folhas do papel cartão para confecção dos corpos de prova.

2.2.3. Testes físico-mecânicos do papel cartão

As análises feitas nos cartões laboratoriais seguiram os procedimentos e metodologias descritos pela TAPPI, mostrados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Procedimentos analíticos realizados no cartão.

Testes	Normas
Espessura	TAPPI T 551 om-06
Gramatura	TAPPI T 410 om-08
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-02
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-07
Resistência à tração	TAPPI T 494 om-06
Energia de deformação (TEA)	TAPPI T 494 om-06
Módulo de elasticidade (MOE)	TAPPI T 494 om-06
Resistência à compressão do anel (RCT)	TAPPI T 822 om-93
Resistência à compressão do corrugado (CMT)	TAPPI T 809 om-99
Peso específico aparente	TAPPI T 220 sp-06
Volume específico aparente	TAPPI T 220 sp-06
Resistência de ligações interfibras entre camadas do cartão	TAPPI T 541 om-05 (adaptada)

OBS: para cada teste foi utilizado um número mínimo de 4 repetições.

Para realização dos testes em regime de tração: índice de tração, alongamento, energia absorvida durante a tração (TEA), módulo de elasticidade específico (MOE) e resistência de ligações interfibras entre as camadas, foi utilizado o aparelho de testes do tipo Instron-modelo 4204, conforme norma TAPPI T 494 om-06, com as seguintes condições de teste: velocidade de 25 mm/min.; capacidade da célula de carga de 1000N; dimensões do corpo de prova de 160 x 15 mm e distância entre garras de 100 mm. Para os testes em regime de compressão, RCT (*Ring Crush Test*) e CMT (*Corrugating Medium Test*), foi utilizado o mesmo equipamento dos testes em regime de tração. A leitura dos valores das forças aplicadas foi feita pelo uso da célula de carga e, a determinação das deformações pelo deslocamento da barra de tracionamento do equipamento. O equipamento é conectado através de um sistema de aquisição de dados controlado por computador, o qual permite o controle automatizado da coleta de dados e derivação das propriedades.

O teste de união entre as camadas (resistência de ligações interfibras entre camadas) foi feito com adaptações da norma TAPPI T 541 om-05. Fitas adesivas de alta resistência à delaminação foram aderidas em ambos os lados do cartão. A face da camada meio (marrom), com uma fita “dupla face”, foi então colado sobre roldana fixada na base do aparelho universal de testes Instron-modelo 4204. A face cobertura (branca) do cartão foi presa à garra da barra móvel do aparelho e então tracionada para separação das camadas. A Figura 1 ilustra o teste sendo executado.

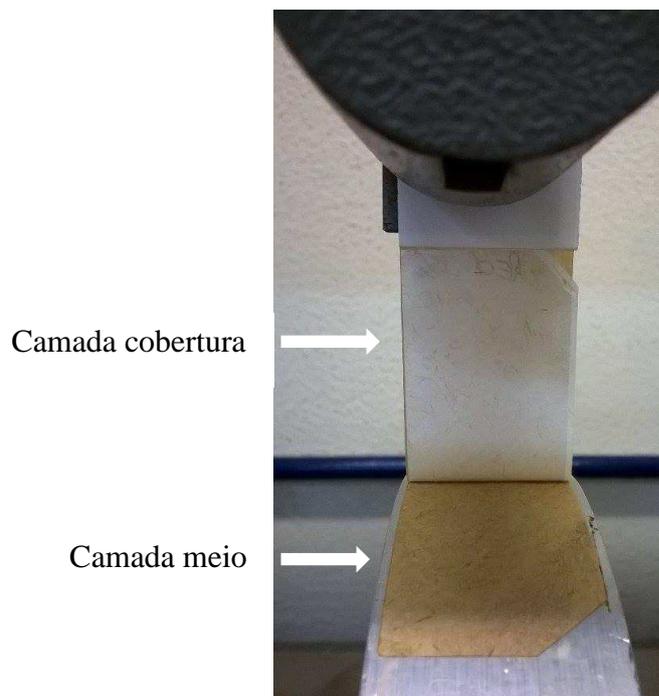


Figura 1: Teste de delaminação de camadas no cartão laboratorial.

Para determinação do índice de arrebentamento e resistência à passagem do ar, foram utilizados, respectivamente, os aparelhos Mullen e Porosímetro de Gurley. A espessura de folhas foi determinada através de um Micrômetro automático.

As leituras das pressões de arrebentamento médias foram feitas com o diafragma do aparelho Mullen pressionando o lado marrom do cartão e posteriormente o lado branco, alternadamente. Também foi obtido os índices de arrebentamento com as leituras no lado da camada marrom e no lado da camada branqueada e os dados analisados separadamente.

2.3. Propriedades higroscópicas das polpas branqueadas

As propriedades higroscópicas das polpas branqueadas originadas das diferentes misturas entre cavacos de eucalipto e pinus foram avaliadas e comparadas. Atenção especial foi dedicada àquelas propriedades de maior interesse na fabricação de papéis *tissue*, tais como Índice de Retenção de Água (WRV) e capilaridade Klemm.

O teste capilaridade Klemm seguiu os procedimentos descritos na norma ISO 8787:1986. A determinação do Índice de Retenção de Água, também conhecido na língua inglesa como *Water Retention Value* (WRV), foi feito nas polpas branqueadas sem refino e seguiu a norma interna do Laboratório de Celulose e Papel (LCP) 01 pp-96. Nesta norma determina-se a hidratação do equivalente a 5 gramas absolutamente

seca de polpa durante 24 horas. Posteriormente as amostras são desagregadas em desagregador laboratorial a 40.000 revoluções a uma consistência de 0,25%. Após a desagregação as fibras são desaguadas e tem sua consistência ajustada para 10%. De cada amostra são retirados 8,62 gramas de polpa e transferidas para recipientes de polietileno providos de telas no fundo. Uniformiza-se a superfície da polpa com bastão de vidro sendo que a força não deve fazer com que se passe água pela tela do recipiente. Os recipientes são colocados em centrífuga a 3.000 rpm por 30 minutos. Posteriormente a polpa é pesada, obtendo-se o peso úmido (PU) da amostra que é levado a secagem em estufa a $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 12 horas. Depois de retirada das amostras da estufa e resfriamento em dessecador obtém-se o peso seco (PS). O índice de retenção de água é obtido através da equação a seguir:

$$\text{WRV (\%)} = \frac{(\text{PU}) - (\text{PS})}{(\text{PS})} \times 100$$

Onde: WRV (%) é o índice de retenção de água em percentagem;

PU é o peso úmido da amostra e;

PS o peso seco da amostra.

2.4. Análise estatística

Para análise estatística dos dados empregou-se o teste de identidade de modelos com teste F, proposto por (REGAZZI, 1993) e (REGAZZI; SILVA, 2004). As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. O teste F foi realizado com 95% de confiança.

Para avaliação das diferenças entre os resultados dos índices de arrebentamento no lado branco e lado marrom dos papéis cartões, os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas entre os tratamentos, aplicou-se o teste Tukey para as médias em nível de 5% de significância. As análises estatísticas referentes aos testes de médias foram realizadas com o auxílio do programa *STATISTICA 8.0* (STATSOFT, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedade de resistência à drenagem gerada na polpa com a ação do refino

A primeira avaliação nas propriedades das polpas obtidas na polpação das misturas de cavacos de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp., descritos em materiais e métodos do Capítulo 1 desta dissertação, é a propriedade de resistência à drenagem, expressa em Schopper Riegler (°SR). Esta propriedade é de grande importância no processo de formação dos papéis, influenciando a velocidade de formação da folha, consumo de energia para secagem da manta de fibras na tela, na prensagem na máquina de papel e consequentemente a produtividade industrial. Na Figura 2 está representado o gráfico relacionando a refinabilidade da polpa, reportada em relação ao consumo de energia em Wh e a respectiva resistência à drenagem.

Os tratamentos Referência e 60E40P diferiram estatisticamente entre si e com os demais e geraram com o refino, maiores valores de resistência à drenagem na polpa. No caso do tratamento 60E40P a alta resistência à drenagem gerada pode indicar possivelmente uma maior degradação da fração de fibras curtas no processo de polpação e maior preenchimento dos espaços vazios na manta de fibras comparativamente aos outros tratamentos com adição de fibras longas. A Referência, como apresenta exclusivamente fibras curtas em sua composição forma uma manta de fibras mais bem arranjada e fechada fazendo com que a resistência à drenagem seja a mais elevada com o aumento da intensidade de refino.

Os tratamentos 90E10P, 80E20P e 70E30P não diferiram estatisticamente entre si e se mostram como as melhores opções para se obter polpas com menor resistência à drenagem em maior nível de refino, e demonstra que utilizando a proporção entre 10% e 30% de pinus na mistura, resultará em menor °SR.

Os valores de resistência à drenagem obtidos nas polpas sem refinação e com consumo de energia em torno de 7 Wh foram muito próximos para todos os tratamentos, indicando propriedades similares para todas as proporções de pinus na mistura. Esse resultado é interessante, pois a indústria produtora de papéis *tissue* utiliza polpas que apresentam valores de Schopper Riegler próximos aos obtidos nesses dois pontos de refinação.

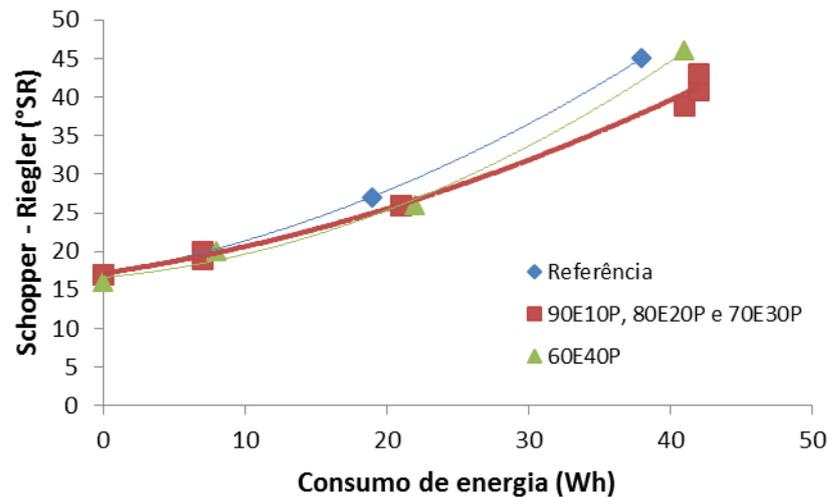


Figura 2: Propriedade de resistência à drenagem gerada nas polpas branqueadas para formação da camada de cobertura.

3.2. Propriedades físico-mecânicas do papel convencional e do papel cartão

Observa-se nas Figuras 3 e 4 o desenvolvimento do índice de tração do papel convencional de 60 g/m² e do papel cartão de 120 g/m², respectivamente.

Houve desenvolvimento da propriedade de índice de tração com o refino em todos os tratamentos, porém observa-se queda nos valores com o aumento da proporção de fibras longas na mistura (Figura 3). O mesmo comportamento foi observado por Bassa et al. (2007).

Quando foi aplicada mais refinação na polpa, ou seja, a partir de 20 Wh de consumo de energia a diferença entre os índices de tração entre os tratamentos aumentou. Este fato, possivelmente, pode ser explicado pela maior degradação da fração de fibras curtas da mistura durante a polpação e aumento destes danos na estrutura das fibras com o refino, gerando uma folha menos resistente.

O tratamento referência foi estatisticamente diferente de todos os outros e se mostrou superior, o que reforça a discussão do parágrafo anterior. Já os tratamentos 90E10P e 60E40P se mostraram iguais estatisticamente e estão representados com a curva única e mais destacada. O mesmo ocorreu com o 80E20P e 70E30P. Os valores obtidos são importantes referências para o seguimento de produção de papéis em geral e também para impressão e escrita devido a esta propriedade indicar a probabilidade de ruptura da folha quando está ocorrendo o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

A tabela completa com os valores obtidos para propriedades de resistência mecânica e propriedades ópticas dos papéis avaliados está contida no Apêndice B. As

equações de regressão e coeficiente de correlação para cada propriedade avaliada também se encontra no apêndice.

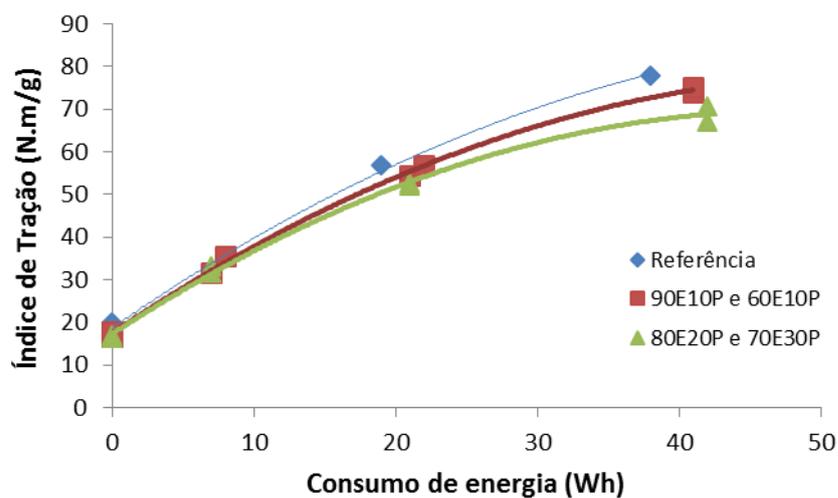


Figura 3: Efeito dos tratamentos no índice de tração no papel convencional de 60 g/m².

Os resultados para índice de tração dos papéis cartões mostrados na Figura 4 demonstram superioridade dos tratamentos 70E30P e 60E40P, e igualdades estatísticas entre eles por isso foram representados por uma curva apenas. O tratamento Referência mostrou um menor índice de tração para o ponto zero de refino, porém os valores foram superiores aos tratamentos 90E10P e 80E20P para um consumo de energia maior que 7 Wh. Os tratamentos 90E10P e 80E20P foram estatisticamente iguais e apresentaram os piores valores a partir do consumo de energia de 7 Wh.

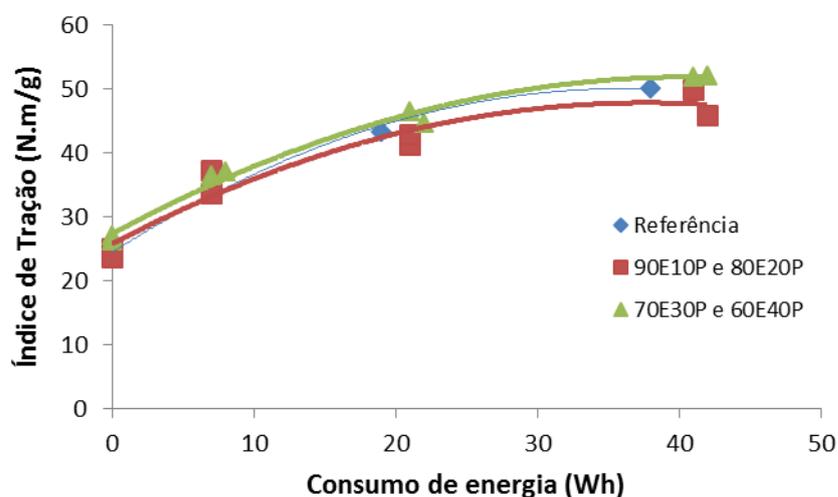


Figura 4: Índice de tração para o papel cartão com 120 g/m².

A energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração, tradução do inglês de *Tensile Energy Absorption* (TEA) é uma propriedade do papel fortemente influenciada pela capacidade de ligações interfibras assim como o índice de tração.

A resposta dos tratamentos para propriedade TEA, em relação ao papel convencional de 60 g/m² foi similar à propriedade de índice de tração, mostrando a superioridade da Referência sobre os tratamentos contendo fibras longas (Figura 5). Os tratamentos contendo fibras longas com melhor desempenho para esta propriedade foram o 90E10P e 60E40P que se mostraram estatisticamente iguais e, portanto, representados por uma única curva.

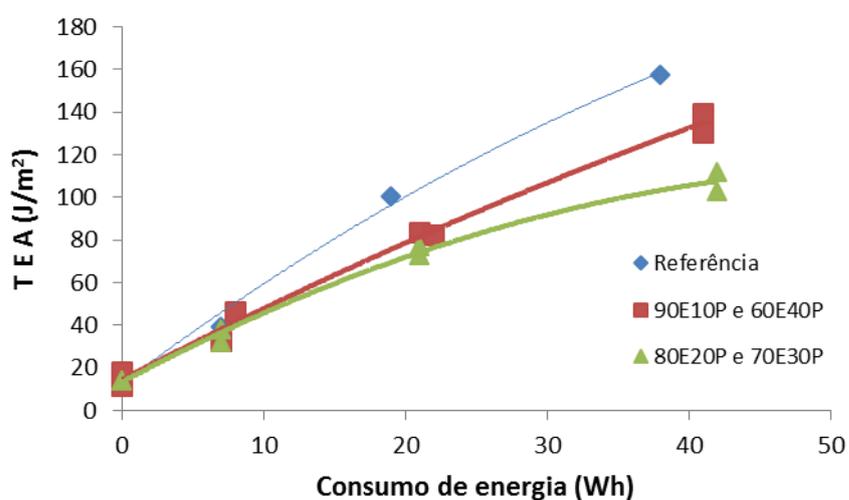


Figura 5: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o TEA para o papel convencional de 60 g/m².

Os resultados obtidos para o papel cartão (Figura 6) indicam superioridade da polpa Referência para TEA em toda região da curva. Isto, possivelmente, se deve à maior interação entre as fibras curtas na polpa Referência do que nas misturas entre fibras longas e curtas. Os tratamentos 90E10P e 70E30P foram estatisticamente iguais e se mostraram melhores do que os tratamentos 80E20P e 60E40P para valores de consumo de energia acima de 25 Wh.

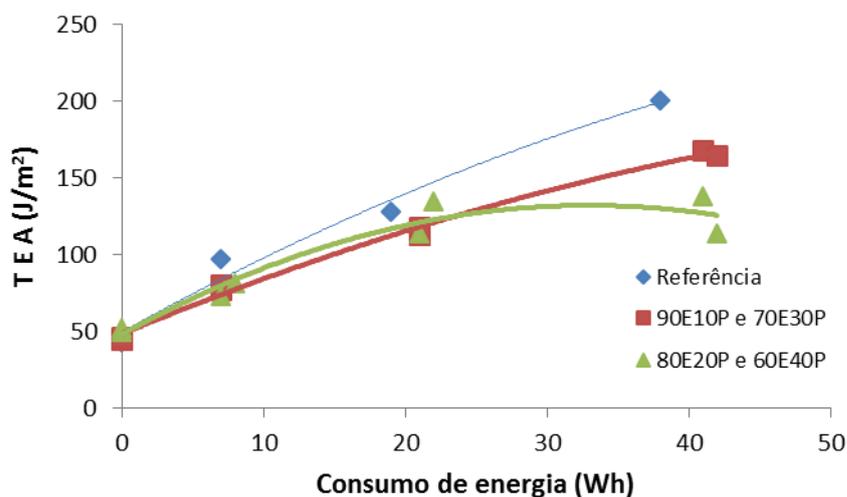


Figura 6: Energia absorvida em regime de tração para o papel cartão de 120 g/m².

O módulo de elasticidade é uma propriedade essencial para classificação da resistência de materiais e expressa a capacidade de um material resistir a uma deformação, quando é submetido a um esforço e este esforço é crescente com aplicação de força por unidade de massa do material. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve, inicialmente, um comportamento linear (região de deformação elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região de deformação plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver (carga máxima de ruptura), chegando ao rompimento (MOREIRA, 2006). Esta propriedade nos dá a ideia da rigidez do papel.

Estatisticamente, o módulo de elasticidade para os papéis com 60 g/m² dos tratamentos 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P foram iguais, sendo representados por uma única curva (Figura 7). Estes tratamentos mostraram um grande ganho de rigidez com o refino, saindo de valores mais baixos que a Referência, o que era esperado devido ao potencial de maior número de ligações interfibras das fibras curtas sem refino, e chegando a valores superiores para um mesmo nível de refino acima de 10 Wh. Esta rigidez aumentada nos tratamentos com as misturas de fibras, representados pela curva vermelha, se deve à presença das fibras longas no papel. Como os tratamentos demonstrados na curva vermelha apresentavam menor módulo de elasticidade nas fibras sem refino, houve maior margem de ganho desta propriedade, gerando maiores valores que a polpa Referência com a ação do refino.

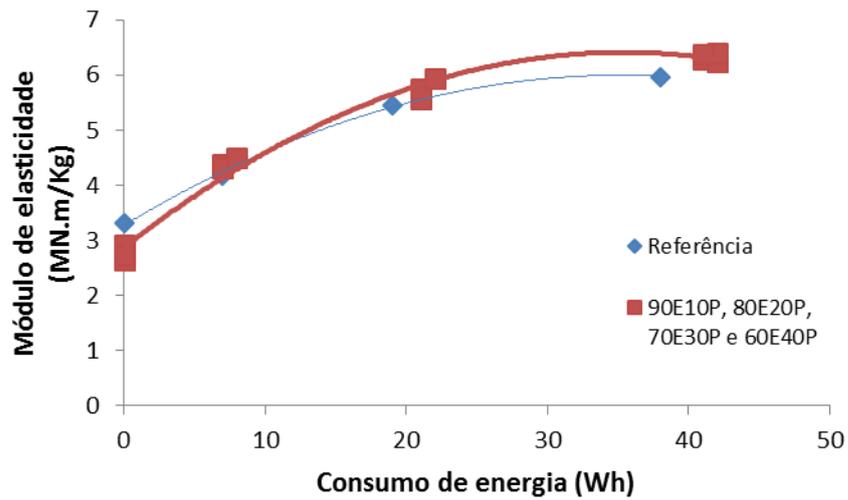


Figura 7: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o módulo de elasticidade nos papéis de 60 g/m².

Os tratamentos 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P foram também estatisticamente para a propriedade módulo de elasticidade nos papéis cartões (Figura 8). Estes tratamentos se mostraram superiores à Referência mostrando a maior rigidez dos materiais contendo fibras longas na mistura, porém, as variações no teor de fibras longas na mistura, por si só, não surtiu efeito sobre o MOE. Sabe-se que esta propriedade física é de grande importância na qualidade dos cartões já que estes papéis são destinados à produção de embalagens e estão propensos a choques mecânicos e forças podem deformá-los e consequentemente causar danos aos produtos embalados.

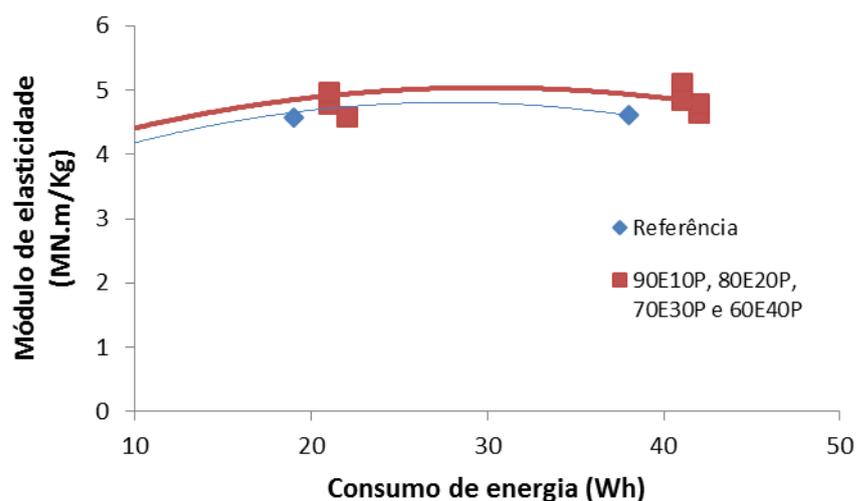


Figura 8: Módulo de elasticidade para o papel cartão.

Observa-se na Figura 9 que o índice de rasgo para os papéis convencionais de 60 g/m² aumentou com o refino até valores máximos, tendendo posteriormente a uma estabilização e conseqüente redução nos valores. Para todos os tratamentos o valor máximo esteve próximo ao consumo de energia de refino de 25 Wh. Após este nível de refinação, possivelmente, ocorre perda da resistência intrínseca às fibras, ocasionando redução de resistência ao rasgo no papel.

O tratamento 60E40P proporcionou a curva de regressão mais elevada que todos os outros tratamentos, mostrando a melhoria no índice de rasgo com o aumento de fibras de pinus na mistura. Os tratamentos 80E20P e 70E30P foram estatisticamente iguais entre si pelo teste de identidade de modelos ao nível de 5% de probabilidade, resultando em menor valor de índice de rasgo comparativamente ao 60E40P. Os menores valores foram obtidos com a polpa contendo apenas fibras curtas (Referência).

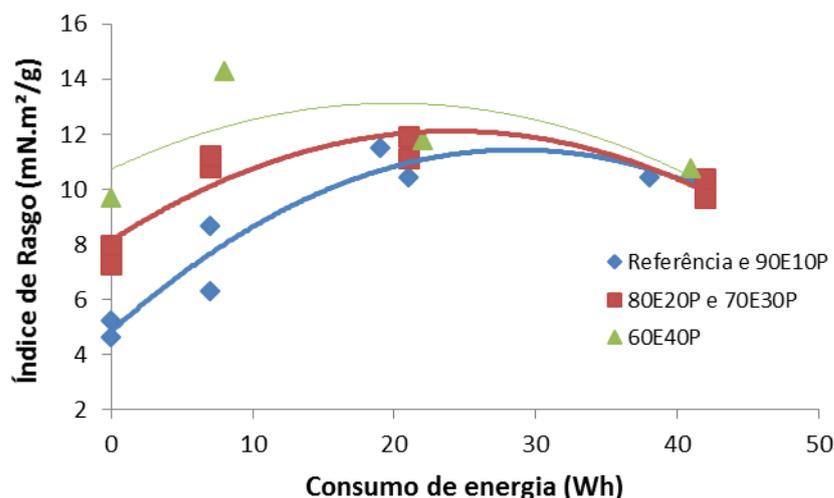


Figura 9: Efeito dos tratamentos sobre o índice de rasgo em papel convencional de 60 g/m².

O refino promoveu o desenvolvimento da propriedade correspondente ao índice de arrebentamento em todos os tratamentos nos papéis de 60 g/m² (Figura 10). Todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes. O tratamento 60E40P demonstrou ser o melhor para melhoria desta propriedade até o nível de consumo de energia próximo a 22 Wh. Após este consumo de energia de refinação houve decréscimo na propriedade mostrando-se inferior à Referência e aos demais tratamentos. Resultado semelhante também foi obtido no estudo desenvolvido por Oliveira et al. (1981) em que a adição de fibras longas aumentou a resistência ao arrebentamento em baixos graus de refino. O

tratamento 80E20P se mostrou o pior para as faixas intermediárias de refino, porém, igualou-se ao tratamento 70E30P no ponto de maior consumo de energia.

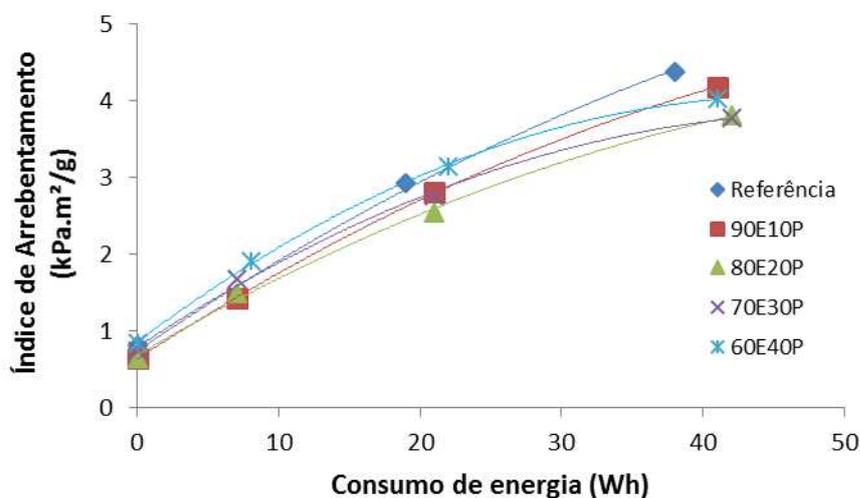


Figura 10: Desenvolvimento do índice de arrebetamento para os papéis convencionais de 60 g/m².

As curvas geradas para índice de arrebetamento dos papéis cartões foram estatisticamente iguais, ou seja, não houve diferença nesta propriedade de resistência com a adição de fibras longas na mistura (Figura 11), apenas aumento do índice com maiores níveis de refinação da camada branqueada (camada cobertura). Este é um parâmetro relevante para a indústria, pois os materiais de embalagem, por exemplo, podem sofrer o impacto externo de uma empilhadeira ou o impacto interno dos produtos contidos na embalagem o que poderia causar sua ruptura.

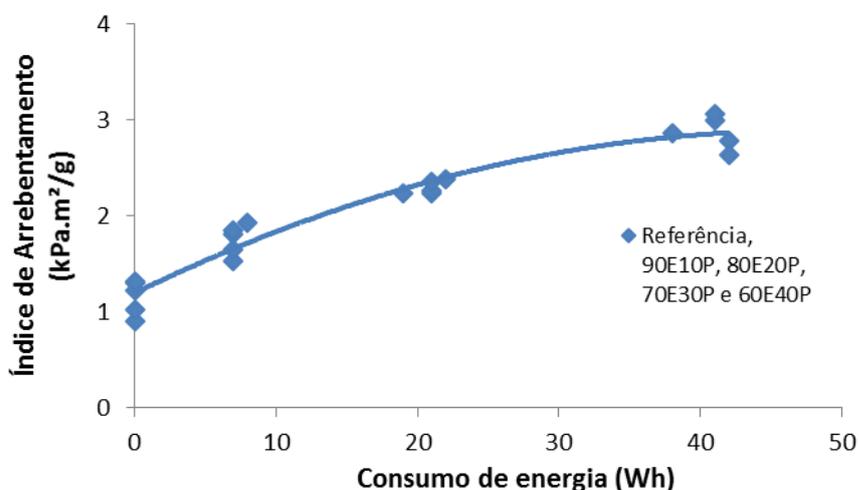


Figura 11: Índices de arrebetamento médio para o papel cartão.

Avaliando a resistência dos papéis cartões quando a força é aplicada no lado da superfície da camada cobertura (branqueada) e posteriormente comparada quando aplicada no lado da superfície da camada meio (marrom), nota-se diferenças significativas (Tabela 3). Um fato interessante pode ser observado durante a execução do teste de arrebentamento. Observou-se maior resistência quando o diafragma do equipamento pressiona primeiro a superfície do lado marrom do cartão. Isto se deve, de acordo com a avaliação conjunta dos resultados, à menor resistência desta camada, que não é refinada e é utilizada industrialmente para aumento da gramatura dos cartões. Durante o teste, quando o diafragma se infla ele causa o rompimento com mais facilidade da camada meio e posteriormente maior gasto de energia é necessário para o rompimento da camada cobertura. Quando se exerce a força no lado branco a energia acumulada no momento de ruptura desta camada é maior, pois é mais resistente devido ao refino e adicionalmente à presença de fibras longas, e isso faz com que a camada marrom se rompa sem maior necessidade de consumo de força e a ruptura se propaga. Isto gera leituras menores para o índice de arrebentamento.

Em baixos níveis de refino da camada branqueada, os índices de arrebentamento obtidos no lado marrom e branco são mais próximos, porém com a refinação da camada branqueada as diferenças se tornam mais pronunciadas.

Tabela 3: Índices de arrebetamento obtidos com aplicação de força no lado marrom e branco dos cartões.

Amostra	Revolução	Índice arrebetamento (Lado marrom)	Índice arrebetamento (Lado branco)
Referência	0	0,911 a	0,885 a
	500	1,635 a	1,426 b
	1500	2,561 a	1,910 b
	3000	3,236 a	2,495 b
90E10P	0	1,206 a	1,234 a
	500	1,780 a	1,515 b
	1500	2,682 a	1,788 b
	3000	3,479 a	2,100 b
80E20P	0	1,055 a	0,998 a
	500	1,978 a	1,638 b
	1500	2,635 a	1,893 b
	3000	3,280 a	2,290 b
70E30P	0	1,369 a	1,236 b
	500	2,087 a	1,616 b
	1500	2,681 a	2,033 b
	3000	3,192 a	2,071 b
60E40P	0	1,465 a	1,176 b
	500	2,119 a	1,747 b
	1500	2,661 a	2,094 b
	3000	3,432 a	2,679 b

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Para a propriedade de resistência à passagem de ar dos papéis convencionais de 60 g/m², os tratamentos 90E10P e 70E30P se mostraram estatisticamente iguais e seus valores foram intermediários entre os demais tratamentos (Figura 12). O tratamento com melhor resposta, para o caso de necessidade de utilização de papéis com maior resistência à passagem de ar foi o Referência, ou seja, este tratamento apresentou, provavelmente, a melhor distribuição das fibras na formação de folhas, assim como reportado por Gomide et al. (2005) em trabalho sobre qualidade de madeiras para produção de celulose. O tratamento 60E40P se mostrou com a maior resistência à passagem de ar dentre os tratamentos com adição de fibras longas, isso pode ser explicado pelo maior teor de finos gerados no processo de polpação deste tratamento (descrito no capítulo 1 desta dissertação) ocasionando num aumento do preenchimento de espaços vazios. O tratamento 80E20P apresentou o menor resultado para a propriedade. O processo de refino aumentou a propriedade de resistência à passagem de

ar para todos os tratamentos, estando de acordo com a literatura (MANFREDI et al., 1986).

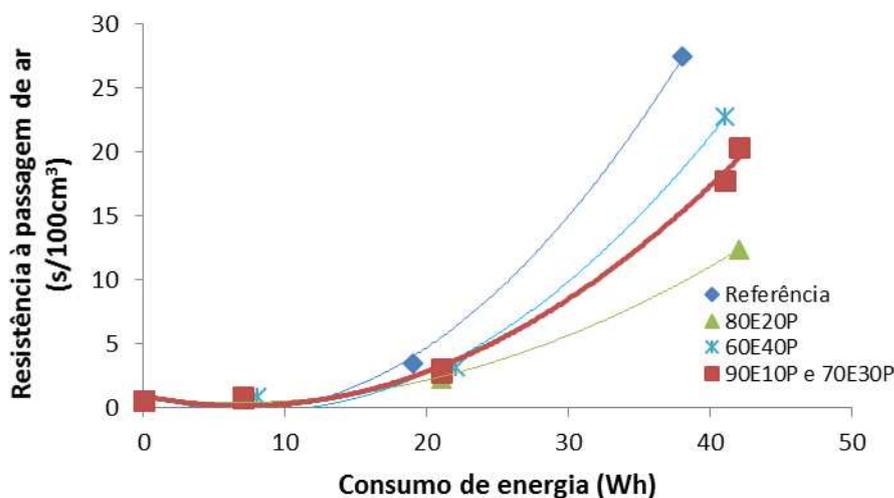


Figura 12: Efeito dos tratamentos e do refino sobre a resistência à passagem de ar nos papéis com 60 g/m².

Todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes para a resistência à passagem de ar do papel cartão (Figura 13). O tratamento referência, devido à maior população fibrosa das fibras de eucalipto, apresentou os maiores resultados seguido do tratamento 60E40P que possui menor população fibrosa, mas maior teor de finos fazendo com que a estrutura do papel fique mais bem arranjada, dificultando a passagem do ar. Os menores resultados foram obtidos pelos tratamentos 90E10P e 80E20P, respectivamente.

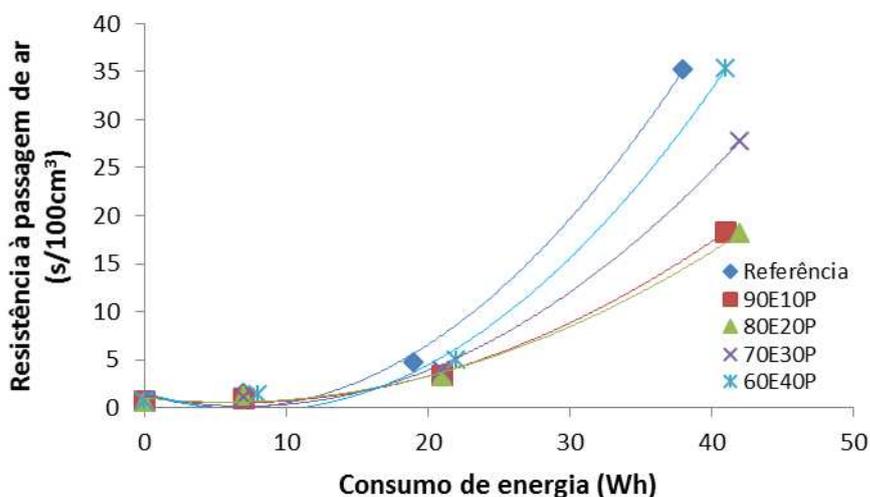


Figura 13: Resistência à passagem de ar para o papel cartão.

Os valores obtidos para o peso específico dos papéis (PEA) mostra o aumento dos valores deste parâmetro com o processo de refinação. Isto ocorre devido ao colapsamento das fibras e melhor arranjo fibroso. O peso específico aproximado para os papéis sem refinação é de 450 Kg/m^3 , mas com a refinação combinada à adição das fibras longas nas misturas, os valores sofrem queda (Figura 14).

Os tratamentos 90E10P e 70E30P são estatisticamente iguais entre si, assim como o 80E20P e 60E40P.

A relação entre o peso e o volume torna-se importante para o processo de embalagem e transporte dos papéis. Quando existem valores muito baixos para o peso específico o transporte ficará mais caro, pois com um volume fixo se levará menor massa.

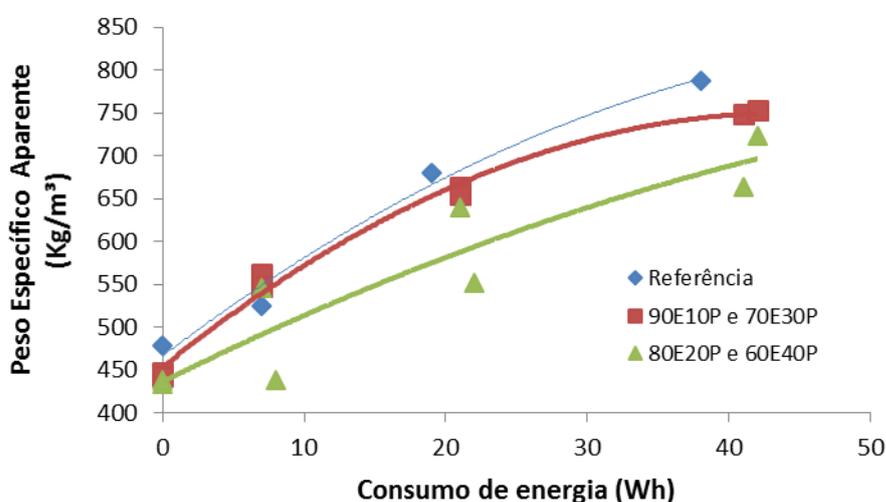


Figura 14: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o peso específico aparente para os papéis com 60 g/m^2 .

As curvas resposta da propriedade do peso específico aparente (PEA) para todos os tratamentos no papel cartão de 120 g/m^2 foram estatisticamente iguais, mostrando o aumento do PEA com o aumento do refino nas polpas e indicando igualdade estatística entre os valores e, portanto, representados por uma única curva (Figura 15).

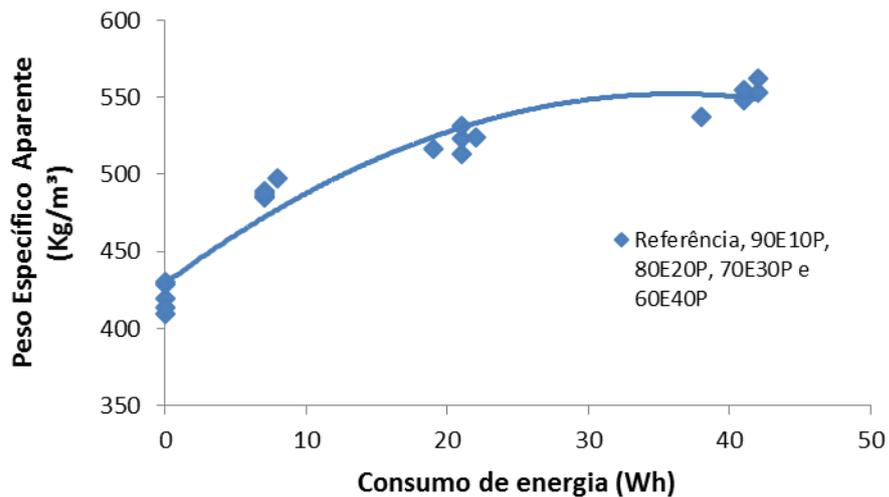


Figura 15: Peso específico aparente dos papéis cartões.

Todos os tratamentos foram estatisticamente iguais para a propriedade de volume específico aparente (VEA) para os papéis convencionais de 60 g/m^2 , sendo representados por uma única curva (Figura 16). Este fato indica alta colapsabilidade das fibras longas presentes em alguns tratamentos. Não haveria problemas no uso das fibras longas na mistura para produção dos variados tipos de papéis industriais já que o VEA de todos os tratamentos é compatível com os reportados na literatura para utilização de fibras curtas (CAMPOS et al., 2000). Sabe-se que esta propriedade também é de grande relevância para produção de papéis *tissue*, influenciando na maciez, absorção e volume dos rolos de papel sanitário, e conseqüentemente no tamanho das embalagens que levam estes produtos.

O volume específico aparente se estabiliza a partir do consumo de energia no refino de aproximadamente 30 Wh, ou seja, após esta intensidade de refino as fibras não se colapsam mais e tem seu VEA estabilizado para todos os tratamentos. Os resultados obtidos são compatíveis com os obtidos por Gulsoy & Tufek (2013) trabalhando com misturas contendo 0% de fibras curtas, 25%, 50%, 75% e 100%, e resultou em baixas diferenças de VEA para mesmos níveis de refino.

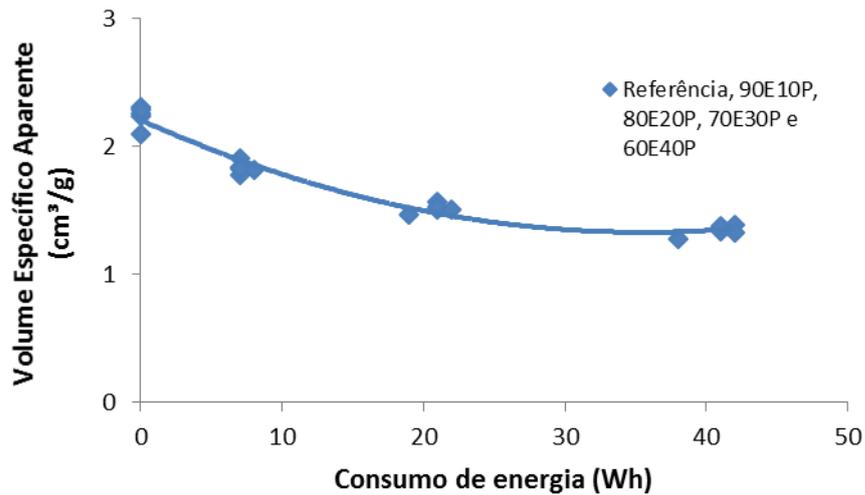


Figura 16: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o volume específico aparente para os papéis convencionais de 60 g/m².

A determinação dos volumes específicos aparentes apresentou curvas estatisticamente iguais para o papel cartão, ou seja, não existe variação significativa em termos de VEA para o tratamento com 100% de fibras de eucalipto e os tratamentos com proporções crescentes de fibras de pinus (Figura 17) e, portanto, representados por uma única curva.

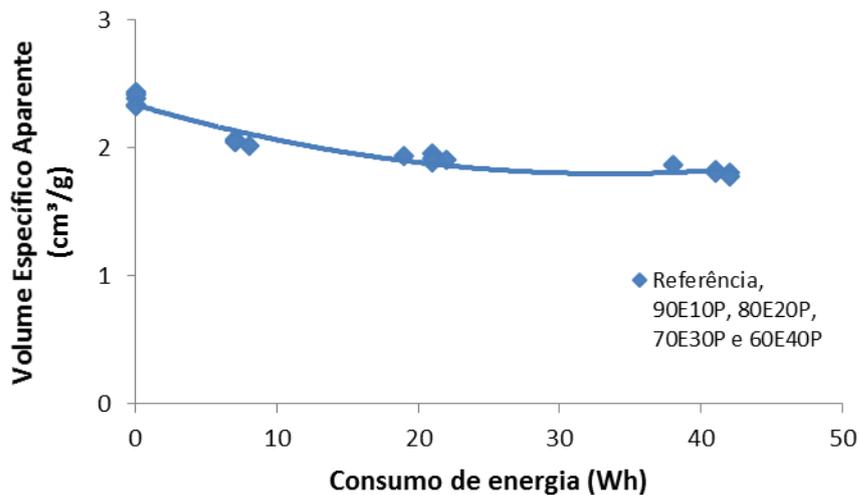


Figura 17: Volume específico aparente para os papéis cartões.

A análise estatística mostrou para a espessura dos papéis convencionais de 60 g/m² que todos os tratamentos foram iguais, sendo todas as cinco curvas representadas por uma comum (Figura 18). A espessura dos tratamentos que contém fibras longas mostrou comportamento similar ao tratamento Referência que possui apenas fibras

curtas. Este fato é relevante já que as misturas de madeiras não ocasionam diferenças significativas na espessura dos papéis, mas pode vir a influenciar positivamente outras propriedades importantes.

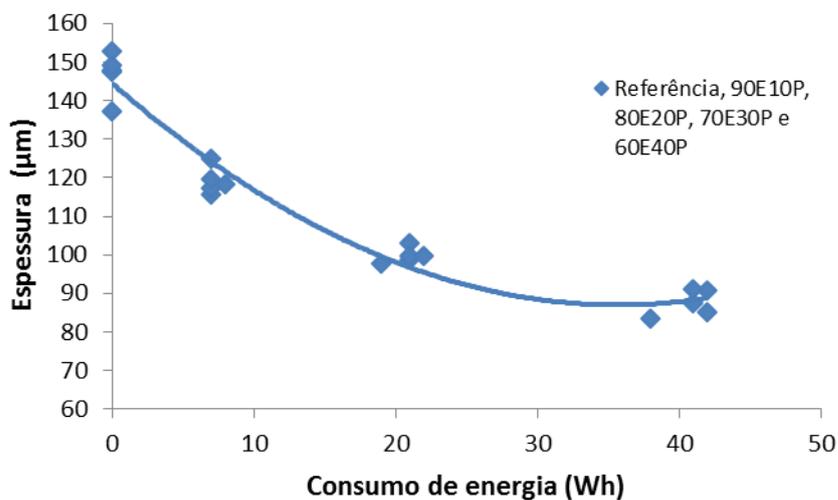


Figura 18: Influência dos tratamentos e do refino sobre a espessura dos papéis com 60 g/m².

A determinação da espessura dos diferentes tratamentos para papel cartão não apresentou diferença estatística sendo expressos por uma curva única na Figura 19. O refino das polpas da camada cobertura, e posterior união com a camada meio não refinada refletiu em diminuição da espessura de acordo com o aumento do consumo de energia, mas as diferentes proporções de pinus não alteraram significativamente as espessuras dos papéis cartões (Figura 19).

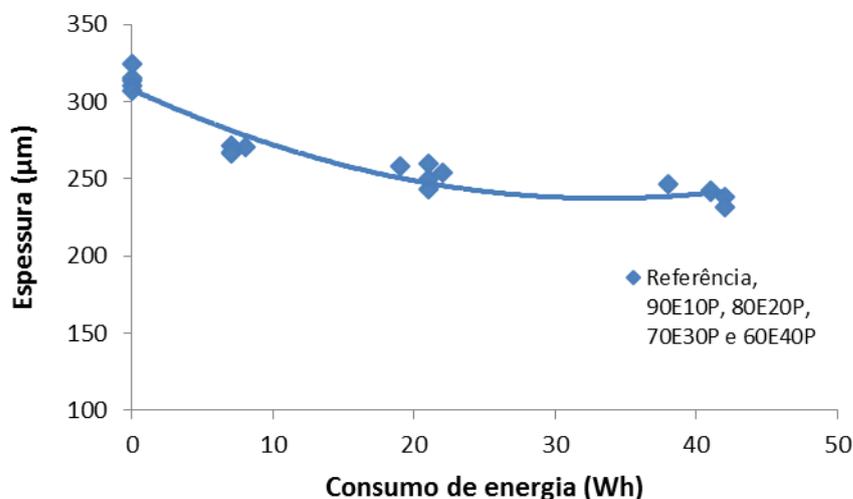


Figura 19: Espessura dos diferentes tratamentos para papel cartão.

As propriedades ópticas foram avaliadas apenas para o papel convencional de 60 g/m² neste estudo. Estas propriedades são relevantes para a adequação da qualidade dos papéis para utilização nas mais diversas formas. De acordo com Silva & Oliveira (2000) características como maior número de fibras e partículas existentes nas folhas aumentam a refração, pois a luz tem que atravessar mais interfaces fibra-ar. Então, quanto maior for a população fibrosa maior será a área superficial interna da folha formada e isto favorece a dispersão de raios luminosos e aumento da opacidade e coeficiente de dispersão de luz. De acordo com a bibliografia citada, o resultado para a opacidade dos papéis de 60 g/m² (Figura 20) é plausível já que o tratamento Referência possui a maior população fibrosa (como reportado no capítulo 1 desta dissertação), resultando em maior opacidade do papel. Porém, após o consumo de energia aproximado de 25 Wh a opacidade é reduzida a valores próximos aos tratamentos de misturas de fibras. Este fato, provavelmente, está relacionado às possíveis variações experimentais do processo de formação de folhas ou na leitura pelos testes ópticos já que nos tratamentos com fibras longas este comportamento não é observado.

Os tratamentos 90E10P e 80E20P foram estatisticamente iguais entre si e superiores aos tratamentos 70E30P e 60E40P, respectivamente, confirmando o reportado pela literatura, que maiores populações fibrosas geram maiores opacidades.

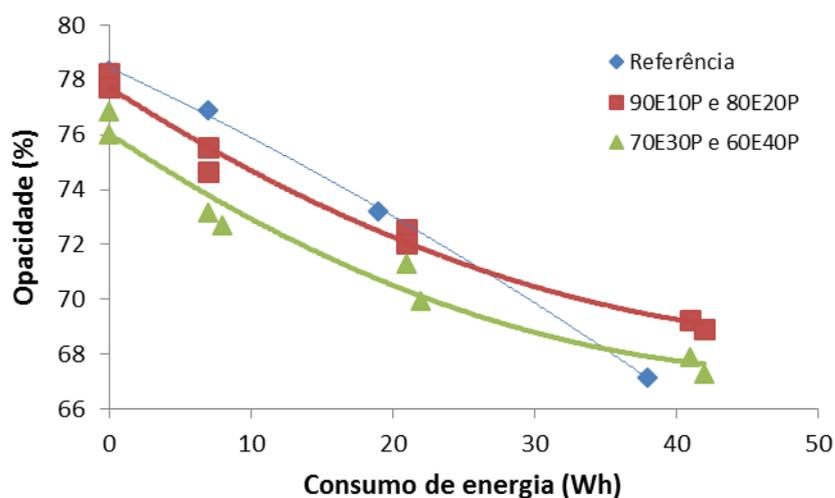


Figura 20: Efeito dos diferentes tratamentos e do refino sobre a opacidade dos papéis convencionais de 60 g/m².

O comportamento das curvas do coeficiente de dispersão de luz, dos papéis convencionais de 60 g/m², para todos os tratamentos foi similar aos da opacidade (Figura 21). O aumento de pinus na mistura diminui o número de fibras por grama das polpas, fazendo com que os valores para coeficiente de dispersão de luz diminuam. O tratamento referência é o que possui maior valor para o parâmetro e existe também a queda acentuada com maior nível de refino (acima de aproximadamente 25 Wh de consumo de energia) também explicada por possíveis variações experimentais já que as outras curvas não se comportam da mesma forma. Em trabalho avaliando a fibrilação provocada pelo refino, Kang & Paulapuro (2006) também observaram redução do coeficiente de dispersão de luz com a aplicação do refino.

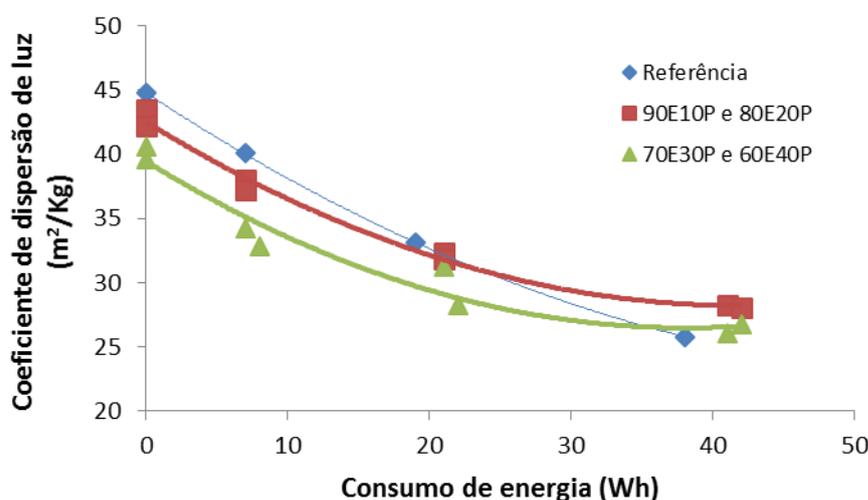


Figura 21: Efeito dos tratamentos e do refino sobre o coeficiente de dispersão de luz nos papéis convencionais de 60 g/m².

A resistência ao esmagamento do anel (RCT - *Ring Crush Test*) é uma propriedade relacionada, assim como a resistência ao rasgo, não só à resistência da parede da fibra, mas também ao número de ligações interfibras existentes na estrutura do papel. Estes fatores geram um fenômeno sinérgico que aumenta a estabilidade da coluna à compressão (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000).

Para este teste o tratamento Referência apresentou melhores valores para níveis de refino inferiores a 35 Wh de consumo de energia (Figura 22). Após este nível houve queda do RCT possivelmente devido à maior degradação das fibras e menor interação entre elas, gerando instabilidade na coluna do corpo de prova. Os tratamentos 90E10P, 80E20P e 70E30P foram estatisticamente iguais e apresentaram os piores resultados em todos os pontos da refinação da camada cobertura branqueada. O tratamento 60E40P

apresentou os melhores resultados para os papéis oriundos de mistura de fibras superando a Referência para maior nível de refinação.

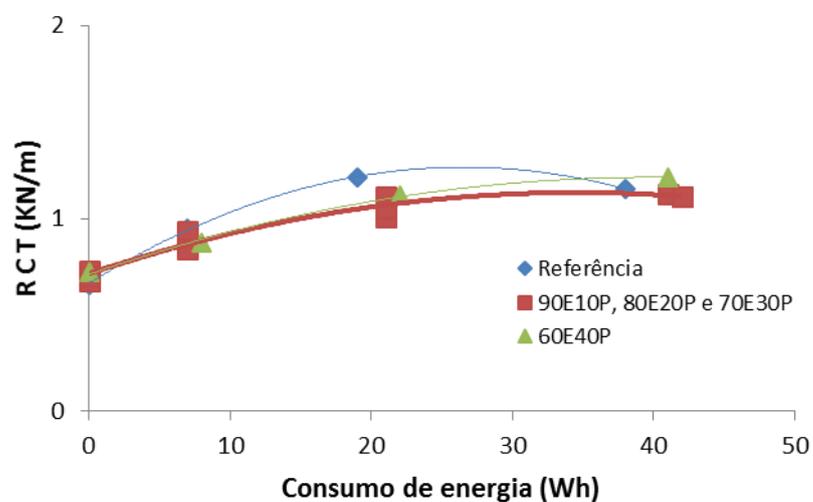


Figura 22: Efeitos dos tratamentos sobre a resistência à compressão do anel para o papel cartão.

A propriedade de resistência à compressão do corrugado (CMT - *Corrugating Medium Test*) é de grande importância para classificação de papéis para uso em embalagens corrugadas (Figura 23). Neste teste, todas as curvas de regressão dos diferentes tratamentos foram estatisticamente iguais. A adição de fibras longas não levou ao aumento dos valores de resistência para este teste no papel cartão. Porém, observa-se que a concavidade da curva indica piores resultados, com o aumento do refino da camada de cobertura, utilizada na formação do cartão, acima de aproximadamente 20 Wh de consumo de energia. Estando os maiores valores agrupados no nível de refino próximo a 10 Wh de consumo de energia.

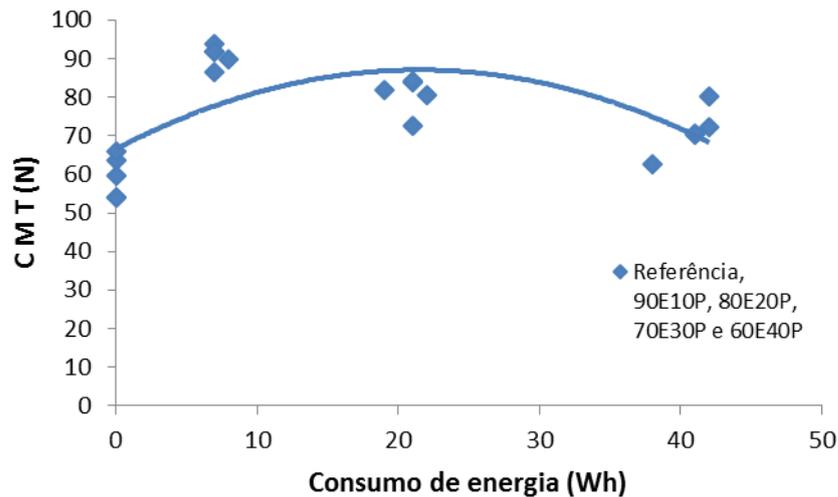


Figura 23: Teste de compressão do corrugado no papel cartão.

A resistência à delaminação é de grande importância industrial já que camadas que se soltam durante o processo de impressão, por exemplo, podem causar o rompimento da folha na máquina e parada do processo de produção do cliente. Segundo Koubaa & Zoltan (1995) as interações interfibras existentes na folha, a maior ou menor área superficial de contato entre as fibras e a força de ligação entre elas gera a resistência à delaminação. De acordo com a Figura 24, os resultados do teste realizado nos papéis cartões indicam maior resistência para o tratamento Referência, possivelmente devido à maior área superficial de contato entre as fibras, explicada pela maior população fibrosa contida neste tratamento (mostrada no capítulo 1 desta dissertação). As curvas de regressão geradas para os tratamentos com misturas de fibras indicaram tendências muito próximas entre elas, porém apenas os tratamentos 80E20P e 70E30P foram estatisticamente iguais. O tratamento 90E10P apresentou o pior resultado para esta propriedade. Entre os tratamentos 80E20P, 70E30P e 60E40P as curvas se comportaram similarmente entre zero e aproximadamente 23 Wh de consumo de energia, porém o tratamento 60E40P desenvolveu mais a propriedade para maiores níveis de refino.

Todas as curvas tenderam ao crescimento com o aumento da intensidade de refino aplicada na camada cobertura (branqueada). Isto se deve, possivelmente, à maior exposição de microfibrilas e maior fortalecimento da rede de fibras com o colapsamento (PAGE, 1989; KANG; PAULAPURO, 2006) e conseqüentemente maior interação interfibrilar na área de junção entre as camadas meio e cobertura. Foi observado durante o teste que em níveis baixos de refinação, a delaminação se propaga na região de união entre as camadas, mas frequentemente ocorre a separação da camada branqueada, ou

seja, a camada branqueada, quando não possui refino, tende a romper sua estrutura interna. No teste realizado com a camada branqueada sem refinação, ou seja, ponto zero de consumo de energia se observa que a adição de fibras de pinus na mistura aumenta a resistência interna, gerando maiores valores de resistência à delaminação, já que a camada branca não se rompe tão facilmente (Figura 24), isto pode ser comprovado devido ao tratamento 60E40P apresentar o melhor resultado e a Referência o pior. Com o aumento da refinação da camada branqueada e consequente fortalecimento da estrutura interna, com a propagação da delaminação ocorre o arrancamento de fibras da camada marrom, não refinada, em todos os tratamentos.

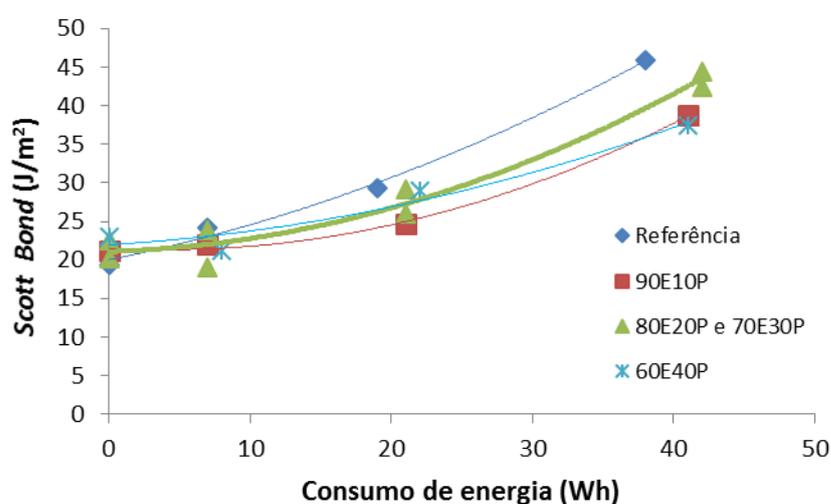


Figura 24: Teste de delaminação entre camadas no papel cartão.

3.3. Propriedades absorventes da polpa e do papel convencional

Os valores obtidos para o índice de retenção de água (WRV) nas polpas branqueadas sem refinação demonstra tendência de queda com o aumento de pinus na mistura de cavacos (Figura 25). De acordo com Foelkel (2007) a capacidade de retenção de água é uma propriedade importante para determinação da qualidade de fibras para utilização em papéis *tissue*. Ainda de acordo com o autor citado anteriormente, outra implicação da retenção de água é que polpas com altos valores de WRV drenam e desaguam mais dificilmente na parte úmida da máquina provocando prejuízos econômicos. Polpas para produção de *tissue* devem ter maior índice de retenção de água, porém a retenção deve ser tal que não prejudique o processo de formação e características essenciais ao papel. Observa-se que a polpa Referência apresentou o maior índice de retenção, sendo 4,5% maior que o tratamento 90E10P. Os tratamentos

contendo fibras de pinus resultaram em menor variação entre eles. A queda no valor de WRV com o aumento de cavacos de pinus na mistura possivelmente se deve a vários fatores conjugados que advém das variações das condições de polpação e branqueamento utilizadas e das características intrínsecas às fibras das diferentes polpas. A provável redução no conteúdo de hemiceluloses com o aumento da drasticidade das condições de polpação, que em madeiras de eucalipto pode alcançar perdas entre 50% e 60% (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1999), contribui para a diminuição da retenção de água. Outro fator é a diminuição do número de fibras por grama, demonstrado pela análise morfológica das polpas (descrita no capítulo 1), possibilitando uma rede fibrosa mais “frouxa” e, portanto, melhor drenagem.

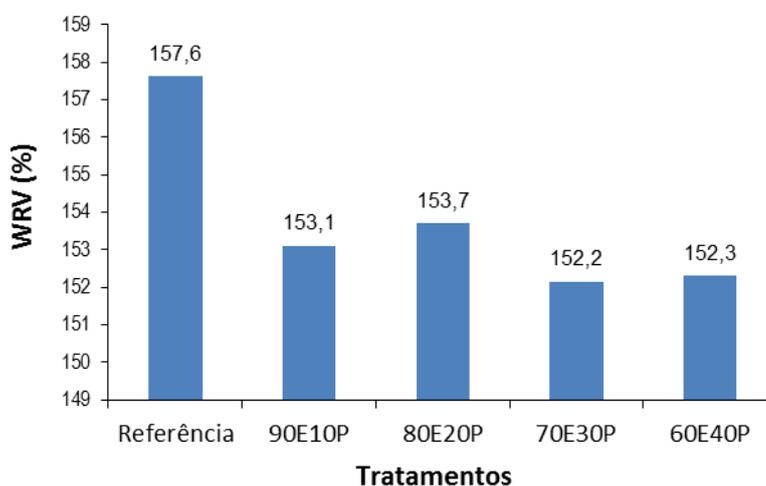


Figura 25: Índice de retenção de água das polpas branqueadas e sem refino.

O ensaio para determinação da capilaridade Klemm mede a velocidade de absorção de líquidos e é muito importante em ensaios para papéis tissue. Os capilares do papel promovem a absorção da água provocando uma coluna de líquido que é medida em determinado tempo. A estrutura da rede fibrosa influencia grandemente nos valores observados. Os resultados indicam igualdade estatística entre as curvas geradas para os tratamentos Referência, 80E20P e 70E30P e estes apresentaram valores intermediários entre os melhores e piores resultados para a propriedade (Figura 26). O tratamento 60E40P apresentou os melhores resultados em níveis de refino mais baixos o que é interessante para a indústria de papéis *tissue* já que este tipo de papel é feito com polpas em baixos níveis de refino (GOMES et al., 2015). O aumento na intensidade de refino das polpas causou diminuição dos valores de capilaridade Klemm devido ao maior

colapso das fibras, produzindo folhas com maior peso específico e com menos porosidade (DOS SANTOS; SANSÍGOLO, 2007).

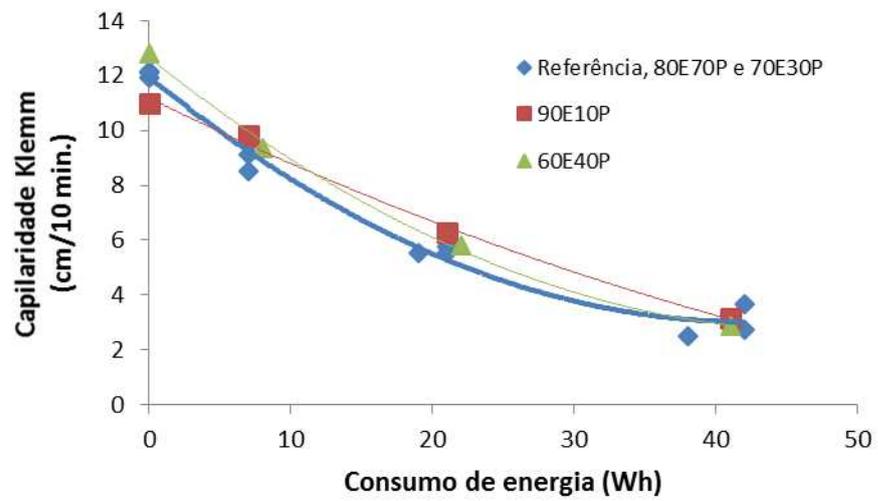


Figura 26: Efeitos dos tratamentos e do refino sobre o teste de capilaridade Klemm.

4. CONCLUSÕES

O aumento da proporção de fibras de *Pinus* sp. na mistura contribuiu para o desenvolvimento das propriedades de módulo de elasticidade para intensidade de refino superior a 10 wh de consumo de energia e do índice de rasgo para os papéis com 60 g/m². Outras propriedades sofreram redução com adição de fibras longas, porém comportaram-se de maneira diferente com as variações na percentagem de cavacos de *Pinus* sp. na mistura.

Os testes realizados no papel cartão demonstraram significativo aumento no módulo de elasticidade com a adição de fibras longas à polpa. O índice de tração aumentou para as percentagens de 30% e 40% de pinus na mistura. O RCT foi superior para a mistura contendo 40% de fibras longas em mais altos níveis de refino. O índice de arrebatamento não variou com as adições de fibras de *Pinus* sp., porém observou-se aumento quando a força é aplicada no lado marrom do cartão.

Os testes relacionados aos papéis *tissue* mostraram redução nos valores de retenção de água com a adição de pinus, porém esta redução é vantajosa para a produtividade da máquina de papel. O tratamento 60E40P apresentou os melhores resultados em níveis de refino mais baixos para o teste de capilaridade Klemm e os valores gerais sofreram redução com o refino da polpa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APIOLAZA, L. A. Basic density of radiata pine in New Zealand: genetic and environmental factors. **Tree Genetics & Genomes**, v. 8, n. 1, p. 87-96, 2012.

ARLOV, A. P. Eating and blending of bleached softwoods and hardwoods pulps. In: EUCEPA SYMPOSIUM, EUROPEAN TAPPI JOINT MEETING, 1962, Estocolmo. **Anais**. Estocolmo, 1962. p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8633/84 (adaptada): Carvão vegetal - Análise Imediata**. Rio de Janeiro. 1984.

_____. **NBR 11941: Madeira - Determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro. 2003.

_____. **NBR 15004: Papel e produto para fins sanitários – Determinação da capacidade e tempo de absorção de água**. Rio de Janeiro. 2003.

BARRICHELO, L. E. G.; KAGEYAMA, P. Y.; SPELTZ, R. M.; BONISH, H. J.; BRITO, J. O.; FERREIRA, M. Estudos de procedências de *Pinus taeda* visando seu aproveitamento industrial. **Ipef, Piracicaba**, v. 15, p. 1-14, 1977.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®. **Scientia Forestalis**, n. 75, p. 19-29, 2007.

BRANNVALL, E.; LINDSTROM, M. E. The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment. **Tappi Journal**, v. 6, n. 10, p. 19-24, 2007.

CAMPOS, E. S.; MARTINS, M. A. L.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Seleção de critérios para a especificação de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos na fabricação de papéis para impressão "offset". **Ciência Florestal**, v. 10, n. 1, p. 57-75, 2000.

CANADIAN PULP & PAPER ASSOCIATION - CPPA. **CPPA G-17H: Permanganate Number of Pulp**. Montreal, Canadá. 1984.

CARRILLO, I.; AGUAYO, M. G.; VALENZUELA, S.; MENDONCA, R. T.; ELISSETCHE, J. P. Variations in wood anatomy and fiber biometry of *Eucalyptus globulus* genotypes with different wood density. **Wood Research**, v. 60, n. 1, p. 1-10, 2015.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de Eucalipto na produção de papéis reciclados. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, **Anais.**, 2000. p.

CHAKAR, F. S.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, A. J.; MCDONOUGH, T. J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **Tappi Journal**, v. 83, n. 11, 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. **Tappi Journal**, v. 1, n. 1, 2002.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C.; BRITO, A. S. C. H. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Anais**. Orlando: TAPPI, 1996. p. 1-20.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The effect of kraft pulp composition on its bleachability. In: TAPPI INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. **Anais**. Portland, 2002. p. 195-213.

D'ALMEIDA, M. **Tecnologia de fabricação do papel**. v. 2. São Paulo: IPT, 1988.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 20, n. 4, p. 436-441, 2005.

DOS SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 1, p. 53-63, 2007.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 3, p. 201-212, 2000.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. MISTURA DE CELULOSES DE *Eucalyptus saligna* E *Pinus caribaea* VAR. *caribaea*. **IPEF. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais.**, 1975.

FOELKEL, C. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel**. 2007. Eucalyptus Online Book. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2016.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E.-L. Hydrophilic groups in lignin after oxygen bleaching. **Tappi Journal**, v. 70, n. 6, 1987.

GOMES, F. J. B. **Estudos de caracterização e desconstrução de biomassas de eucalipto e capim elefante para aplicações em biorrefinarias integradas à indústria de celulose**. 2013. 129 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.

GOMES, V. J.; COLODETTE, J. L.; RIBEIRO, R. A.; BRAUN, H. Influência do conteúdo de xilanas na branqueabilidade, propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óptica de polpas branqueadas de eucalipto. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 221-226, 2015.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

- GRACE, T. M.; TRAN, H. The effect of dead load chemicals in the kraft pulping and recovery system. **Tappi Journal**, v. 8, p. 18-24, 2009.
- GULSOY, S. K.; TUFEK, S. Effect of Chip Mixing Ratio of *Pinus pinaster* and *Populus tremula* on Kraft Pulp and Paper Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 6, p. 2304-2308, 2013.
- GUSTAVSSON, C.; AL-DAJANI, W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 15, n. 2, p. 160-167, 2000.
- HANNAH, B. C.; SWANN, D. A. Kraft co-cooking of hardwoods and softwoods. **Appita**, v. 34, n. 5, p. 383-386, 1981.
- HE, Z.; NI, Y.; ZHOU, Y. Presence of hardwood chips and its impact on pulp strength properties in the production of bleached softwood kraft pulp. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2625-2639, 2010.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. – ISO. **ISO 5267-1:1999 – Pulps - Determination of drainability – Part 1: Schopper-Riegler method**. Geneva, Switzerland. 1999.
- _____. **ISO 8787:1986: Determination of Capillary Rise – Klemm method**. Geneva, Switzerland. 1986.
- KANG, T.; PAULAPURO, H. Effect of external fibrillation on paper strength (vol 107, pg 51, 2006). **Pulp & Paper-Canada**, v. 107, n. 12, p. 10-10, 2006.
- KEREKES, R. J.; SCHELL, C. J. EFFECTS OF FIBER LENGTH AND COARSENESS ON PULP FLOCCULATION. **Tappi Journal**, v. 78, n. 2, p. 133-139, 1995.
- KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, 2009.
- KOUBAA, A.; KORAN, Z. Measure of the internal bond strength of paper/board. **Tappi Journal**, v. 78, n. 3, p. 103-112, 1995.
- KRAFT, P. In: MCDONALD, R. G. (Ed.). **Pulp & Paper Manufacture**. 2nd ed. New York: McGraw-hill Book Company, v. 1, 1967. p. 628-725.
- MADDERN, K. N.; BRUMBY, P. M.; MULCAHY, J. P. Alkaline pulping of hardwood and hardwood-softwood mixtures. **Appita**, v. 37, n. 9, p. 723-728, 1984.
- MANFREDI, V.; VILELA, C. B.; SILVA JÚNIOR, C. Efeitos das variáveis operacionais do refino na evolução das propriedades da polpa refinada. In: 19º CONGRESSO ANUAL ABTCP, 1986, São Paulo. **Anais**. São Paulo, 1986. p. 189-207.
- MENDES, L. M.; DA SILVA, J. R. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T. LONGITUDINAL VARIATION ON WOOD DENSITY OF *Pinus oocarpa*. **CERNE**, v. 5, n. 1, p. 105-111, 2015.

- MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 2006.
- MOZDYNIEWICZ, D. J.; NIEMINEN, K.; SIXTA, H. Alkaline steeping of dissolving pulp. Part I: cellulose degradation kinetics. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1437-1451, 2013.
- NEIVA, D.; FERNANDES, L.; ARAÚJO, S.; LOURENÇO, A.; GOMINHO, J.; SIMÕES, R.; PEREIRA, H. Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 89-95, 2015.
- NURMESNIEMI, H.; POYKIO, R.; PERAMAKI, P.; KUOKKANEN, T. The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v. 61, n. 10, p. 1475-1484, 2005.
- OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006.
- OLIVEIRA, R. C.; FOELKEL, C. R. B.; GOMIDE, J. L. Misturas de madeiras de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e *Eucalyptus urophylla* na polpação Kraft. **O Papel**, v. 42, n. 1, p. 67-78, 1981.
- PAGE, D. The beating of chemical pulps—the action and the effects. In: TRANSACTIONS OF 9TH FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM, FUNDAMENTALS OF PAPERMAKING. MEP, LONDON, 1989, **Anais.**, 1989. p. 1.
- PETTERSSON, E. A. K.; RAGNAR, M.; LINDSTROM, M. E. Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwood species. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 17, n. 3, p. 222-227, 2002.
- RAMIRES, H.; OLIVEIRA, R. C.; RUBINI, B.; DEMUNER, B.; PAVAN, P. Aumento da proporção de fibras de eucalipto na formulação de papéis tissue e avaliação de suas propriedades. In: 46TH ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 2013, São Paulo. **Anais.** São Paulo, 2013. p.
- REGAZZI, A. J. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**, v. 40, n. 228, p. 176-195, 1993.
- REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. **Revista de Matemática e Estatística**, v. 22, n. 3, p. 33-45, 2004.
- ROCKWOOD, D. L.; RUDIE, A. W.; RALPH, S. A.; ZHU, J.; WINANDY, J. E. Energy product options for Eucalyptus species grown as short rotation woody crops. **International journal of molecular sciences**, v. 9, n. 8, p. 1361-1378, 2008.
- RYDHOLM, S. A. **Pulping processes**. New York, USA: Interscience Publishers, 1965.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE – SCAN. **SCAN-N 2:88: Total, active and effective álcali.** Estocolmo, Suécia. 1988.

_____. **SCAN-N 33:94: Residual Alkali (Hydroxide ion content).** Estocolmo, Suécia. 1994.

_____. **SCAN-CM 40:01: Size Distribution.** Estocolmo, Suécia. 2001.

SETH, R. S.; CHAN, B. K. Measuring fiber strength of papermaking pulps. **Tappi Journal**, v. 82, n. 11, p. 115-120, 1999.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, v. 24, n. 2, p. 349-360, 2000.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications.** 2.ed. New York: Academic Press, 1993.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking.** 15th. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1999.

STATSOFT, I. N. C. **Statistica data analysis software system version 8.0.** Tulsa, USA 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **UM 200: Brightness Loss of Bleached Pulp.** Atlanta: TAPPI. 2012.

_____. **T 205 sp-95: Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp.** Atlanta: TAPPI. 1995.

_____. **T 220 sp-06: Physical Testing of Pulp Handsheets.** Atlanta: TAPPI. 2006.

_____. **T 230 om-08: Viscosity of Pulp (Capillary Viscometer Method).** Atlanta: TAPPI. 2008.

_____. **T 236 cm-85: Kappa Number of Pulp.** Atlanta: TAPPI. 1985.

_____. **T 248 sp-08: Laboratory Beating of Pulp (PFI Mill Method).** Atlanta: TAPPI. 2008.

_____. **T 266 om-94: Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy.** Atlanta: TAPPI. 1994.

_____. **T 282 pm-07: Hexeneuronic Acid Content of Chemical Pulp.** Atlanta: TAPPI. 2007.

_____. **T 403 om-02: Bursting Strength of Paper.** Atlanta: TAPPI. 2002.

_____. **T 410 om-08: Grammage of Paper and Paperboard (Weight Per Unit Area).** Atlanta: TAPPI. 2008.

_____. **T 414 om-04: Internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-Type Method)**. Atlanta: TAPPI. 2004.

_____. **T 452 om-99: Brightness of Pulp, Paper and Paperboard (Directional Reflectance at 457 nm)**. Atlanta: TAPPI. 1999.

_____. **T 494 om-06: Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus)**. Atlanta: TAPPI. 2006.

_____. **T 519 om-96: Diffuse Opacity of Paper (d/0 paper backing)**. Atlanta: TAPPI. 1996.

_____. **T 536 om-07: Resistance of Paper to Passage of Air (High-Pressure Gurley Method)**. Atlanta: TAPPI. 2007.

_____. **T 541 om-05 (adaptada): Internal Bond Strength of Paperboard (Z-Direction Tensile)**. Atlanta: TAPPI. 2005.

_____. **T 551 om-06: Thickness of Paper and Paperboard (Soft Platen Method)**. Atlanta: TAPPI. 2006.

_____. **T 625 cm-85: Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor**. Atlanta: TAPPI. 1985.

_____. **T 809 om-99: Flat Crush Corrugated Medium (CMT Test)**. Atlanta: TAPPI. 1999.

_____. **T 822 om-93: Ring Crush of Paperboard (Rigid Support Method)**. Atlanta: TAPPI. 1993.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.

VUORINEN, T.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 5, p. 155-162, 1999.

WALLBERG, O.; JONSSON, A.-S.; WIMMERSTEDT, R. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. **Desalination**, v. 154, n. 2, p. 187-199, 2003.

CONCLUSÕES GERAIS

O aumento da participação dos cavacos de *Pinus* sp. na mistura torna a individualização das fibras mais difícil, porém, possível de ser praticada, podendo influenciar de maneira positiva as propriedades de resistência físico-mecânicas das polpas. Este aumento também afetou negativamente a viscosidade da polpa marrom, houve aumento do teor de sólidos totais e do poder calorífico do licor. A etapa de pré-branqueamento com oxigênio apresentou comportamento seletivo com aumento da participação de pinus na mistura e o branqueamento foi menos seletivo e houve maior gasto de cloro ativo total.

Os testes nos papéis produzidos mostraram que a mistura contribuiu para o desenvolvimento das propriedades de módulo de elasticidade para intensidade de refino superior a 10 wh de consumo de energia e do índice de rasgo nos papéis de 60 g/m². Os testes realizados no papel cartão demonstraram significativo aumento no módulo de elasticidade com a adição de fibras longas à polpa. O índice de tração aumentou para as percentagens de 30% e 40% de pinus na mistura. O RCT foi superior para a mistura contendo 40% de fibras longas em mais altos níveis de refino. O índice de arrebatamento não variou com as adições de fibras de *Pinus* sp., porém observou-se aumento quando a força é aplicada no lado marrom do cartão. Nos papéis *tissue* observou-se diminuição da retenção de água com aumento de pinus na mistura e a capilaridade Klemm apresentou os melhores resultados em níveis de refino mais baixos.

APÊNDICE A

Tabela 1: Condições e resultados gerais da etapa de cozimento.

Amostra	Cozimento	AE %	Tempo min.	Temperatura (°C)	Fator H	Kappa	Rendimento (%)			Licor negro	
							Depurado	Rejeito	Total	AEr (g/L)	pH
Referência	1	18,0	50 / 60	161	481	20,0	53,2	0,9	54,1	8,3	13,1
	2	18,0	50 / 60	161	481	19,9	53,2	0,8	54,0	8,2	13,1
	3	18,0	50 / 60	161	481	20,2	53,3	0,9	54,2	8,5	13,1
	Média	-	-	-	-	20,0	53,2	0,9	54,1	8,3	13,1
90E10P	1	19,0	50 / 60	166	732	19,9	51,6	0,6	52,2	9,5	13,0
	2	19,0	50 / 60	166	732	20,3	51,2	0,8	52,0	9,0	13,1
	3	19,0	50 / 60	166	732	20,0	51,5	0,6	52,1	8,8	13,1
	Média	-	-	-	-	20,1	51,4	0,7	52,1	9,1	13,1
80E20P	1	19,8	50 / 65	168	928	19,7	51,4	0,5	51,9	8,5	13,2
	2	19,8	50 / 65	168	928	19,2	51,2	0,5	51,7	8,5	13,0
	3	19,8	50 / 65	168	928	19,7	51,3	0,6	51,9	8,7	13,2
	Média	-	-	-	-	19,5	51,3	0,5	51,8	8,6	13,1
70E30P	1	20,2	50 / 70	168	993	20,8	50,4	0,5	50,9	8,5	13,1
	2	20,2	50 / 70	168	993	20,8	50,3	0,6	50,9	9,0	13,1
	3	20,2	50 / 70	168	993	20,6	50,5	0,4	50,9	9,3	13,1
	Média	-	-	-	-	20,7	50,4	0,5	50,9	9,2	13,1
60E40P	1	20,5	50 / 70	170	1170	19,9	48,9	0,5	49,4	8,9	13,1
	2	20,5	50 / 70	170	1170	19,9	49,0	0,4	49,4	9,1	13,1
	3	20,5	50 / 70	170	1170	19,8	48,6	0,7	49,3	9,0	13,0
	Média	-	-	-	-	19,9	48,8	0,5	49,3	9,0	13,1

Tabela 2: Valores obtidos para viscosidade e HexA das polpas marrons dos diferentes tratamentos.

Amostra	Repetições	Viscosidade (dm ³ /kg)	HexAs, (mmol/kg)
Referência	1	1113	73,48
	2	1132	73,02
	Média	1123	73,3
90E10P	1	997	65,26
	2	992	68,55
	Média	995	66,9
80E20P	1	903	57,30
	2	898	57,11
	Média	901	57,2
70E30P	1	905	52,56
	2	894	51,23
	Média	900	51,9
60E40P	1	836	45,61
	2	827	43,79
	Média	832	44,7

Tabela 3: Valores gerais das propriedades energéticas do licor.

Amostra	PCS (MJ/Kg)	PCS (Kcal/Kg)	PCI (MJ/Kg)	PCI (Kcal/Kg)
Referência	16,0	3823,5	15,2	3631,1
	16,0	3815,6	15,2	3623,2
	16,0	3819,6	15,2	3627,2
90E10P	16,0	3825,2	15,2	3632,7
	16,0	3819,9	15,2	3627,5
	16,0	3822,6	15,2	3630,1
80E20P	16,3	3901,0	15,5	3703,4
	16,3	3882,2	15,5	3684,7
	16,3	3894,6	15,5	3694,1
70E30P	16,2	3849,9	15,4	3652,4
	16,1	3876,2	15,3	3683,8
	16,2	3863,5	15,4	3668,1
60E40P	16,1	3859,2	15,3	3661,7
	16,1	3847,2	15,3	3649,7
	16,1	3853,2	15,3	3655,7

Onde: PCS= Poder calorífico superior; PCI= Poder calorífico inferior.

Tabela 4: Medições complementares da análise morfológica das polpas marrons.

Tratamento	Forma (%)	Média do ângulo de dobras	Nº de dobras/mm	Nº de dobras/fibras	Nº de dobras grandes/fibra	Índice de dobra médio	Comprimento dos vasos (mm)	Largura dos vasos (mm)	Nº de vasos/g
Referência	92,60	46,90	0,37	0,29	0,07	0,88	0,43	0,16	7,99 x 10 ⁴
90E10P	92,80	46,10	0,34	0,27	0,06	0,82	0,41	0,16	7,18 x 10 ⁴
80E20P	92,55	47,20	0,35	0,28	0,07	0,85	0,41	0,16	6,49 x 10 ⁴
70E30P	92,60	46,60	0,33	0,28	0,06	0,80	0,40	0,16	6,19 x 10 ⁴
60E40P	92,75	45,60	0,32	0,27	0,05	0,77	0,40	0,16	5,42 x 10 ⁴

Tabela 5: Resultados gerais da análise do licor negro.

Amostra	Análise Elementar (%)						Inorgânico (%)	Orgânico (%)	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)	
	N	C	H	S	O	Na					K
Referência	0,1	40,2	3,8	5,2	34,2	14,8	0,2	43,7	56,3	16,0	15,2
	0,1	40,4	3,8	5,3	34,0	14,8	0,5	43,5	56,5	16,0	15,2
	0,1	40,3	3,8	5,3	34,1	14,8	0,4	43,6	56,4	16,0	15,2
90E10P	0,1	40,3	3,8	4,7	34,5	15,5	0,2	44,6	55,4	16,0	15,2
	0,1	40,4	3,8	4,8	34,2	15,4	0,3	44,4	55,6	16,0	15,2
	0,1	40,4	3,8	4,8	34,4	15,5	0,3	44,5	55,5	16,0	15,2
80E20P	0,1	41,0	3,9	4,4	33,6	15,2	0,2	44,0	56,0	16,3	15,5
	0,1	41,0	3,9	4,4	33,4	15,1	0,1	44,1	55,9	16,3	15,5
	0,1	41,0	3,9	4,4	33,5	15,2	0,2	44,0	56,0	16,3	15,5
70E30P	0,2	40,6	3,8	3,9	34,5	15,2	0,6	44,4	55,6	16,2	15,4
	0,2	40,6	3,9	4,0	34,4	15,3	0,4	44,0	56,0	16,1	15,3
	0,2	40,6	3,9	4,0	34,5	15,3	0,5	44,2	55,8	16,2	15,4
60E40P	0,1	39,4	3,8	4,0	36,7	14,1	0,4	43,0	57,0	16,1	15,3
	0,1	39,4	3,8	3,8	36,9	14,2	0,3	43,2	56,8	16,1	15,3
	0,1	39,4	3,8	3,9	36,8	14,2	0,4	43,1	56,9	16,1	15,3

OBS: As análises foram realizadas base licor negro seco. Onde: PCS= Poder calorífico superior; PCI= Poder calorífico inferior.

Tabela 6: Análise de regressão para Rendimento Depurado.

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9649
R-Quadrado	0,9311
R-quadrado ajustado	0,9258
Erro padrão	0,4064
Observações	15

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	29,0083	29,0083	175,5898	6,3063E-09
Resíduo	13	2,1477	0,1652		
Total	14	31,1560			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>
Interseção	53,0067	0,1818	291,6109	3,4230E-26	52,6140
Variável X 1	-0,0983	0,0074	-13,2510	6,3063E-09	-0,1144

Tabela 7: Análise de regressão para viscosidade da polpa marrom.

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9486
R-Quadrado	0,8999
R-quadrado ajustado	0,8874
Erro padrão	35,7042
Observações	10

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	91665,8	91665,8	71,9067	2,8646E-05
Resíduo	8	10198,3	1274,7875		
Total	9	101864,1			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>
Interseção	1085,1	19,5560	55,4869	1,2349E-11	1040,0038
Variável X 1	-6,77	0,7984	-8,4798	2,8646E-05	-8,6110

Tabela 8: Análise de regressão para HexA da polpa marrom.

<i>Estatística de regressão</i>					
R múltiplo		0,9928			
R-Quadrado		0,9856			
R-quadrado ajustado		0,9839			
Erro padrão		1,3765			
Observações		10			

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	1039,9704	1039,9704	548,8524	1,1716E-08
Resíduo	8	15,1585	1,8948		
Total	9	1055,1289			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>
Interseção	73,213	0,7539	97,1057	1,4123E-13	71,4744
Variável X 1	-0,7211	0,0308	-23,4276	1,1716E-08	-0,7921

Tabela 9: Resultados médios do branqueamento dos diferentes tratamentos.

Condições e Resultados	Referência				90E10P				80E20P				70E30P				60E40P			
	O	D	(EP)	D	O	D	(EP)	D	O	D	(EP)	D	O	D	(EP)	D	O	D	(EP)	D
Consistência, %	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	100	90	85	80	100	90	85	80	100	90	85	80	100	90	85	80	100	90	85	80
Tempo, min	70	100	60	100	70	100	60	100	70	100	60	100	70	100	60	100	70	100	60	100
Pressão, kPa	500	-	-	-	500	-	-	-	500	-	-	-	500	-	-	-	500	-	-	-
O ₂ , kg/tsa	18	-	-	-	18	-	-	-	18	-	-	-	18	-	-	-	18	-	-	-
ClO ₂ como tal, kg/tsa	-	10	-	1,75	-	10	-	4,7	-	10	-	4,5	-	10	-	11,7	-	10	-	11,9
H ₂ O ₂ , kg/tsa	-	-	4,5	-	-	-	4,5	-	-	-	4,5	-	-	-	4,5	-	-	-	4,5	-
NaOH, kg/tsa	18	-	11	-	18	-	11	0,5	18	-	11	0,5	18	-	11	3,5	18	-	11	3,5
H ₂ SO ₄ , kg/tsa	-	5	-	1,5	-	5	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-
Kappa	11,1	-	2,4	-	10,4	-	2,8	-	10,0	-	2,4	-	11,4	-	2,7	-	10,8	-	2,4	-
Número de Permanganato	-	-	-	0,6	-	-	-	0,4	-	-	-	0,3	-	-	-	0,3	-	-	-	0,4
pH final	10,9	3,8	11,7	4,6	11,2	3,6	11,8	4,6	11,6	3,5	11,8	4,5	11,5	3,4	11,8	4,7	11,7	3,4	12,0	4,6
Alvura, % ISO	50,55	71,40	86,17	90	51,5	68,2	83,89	90	47,7	66,6	82,86	90	43,4	59,3	78,30	90	41,1	60,8	77,52	90
Reversão de Alvura, % ISO	-	-	-	86,5	-	-	-	87,3	-	-	-	86,5	-	-	-	86,9	-	-	-	86,0
Reversão, % ISO	-	-	-	3,5	-	-	-	2,7	-	-	-	3,5	-	-	-	3,1	-	-	-	4,0
Viscosidade, dm ³ /kg	959	-	845	768	820	-	741	699	771	-	681	630	807	-	673	560	746	-	632	528

APÉNDICE B

Tabela 1: Propriedades físico-mecânicas e ópticas para os papéis convencionais de 60 g/m².

Amostra	Revolução	Consumo de energia Wh	°SR	Espessura µm	Gramatura g/m ²	PEA Kg/m ³	VEA cm ³ /g	TEA J/m ²	MOE MNm/Kg	Índice Tração N.m/g	Índice Arrebatamento kPa.m ² /g	Índice Rasgo mN.m ² /g	Opacidade %	Coefficiente Dispersão de Luz m ² /kg	Resistência Passagem de Ar s/100cm ³
Referência	0	0	17	137,3	65,68	478,25	2,09	15,99	3,31	19,85	0,81	4,61	78,35	44,72	0,60
	500	7	20	125,0	65,71	525,68	1,90	39,50	4,18	31,53	1,43	6,29	76,90	40,06	0,77
	1500	19	27	97,8	66,56	680,49	1,47	100,31	5,46	56,76	2,93	11,52	73,22	33,08	3,41
	3000	38	45	83,3	65,60	787,17	1,27	157,54	5,97	77,92	4,38	10,46	67,16	25,81	27,40
90E10P	0	0	17	147,5	65,91	447,00	2,24	11,58	2,91	16,58	0,65	5,25	78,23	43,43	0,56
	500	7	19	115,7	65,02	562,14	1,78	32,64	4,39	31,69	1,42	8,66	75,55	37,99	0,74
	1500	21	26	98,6	65,52	664,50	1,50	83,41	5,65	54,42	2,80	10,42	72,57	32,37	2,78
	3000	41	39	87,6	65,55	748,34	1,34	139,59	6,30	73,84	4,18	10,43	69,26	28,25	17,70
80E20P	0	0	17	153,0	66,35	433,80	2,31	14,07	2,65	16,43	0,64	7,29	77,74	42,20	0,55
	500	7	20	117,3	63,99	545,67	1,83	32,24	4,36	31,59	1,49	10,83	74,66	37,16	0,78
	1500	21	26	103,1	66,02	640,22	1,56	77,37	5,56	52,03	2,54	11,13	72,05	31,83	2,21
	3000	42	41	90,6	65,52	723,10	1,38	103,03	6,24	67,13	3,81	10,38	68,93	28,04	12,37
70E30P	0	0	17	147,7	65,47	443,16	2,26	14,35	2,75	16,98	0,74	7,97	76,01	39,62	0,55
	500	7	20	119,8	65,55	547,25	1,83	38,04	4,30	33,26	1,67	11,24	73,17	34,23	0,82
	1500	21	26	99,8	65,35	654,81	1,53	72,65	5,75	52,61	2,76	11,94	71,31	31,28	3,07
	3000	42	43	85,1	64,09	753,29	1,33	111,70	6,40	70,61	3,77	9,67	67,28	26,80	20,30
60E40P	0	0	16	149,2	65,37	438,14	2,28	18,03	2,74	17,80	0,84	9,68	76,84	40,61	0,54
	500	8	20	118,1	65,23	552,14	1,81	46,22	4,50	35,62	1,90	14,30	72,70	32,81	0,83
	1500	22	26	99,8	66,31	664,30	1,51	82,65	5,93	56,94	3,15	11,81	69,95	28,23	3,13
	3000	41	46	91,0	66,35	729,12	1,37	130,30	6,39	75,23	4,02	10,76	67,91	26,04	22,76

Onde: PEA= Peso específico aparente; VEA= Volume específico aparente; TEA= *Tensile Energy Absorption*; MOE= Módulo de elasticidade.

Tabela 2: Equações de regressão e coeficiente de correlação para cada propriedade físico-mecânica e ópticas dos papéis convencionais de 60g/m².

Schopper Riegler		
Referência	$y = 0,0109x^2 + 0,3196x + 17,077$	$R^2 = 0,9999$
90E10P, 80E20P e 70E30P	$y = 0,0071x^2 + 0,2768x + 17,143$	$R^2 = 0,9943$
60E40P	$y = 0,0132x^2 + 0,1695x + 16,608$	$R^2 = 0,9955$
Índice de tração		
Referência	$y = -0,0193x^2 + 2,2982x + 18,67$	$R^2 = 0,9958$
90E10P e 60E40P	$y = -0,0208x^2 + 2,2412x + 17,457$	$R^2 = 0,9986$
80E20P e 70E30P	$y = -0,0224x^2 + 2,1667x + 17,296$	$R^2 = 0,9963$
Tensile Energy Absorption (TEA)		
Referência	$y = -0,0303x^2 + 4,9832x + 12,629$	$R^2 = 0,9942$
90E10P e 60E40P	$y = -0,0127x^2 + 3,4598x + 14,516$	$R^2 = 0,9926$
80E20P e 70E30P	$y = -0,0311x^2 + 3,5484x + 13,356$	$R^2 = 0,993$
Módulo de elasticidade		
Referência	$y = -0,0022x^2 + 0,1547x + 3,2712$	$R^2 = 0,9982$
90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = -0,0028x^2 + 0,1996x + 2,8753$	$R^2 = 0,9866$
Índice de rasgo		
Referência e 90E10P	$y = -0,008x^2 + 0,4588x + 4,8513$	$R^2 = 0,9170$
80E20P e 70E30P	$y = -0,0068x^2 + 0,3291x + 8,1458$	$R^2 = 0,8069$
60E40P	$y = -0,006x^2 + 0,2397x + 10,729$	$R^2 = 0,4023$
Índice de arrebentamento		
Referência	$y = -0,0008x^2 + 0,1252x + 0,7397$	$R^2 = 0,9955$
90E10P	$y = -0,0008x^2 + 0,1196x + 0,6378$	$R^2 = 1$
80E20P	$y = -0,0008x^2 + 0,1076x + 0,6866$	$R^2 = 0,9977$
70E30P	$y = -0,0012x^2 + 0,1219x + 0,7907$	$R^2 = 0,9975$
60E40P	$y = -0,0015x^2 + 0,1377x + 0,8584$	$R^2 = 0,9996$

Resistência à passagem de ar		
Referência	$y = 0,0283x^2 - 0,3845x + 1,1022$	$R^2 = 0,9969$
90E10P e 70E30P	$y = 0,0158x^2 - 0,2207x + 0,9159$	$R^2 = 0,9948$
80E20P	$y = 0,0093x^2 - 0,1173x + 0,7617$	$R^2 = 0,9975$
60E40P	$y = 0,0211x^2 - 0,3402x + 1,103$	$R^2 = 0,9941$
Peso específico aparente		
Referência	$y = -0,1064x^2 + 12,561x + 466,25$	$R^2 = 0,9853$
90E10P e 70E30P	$y = -0,1507x^2 + 13,382x + 453,41$	$R^2 = 0,9914$
80E20P e 60E40P	$y = -0,0484x^2 + 8,2315x + 436,45$	$R^2 = 0,8589$
Volume específico aparente		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = 0,0007x^2 - 0,0494x + 2,2046$	$R^2 = 0,9671$
Espessura		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = 0,045x^2 - 3,219x + 144,49$	$R^2 = 0,9581$
Opacidade		
Referência	$y = -0,0015x^2 - 0,2403x + 78,454$	$R^2 = 0,9991$
90E10P e 80E20P	$y = 0,0031x^2 - 0,3344x + 77,738$	$R^2 = 0,9850$
70E30P e 60E40P	$y = 0,0035x^2 - 0,3457x + 76,048$	$R^2 = 0,9663$
Coefficiente de dispersão de luz		
Referência	$y = 0,006x^2 - 0,7255x + 44,763$	$R^2 = 0,9999$
90E10P e 80E20P	$y = 0,0081x^2 - 0,6798x + 42,501$	$R^2 = 0,9907$
70E30P e 60E40P	$y = 0,0089x^2 - 0,6802x + 39,44$	$R^2 = 0,9499$

Tabela 3: Propriedades físico-mecânicas e ópticas para os papéis cartão de 120 g/m².

Amostra	Revolução	Consumo de energia Wh	Espessura μm	Gramatura g/m ²	PEA Kg/m ³	VEA cm ³ /g	TEA J/m ²	MOE MNm/Kg	Índice Tração N.m/g	Índice Arrebatamento kPa.m ² /g	Resistência Passagem de Ar s/100cm ³	RCT KN/m	CMT N	Scott Bond J/m ²
Referência	0	0	314,0	128,73	409,97	2,44	42,84	3,21	23,62	0,90	0,64	0,66	53,84	19,44
	500	7	271,6	132,01	486,11	2,06	96,84	4,08	34,90	1,53	1,49	0,95	91,92	24,11
	1500	19	258,5	133,55	516,63	1,94	127,91	4,58	43,31	2,24	4,74	1,21	81,81	29,34
	3000	38	246,7	132,46	536,93	1,86	200,67	4,62	50,13	2,87	35,25	1,15	62,57	45,91
90E10P	0	0	315,5	132,48	419,90	2,38	44,89	3,68	25,15	1,22	0,75	0,68	59,66	21,21
	500	7	271,5	131,62	484,79	2,06	76,70	4,31	33,69	1,65	1,06	0,89	86,48	22,00
	1500	21	260,2	133,42	512,86	1,95	112,99	4,86	41,27	2,24	3,37	1,11	72,65	24,63
	3000	41	241,3	132,24	548,15	1,82	167,87	5,11	49,85	3,00	18,36	1,13	70,09	38,70
80E20P	0	0	324,3	134,20	413,81	2,42	49,53	3,35	23,70	1,03	0,66	0,73	53,90	20,16
	500	7	267,5	130,82	489,05	2,04	72,57	4,62	37,38	1,81	1,24	0,93	93,76	23,88
	1500	21	250,0	130,83	523,32	1,91	113,65	4,80	42,84	2,26	3,31	1,01	83,90	26,05
	3000	42	238,1	131,69	553,09	1,81	113,85	4,65	45,96	2,78	18,16	1,11	80,12	44,44
70E30P	0	0	310,8	133,15	428,41	2,33	46,57	3,59	26,20	1,30	0,72	0,70	63,69	22,58
	500	7	266,7	130,10	487,91	2,05	80,58	4,35	36,48	1,85	1,20	0,84	91,87	19,11
	1500	21	243,6	129,54	531,72	1,88	117,55	4,98	46,57	2,36	3,91	1,05	84,06	29,09
	3000	42	231,8	130,25	561,97	1,78	164,70	4,79	52,18	2,63	27,79	1,11	72,31	42,46
60E40P	0	0	306,7	131,98	430,29	2,32	52,03	3,45	27,01	1,32	0,74	0,72	65,89	23,02
	500	8	270,9	134,69	497,29	2,01	81,34	4,34	37,06	1,93	1,39	0,87	89,83	21,21
	1500	22	254,2	133,16	523,84	1,91	134,34	4,60	44,63	2,38	5,04	1,12	80,41	28,95
	3000	41	242,6	134,53	554,53	1,80	138,13	4,86	51,82	3,06	35,44	1,21	70,55	37,51

Onde: PEA= Peso específico aparente; VEA= Volume específico aparente; TEA= *Tensile Energy Absorption*; MOE= Módulo de elasticidade; RCT= Resistência ao esmagamento do anel; CMT= Resistência à compressão do corrugado.

Tabela 4: Equações de regressão e coeficiente de correlação para cada propriedade físico-mecânica dos papéis cartão de 120 g/m².

Índice de tração		
Referência	$y = -0,0195x^2 + 1,4146x + 24,409$	$R^2 = 0,9901$
90E10P e 80E20P	$y = -0,0156x^2 + 1,1725x + 25,719$	$R^2 = 0,9438$
70E30P e 60E40P	$y = -0,0147x^2 + 1,2024x + 27,307$	$R^2 = 0,9877$
Tensile Energy Absorption (TEA)		
Referência	$y = -0,0314x^2 + 5,1331x + 49,508$	$R^2 = 0,9789$
90E10P e 70E30P	$y = -0,024x^2 + 3,8245x + 48,317$	$R^2 = 0,9934$
80E20P e 60E40P	$y = -0,0773x^2 + 5,0977x + 47,909$	$R^2 = 0,9391$
Módulo de elasticidade		
Referência	$y = -0,002x^2 + 0,1097x + 3,2784$	$R^2 = 0,9791$
90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = -0,0016x^2 + 0,0949x + 3,617$	$R^2 = 0,8905$
Índice de arrebentamento		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = -0,0008x^2 + 0,0714x + 1,1953$	$R^2 = 0,9504$
Resistência à passagem de ar		
Referência	$y = 0,0349x^2 - 0,4415x + 1,3977$	$R^2 = 0,9957$
90E10P	$y = 0,0148x^2 - 0,1847x + 1,0633$	$R^2 = 0,9975$
80E20P	$y = 0,0133x^2 - 0,154x + 1,0187$	$R^2 = 0,9967$
70E30P	$y = 0,0227x^2 - 0,324x + 1,3048$	$R^2 = 0,9964$
60E10P	$y = 0,0323x^2 - 0,5057x + 1,6302$	$R^2 = 0,9939$
Peso específico aparente		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = -0,0937x^2 + 6,7858x + 429,23$	$R^2 = 0,9394$

Volume específico aparente		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = 0,0005x^2 - 0,0321x + 2,3337$	$R^2 = 0,9202$
Espessura		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = 0,0631x^2 - 4,2224x + 308$	$R^2 = 0,9039$
Resistência ao esmagamento do anel (RCT)		
Referência	$y = -0,0009x^2 + 0,0453x + 0,6639$	$R^2 = 0,999$
90E10P, 80E20P e 70E30P	$y = -0,0004x^2 + 0,0243x + 0,7133$	$R^2 = 0,9592$
60E40P	$y = -0,0003x^2 + 0,0252x + 0,7095$	$R^2 = 0,9968$
Resistência à compressão do corrugado (CMT)		
Referência, 90E10P, 80E20P, 70E30P e 60E40P	$y = -0,0444x^2 + 1,9078x + 66,553$	$R^2 = 0,406$
Scott Bond		
Referência	$y = 0,008x^2 + 0,3732x + 20,006$	$R^2 = 0,995$
90E10P	$y = 0,0127x^2 - 0,1038x + 21,528$	$R^2 = 0,9973$
80E20P e 70E30P	$y = 0,0114x^2 + 0,0561x + 21,073$	$R^2 = 0,9674$
60E40P	$y = 0,0067x^2 + 0,1103x + 21,963$	$R^2 = 0,9557$

Tabela 5: Propriedade absorventes do papel convencional de 60g/m²

Capilaridade Klemm		
Referência, 80E20P e 70E30P	$y = 0,005x^2 - 0,4219x + 11,948$	$R^2 = 0,9869$
90E10P	$y = 0,0013x^2 - 0,2518x + 11,177$	$R^2 = 0,9956$
60E40P	$y = 0,0043x^2 - 0,4139x + 12,66$	$R^2 = 0,9978$