

CASSIANO GERALDO CASTANHO

**UTILIZAÇÃO DE REJEITO FIBROSO INDUSTRIAL DA POLPAÇÃO
KRAFT DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS**

Tese 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
2002

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C346u
2002

Castanho, Cassiano Geraldo, 1974

Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação
Kraft de eucalipto para produção de papéis / Cassiano
Geraldo Castanho. – Viçosa : UFV, 2002
102p. : il.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Viçosa

1. Polpação Kraft - Reaproveitamento. 2. Resíduos
industriais. 3. Resíduos de papel - Reaproveitamento.
4. Papel reciclado. 5. Celulose - Indústria. I. Universidade
Federal de Viçosa.

CDO adapt. CDD 634.986114

CASSIANO GERALDO CASTANHO

**UTILIZAÇÃO DE REJEITO FIBROSO INDUSTRIAL DA POLPAÇÃO
KRAFT DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS**

Tese 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: 27 de março de 2002.

Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Pesq. Ana Márcia M. Ladeira

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

A Deus.

À minha família, em especial à minha esposa Simone e às minhas filhas
(Isadora e Beatriz).

Aos meus pais Vera Lucia Castanho e José Lucio C. Castanho
(*in memoriam*).

Aos meus sogros Maria de Lourdes Ramos e Natal
Ramos (*in memoriam*).

Aos meus avôs (*in memoriam*).

Aos verdadeiros amigos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG), pela concessão de uma bolsa de estudo.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos ministrados durante o curso, pela orientação técnica e científica durante a realização deste trabalho e, principalmente, pela amizade.

Aos professores José Livio Gomide e Jorge Luiz Colodette, pelos valiosos ensinamentos e pelos aconselhamentos.

À Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA) e à Companhia Cataguazes de Papéis, pelo material e pelas informações cedidos.

À minha esposa Simone e à minha filha Isadora, pelo encorajamento, pela amizade e pelo companheirismo.

Aos colegas, que sempre buscaram fazer por mim mais do que suas obrigações exigiam.

BIOGRAFIA

CASSIANO GERALDO CASTANHO, filho de José Lúcio Cordeiro Castanho e Vera Lúcia Castanho, nasceu em 31 de dezembro de 1974, no município de Ponta Grossa - Paraná.

Em dezembro de 1991, concluiu o curso de segundo grau - Básico em Química no Colégio Estadual Wolf Klabin, na cidade de Telêmaco Borba - Paraná.

Em julho de 1990, ingressou no Centro Nacional de Tecnologia em Celulose e Papel (SENAI-CETCEP), no curso de Aprendizagem em Eletricidade, formando-se em dezembro de 1992, na cidade de Telêmaco Borba - Paraná.

Em março de 1992, ingressou na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no curso de Matemática, formando-se em fevereiro de 1997.

Em fevereiro de 1993, ingressou no Centro Nacional de Tecnologia em Celulose e Papel (SENAI-CETCEP), no curso Técnico em Celulose e Papel, formando-se em julho de 1994.

Realizou estágio na indústria Klabin Paraná Papéis, no período de setembro de 1994 a fevereiro de 1995.

Em março de 1995, iniciou suas atividades profissionais na International Paper-Inpacel.

Em julho de 1995, efetivou-se no quadro de docentes do Centro Nacional de Tecnologia em Celulose e Papel (SENAI-CETCEP) de Telêmaco Borba - Paraná, onde atuou até março de 1998.

Em julho de 2000, efetivou-se novamente no quadro de docente do Centro de Tecnologia em Celulose e Papel (SENAI-CETCEP) de Telêmaco Borba – Paraná, sendo promovido a Coordenador da Área de Negócios em Assessoria Tecnológica em novembro do mesmo ano.

Em fevereiro de 2002, passou a atuar como Docente de Curso Superior da Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB).

Em março de 2002, ingressou na Fundação Getúlio Vargas (FGV), no curso de Pós-Graduação em nível de “Master in Business Administration” (MBA), na área de Gestão Empresarial.

Em março de 1998, ingressou no curso de Pós-Graduação em nível de mestrado em Ciência Florestal, na área de Tecnologia em Celulose e Papel, submetendo-se à defesa de tese em 27 de março de 2002.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Formação de rejeitos na polpação	5
2.2. Sistemas de depuração.....	7
2.2.1. Separação de nós	8
2.2.2. Classificação de impurezas (rejeitos).....	8
2.2.2.1. Depuração da polpa celulósica.....	9
2.2.2.2. Classificadores (depuradores probabilísticos)	9
2.2.2.3. Hidrociclones (depuração por diferença de massa)	10
2.2.2.4. Disposição dos depuradores.....	11
2.3. Fibras recicladas	11
2.4. Branqueamento: pré-deslignificação com oxigênio, dioxidação e extração alcalina	14
2.5. Ação do oxigênio na qualidade da polpa branqueada.....	16
2.6. Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada.....	17
2.7. Ação da extração alcalina na qualidade da polpa branqueada	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1. Material	22
3.2. Métodos	22

	Página
3.2.1. Coleta e preparo do rejeito fibroso industrial.....	22
3.2.2. Coleta e preparo da polpa reciclada	24
3.2.3. Coleta e preparo da polpa marrom.....	25
3.2.4. Identificação das polpas	25
3.2.5. Delineamento experimental	26
3.2.5.1. Etapa I - Avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N)	26
3.2.5.2. Etapa II - Recuperação das propriedades dos papéis reciclados (REC) pela adição de polpa recuperada (D)...	27
3.2.5.3. Etapa III - Branqueamento da polpa marrom (N) com adição das polpas recuperadas (A, B, C, D)	28
3.2.6. Análise química das polpas.....	29
3.2.7. Determinações de dimensões morfológicas das fibras das polpas	30
3.2.8. Branqueamento das polpas.....	31
3.2.8.1. Pré-deslignificação com oxigênio (O ₂).....	32
3.2.8.2. Estágio de dioxidação (D ₀)	33
3.2.8.3. Estágio de extração alcalina com oxigênio (E ₀)	33
3.2.8.4. Estágio de dioxidação (D ₁)	33
3.2.8.5. Estágio de dioxidação final (D ₂).....	34
3.2.9. Refino das polpas	34
3.2.9.1. Refino das polpas não-branqueadas.....	34
3.2.9.2. Refino das polpas branqueadas.....	35
3.2.10. Formação de folhas e testes físico-mecânicos	35
3.3. Análises estatísticas dos resultados	35
3.3.1. Análises dos resultados da etapa I.....	36
3.3.2. Análises dos resultados da etapa II	37
3.3.3. Análises dos resultados da etapa III.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Etapa I - Avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N)	38
4.1.1. Características morfológicas	38
4.1.2. Composição química, número kappa, viscosidade e índice de retenção de água	40
4.1.3. Propriedades físico-mecânicas das polpas	45
4.1.4. Capacidade do refino.....	46
4.1.5. Índice de rasgo	48
4.1.6. Índice de arrebentamento	50
4.1.7. Módulo de elasticidade	51
4.1.8. Energia de deformação.....	52
4.1.9. Resistência à passagem de ar	54

4.2. Etapa II - Recuperação das propriedades dos papéis reciclados (REC) pela adição de polpa recuperada (D).....	55
4.2.1. Índice de tração	59
4.2.2. Índice de rasgo	61
4.2.3. Resistência à compressão	62
4.2.4. Índice de arrebentamento	63
4.2.5. Resistência das ligações interfibras.....	64
4.2.6. Módulo de elasticidade	67
4.2.7. Energia de deformação.....	68
4.2.8. Resistência à passagem de ar	69
4.2.9. Lisura e maciez	71
4.3. Etapa III - Branqueamento da polpa marrom (N) com adição das polpas recuperadas (A, B, C, D)	72
4.3.1. Propriedades ópticas.....	73
4.3.1.1. Alvura, sujidade, opacidade e coeficiente de espalhamento de luz.....	73
4.3.1.2. Coordenada de cor b	76
4.3.2. Propriedades físico-mecânicas	76
4.3.2.1. Índice de tração	77
4.3.2.2. Índice de rasgo	78
4.3.2.3. Índice de arrebentamento.....	78
4.3.2.4. Módulo de elasticidade	78
5. CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
APÊNDICES	890
APÊNDICE A	90
APÊNDICE B.....	94
APÊNDICE C.....	96
APÊNDICE D	99

RESUMO

CASTANHO, Cassiano Geraldo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2002. **Utilização de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto para produção de papéis.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: José Livio Gomide e Jorge Luiz Colodette.

Buscando alternativas para otimizar a utilização de recursos florestais, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de gerar formas de aproveitamento do rejeito do setor de depuração da indústria de celulose kraft de eucalipto. Na recuperação do rejeito foram utilizados, em laboratório, sistemas mecânicos de eliminação de impurezas (lavagem, desarenação e depuração) e de desagregação para otimizar o nível quantitativo de aproveitamento do rejeito. Os estudos foram desenvolvidos em três etapas. A primeira consistiu na avaliação do potencial do rejeito fibroso industrial para a produção de papel. O resíduo fibroso, após depuração, foi submetido a avaliações físicas, químicas e morfológicas e, então, refinado, para formação de folhas e avaliação das propriedades dos papéis produzidas. Como referenciais comparativos foram utilizados polpa industrial obtida de papéis reciclados e polpa industrial marrom de eucalipto. Na segunda etapa foi avaliada a recuperação das propriedades de papéis reciclados produzidos com adição (25, 50 e 75%) da polpa obtida a partir do resíduo

fibroso. Tendo em vista os resultados obtidos na primeira etapa, foi selecionada a polpa recuperada que apresentou melhor nível de aproveitamento e o maior potencial de recuperação de propriedades de papéis reciclados. Por fim, em uma terceira etapa de estudos, foi acrescentado 0,56% de cada um dos quatro tipos de polpas recuperadas (A, B, C e D) à polpa industrial normal marrom de eucalipto, as quais foram submetidas ao branqueamento (OD₀E₀D₁D₂), buscando verificar a capacidade da tecnologia de branqueamento em incorporar o rejeito tratado de volta ao processo, sem comprometer a qualidade do produto final. O percentual de adição de 0,56% foi utilizado por representar o volume percentual de ocorrência do rejeito no setor de depuração do processo industrial de polpação. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que, tecnicamente, é viável o reaproveitamento do rejeito fibroso industrial para a produção de papel marrom, para utilização como aditivo na recuperação das propriedades de papéis reciclados e para sua reintegração no próprio processo de produção da polpa branqueada.

ABSTRACT

CASTANHO, Cassiano Geraldo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, March 2002. **Utilization of industrial eucalyptus kraft pulping fibrous residue for paper production.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee Members: José Livio Gomide and Jorge Luiz Colodette.

Searching for alternatives to optimize the use of forest resources, this work was developed to provide new forms of utilizing residue from the screening sector of the eucalyptus Kraft pulping industry. For residue recovery, mechanical systems were used to eliminate and disintegrate impurities to optimize the quantitative level of residue use. The study was developed in three phases: the first phase consisted in recovering and evaluating the potential of the eucalyptus Kraft pulping fibrous residue for paper production. The recovered and screened pulps (B and D) were submitted to physical, chemical and morphological evaluations followed by pulp refining for the formation of paper sheets and evaluation of the properties of the paper produced. Industrial pulps obtained from recycled paper and ordinary brown eucalyptus pulp were used as comparison parameters. In the second phase, the recovery of properties of recycled paper produced with the addition (25, 50 and 75%) of pulp obtained from fibrous residue was evaluated. Based on the results obtained in the first phase, the

recovered fiber (pulp D) that presented better reutilization level and recovery potential of the properties of the recycled paper was selected.. In a third phase of the study, 0.56% of each type of recovered pulp (A, B,C, and D) was added to the ordinary brown industrial eucalyptus pulp. These mixtures were submitted to bleaching, aiming to verify the capacity of the bleaching technology to incorporate the treated residue back into the process, without compromising the quality of the final product. The additional percentage (0.56%) was utilized because it represented the percentage volume of residue occurrence observed in the screening area of the industrial pulping process. The results obtained in this work showed that the re utilization of industrial fibrous residue for brown paper production is technically viable, as well as its use as an additive in the recovery of recycled paper properties, and its incorporation into the process of bleached pulp production.

1. INTRODUÇÃO

A demanda cada vez mais crescente dos recursos naturais tem exigido da comunidade científica técnicas que otimizem seu aproveitamento e reduzam os resíduos.

Na atualidade, a prática da reciclagem é uma realidade. No entanto, contestações da qualidade de produtos reciclados surgem dentro da sociedade, as quais não deixam de ter fundo real. No caso do papel, algumas limitações técnicas comprometem a qualidade dos produtos gerados, principalmente em se tratando de fibras que cumpriram um ciclo de utilização e sofreram transformações físicas e químicas em sua estrutura. Em geral, essas situações podem prejudicar a aceitação no mercado dos produtos gerados a partir de fibras recicladas.

Em contrapartida, as vantagens da reciclagem para a conservação de recursos naturais são apresentadas por vários pesquisadores: menor necessidade de florestas plantadas, menor demanda energética e hídrica e menor poluição atmosférica, que, segundo Winscosin Consumer Packaging Council - USA, citado por OLIVEIRA & SABIONI (1998), pode ser 79% inferior aos processos convencionais de polpação. Essas vantagens levaram órgãos governamentais a incentivarem os produtores de papéis a optarem pela reciclagem. Para acompanhar essas tendências, é importante o fortalecimento do setor de reciclagem de

papéis, com a disponibilização de alternativas que permitam maior flexibilização aos produtores diante das instabilidades do mercado. Os preços da celulose de fibra virgem e a disponibilidade de material coletado para a reciclagem são osciláveis. No primeiro quadrimestre de 1999, o preço de aparas saltou de R\$90 a tonelada para R\$170, mantendo-se elevado nos dois anos seguintes, gerando assim forte pressão sobre o custo de produção de papéis recicláveis.

Nesse contexto, a potencialidade de recuperação de material proveniente de plantas de polpação de eucalipto, que é descartado do processo na etapa de depuração fina, se torna interessante. Esse material pode se tornar uma fonte de fibras virgens para a indústria de papéis e ser também utilizado na recuperação da qualidade de papéis reciclados. Atualmente, o Brasil é o maior produtor de polpa celulósica de fibra curta do mundo, sendo responsável por cerca de 50% da produção mundial. Segundo estatísticas da BRACELPA, em 2001 a produção foi de 5.500.118 toneladas.

A uniformidade da qualidade de um produto não pode ser garantida com total precisão, pois variações sempre estão presentes. Em processos de polpação não poderia ser diferente. Variações, por exemplo, na qualidade da madeira são causadoras de alterações nas características finais do produto obtido e exigem classificações em etapas posteriores do processo, visando a redução da dispersão dessa qualidade. Essa classificação é geradora de resíduos e perdas, estando associada ao rendimento total do sistema produtivo.

Em um processo produtivo de polpação e de produção de papel, o rendimento e a qualidade final do produto acabado dependem da qualidade da matéria-prima e do processo de obtenção. Isso estimula trabalhos técnico-científicos na busca pela sua adequação e otimização.

Em processos químicos de obtenção de polpa o objetivo do cozimento é promover a reação dos produtos químicos do licor com a madeira, a fim de provocar a deslignificação e individualização das fibras da madeira. Boa parte dos compostos orgânicos presentes na madeira é solubilizada no licor de cozimento e separada quase totalmente da fração não-solubilizada na etapa de lavagem da polpa. A fração não-solubilizada passa posteriormente por uma

classificação, para que sejam retiradas da polpa as pequenas porções da madeira, que não tiveram suas fibras individualizadas.

Um dos objetivos deste trabalho foi aproveitar fibras virgens descartadas como rejeito, verificando sua potencialidade de uso como matéria-prima para a indústria de papel marrom ou misturando esse material à polpa proveniente de papéis reciclados. Aproveitamentos desse tipo podem agregar as vantagens ecológicas, econômicas e sociais da reciclagem com a aplicação mais nobre de um material de baixo custo, que é descartado como resíduo em processos químicos de obtenção de polpa.

Pretendeu-se também avaliar a capacidade do branqueamento de absorver a reintegração do rejeito fibroso industrial, após tratamentos de limpeza e desagregação, ao processo produtivo de celulose. Para isso optou-se por uma seqüência ECF composta por reagentes conhecidos como bons eliminadores de partículas contaminantes.

As vantagens do branqueamento ECF foram estudadas por ser essa forma de branqueamento a mais praticada em processos que procuram trabalhar com menores cargas de organoclorados no efluente. A inserção do rejeito à polpa marrom exige que o agente deslignificante tenha poder para eliminar os palitos não deslignificados na polpação. Para isso, o dióxido de cloro e oxigênio são considerados os mais capazes entre os agentes de branqueamento utilizados atualmente.

Os branqueamentos ECF são mais seletivos e eficientes na remoção de lignina da polpa, em comparação ao branqueamento TCF. O maior atrativo das seqüências TCF é quanto à questão ambiental, por causa da isenção de agentes clorados. As seqüências ECF têm como vantagem sobre o TCF a possibilidade de atingir tetos superiores de alvuras e maior viscosidade final.

A limpeza da polpa é uma importante característica para a sua qualidade. A falta de limpeza da polpa pode gerar problemas como: pontos escuros, olho-de-peixe, perfurações e desuniformidade do revestimento no papel produzido.

Neste estudo procurou-se analisar três formas de aproveitamento do rejeito fibroso industrial proveniente do setor de depuração fina da indústria de celulose

kraft de eucalipto, avaliando sua utilização para produção de papel marrom, o seu potencial de utilização para a indústria de papéis reciclados e a possível reintegração do rejeito à própria indústria produtora da celulose.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Formação de rejeitos na polpação

A interação das variáveis da matéria-prima, do seu processo de preparação e do cozimento dos cavacos contribui para a não-uniformidade da polpa obtida, sendo, portanto, necessária sua classificação após o cozimento. Uma das variáveis dos cavacos mais abordadas pelos pesquisadores são suas dimensões, principalmente a espessura. Segundo COUTO (1979), a forma dos cavacos influencia todas as características da polpa kraft durante o processo de deslignificação da madeira. O licor de cozimento deve ser distribuído no interior dos cavacos sem gradientes de concentração, sob a pena de causar excessiva degradação em zonas de alta concentração e não-deslignificação em zonas de baixa concentração. Outros aspectos que também são considerados como causadores da desuniformidade da polpa referem-se à densidade básica e à morfologia dos cavacos.

As dimensões dos cavacos exercem influência no rendimento depurado da polpa, no teor de rejeitos, na viscosidade e no número kappa da polpa. De acordo com SVEDMAN et al. (1998), a desuniformidade dos cavacos provoca variações na qualidade da polpa obtida não apenas entre diferentes cavacos, mas também entre cozimentos e ao longo do corpo do digestor. Os mesmos autores afirmam ainda que os cavacos com espessura acima de 8 mm passam a provocar a formação significativa de rejeitos na polpa.

A entrada do licor de cozimento no interior dos cavacos acontece através de penetração e difusão do licor. Cavacos com maior espessura oferecem maior dificuldade de impregnação e cozimento, resultando em polpas com maior teor de rejeitos e menor nível de deslignificação. Essas conseqüências são geradas pelas dificuldades de o licor permear em toda a sua extensão ou até o centro dos cavacos, gerando pontos de maior preservação da lignina. GULLICHSEN et al. (1992) são ainda mais exigentes quanto à espessura máxima dos cavacos e afirmam que valores acima de 5 mm já causam, em condições normais de cozimento, menor deslignificação no centro dos cavacos. Esses autores reforçam a importância dessa variável, abordando que o excessivo gradiente de deslignificação provoca perda global de rendimento e resistência da polpa. Portanto, a ação do cozimento em diferentes tamanhos de cavacos ocorre de maneira diferenciada.

De acordo com WEHR & BARRICHELLO (1993), em cozimento de cavacos com diferentes dimensões percebeu-se desigualdade no consumo de álcali do licor, prevalecendo o maior consumo e a maior intensidade de cozimento por parte dos cavacos pequenos e finos. Os mesmos autores também verificaram maiores valores de viscosidade e menor grau de deslignificação em cavacos com maiores espessuras, quando comparados a diferentes classes de cavacos com espessuras inferiores.

Segundo GULLICHSEN et al. (1992), em um cozimento percebe-se aumento de rejeito e queda de viscosidade da polpa com o aumento da espessura dos cavacos. A perda de viscosidade ocorre porque, ao se tentar atingir o kappa objetivo, procura-se aumentar o tempo de cozimento provocando maior degradação dos carboidratos. Nesse caso, o sistema perde em seletividade e deslignificação da superfície dos cavacos, levando à redução do grau de polimerização dos carboidratos. A desuniformidade de impregnação e o conseqüente gradiente no nível de deslignificação no interior dos cavacos prejudicam o rendimento em polpa para se atingir o kappa objetivo.

Conforme TIKKA et al. (1993), a excessiva espessura dos cavacos não impede que as fibras mais superficiais sejam satisfatoriamente deslignificadas,

porém prejudica a deslignificação em seu interior; em consequência, estas fibras serão mais rígidas, devido à maior presença de lignina, que é hidrofóbica. No processo de fabricação do papel, isso dificulta a hidratação e exige maior consumo de energia durante o refino da polpa. Na formação do papel, a lignina também impede a formação de ligações de hidrogênio interfibrilares, quando presente em regiões mais externas das fibras.

O digestor deve apresentar recursos que possibilitem minimizar gradientes de temperatura e concentração de álcali, para evitar desuniformidade de deslignificação, ao longo de todo o corpo do digestor. A penetração e a difusão do licor de cozimento nos cavacos são fenômenos relevantes para que a deslignificação seja uniforme. Cavacos com densidades consideradas inadequados ao cozimento também provocam desuniformidades de deslignificação e conseqüente aumento no teor de rejeitos.

2.2. Sistemas de depuração

Sistemas de depuração são tradicionalmente descritos como uma etapa do processo que tem como objetivo remover seletivamente os contaminantes da polpa, separando as fibras de qualidade adequada para fabricação de papéis (GULLICHSEN & FOGELHOLM, 1999; LEOPOLD & KOCUREK, 1989; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1987). As partículas removidas são concentradas nos sistemas de rejeitos de modo que possam ser descartadas com um mínimo de perda de fibras com boa qualidade.

As impurezas podem ter diferentes características e ser provenientes de diferentes fontes, sendo classificadas como contaminantes fibrosos e não-fibrosos. As características dos contaminantes definem o equipamento depurador mais adequado para removê-los. Atualmente, a otimização dos sistemas depuradores procura adequá-los às principais necessidades das fábricas, entre elas a exigência ambiental e o elevado custo da energia. Segundo LJOKKOI & BREWSTER (1999), para se projetar um sistema de depuração seletiva bem definido e econômico é importante estabelecer o mínimo de unidades de depu-

ração. Em geral, o sistema é projetado em função do nível de qualidade exigido pelo produto final.

2.2.1. Separação de nós

Na indústria de celulose e papel, todo refugo com tamanho de uma lasca de madeira é considerado como "nó". Decorrentes de frações densas da madeira que dificultam a penetração do licor de cozimento, são normalmente classificados utilizando sistemas abertos ou fechados. Os sistemas fechados são basicamente peneiras centrífugas, e os abertos, peneiras vibratórias.

O destino normalmente dado aos nós é o recozimento, porém o retorno dos nós ao digestor provoca queda de produção, pelo fato de ocuparem, dentro do digestor, espaço de cavacos normais.

O cozimento de refugos é viável quando for possível reduzir as lascas de madeira cozidas parcialmente em fibras. A lignina pode ser removida por um cozimento cáustico de consistência média, ou tratamento com oxigênio cáustico, que permitirá que toda a polpa retorne diretamente ao sistema de lavagem. Esse procedimento permitirá percentual maior de produção com os equipamentos existentes na planta.

2.2.2. Classificação de impurezas (rejeitos)

Durante a fabricação de polpa muitos materiais indesejáveis são introduzidos no sistema através da matéria-prima (madeira) e devem ser retirados. Observa-se que os materiais indesejáveis podem ter duas naturezas: não-fibrosos e fibrosos. Classificam-se como materiais indesejáveis fibrosos, ou impurezas, aqueles resultantes de um incompleto cozimento ou de um refino, mas que consistem muitas vezes de fibras boas e utilizáveis, dentre os quais pode-se citar: feixe de fibras ou *bundles*, nós, palitos ou *chop*, *minishives*, fiapos, *chop*, fragmentos de vasos, etc. Os principais tipos de impurezas de polpas químicas são: nós, grumos de fibras não-cozidas (*bundles*), palitos (*shives*), pequenos

grumos, pedaços de casca, pedras, areia, plástico e metal (LEOPOLD & KOCUREK, 1989; D'ALMEIDA, 1988).

A quantidade de materiais maiores que o tamanho da fibra no tanque de descarga do digestor depende do número kappa, do grau de cozimento e da quantidade de lignina deixada com a polpa (LEOPOLD & KOCUREK, 1989; D'ALMEIDA, 1988). Essa variável pode oscilar bastante, dependendo da extensão do tempo de cozimento, do tipo de digestor, da composição do licor de cozimento e, possivelmente, de outras variáveis independentes.

Para utilização no mercado, onde é necessário que a polpa seja resistente e tenha coloração clara, todas as frações escuras devem ser removidas com uma quantidade mínima de atrito (GULLICHSEN & FOGELHOLM, 1999). Em geral, esses fragmentos são feixes de polpa com alto número kappa, contendo diversas fibras.

2.2.2.1. Depuração da polpa celulósica

A maioria dos processos de produção de celulose e papel requer algum tipo de limpeza ou depuração de polpa. Para isso são utilizados equipamentos denominados depuradores, os quais, através dos anos, foram projetados em diversos tipos para a indústria celulósica-papeleira.

Dependendo das características das impurezas (materiais indesejáveis) a serem removidas desde a massa, os depuradores são classificados em: classificadores (depuradores probabilísticos) e depuradores por diferença de massa (hidrociclones).

2.2.2.2. Classificadores (depuradores probabilísticos)

Esses equipamentos classificam por tamanho e formas das partículas. As partículas de rejeitos sem formas definidas e de tamanho grande podem ser removidas da polpa pelo efeito de peneiramento, o qual permite que o líquido com suspensão de fibras passe através de uma chapa perfurada com furos arredondados ou ranhuras, porém retendo os “indesejáveis” ou rejeitos, como:

aglomerados de fibras; materiais não-fibrosos finos e chatos, materiais não-fibrosos redondos ou cúbicos, cordões de fibras (*strings*); torrões de fibras (*lumps*).

Os sistemas de depuração por classificadores são influenciados por variáveis como: características da polpa (tipo de fibra, característica do rejeito e nível de impurezas), projeto do depurador (configuração do fluxo, tipo do mecanismo de limpeza, tipo e dimensões da abertura, tipo de superfície da peneira e velocidade do rotor) e variáveis de operação (vazão do fluxo de polpa, consistência de alimentação, taxa de rejeitos, quantidade de sujeira na alimentação, perda de pressão, tempo de retenção, grau de refino, diluição e temperatura) (LEOPOLD & KOCUREK, 1989; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1987)

2.2.2.3. Hidrociclones (depuração por diferença de massa)

Nesses equipamentos a separação é feita por diferença de massa das partículas. Os materiais de peso específico mais elevado que as fibras (por exemplo areia, metais etc.), bem como algumas impurezas mais leves (fragmentos de cascas, *shives* etc.) são separados por depuradores centrífugos denominados hidrociclones.

Esses depuradores têm como princípio de operação a ação de um vórtice, onde as impurezas da polpa são separadas mediante uma combinação de força centrífuga e esforços cisalhantes. Dessa maneira, não só atua com base na diferença de peso específico, mas indiretamente, também sobre a forma da partícula.

Nesse sistema, o desempenho da operação é afetado pelas variáveis relacionadas com as características da polpa (tipo de fibra, características dos contaminantes e nível de impureza), o projeto do depurador (configuração do fluxo de entrada de alimentação, diâmetro do corpo, diâmetro da saída de aceite, altura da seção cilíndrica, ângulo do cone, dimensões dos orifícios de rejeitos, seção de diluição) e vinculadas à operação (vazão do fluxo de polpa, consistência de alimentação, taxa de rejeito, quantidade de sujeira na alimentação, diferença de pressão, ar contido na polpa, diluição e temperatura) (LEOPOLD & KOCUREK, 1989; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1987)

2.2.2.4. Disposição dos depuradores

A depuração da celulose deveria conter apenas um estágio de depuração, porém a classificação desse material é impossível sem a participação de mais estágios. A presença de quantidades significativas de fibras boas no rejeito torna necessária a inclusão de mais estágios de depuração para se obter o máximo aproveitamento do sistema de produção de polpa (LJOKKOI & BREWSTER, 1999).

Os principais sistemas utilizados pelas indústrias de produção de polpa são: sistema em cascata (normalmente com três a quatro estágios), sistema em série (aconselhado para eliminação de *shives*), sistemas abertos (alto custo e maior flexibilidade operacional) e sistemas fechados (menor custo inicial, menor custo operacional e sensível a perturbações operacionais) (LEOPOLD & KOCUREK 1989).

2.3. Fibras recicladas

A perda da qualidade das fibras recicladas como matéria-prima para a produção de papéis é decorrente de transformações físicas e químicas na parede celular das fibras, interferindo na capacidade de formação de ligações interfibrilares. As fibras que passam pelo processo de reciclagem são comumente denominadas fibras secundárias.

A reciclabilidade das fibras é afetada por várias operações do processo, que causam transformações na estrutura da fibra. HOWARD (1991) destaca as operações do refino inicial, a prensagem úmida, a secagem e a calandragem do papel. BOBALEK & CHATURVEDI (1989) atribuem essas mudanças totalmente aos efeitos da secagem, enquanto HOWARTH et al. (1983) e OLIVEIRA & SABIONI (1998) afirmam que essas ocorrências predominantemente são intensificadas na fase de secagem do papel, quando a razão fibra/água atinge valor próximo a 1.

Para CARDWELL & ALEXANDER (1977), VAN WYK & GERISCHER (1982) e OLIVEIRA & SABIONI (1998), nos primeiros ciclos de reciclagem do

papel observam-se as maiores perdas em suas propriedades, tendendo a se estabilizar no quarto ciclo. No entanto, as fibras recicladas (REC), mesmo nessas circunstâncias, oferecem ainda grande potencial para recuperação de suas propriedades.

As principais características das fibras secundárias são: queda no *freeness*; redução do comprimento médio da fibra; redução das propriedades de resistência do papel; aumento da opacidade dos papéis; menor capacidade de estabelecer ligações; menor capacidade de hidratação das fibras; menor flexibilidade das fibras; menor capacidade de reter água; presença de delaminação interna nas fibras; e redução de fibrilação (SPANGERBERG 1993). Conforme CULLINAN (1993), outro fator que prejudica o potencial de ligação das fibras é a perda de hemicelulose da superfície das fibras durante o repolpeamento.

Durante a fabricação do papel, as eliminações da água dos espaços interfibrilares permitem à fibra estabelecer ligações inter e intrafibrilares por meio de ligações hidrogênio. Esse efeito provoca uma diminuição dos poros da parede fibrilar. O colapso das macromoléculas de polissacarídeos associados à grande formação de ligações hidrogênio intramolecular e direcionamento causado pela tensão da folha aumenta a cristalinidade da fibra (MINOR et al., 1993; HOWARD, 1991; BUGAJER, 1976; CULLINAN 1993, LUMIAINEM et al., 1992; CLARK, 1985; OLIVEIRA & SABIONI, 1998). Esse fenômeno é denominado *hornification*, resultado do efeito de histerese que causa a perda em flexibilidade, permeabilidade e capacidade higroscópica da fibra secundária; ele é irreversível e a flexibilidade da fibra não é recuperada pela simples permanência na água. A reciclagem reduz nas fibras a capacidade de intumescência e de estabelecer ligações (BHAT & HEITMANN, 1991; MINOR et al., 1993; MINOR et al., 1994; VAN WYK & GERISCHER, 1982); segundo Szwaresztajn & Prsybysz, citados por HOWARD (1991), o efeito de *hornification* ocorre também com os finos e suas propriedades não são recuperadas com o refino. Esses finos passam a se comportar como uma carga, sem contribuir para as propriedades de resistência dos papéis reciclados. O fenômeno de *hornification*

também é observado em fibras com alto teor de hemicelulose durante a etapa de secagem do papel (JAPPE, 1958).

De acordo com Back, citado por HOWARD (1991), os fatores que levam ao processo de *hornification* das fibras são: a queda de grau de polimerização das cadeias celulósicas, através da cisão hidrolítica das ligações covalentes que unem um monômero ao outro; a inativação da superfície da celulose pela deposição de estruturas olefínicas, como ácidos graxos migrados, do interior para a superfície da parede celular ou adicionadas durante a colagem; e as reações de ligação entre moléculas vizinhas de polissacarídeos.

Segundo ROBERSON (1976) e McCOMB & WILLIAMS (1981), a produção de papéis em meio ácido pode ocorrer hidrólise ácida das cadeias celulósicas. O ácido penetra nas regiões amorfas das fibras e causa a quebra das ligações beta-glicosídicas. As reações de oxidação entre o oxigênio e as unidades de celulose podem quebrar as ligações carbono-oxigênio. Essas reações provocam a redução do grau de polimerização dos carboidratos, gerando fragilidade para a fibra secundária, principalmente sob a ação do refino. Entretanto, Stockman & Tedder (1963), citados por NAZHAD & PASZNER (1994), não observaram qualquer variação significativa no grau de polimerização da celulose, causada pela secagem do papel em temperaturas entre 70 e 140 °C; todavia, observaram que papéis produzidos com a polpa kraft branqueada se mostraram muito sensíveis a temperaturas superiores a 140 °C. McCOMB & WILLIAMS (1981) afirmam que as fibras secundárias oriundas de papéis manufacturados em meio alcalino se comportam melhor na reciclagem, aproximando-se mais das características de fibras virgens.

OLIVEIRA & SABIONI (1998) acreditam existir um ponto crítico, durante a secagem do papel, em que ocorre aumento da plasticidade nas interfaces da parede da fibra. Esse ponto crítico é decorrente das tensões internas que causam a delaminação das camadas da parede, provocadas pela temperatura e também pela descontinuidade física nas paredes celulares. Esse aumento da plasticidade da fibra significa perda em elasticidade.

2.4. Branqueamento: pré-deslignificação com oxigênio, dioxidação e extração alcalina

Seqüências convencionais de branqueamento com utilização de cloro molecular estão sendo gradativamente retiradas do cenário industrial, em razão do seu impacto ambiental e da exigência de mercado para a redução desse impacto. Segundo Axegard (1986), Reeve & Weishar (1990) e Liebergott et al. (1990), citados por MOUNTEER et al. (1992), a técnica mais comumente utilizada para reduzir o uso de cloro elementar é a substituição deste por dióxido de cloro no estágio inicial de branqueamento, apesar da geração de clorato, que constitui um outro problema. Essas exigências levam os produtores de celulose a utilizar tecnologia ECF, com base em argumentos de caráter ambiental. Eles tomam como as principais razões a geração de organoclorados pelas seqüências de branqueamento que utilizam etapas com cloro elementar, impondo-se a leis restritivas, principalmente em relação a índices de AOX (SANTOS & SANTOS, 1997).

A polpa proveniente da polpação inevitavelmente contém material sólido indesejável. Alguns dos cavacos podem não ter sido propriamente individualizados em fibras. Conforme GULLICHSEN & FOGELHOLM (1999), defeitos na madeira (madeira de compressão, madeira do galho, madeira do cerne) podem, depois do cozimento, permanecer na forma não-desfibrada. Após a polpação, os cavacos são desfibrados e seguem para a primeira depuração, a fim de separar nós e cavacos deslignificados incompletamente. A polpa passa então por um novo sistema de depuração mais fina. Mesmo após essa depuração, a polpa contém pequenos pedaços de cavacos não-desfibrados.

O branqueamento pode atuar como eliminador de alguns tipos de sujeira na polpa. Os agentes de branqueamento atuam de maneira diferenciada sobre este aspecto da polpa, sendo alguns mais efetivos que outros. Alguns agentes químicos de branqueamento são particularmente efetivos no branqueamento de partículas de contaminantes, como os *shives*, que são considerados pedaços de madeira não completamente individualizados na forma de fibras durante polpação.

Sujeira na polpa, ou sujidade, é definida como qualquer material estranho que apresente marcante contraste de cor com o resto da folha e uma área escura equivalente (EBA-“Equivalent Black Área”), de 0,04 mm² ou mais. O número de partículas observado em ambos os lados da folha é somado e dado como EBA total. As fontes de sujidade da polpa podem ter origem na madeira (casca, material resinoso, areia e *shives*), no processo de polpação (partículas de carbono, ferrugem e borracha) e em fontes externas (plásticos, graxa, insetos e cinzas) (DENCE & REEVE, 1996).

Segundo DENCE & REEVE (1996), os *shives* não são facilmente branqueáveis, por causa do seu relativo mais alto teor de lignina, densidade e cor em relação à polpa. Para alguns produtos, é desejável o mais baixo teor de *shives* possível. Se a remoção de *shives* for o objetivo do branqueamento, o severo tratamento requerido pode provocar excesso de branqueamento da polpa, que gera perdas de resistência da polpa e aumento do custo de operação. Já GULLICHSEN & FOGELHOLM (1999) relatam que os nós e os *shives* podem ser quebrados em agregados menores ao tramitarem pelo processo, e, desse modo, se torna mais difícil a sua posterior remoção da polpa. No entanto, a deslignificação com oxigênio é capaz de desagregar alguns *shives* em fibras, ocasionando menor necessidade de depuração após o estágio de oxigênio. Ainda segundo os mesmos autores, o sistema mais indicado é aplicar a depuração com retirada de nós antes da deslignificação com oxigênio, seguida de uma posterior depuração final.

Madeiras de qualidades diferentes, conforme o nível de deslignificação, respondem de forma diferente à deslignificação com oxigênio (SILVA et al., 1997).

SANTOS et al. (1997), em seu estudo de otimização da temperatura no estágio de branqueamento E_{op} , concluíram que a temperatura de 90 °C melhora a limpeza da polpa, expressa como sujidade, indicando redução do número de pintas na polpa com o aumento da temperatura. Esses autores também afirmam que o oxigênio contribui para redução da resina na polpa, por meio de sua solubilização por oxidação.

Segundo Axegard (1980), Axegard (1979) e Germgard & Sjögren (1985), citados por STRÖM et al. (1998), o dióxido de cloro é conhecido como excelente removedor de partículas da polpa. O aumento das espessuras das partículas (*shives*, nós, cascas, etc.) provenientes da madeira reduz a eficiência de eliminação dessas partículas pelo dióxido de cloro. No processo de eliminação de partículas, a dimensão que mais causa influência é a espessura, visto que a difusão do agente de branqueamento é a razão controladora desse processo.

2.5. Ação do oxigênio na qualidade da polpa branqueada

A deslignificação com oxigênio é considerada uma tecnologia bem estabelecida e importante na produção de polpas ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free), com redução do impacto ambiental e baixo custo operacional (McDONOUGH, 1986). De acordo com PARSAD et al. (1994), a remoção da lignina na etapa de deslignificação com oxigênio e álcali é mais seletiva do que a polpação convencional.

No entanto, quando comparado com outros reagentes, como o dióxido de cloro, a dificuldade em se ter eficiente transferência de massa e a pouca seletividade são aspectos considerados fundamentais na etapa de deslignificação com o oxigênio (McDONOUGH, 1986). Segundo esse autor, o problema da seletividade surge da tendência de o oxigênio formar radicais livres de alta reatividade, que podem atacar a celulose e outros carboidratos, além da lignina. Portanto, o conhecimento das reações das espécies derivadas do oxigênio com a lignina e com os carboidratos se faz necessário para alcançar alta seletividade. O problema com a transferência de massa é causado pelo sistema heterogêneo da reação (gás-líquido-sólido) e pela baixa solubilidade do oxigênio em meio aquoso (HSU & HSIEH, 1987; LIEROP, 1995).

A etapa de deslignificação com oxigênio é utilizada entre a polpação e o branqueamento. Quimicamente, o oxigênio atua de preferência em estruturas fenólicas livres da lignina, provocando sua fragmentação, resultando, assim, em estruturas mais solúveis e de mais fácil remoção (SINGH, 1979).

Segundo Hartler et al. (1970), citados por McDONOUGH (1986), no cozimento, tanto a deslignificação quanto a degradação dos carboidratos são substancialmente aceleradas pelo aumento da concentração de álcali. Com respeito à deslignificação causada pelo oxigênio, McDONOUGH (1986) revela que, como as reações com os carboidratos são de maneira aleatória, existe pouco ou nenhum efeito no rendimento da polpa; contudo, sua viscosidade é reduzida, podendo reduzir também a resistência da polpa. A redução do rendimento em polpa pode ser causada pela reação de despolimerização terminal, considerando que o meio é alcalino. Entretanto, o oxigênio contribui para redução desse tipo de reação, pois oxida os grupos terminais redutores dos carboidratos, transformando-os em forma mais estáveis.

2.6. Ação do dióxido de cloro na qualidade da polpa branqueada

Quando o dióxido de cloro reage com a polpa, ele pode ser convertido em vários intermediários, como cloro, ácido hipocloroso, íons clorito e clorato. Os íons clorito são formados pela transferência de um elétron do substrato para a molécula de dióxido de cloro. Esses íons não reagem diretamente com a polpa. No entanto, sob condições ácidas, os íons clorito se decompõem em dióxido de cloro e íons cloreto.

O dióxido de cloro também reage com a polpa, formando ácido hipocloroso, o qual é em parte convertido a cloro molecular, por hidrólise. O ácido hipocloroso e o cloro reagem com a polpa, produzindo íons cloreto e matéria orgânica clorada. Além disso, o cloro molecular reage com os íons clorito, regenerando dióxido de cloro e formando íons clorato (NI et al., 1993).

Os íons clorato formados no branqueamento com dióxido de cloro, além de representarem uma perda do cloro ativo disponível para deslignificação, são prejudiciais ao meio ambiente. A formação de clorato é mais pronunciada quando o cloro e o dióxido de cloro são utilizados conjuntamente no branqueamento. Na prática, a formação de clorato pode ser minimizada pela recirculação de filtrados, pela adição de dióxido de cloro à polpa, antes do cloro molecular, pelo aumento do intervalo de tempo entre as aplicações de dióxido de cloro e cloro molecular e

pelo aumento da consistência de reação. Sua eliminação pode ser conseguida com o uso de um acceptor para o ácido hipocloroso, como o ácido sulfânico (REEVE, 1995; NI et al., 1993).

A taxa de deslignificação pode ser influenciada pelo aumento da concentração de dióxido de cloro, pelo aumento da concentração de íons cloreto e pela diminuição da concentração de íons de hidrogênio. Polpas pré-branqueadas com o oxigênio reagem mais lentamente com dióxido de cloro (GERMGÄD, 1982).

Após o estágio de deslignificação contendo dióxido de cloro, a quantidade de hidróxido de sódio necessária ao estágio subsequente de extração alcalina é reduzida substancialmente, em relação a uma seqüência de branqueamento convencional. Essa queda é explicada pelo fato de o dióxido transferir cinco elétrons para ser reduzido a íon cloreto, enquanto o cloro transfere somente dois elétrons. Isso significa que menos ácido clorídrico e menos lignina clorada são gerados no branqueamento com dióxido e, conseqüentemente, menores quantidades dessas substâncias acompanham a polpa para o estágio de extração (RAPSON & STRUMILA, 1991).

A intensidade do estágio de extração alcalina, com oxigênio e/ou peróxido, é uma das maneiras de compensar a pior deslignificação obtida com o dióxido de cloro com relação ao cloro. Tem sido reportado que esses tipos de extrações propiciam economias de dióxido de cloro e ganhos na qualidade do efluente (REID et al., 1991; LIEBERGOTT et al., 1991).

O dióxido de cloro, comparado ao cloro, gera menor quantidade de material organoclorado, nas reações com a lignina, durante o branqueamento. A formação desse material é decorrente, em grande parte, das reações de substituição da estrutura de lignina pelo cloro. Lindström e ÖsteBerg, citados por MCKAGUE et al. (1994), sugerem que o dióxido de cloro age, principalmente, por reações de oxidação, enquanto o cloro age por reações tanto de oxidação quanto de substituição. A pequena quantidade de material organoclorado gerada durante a dioxidação é decorrente da presença de ácido hipocloroso no sistema de branqueamento com dióxido.

BASTA et al. (1995) estudaram os efeitos do pH final do estágio D_0 em polpa de eucalipto e constataram que o pH final na faixa de 1,9 a 3,5 não apresenta efeito perceptível na performance do estágio D_0 em termos de alvura, número kappa e viscosidade. Todavia, depois do estágio E_0 há significativa queda na viscosidade quando o pH do D_0 for superior a 2,5. Esses autores estudaram também os efeitos do pH final e das cargas de ClO_2 nos estágios D_1 e D_2 e concluíram que para o estágio D_1 as mudanças de pH têm efeito muito pequeno nos níveis de alvura; contrariamente, a viscosidade da polpa é significativamente afetada pelo pH em dosagens maiores de ClO_2 e cada carga de ClO_2 pode ter um pH ótimo. Entretanto, valores de pH acima de 3,0 devem ser evitados, independentemente da dosagem de ClO_2 . Para o estágio D_2 , concluiu-se que cada carga de ClO_2 possui também um pH ótimo, havendo severa queda na viscosidade em valores de pH acima de 4,5.

2.7. Ação da extração alcalina na qualidade da polpa branqueada

A conversão de plantas de branqueamento "standard" em ECF é muitas vezes difícil, em razão da limitada capacidade geradora de dióxido na maioria das fábricas. Visando superar essas deficiências, a adição de peróxido de hidrogênio nas extrações alcalinas tem sido uma alternativa. Apesar de sua facilidade de aplicação, o peróxido de hidrogênio apresenta baixa relação custo-benefício, especialmente quando aplicado em altas dosagens. Normalmente, dosagens abaixo de 5 kg/tsa são recomendadas. Por outro lado, o peróxido é pouco seletivo e tende a reduzir a viscosidade da polpa significativamente (SANTOS et al., 1997).

Nos estágios E_p e E_{op} , o peróxido contribui para aumento da deslignificação e alvejamento da polpa, o que resulta em decréscimo da demanda de reagentes químicos nos estágios finais da planta de branqueamento (CHANG, 1980). Por exemplo, a extração de polpas kraft de pinus clorada ($C_{70} + D_{30}$) com oxigênio e peróxido (0,8%) resultou num decréscimo de 47% no microkappa em relação à extração convencional. Os benefícios da E_{op} foram ainda mais aparentes quando essas polpas foram subsequenteiramente branqueadas com 0,7% de dióxido de cloro. A alvura da polpa extraída somente com NaOH foi de 72,2% ISO, ao

passo que a extraída com $\text{NaOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ foi de 83,6% ISO (STRUNK, 1990).

No estágio E_2 , o peróxido é um eficiente agente de branqueamento, quando usado na seqüência (C+D) (E_0) DED. Substituições de até 2 kg de dióxido de cloro são observadas para cada kg de peróxido aplicado (SINGH e DILLNER, 1979; REEVE, 1989). O uso do estágio E_p na segunda extração resulta em três estágios oxidantes de branqueamento, em vez de dois. O peróxido pode reagir com o material celulósico da polpa, diminuindo a viscosidade, porém esse efeito degradante é muito menor do que quando se usa o hipoclorito na seqüência de branqueamento (CHANG, 1980).

O uso do peróxido como substituto parcial de reagentes clorados de branqueamento proporciona uma redução da quantidade de organoclorados formados. O peróxido tem ainda a grande vantagem de diminuir a cor do efluente. Por exemplo, tem sido demonstrado (STRUNK, 1990) que a cor do efluente pode ser reduzida em 50% pela aplicação de 1,0% de H_2O_2 , base polpa absolutamente seca, na primeira extração da seqüência (CD) EDED.

PAIVA (1992), estudando o branqueamento de polpa kraft de eucalipto, constatou que o uso de peróxido de hidrogênio reforçando a extração alcalina oxidativa tem efeito positivo na alvura final, na cor e no teor de AOX do efluente, mas afeta negativamente a viscosidade da polpa.

Durante o processo de branqueamento, o peróxido de hidrogênio, sob condições alcalinas, reage, levando a um equilíbrio com os íons perhidroxila, geralmente aceitos como espécies responsáveis pela eliminação e/ou modificação de grupos cromóforos. Radicais hidroxilas são considerados como responsáveis pela deslignificação e oxidação/degradação da celulose no branqueamento com oxigênio. A adição de sulfato de magnésio, silicato de sódio e agentes quelantes nos estágios E_{op} e E_0 possui pequeno efeito sobre o número kappa e a alvura, mas preserva a viscosidade da polpa, devido a redução na decomposição do peróxido. O peróxido pode ser estabilizado em tal extensão que velocidades razoáveis de deslignificação podem ser atingidas sem excessiva degradação e

despolimerização da celulose, pelos radicais hidroxilas gerados (SILVA JÚNIOR & RESENDE, 1996).

SILVA JÚNIOR & RESENDE (1996) estudaram o efeito do sulfato de magnésio e o efeito da concentração da solução de peróxido de hidrogênio no estágio E_{op} e concluíram que a aplicação de sulfato de magnésio e de peróxido de hidrogênio em alta concentração leva a ganhos significativos tanto em termos de qualidade da celulose como de redução do custo total do estágio E_{op} .

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram utilizados neste estudo polpa marrom normal da produção industrial de celulose kraft da madeira de eucalipto e rejeitos fibrosos da polpação, descartados na etapa de depuração industrial da Celulose Nipo-Brasileira – CENIBRA, localizada na cidade de Belo Oriente, Minas Gerais. Também foi utilizada polpa reciclada proveniente da Indústria Cataguases de Papel Ltda., localizada na cidade de Cataguases, em Minas Gerais.

3.2. Métodos

3.2.1. Coleta e preparo do rejeito fibroso industrial

A coleta do rejeito fibroso industrial contendo fibras virgens foi realizada na saída das prensas de desaguamento do rejeito industrial oriundo da depuração “fina” do processo de polpação kraft da CENIBRA (Figura 1). Esse rejeito industrial foi exaustivamente lavado e desarenado em laboratório, através de decantação; posteriormente, foi desaguado em centrífuga e estocado em sacos de polietileno sob refrigeração. O teor de fibras apropriadas ao uso, classificadas em laboratório por depurador com fendas de 0,2 mm, era de 68,37%.

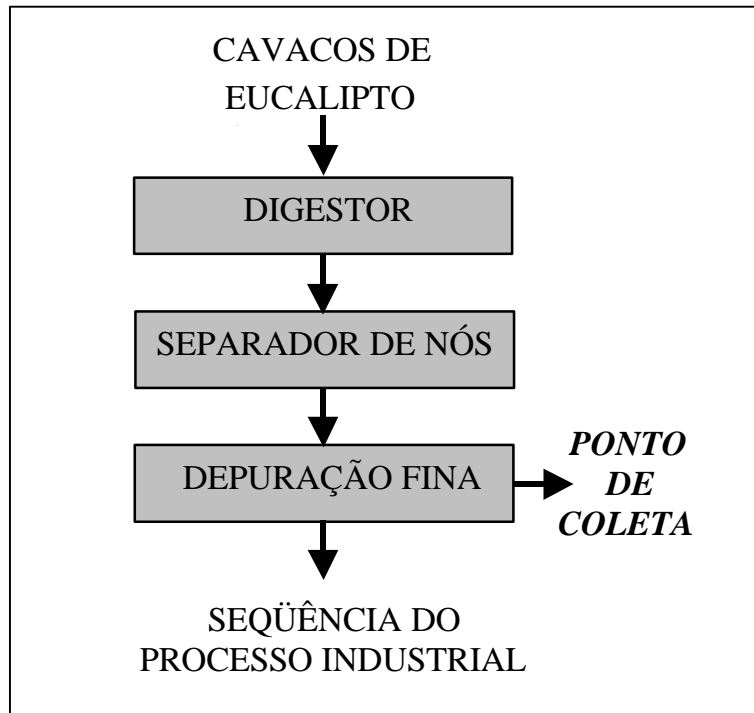


Figura 1 - Fluxograma simplificado do ponto de coleta do rejeito fibroso industrial.

Para melhorar o rendimento quantitativo de aproveitamento do rejeito industrial desarenado (68,37%) como polpa recuperada, foi realizada a desagregação desse material em refinador Bauer, modelo MD/3000, fabricado pela Regmed. O referido refinador é composto de discos de desagregação e sistema de recirculação com câmara com 50 L de capacidade. Esse tratamento deu-se sob as seguintes condições: distância entre discos: 1,4 mm; tempo de exposição ao tratamento: 10 minutos; potência: 4.2 KW; corrente: 22 A; consistência: 4%; volume total de polpa: 50 L; e comprimento total das lâminas (estator e rotor): 313,1 cm.

Após a desagregação foi necessário proceder à depuração, a qual foi realizada em depurador laboratorial tipo “flat screen”, equipado com peneira ranhurada com aberturas de 0,2 mm. Dessa forma, foi possível separar as partículas não desagregadas e obter valores quantitativos de rendimento em polpa do rejeito industrial desarenado.

De acordo com os procedimentos laboratoriais de lavagem, desarenação, desagregação e depuração, foi possível gerar quatro tipos de polpas recuperadas. Essas polpas foram então utilizadas na execução do plano de trabalho deste estudo, o qual é descrito no item 3.2.5.

As polpas recuperadas geradas e disponibilizadas para realização das demais etapas deste trabalho foram identificadas como polpas recuperadas A, B, C e D, de acordo com a combinação dos tratamentos a que foram submetidas. Essas identificações e os respectivos tratamentos estão disponíveis no Quadro 1. (veja também o Figura 1D, sobre os procedimentos de preparo das polpas, no Apêndice).

3.2.2. Coleta e preparo da polpa reciclada

A amostra de fibras recicladas para realização deste experimento foi coletada em sistema industrial de repolpeamento de papéis recicláveis, o qual sistema é alimentado com matéria-prima classificada como papelão ondulado II (papéis reciclados). A desagregação industrial desse material ocorreu a 4% de consistência, em temperatura de aproximadamente 40 °C, por aproximadamente 25 minutos, em pH 6,8 a 7,0. O ponto de coleta da amostra de polpa reciclada utilizada neste estudo está esquematicamente representado no Figura 2.

A amostra coletada com cerca de 4% de consistência foi desaguada e armazenada em sacos de polietileno, para transporte ao Laboratório de Celulose e Papel - UFV. No laboratório, a amostra de polpa reciclada foi desarenada (por decantação), depurada, desaguada em centrífuga até um teor seco de aproximadamente 30% e novamente estocada em sacos de polietileno. Desse ponto em diante a amostra de polpa reciclada passou a ser identificada como REC (Quadro 1).

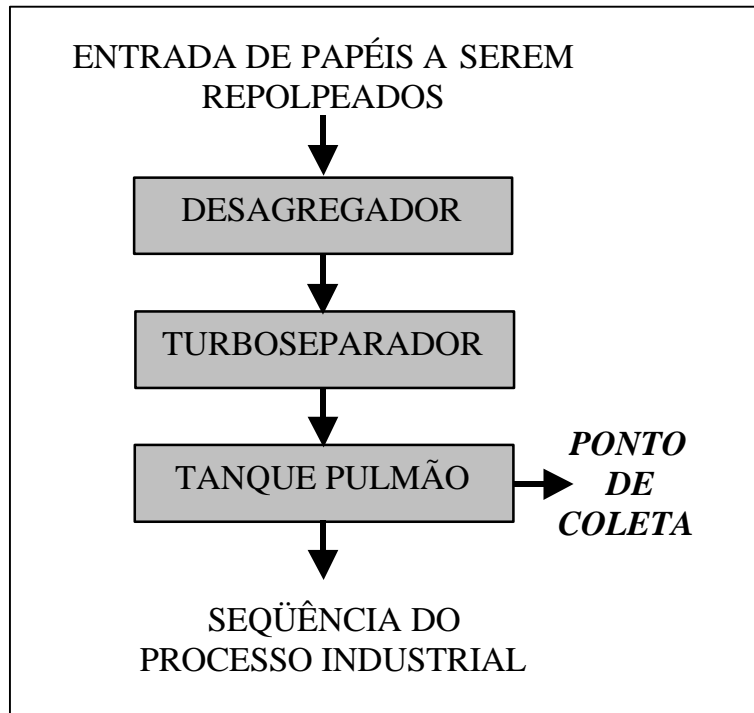


Figura 2 - Fluxograma simplificado do ponto de coleta da polpa reciclada (REC) na indústria.

3.2.3. Coleta e preparo da polpa marrom

A polpa industrial normal marrom foi coletada na indústria após a lavagem nos filtros lavadores antes da entrada para o branqueamento, desaguada e enviada para o laboratório da Universidade Federal de Viçosa, onde foi novamente lavada, desaguada em centrífuga, acondicionada em sacos de polietileno e mantida sob refrigeração.

3.2.4. Identificação das polpas

As polpas foram identificadas de acordo com a combinação do tratamento empregado na recuperação e na utilização da polpa. A identificação das polpas recuperadas, da polpa marrom e da polpa reciclada encontram-se no Quadro 1.

Quadro 1 - Identificação das polpas utilizadas no delineamento experimental

Identificação	Descrição das polpas
REC	reciclada.
A	recuperada de eucalipto, lavada e desarenada.
B	recuperada de eucalipto, lavada, desarenada e depurada.
C	recuperada de eucalipto, lavada, desarenada e desagregada.
D	recuperada de eucalipto, lavada, desarenada, desagregada e depurada.
N	marrom de eucalipto.

3.2.5. Delineamento experimental

A fim de atender os objetivos deste estudo, o presente trabalho foi desenvolvido em três etapas, descritas a seguir: **I** - avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N); **II** - recuperação das propriedades dos papéis reciclados (REC) pela adição de polpa recuperada (D); e **III** - branqueamento da polpa marrom com adição das polpas recuperadas.

3.2.5.1. Etapa I - Avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N)

As polpas utilizadas nesta etapa estão identificadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Identificação das polpas utilizadas na etapa I

Identificação	Descrição das polpas
REC	reciclada.
B	recuperada de eucalipto, lavada, desarenada e depurada.
D	recuperada de eucalipto, lavada, desarenada, desagregada e depurada.
N	normal marrom de eucalipto.

Nesta etapa foram avaliadas as características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D). Essas polpas foram escolhidas dentre as outras polpas recuperadas obtidas, por terem sido depuradas, e possibilitaram o tratamento em refinador laboratorial. A qualidade das polpas recuperadas foi comparada com as a das duas polpas utilizadas nesta etapa como referência (polpa marrom (N) e polpa reciclada (REC)).

As polpas (B, D, REC e N) foram submetidas a análises químicas e morfológicas de suas fibras. Posteriormente, as quatro polpas foram refinadas em refinador laboratorial Jokro, sob as mesmas condições. Para todas as polpas foram formadas folhas de papéis, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.10, para avaliação das propriedades físico-mecânicas.

Os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos e ópticos foram comparados estatisticamente e plotados em gráficos.

3.2.5.2. Etapa II - Recuperação das propriedades dos papéis reciclados (REC) pela adição de polpa recuperada (D)

As polpas utilizadas nesta etapa encontram-se identificadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Identificação das polpas utilizadas na segunda etapa do trabalho

Identificação	Descrição das polpas
REC	Reciclada
D	recuperada de eucalipto lavada, desarenada, desagregada e depurada.

A polpa recuperada D foi selecionada para ser utilizada nesta etapa devido ao mais alto rendimento de aproveitamento do rejeito (96,64%) e ao excelente desempenho apresentado pelos papéis produzidos na primeira etapa dos estudos.

Esta etapa teve o objetivo de verificar o potencial de recuperação das propriedades dos papéis reciclados pela adição de polpa recuperada (D) à polpa reciclada (REC).

Inicialmente, as polpas (REC e D) foram refinadas separadamente em refinador laboratorial Jokro, sob as mesmas condições. Foram derivadas curvas de refino, a fim de determinar os níveis de revoluções do refinador mais adequados para serem aplicados separadamente a cada uma das polpas. O nível de 750 revoluções do refinador foi escolhido como adequado para refinar a polpa reciclada (35°SR), e o de 4.500 revoluções, para a polpa recuperada (D) (39°SR). Essa escolha se baseou no melhor desempenho do índice de tração e rasgo das polpas.

Uma vez determinado o nível de refino adequado para cada uma das polpas, estas foram refinadas separadamente. Procedeu-se à formação de folhas a partir da polpa reciclada (REC) (0% de adição), com apenas polpa recuperada de eucalipto D (100% de adição) e com a inclusão de 25, 50 e 75% de polpa recuperada de eucalipto D à polpa reciclada (REC). Posteriormente, foram realizados ensaios físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos.

A polpa reciclada (REC) especificada como 0% de adição e a polpa recuperada D especificada como 100% de adição foram usadas como referências comparativas. Os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos e ópticos foram comparados estatisticamente e plotados em gráficos.

3.2.5.3. Etapa III - Branqueamento da polpa marrom (N) com adição das polpas recuperadas (A, B, C, D)

As polpas utilizadas nesta etapa são identificadas no Quadro 4.

Nesta etapa, foi adicionado o equivalente a 0,56% de cada uma das polpas A, B, C e D à polpa marrom (N). A adição de 0,56% de cada polpa recuperada à polpa marrom está de acordo com a proporção real de rejeito fibroso removido/gerado pelo sistema de depuração fina da planta de produção de polpa marrom. Essas novas polpas, identificadas como NAB, NBB, NCB e NDB, foram submetidas à seqüência de branqueamento ECF (OD₀E₀D₁D₂), assim como a polpa marrom (N), que serviu de referência de qualidade, passando a ser identificada como NB. Esta seqüência foi escolhida por dois motivos: por ser esta a seqüência industrial normalmente utilizada no branqueamento da polpa marrom (N) na indústria em que foi coletada; e por se tratar de uma seqüência com

presença de oxigênio (O) e dióxido de cloro (D), referenciados como bons removedores de *shives* ou sujidade da polpa.

Quadro 4 - Identificação das polpas branqueadas utilizadas na terceira etapa do trabalho

Identificação	Descrição das polpas
NAB	Polpa normal de eucalipto com 0,56% de polpa A branqueada
NBB	Polpa normal de eucalipto com 0,56% de polpa B branqueada
NCB	Polpa normal de eucalipto com 0,56% de polpa C branqueada
NDB	Polpa normal de eucalipto com 0,56% de polpa D branqueada
NB	Polpa normal de eucalipto branqueada

As polpas branqueadas foram submetidas a refino em refinador PFI. Para todas as polpas o refino se estendeu até atingir o grau Schopper-Riegler da polpa igual a 30 °SR, em que foi necessária a aplicação de 2.500 revoluções do moinho. Posteriormente, procedeu-se à formação de folhas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.10. Os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos e ópticos foram comparados estatisticamente e plotados em gráficos.

3.2.6. Análise química das polpas

A caracterização química das polpas foi conduzida de forma a atender as necessidades de avaliação dos materiais utilizados neste estudo. Dessa forma, as análises citadas no Quadro 5 foram realizadas para as polpas reciclada (REC) e normal marrom (N) e para polpas recuperadas (B e D), exceto a análise de alfa, beta e gamacelulose, que foi realizada somente para as amostras de polpa reciclada (REC) e polpa recuperada D. A necessidade de se proceder à caracterização química do material surgiu na primeira etapa deste trabalho, porém partes desses dados foram aproveitadas para auxiliar na interpretação dos resultados da segunda etapa.

No preparo das polpas para análises químicas, a presença de palitos provenientes do rejeito tornou necessária sua moagem em moinho laboratorial Wiley, em conformidade com o método TAPPI 257 cm 85. No caso da polpa reciclada (REC) e polpa marrom (N) foi necessário apenas o “afofamento” das polpas. Todas as amostras foram condicionadas em ambiente climatizado e, em seguida, armazenadas em frascos hermeticamente vedados, para posterior análise. A determinação do teor absolutamente seco dessas polpas foi realizada de acordo com o método TAPPI 264 om-82 (Preparation of wood for chemical analysis).

Quadro 5 - Análises químicas realizadas para caracterização das polpas

Análises	Normas
Extrativos totais	TAPPI T 624 om-82*
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER**
Lignina solúvel	GOLDSHIMID, 1971
Pentosanas	TAPPI T 223 cm-84
Holocelulose	***
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-89
Alfa, beta e gama celulose na polpa	TAPPI T 203 om-93
Índice de retenção de água	TAPPI Useful Method 256

* A extração com etanol-benzeno 1:2 foi substituída por etanol-tolueno 1:2 devido à alta toxicidade do benzeno. A análise foi realizada de forma quantitativa.

** Procedimento derivado do método TAPPI T 222 om-83.

*** Determinado matematicamente, com base na polpa seca, pela subtração dos valores percentuais de extrativos totais, lignina solúvel e insolúvel, respectivamente.

3.2.7. Determinações de dimensões morfológicas das fibras das polpas

Foram determinadas as dimensões das fibras das polpas recuperadas (A, B e D) e das polpas referências normal marrom (N) e reciclada (REC). A polpa recuperada C foi excluída dessa determinação por se tratar de uma polpa fisicamente semelhante à polpa recuperada D.

Em todos os casos analisados, foi coletado o equivalente a 1 g de cada polpa, que foram adicionados em aproximadamente 70 mL de água destilada. Com o auxílio de agitador magnético, as fibras foram individualizadas. A partir

dessa suspensão, foram montadas lâminas, as quais foram alocadas a um vídeo microscópio, acoplado a um sistema de análise de imagem computadorizado, em que foram mensurados o comprimento, a largura, o diâmetro de lúmen e a espessura da parede da fibra. Para cada polpa foram coletados 100 valores de cada uma das dimensões mensuradas.

3.2.8. Branqueamento das polpas

As seqüências de branqueamentos foram realizadas para atender ao objetivo da terceira etapa deste trabalho. A polpa marrom de eucalipto (N) e as suas composições com adição de 0,56% de cada polpa recuperada foram branqueadas em seqüência ECF (livre de elementos de cloro molecular) em cinco estágios de branqueamento ($OD_0E_0D_1D_2$), objetivando alcançar a alvura de $90\pm 0,5\%$ ISO. Após o branqueamento essas polpas passaram a ser identificadas como polpas NAB, NBB, NCB e NDB, e a polpa referência (N) passou a ser identificada como NB. Todos os estágios foram conduzidos com duas repetições. Em todos os estágios foram extraídos licores para determinação de pH final de reação, demanda química de oxigênio e sólidos totais. Nos estágios de dioxidação, foram feitas também determinações do consumo de dióxido de cloro. As condições das etapas da seqüência de branqueamento estão no Quadro 1C.

Durante o branqueamento, o controle da quantidade de lignina e o grau de polimerização das cadeias de carboidratos das polpas foram quantificados de maneira indireta pela determinação do número kappa e da viscosidade, respectivamente.

Em todos os estágios do branqueamento foi utilizada água destilada, tanto para o ajuste de consistência quanto para a lavagem e confecção das folhinhas para determinação de alvura. Após a lavagem as polpas foram desaguadas em centrífuga por cinco minutos. As sobras de polpa que não foram utilizadas na confecção de folhas para determinação de alvura foram armazenadas em sacos de polietileno hermeticamente fechados com selagem a quente, para posterior realização de testes físico-mecânicos.

Quadro 6 - Normas utilizadas para controle e avaliação das propriedades das polpas durante o branqueamento

Testes	Normas
Teor de umidade	T-258-om-89
Número kappa	T-236-cm-85
Viscosidade	T-254-cm-85
Alvura	T-217-wd-77

Em todos os estágios não foram necessários ajustes preliminares de pH. Os valores finais de pH de cada estágio do branqueamento estão listados no Quadro 2C.

3.2.8.1. Pré-deslignificação com oxigênio (O₂)

O estágio de pré-deslignificação com oxigênio foi realizado em reator/misturador Mark V, fornecido pela Quantum Technologies. As amostras equivalentes a 280 gramas absolutamente secos de polpa foram colocadas no interior do reator, com a quantidade de água adequada para o ajuste da consistência e mantida sob aquecimento até atingir a temperatura desejada. Atingida essa temperatura, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio e oxigênio ao sistema. A pressão de trabalho foi ajustada até o valor desejado; a mistura foi mantida pelo tempo de reação exigido do estágio, sob agitação intermitente; e, depois de completada a reação, a pressão foi aliviada e procedeu-se à descarga do equipamento, sendo extraídas amostras do licor residual. Utilizaram-se consistência de 10%, temperatura de 100 °C, tempo de 60 minutos e pressão de 5,4 atm de O₂, que corresponde a 1,8% de oxigênio e 1,4% de hidróxido de sódio base polpa. Ao final deste estágio foram determinados o número kappa e a alvura da polpa.

3.2.8.2. Estágio de dioxidação (D₀)

O estágio de dioxidação (D₀) foi realizado em sacos de polietileno com capacidade equivalente a 250 g absolutamente secos de polpa. Esse estágio foi realizado em banho-maria em consistência de 10% e temperatura de 60 °C, por 50 minutos, com uma carga aplicada de 2% de dióxido de cloro como cloro ativo.

3.2.8.3. Estágio de extração alcalina com oxigênio (E₀)

O estágio de extração alcalina também foi realizado no reator/misturador Mark V, fornecido pela Quantum Technologies. Amostras equivalentes a 240 g absolutamente secos de polpa foram colocadas no interior do reator com a quantidade de água adequada para o ajuste da consistência e mantida sob aquecimento até atingir de temperatura desejada. Atingida essa temperatura, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio e oxigênio ao sistema. A pressão de trabalho foi ajustada até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo de reação exigido do estágio, sob agitação intermitente. Após completada a reação, procedeu-se à descarga do equipamento, em que foram extraídas amostras do licor residual. Utilizou-se consistência de 10%, temperatura de 90 °C, tempo de 80 minutos e pressão de 2,0 atm de O₂, que corresponde a 1,4% de oxigênio e 2,0% de hidróxido de sódio base polpa. Ao final deste estágio foram determinados o número kappa e a alvura da polpa.

3.2.8.4. Estágio de dioxidação (D₁)

Semelhantemente ao D₀, o estágio de dioxidação D₁ foi realizado em sacos de polietileno com capacidade equivalente a 250 g absolutamente secos de polpa. Este estágio foi realizado a 10% de consistência e temperatura de 74 °C, em banho-maria, por 210 minutos, utilizando uma carga de 1,6% de dióxido de cloro como cloro ativo base polpa. Ao final deste estágio foram determinados o número kappa e a alvura da polpa.

3.2.8.5. Estágio de dioxidação final (D₂)

O estágio de dioxidação final foi realizado também em sacos de polietileno com capacidade semelhante à dos utilizados no estágio D₁. Utilizou-se consistência de 10%, temperatura de 74 °C, em banho-maria, por 210 minutos, com uma carga variável de ClO₂ para se alcançar a alvura final desejada. Ao final deste estágio foram determinados o número kappa, conforme a norma TAPPI T 236 cm-85; a viscosidade, segundo a norma TAPPI T 230 om-89; e a alvura a.d. (antes do envelhecimento) e a alvura o.d. (após envelhecimento), ambas descritas conforme norma TAPPI T 525 om-86.

3.2.9. Refino das polpas

Em todas as etapas deste trabalho foi necessário o refino das polpas. No entanto, para a primeira e segunda etapas o refinador utilizado foi o modelo Jokro, e, para a terceira etapa, o modelo PFI. Ambas as metodologias utilizadas nos refinamentos estão descritas nos itens 3.2.9.1 e 3.2.9.2. O teste de drenabilidade foi desenvolvido conforme a norma ABTCP C10/79 para aparelho Schopper-Riegler.

3.2.9.1. Refino das polpas não-branqueadas

Para a primeira e segunda etapas, que tiveram o objetivo de avaliar as características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e verificar o potencial de recuperação das propriedades de papéis produzidos com polpa reciclada (REC) pela adição da polpa recuperada (D), o refino foi realizado em refinador laboratorial Jokro.

Essas polpas foram refinadas sob as seguintes condições: consistência de 6% e pH ajustado para 7. A intensidade de refino foi controlada pelo número de revoluções do equipamento. Para o ajuste do pH, utilizou-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Foram utilizados 16 gramas absolutamente secos para cada nível de refino.

3.2.9.2. Refino das polpas branqueadas

O refino destas polpas foi feito em moinho laboratorial PFI, modelo Mark VI (Hamar Norway), utilizando frações equivalentes a 30 g absolutamente seco para cada nível de refino. As amostras, após pesadas, foram desagregadas em aproximadamente 2 L de água destilada, sendo submetidas à ação do desagregador laboratorial Regmed pelo período necessário de 30.000 revoluções. A polpa foi então desaguada, em consistência ajustada para 10%, e acondicionada no interior do recipiente do PFI. Após o refino, a polpa foi novamente desagregada em 2 L de água destilada, desta vez por até 10.000 revoluções do desagregador. A polpa branqueada não-refinada foi desagregada a 30.000 revoluções e levada à consistência de 0,2%.

3.2.10. Formação de folhas e testes físico-mecânicos

Para todas as etapas deste trabalho, foram formadas folhas em formador tipo TAPPI, com 60 g/m^2 , de acordo com a norma TAPPI 205 om-81. As folhas produzidas foram acondicionadas em sala climatizada, com umidade de $50 \pm 2\%$ e temperatura de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, procedeu-se aos testes físico-mecânicos.

No caso das folhas formadas a partir de polpas branqueadas foi utilizada, no formador, água destilada.

Os testes físicos-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos foram realizados com base nas normas técnicas TAPPI citadas no Quadro 7.

3.3. Análises estatísticas dos resultados

As análises estatísticas dos resultados para as polpas estudadas foram realizadas para cada etapa do trabalho, e estão descritas nos itens a seguir.

Quadro 7 - Testes físico-mecânico realizados nos papéis

Testes	Normas
Gramatura	TAPPI T 410 om-83
Espessura	TAPPI T 411 om-84
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-87
Índice de arrebentamento	TAPPI T 403 om-85
Índice de tração	TAPPI T 494 om-81
Módulo de elasticidade*	TAPPI T 494 om-81
Tensão e deformação ao limite de elasticidade*	TAPPI T 494 om-88
Energia de deformação *	TAPPI T 494 om-81
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-85
Resistência de ligações interfibrilares**	
Peso Específico aparente	TAPPI T 220 om-88
Volume específico aparente	TAPPI T 220 om-88
CT - “Ring Crush Test” ***	TAPPI T 822 om-93
Maciez	TAPPI T 538 om-96
Coefficiente de espalhamento	TAPPI T 220 sp-96
Opacidade	TAPPI T 452 om-91

* Realizado no aparelho Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, velocidade de teste de 25 mm/minuto e capacidade da célula de carga de 1000 N. Simultaneamente, este teste fornece as seguintes informações: força, tensão e deformação ao limite de proporcionalidade, energia de deformação e módulo de elasticidade.

** Método adaptado da norma TAPPI T541 pm-83.

*** Realizado em amostras com gramatura de 100 g/m².

3.3.1. Análises dos resultados da etapa I

Na primeira etapa foi avaliada a característica tecnológica das polpas recuperadas (B e D). Os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos dos papéis produzidos foram comparados aos valores dos ensaios realizados com duas polpas de referência (REC e N). A igualdade entre os modelos (comparações estatísticas entre as curvas) foi definida comparando-se F calculado com F tabelado dos parâmetros das regressões, a 5% de probabilidade, com base no exposto por REGAZZI (1993). Nas representações gráficas (Figuras 7 a 12, em Resultados e Discussão), os pontos e o modelo matemático que melhor se adaptaram e que não apresentaram diferenças estaticamente significativas aparecem representados por uma mesma cor. As equações matemáticas encontram-se no Quadro 7A.

3.3.2. Análises dos resultados da etapa II

Na segunda etapa foi avaliada a recuperação das propriedades do papel reciclado com a adição de polpa recuperada (D). A análise dos resultados foi realizada comparando os valores dos ensaios físico-mecânicos e ópticos dos diferentes níveis de dosagem de polpa recuperada (D) com os da polpa reciclada (REC).

Nesta segunda etapa, com o auxílio do *software* SAEG (programa de análises estatísticas), foram testadas equações matemáticas – através de técnicas de regressão – e selecionados modelos que melhor se ajustaram aos dados observados, com base no *F calculado*, no coeficiente de determinação ajustado (R^2) e na dispersão dos dados. Nas representações gráficas (Figuras 15 a 24, em Resultados e Discussão), os valores que não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão representados pelas mesmas letras.

3.3.3. Análises dos resultados da etapa III

Na última etapa do trabalho buscou-se verificar a capacidade do processo de branqueamento em incorporar o rejeito tratado de volta ao processo, comparando as propriedades ópticas e físico-mecânicas das polpas branqueadas com adições de polpa recuperada do rejeito (NAB, NBB, NCB e NDB) com as da polpa de referência (NB).

Com o auxílio do *software* SAEG (programa de análises estatísticas), foram testadas equações matemáticas – através de técnicas de regressão – e selecionados os modelos que melhor se ajustam aos dados observados, com base no *F calculado*, no coeficiente de determinação ajustado (R^2) e na dispersão dos dados. Nas representações gráficas (Figuras 25 a 26, em Resultados e Discussão), os valores que não apresentam diferença estatisticamente significativa pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade, estão representados pelas mesmas letras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa I - Avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N)

4.1.1. Características morfológicas

Os rejeitos fibrosos do processo industrial de polpação de eucalipto constituem-se de aglomerados de fibras não-individualizados provenientes da madeira parcialmente deslignificada. Esse material é normalmente desclassificado no processo de depuração da polpa. Na Figura 3, podem ser observadas as características visuais morfológicas das polpas recuperadas (B e D) pelos procedimentos utilizados neste estudo. Nesta mesma figura, observam-se também as características visuais morfológicas da polpa proveniente de papéis reciclados (REC) e da polpa marrom (N), utilizadas como referências comparativas.

Os aglomerados de fibras rejeitadas no processo (Figura 3b), nesse contexto, contêm fibras passíveis de serem utilizadas, embora necessitem de tratamento para seu aproveitamento industrial.

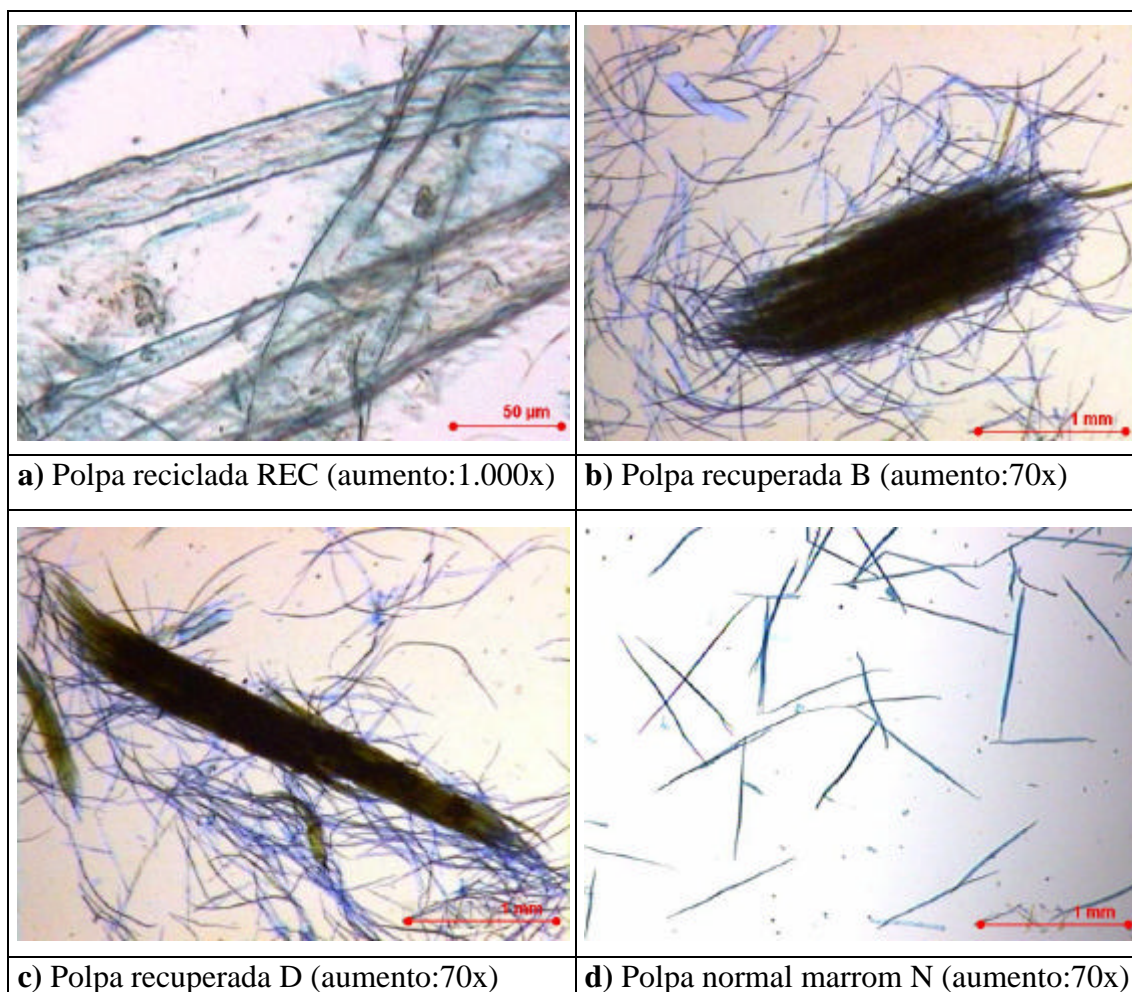


Figura 3 - Imagens obtidas por microscopia óptica digital computadorizada.

No Quadro 8 são mostrados os resultados das mensurações morfológicas das fibras das polpas recuperadas (B e D) e das respectivas polpas referências (REC e N). Tendo como base os desvios-padrão das dimensões morfológicas das fibras, observa-se que a polpa reciclada (REC) apresentou as maiores oscilações em todas as suas dimensões mensuradas. Essa variabilidade poderá ser causadora de maior heterogeneidade no processo de produção do papel.

As polpas D e N apresentaram as maiores médias de comprimento de fibras, embora sem apresentar diferenças significativas entre si. Esses resultados posicionavam essas polpas em vantagens teóricas, já que as propriedades de resistência do papel podem ser beneficiadas com o maior comprimento médio de fibras.

Quadro 8 - Resultados das análises morfológicas das fibras

Amostras*	Polpa REC		Polpa B		Polpa D		Polpa N	
	Valor médio	Desvio-padrão	Valor médio	Desvio-padrão	Valor médio	Desvio-padrão	Valor médio	Desvio-padrão
Comprimento, mm	0,95b	0,37	1,00b	0,24	1,10a	0,16	1,10a	0,15
Largura, mm	20,95a	10,52	20,49a	3,53	20,42a	3,36	19,02a	4,58
Diâmetro de lúmen, μm	10,10a	8,48	10,07a	3,12	10,00a	3,33	9,67a	3,56
Espessura de parede, μm	5,43a	2,08	5,20ab	1,46	5,21ab	1,44	4,67b	1,35

* Valores médios de uma amostra de 100 fibras.

** Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A largura e o diâmetro de lúmen das fibras não apresentaram diferenças entre as polpas analisadas.

A característica de maior espessura de parede celular de fibras foi observada na polpa reciclada (REC). Esta característica da polpa reciclada (REC) prejudica a acomodação das fibras na folha de papel e reduz as chances de formação de ligações interfibras. O segundo maior valor de espessura de parede de fibras foi observado na polpa D, seguido da polpa B. Estas polpas foram as que apresentaram maior dificuldade de refino quando comparadas à polpa marrom (N).

4.1.2. Composição química, número kappa, viscosidade e índice de retenção de água

A composição química básica da polpa reciclada (REC), das polpas recuperadas (B e D) e da polpa marrom (N) avaliadas nesta primeira etapa dos estudos encontra-se nas Figuras 4, 5 e 6.

A quantidade e a posição da lignina na parede celular influencia direta e indiretamente a capacidade da fibra de formar ligações hidrogênio com as fibras vizinhas e dentro da própria parede celular. A lignina, além de não apresentar propriedades químicas para a formação adequada de ligações hidrogênio, pode impedir fisicamente que essas ocorram entre carboidratos ou entre carboidratos e a água.

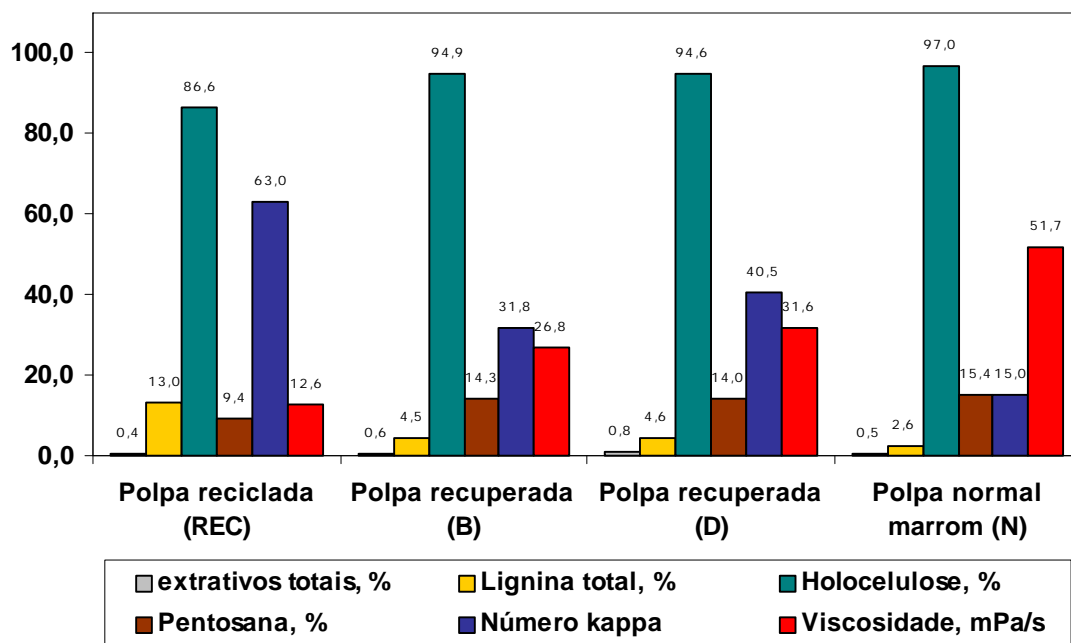


Figura 4 - Resultados de caracterização química, número kappa e viscosidade.

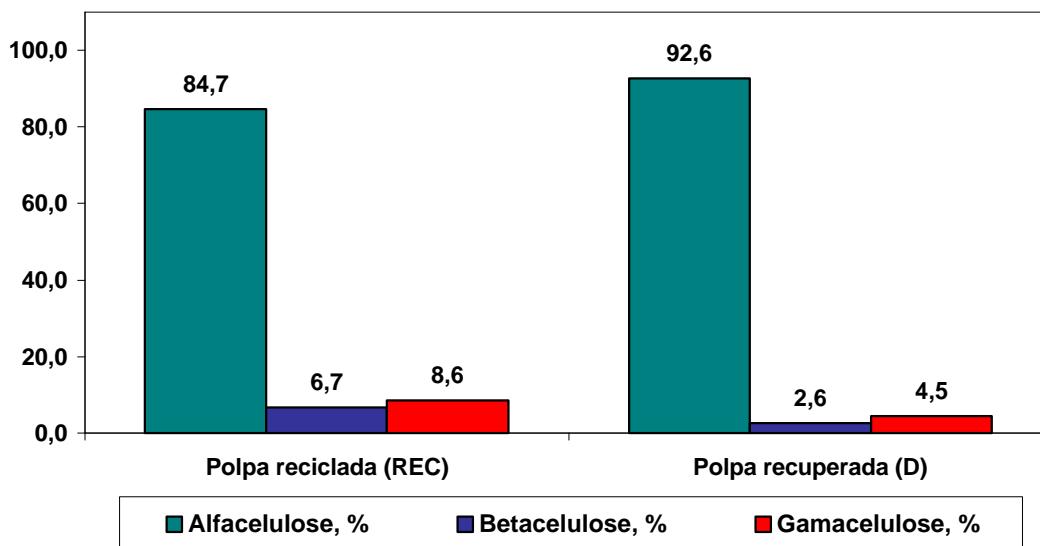
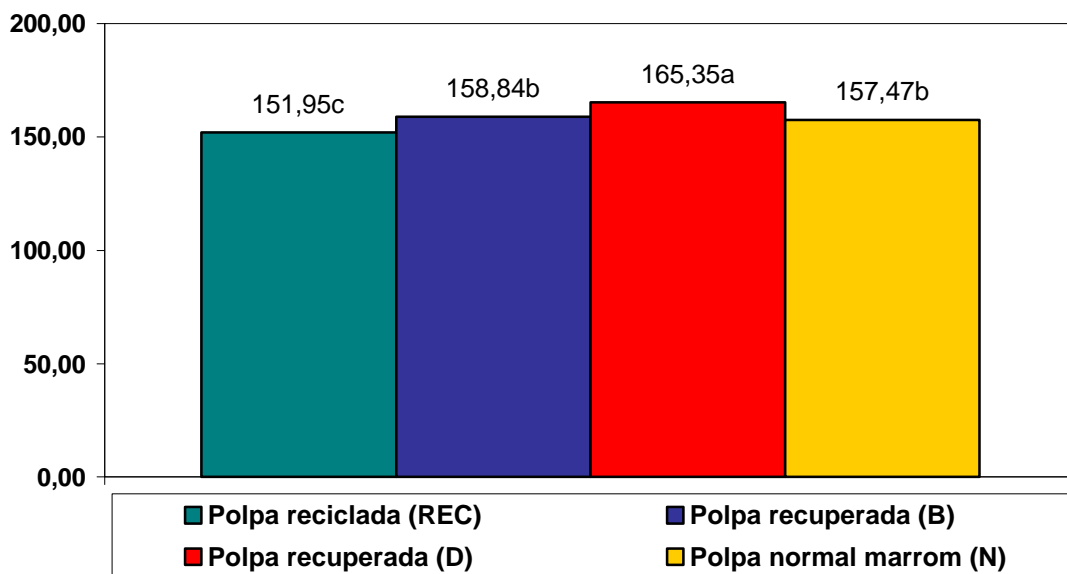


Figura 5 - Resultados da determinação de alfa, beta e gamacelulose da polpa reciclada (REC) e polpa recuperada (D).



Barras identificadas com as mesmas letras, não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade).

Figura 6 - Índice de retenção de água das polpas.

As fibras com maior teor de carboidratos apresentam maior possibilidade de estabelecer ligações interfibrilares, por causa da funcionalidade química para formação de ligações hidrogênio e, também, por ser a lignina um constituinte que causa maior rigidez da parede celular. Segundo TIKKA et al. (1993), fibras mais bem deslignificadas são mais flexíveis e apresentam melhor superfície ativa para reações.

Durante o refino, a rigidez e hidrofobicidade da lignina são fatores que tornam o refino mais dispendioso, exigindo maior intensidade de refino para que ocorra a fibrilação da parede celular. Segundo D'ALMEIDA (1988), a lignina impede que a água penetre até regiões mais internas da parede celular, dificultando sua interação com os carboidratos.

A viscosidade encontrada para a polpa reciclada (REC) é 2,5 vezes inferior à da polpa recuperada (veja Figura 4). Isso reforça a observação anterior, pois a viscosidade da polpa é uma propriedade que está relacionada com o tamanho e a forma das moléculas e diretamente com a massa molecular média da

amostra. O valor de gamacelulose da polpa reciclada (REC) indica, ao contrário do que se poderia esperar, maior quantidade de hemiceluloses nesta polpa.

A análise quantitativa de pentosanas determina a presença de compostos químicos, que produzem xilose e arabinose, por hidrólise. Como se poderia esperar, esse valor é maior para a polpa recuperada, porque, no caso das madeiras de folhosas, as hemiceluloses são predominantemente polissacarídeos formados por pentoses. Atualmente, é reconhecido que a quantidade de hemiceluloses nas fibras pode decrescer com a reciclagem (OLIVEIRA & SABIONI, 1998). No entanto, o menor teor de pentosanas encontrado para a polpa reciclada pode não sustentar esse argumento, pois, em geral, as polpas recicladas são provenientes de coníferas, onde as hemiceluloses são predominantemente formadas por hexoses. Além disso, devido à heterogeneidade do material trabalhado neste estudo (com a presença de polpas de maior rendimento, como semiquímicas, e as obtidas por processos de alto rendimento), a quantidade de hemiceluloses poderia estar preservada na parede celular. Se se atentar para o número kappa (62,95) e a quantidade total de lignina de (13%) da polpa reciclada (REC), percebe-se que esses valores são elevados, o que reforça ainda mais essas hipóteses. Por essas razões, os teores de alfa, beta e gamacelulose ajudam a compreender os menores valores de viscosidade e índice de retenção de água encontrados na polpa reciclada (REC) (veja a Figura 5).

A análise de alfa, beta e gamacelulose determina as quantidades percentuais de carboidratos e consiste de dois tratamentos: um alcalino e outro ácido. Na polpa a ser analisada, o ambiente alcalino provoca a solvatação e a solubilização das hemiceluloses e da celulose de baixo peso molecular. A fração não-solubilizada, composta por carboidratos de maior peso molecular, ou seja, celulose, irá compor a alfacelulose. O segundo tratamento é a acidificação do meio; assim, as moléculas de celulose degradadas *a priori* precipitam e passam a formar a betacelulose. A fração remanescente, ainda solubilizada, compõe a gamacelulose e consiste principalmente de hemiceluloses. Subseqüentes titulações permitem quantificar a alfa e a gamacelulose; a betacelulose é obtida por artifício matemático.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram maior quantidade de alfacelulose e menor de betacelulose presente na polpa recuperada D; no entanto, no somatório delas, o resultado é superior para a polpa recuperada D. Nesse caso, acredita-se que as etapas de produção do papel intensificadas com as atividades de reciclagem gerem perda do grau de polimerização das cadeias celulósicas. O fenômeno de *hornification* da parede celular pode provocar cisão hidrolítica e, conseqüentemente, redução da viscosidade das polpas.

Mesmo com os maiores teores de beta e gamacelulose para a polpa reciclada (REC), ainda se deve considerar que o efeito de perda de higroscopicidade da fibra é causado em grande parte pela *hornification* da parede celular, uma vez que esse fenômeno não ocorre com a participação de cadeias originalmente lineares, como é o caso da celulose, e sim com cadeias de hemiceluloses que, na madeira, são ramificadas e, ao passarem pelo processo de produção de celulose, passam a ser mais lineares – é o caso das xilanas, que sofrem as perdas dos grupos laterais acetilas.

Fibras recicladas são aquelas que já passaram pelo menos uma vez pelo processo produtivo do papel. Durante a produção do papel, operações como, por exemplo, a secagem provocam transformações na extensão da região cristalina, na densidade e na forma química dos constituintes da parede celular, causando perda de flexibilidade e prejudicando a higroscopicidade da fibra (SILVA & OLIVEIRA, 2000)

Uma forma da transformação química que ocorre na parede celular das fibras recicladas é a conversão das hemiceluloses em polímero furfural. Segundo Stamm (1964), citado por NAZHAD & PASZNER (1994), as hemiceluloses, quando submetidas a altas temperaturas, formam o polímero furfural, que tem menos afinidade por moléculas de água e prejudica o reumedecimento da fibra.

O teste de WRV, ou índice de retenção de água, é usado para avaliar a capacidade da parede celular de reter água quando submetida a uma forte ação centrífuga. De acordo com KLUNGNESS & CAULFIELD (1982), WRV é função do número de grupos hidroxilas na polpa acessíveis à água. Na Figura 6 pode-se observar que o menor valor de WRV foi encontrado para a polpa

reciclada (REC). As transformações químicas e físicas que ocorrem com as fibras recicladas tornam a fibra mais densa, e menos higroscópica, o que justifica esse menor valor. A redução do espaço vazio no interior da fibra, causada pelo adensamento da parede celular, *hornification*, as transformações químicas nas hemi-celuloses e o aumento da região cristalina prejudicam mais do que a retenção da água, mas também o acesso da água ao interior da fibra.

De maneira geral, pode-se associar a maior capacidade de retenção de umidade das polpas virgens ao mais alto teor de pentosanas na polpa, em comparação com a polpa reciclada (REC) (Figura 4).

Folhas de papéis que contenham grupos carboxílicos, principalmente grupos ácidos livres (-COOH), também participam na formação de ligações hidrogênio estáveis durante o processo de secagem. KLUNGNESS & CAULFIELD (1982) afirmam que os grupos carboxílicos presentes formam ésteres com grupos hidroxilas durante o tratamento térmico, o que pode também reduzir WRV.

No que se refere ao índice de retenção de água para as três categorias de polpas virgens estudadas, a polpa recuperada (D) foi a que se destacou em relação às outras duas, alcançando o valor de 165,35%, o que a diferenciou estatisticamente das outras duas. As polpas B e N não apresentaram diferenças significativas entre si.

4.1.3. Propriedades físico-mecânicas das polpas

Neste estudo foram utilizadas como referencial a polpa reciclada (REC) e a polpa marrom de eucalipto (N), as quais foram comparadas com as polpas recuperadas (B e D). A comparação se deu através dos resultados obtidos em ensaios físico-mecânicos, plotados em função do índice de tração.

A resistência à tração é determinante na aplicabilidade de alguns tipos de papéis, sendo normalmente expressa pelo índice de tração, que é o valor derivado através da razão matemática entre a resistência à tração e a gramatura do corpo-de-prova. O índice de tração do papel é largamente influenciado pelo número de ligações interfibrilares estabelecidas no papel durante a sua formação.

4.1.4. Capacidade do refino

Nos resultados plotados na Figura 7, nota-se a maior dificuldade de refinar as polpas recuperadas B e D e a polpa reciclada (REC) para alcançar o mesmo índice de tração da polpa marrom (N). O número kappa dessas polpas é 31,80; 40,50; e 62,95; e o teor de lignina total, de 4,48; 4,59; e 13,0%, respectivamente, enquanto para a polpa marrom o valor de kappa é 15 e o teor de lignina, de 2,59%. Em suma, entre as polpas – a de maior kappa ou maior teor de lignina total – foi necessário estender por mais tempo o trabalho do refinador. Para a regra referenciada anteriormente a polpa reciclada (REC) não foi exceção, mas, nesse caso, as modificações estruturais da parede celular ocorridas durante o processo de produção de papel também devem ser levadas em consideração no momento de se avaliar o seu comportamento diante do refino.

Estatisticamente, a polpa reciclada (REC) e as polpas recuperadas não apresentaram diferenças estatísticas significativas na exigência do refino; portanto, são apresentadas na Figura 7 com apenas uma curva. Entretanto, a polpa reciclada (REC) não atingiu os índices de tração alcançados pelas polpas recuperadas e marrom, limitando-se ao nível de ≈ 60 N.m/g.

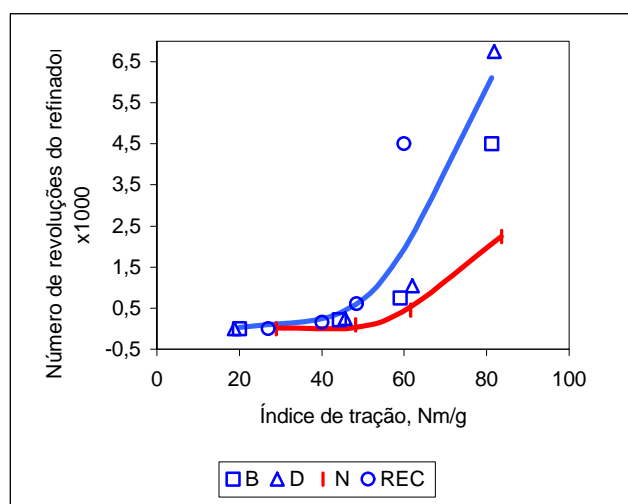


Figura 7 - Número de revoluções do refinador em função do índice de tração.

Dentre outras causas, fibras com maior conteúdo de hemiceluloses são mais facilmente refinadas, por serem elas formadoras de regiões amorfas ou não-cristalinas na parede celular, permitindo com maior facilidade a inserção de moléculas de água no interior da fibra. Isso favorece o deslocamento coaxial das camadas que formam a parede celular e, assim, as fibras passam a ter maior flexibilidade, permitindo o incremento da área relativa de contato entre fibras adjacentes durante a formação do papel. Conseqüentemente, há aumento na probabilidade de estabelecimento de ligações hidrogênio entre estas, sendo a distância entre os grupos hidroxilas de vital importância para a formação do campo de atração eletrostática, característica desse tipo de ligação. A análise de pentosanas permite que se determine o teor de carboidratos formado por monômeros de pentoses, que na madeira de eucalipto são predominantemente as xilanas, ou seja, hemiceluloses. Portanto, é sensato procurar uma correlação entre o teor de pentosanas e a dificuldade de se refinar a polpa. Segundo MALINEN et al. (1994), polpas com menor teor de pentosanas exige maior demanda energética para alcançar os objetivos do refino.

Neste estudo, ao se observar a relação entre os resultados de teor de pentosanas nas amostras (Figura 4) e a intensidade de refino (Figura 7), verifica-se que esta correlação é efetivamente verdadeira. O maior número de revoluções necessárias para se atingir o mesmo índice de tração, no caso das polpas recuperadas, comprova ser a maior dificuldade de refino, comparadas à polpa marrom (N) (Figura 7). A menor capacidade de fibrilação da parede celular ocorre, possivelmente, devido ao maior conteúdo da lignina e menor teor de pentosanas.

As propriedades físico-químicas dos carboidratos conferem a capacidade desses constituintes da parede celular de estabelecer ligações do tipo hidrogênio em grande número, em razão da grande quantidade de grupos hidroxilas presentes. Essas ligações podem ocorrer tanto com a água quanto com as outras macromoléculas. No primeiro caso, facilita o refino e, no segundo, confere maior resistência mecânica à folha. O teor de holocelulose foi o referencial deste estudo para o teor de carboidratos nas polpas, sendo os valores mostrados na Figura 4. Nesta figura, pode-se observar que os maiores teores de holocelulose e

pentosanas, bem como os menores teores de lignina e o menor número kappa, ocorrem respectivamente para polpa marrom (N) e polpas recuperadas (B e D), reforçando a relação da constituição química da polpa com o refino.

No caso da polpa reciclada (REC), a relação entre a constituição química e o refino não ficou evidente, o que era de se esperar, por se tratar de um material que já passou por todo o ciclo produtivo do papel e, por essa razão, tem suas características alteradas. Os fenômenos que ocorrem na parede celular das fibras devido à reciclagem também participam, influenciando o perfil de comportamento da polpa reciclada (REC) no refino.

4.1.5. Índice de rasgo

Na Figura 8 é mostrado que, em baixos índices de tração, a maior resistência ao rasgo é encontrada para os papéis produzidos com a polpa reciclada (REC). Esse comportamento pode ser previsto com base no aumento da resistência intrínseca da parede celular em fibras que tenham passado pelo processo de fabricação de papel. Alguns autores acreditam que o efeito de *hornification* pode causar incremento dessa resistência, em razão do aumento da fração cristalina na parede celular (McKEE, 1971; VAN WYK & GERISCHER, 1982; BOESEN & BJORKMAN, 1983; CHATTERJEE et al., 1993; LAW et al., 1996; SMOOK, 1990).

Ainda na Figura 8, observa-se que em índices de tração mais altos (≥ 40 N.m/g) a polpa reciclada (REC) não desenvolve a propriedade de resistência ao rasgo, acontecendo até mesmo grande redução em seu valor – de 9,02 mN.m²/g, sem refino, para 5,76 mN.m²/g, quando se atinge índice de tração de ≈ 60 N.m/g. Esse fato pode ser atribuído à maior rigidez observada em fibras de polpa REC, que oferecem maior resistência ao trabalho do refinador, reduzindo o comprimento médio das fibras, sem que haja o favorecimento da fibrilação da parede celular.

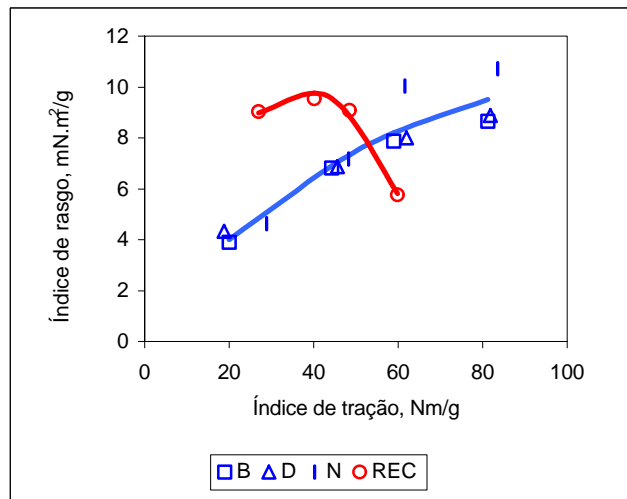


Figura 8 - Índice de rasgo em função do índice de tração.

Outro aspecto a ser explorado quanto ao índice de rasgo é a correlação com a viscosidade. Nesse estudo, verificou-se que a resistência ao rasgo acompanhou a viscosidade das polpas (Figuras 4 e 8), sendo positivamente variável nos casos de folhas produzidas com fibras virgens. No entanto, alguns autores questionam a veracidade desse tipo de correlação (KAPPEL et al., 1994). A base para esse questionamento está na determinação indireta do grau médio de polimerização dos carboidratos da parede celular através da análise de viscosidade da polpa.

A propriedade de resistência ao rasgo é uma variável regida tanto pela resistência da parede celular quanto pelo número de ligações interfibrilares na folha. Maior quantidade de hemiceluloses presente na polpa pode significar queda no valor de viscosidade da polpa, porém não necessariamente significará perdas em índice de rasgo, porque durante o refino os benefícios da presença de regiões amorfas na fibra proporcionam maior hidratação, garantindo ganhos por aumento da fibrilação da parede celular.

4.1.6. Índice de arrebetamento

Neste estudo, a resistência ao arrebetamento foi expressa em termos de índice de arrebetamento, que é a razão entre a resistência oferecida por uma folha de papel quando submetida a um esforço uniformemente crescente transmitida por um diafragma elástico do equipamento denominado Müllen e a gramatura da folha. É uma propriedade muito influenciada pelas condições da parede celular das fibras e pela sua capacidade de formar ligações interfibras, pois a deformação causada pelo diafragma do aparelho Müllen gera zonas de compressão e tração simultaneamente.

Polpas com maior comprimento médio de fibras são beneficiadas no índice de arrebetamento. O maior número de ligações covalentes que unem os monômeros dos polissacarídeos da parede celular garante que, no conjunto, a parede celular oferece maior resistência ao seu rompimento. Esse tipo de ligação tem uma energia de ativação 20 vezes superior à energia de ativação das ligações hidrogênio. A forma com que o esforço chega até essas ligações depende do arranjo fibrilar das macromoléculas de carboidratos na parede celular. Com base nessa informação, a polpa N e D, que mostraram os maiores valores de comprimento médio de fibras (Quadro 8), apresentam as melhores chances de produzir um papel com o maior índice de arrebetamento.

As curvas presentes na Figura 9 salientam a diferença do comportamento da polpa reciclada (REC), em comparação com as polpas recuperadas (B e D) e normal marrom (N). A polpa reciclada (REC) apresenta superioridade em condições de baixa intensidade de refino ($<60 \text{ N.m/g}$ de índice de tração), provavelmente em virtude das condições da estrutura da parede celular, que nesse ponto pode estar mais colapsada, por já ter passado pelo ciclo de fabricação do papel; contudo, sua superioridade limitou-se até o nível de $60 \text{ mN.m}^2/\text{g}$ de índice de tração. A partir desse ponto o índice de arrebetamento tende a se estabilizar, enquanto para as outras polpas o índice de arrebetamento continua a evoluir, provavelmente porque as fibras virgens de eucalipto ainda mantêm suas propriedades de hidratação e fibrilação ativas.

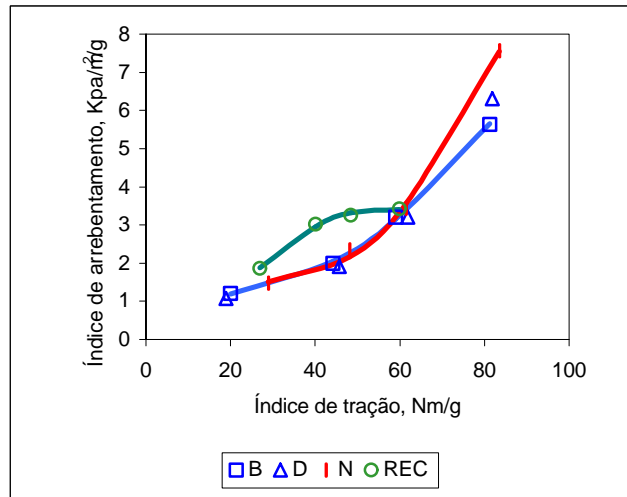


Figura 9 - Índice de arrebentamento em função do índice de tração.

4.1.7. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade expressa a habilidade do corpo-de-prova em resistir a deformações em função das tensões aplicadas. É obtido pela divisão do módulo de elasticidade em regime de tração pelo peso específico do corpo-de-prova. O módulo de elasticidade é determinado pela inclinação da porção inicial linear do diagrama da relação tensão-deformação, que é obtido pela divisão do valor da tensão aplicada pela correspondente deformação sofrida pelo corpo-de-prova. É determinado em qualquer ponto da porção inicial linear do diagrama, onde a tensão é proporcional à deformação, conforme a Lei de Hooke, sendo expresso em MN.m/kg.

O módulo de elasticidade é bastante influenciado pelo número de ligações interfibrilares. As fibras mais unidas passam a oferecer maior resistência ao esforço durante o tracionamento da amostra.

Entre as polpas de eucalipto refinadas não foram observadas variações significativas nos valores de módulo de elasticidade, as quais foram representados por apenas uma curva. No entanto, seus valores foram superiores ao encontrado para a polpa reciclada (REC) (Figura 10). Em se tratando das polpas sem refino os módulos de elasticidade das polpas recuperadas (B e D) estão

próximos aos da polpa reciclada (REC) e polpa marrom (N). Nesse caso, o maior potencial para colapsamento das fibras da polpa marrom (N) e a condição das fibras colapsadas da polpa reciclada (REC) podem estar permitindo a maior aproximação das fibras na formação do papel. O maior peso específico aparente das folhas dessas polpas é um indicativo de maior número de ligações entre fibras adjacentes. Essa condição poderá causar no papel maior resistência à deformação em função da carga aplicada, levando a aumento do módulo de elasticidade.

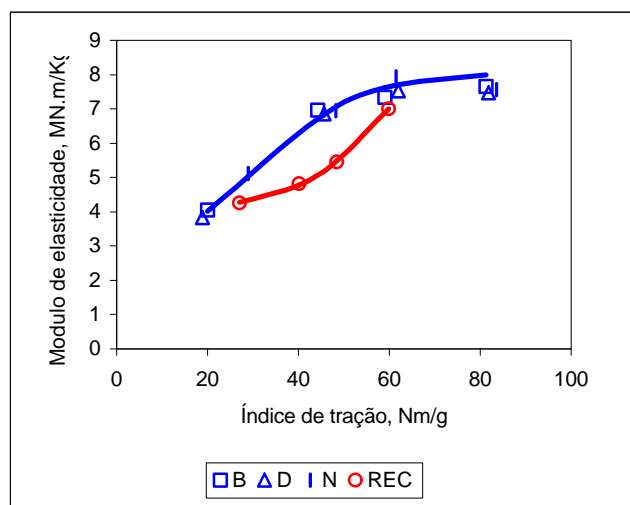


Figura 10 - Módulo de elasticidade em função do índice de tração.

4.1.8. Energia de deformação

Energia de deformação, ou “Tensile Energy Absorption” - TEA, representa a habilidade de um corpo-de-prova em absorver energia sob condições de aplicação de carga e indica o trabalho realizado por este ao ser submetido a variações crescentes de carga até o ponto de ruptura. TEA é uma propriedade calculada pela relação da área sob a curva de força-deformação, dividida pela área facial do respectivo corpo-de-prova. É obtida utilizando a seguinte expressão, em conformidade com a norma TAPPI T 494 om-81:

$$TEA = 10.000 A/LW$$

em que

TEA = energia de deformação (“Tensile Energy Absorption”), J/m^2 ;

A = área sob a curva de força-deformação, obtida por integração, J;

L = comprimento do corpo-de-prova, m; e

W = largura do corpo-de-prova, m.

A energia de deformação é indicador da qualidade do papel quando este é submetido a repetitivos ciclos de deformação e estresse, como é o caso de sacos multifoliados.

O comportamento da propriedade de energia de deformação, ou a energia absorvida pelo papel até a total ruptura da amostra, apresentou evolução estatisticamente semelhante para todas as polpas avaliadas. Esse comportamento permitiu a representação gráfica por apenas uma equação matemática. O limite dessa propriedade para a polpa reciclada (REC) aconteceu em índice de tração de 48,4 N.m/g, com energia de deformação de 47,0 J/m^2 . Em índice de tração próximo a 60 N.m/g, a energia de deformação decresceu para em torno de 40 J/m^2 . No caso das polpas de eucalipto, a energia de deformação variou positivamente com o índice de tração, atingindo valores máximos entre 100 e 110 J/m^2 (Figura 11).

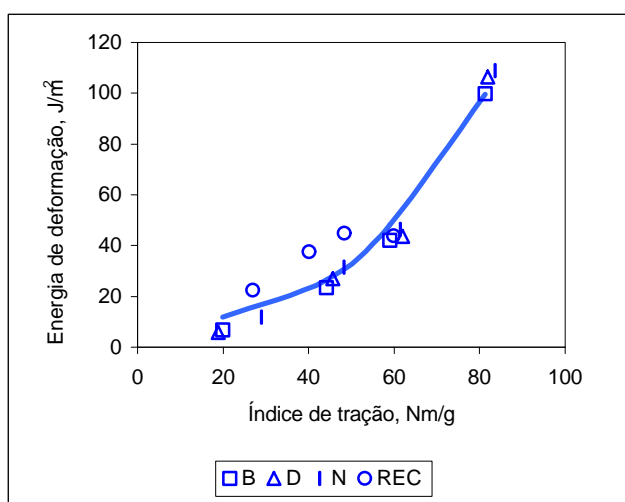


Figura 11 - Energia de deformação em função do índice de tração.

4.1.9. Resistência à passagem de ar

Esta propriedade é determinada pelo tempo necessário para uma determinada quantidade de ar transpassar um corpo-de-prova, o qual é fixado em dois anéis concêntricos, sob pressão gerada por um cilindro com deslocamento vertical sob a ação da gravidade, e selado com óleo (Porosímetro de Gurley). Esta propriedade varia com relação a características estruturais e dimensionais das fibras, grau de hidratação, orientação e compactação das fibras, e outras, que afetam a densidade dos papéis. Todos esses fatores participam da formação estrutural da folha de papel e, com isso, determinam a presença de poros em diferentes tamanhos e com variada distribuição.

A resistência à passagem de ar nas folhas formadas com a polpa reciclada (REC) apresentou comportamento muito diferenciado em relação às polpas de eucalipto. Essa diferença foi efetivamente comprovada pela análise estatística dos valores que formam as curvas representadas na Figura 12. Duas equações matemáticas foram escolhidas para representar a resistência à passagem de ar em função do índice de tração. Uma delas representa o comportamento da polpa reciclada (REC) e a outra agrega estatisticamente os valores das polpas recuperadas (B e D) e da polpa marrom (N). Para melhor ajuste das curvas a serem representadas no gráfico, trabalhou-se com o logaritmo da variável dependente. As equações matemáticas estão representadas no Apêndice (Quadro 7A).

O colapsamento das fibras durante a fabricação do papel faz com que a polpa reciclada (REC) apresente-se com maior capacidade de formar uma folha de papel que ofereça maior resistência à passagem de ar. O expressivo aumento da resistência à passagem de ar com o refino das polpas, principalmente a polpa reciclada (REC), é reforçado possivelmente pelo encurtamento, pela hidratação das fibras e pela formação de finos, que ocasionam a formação da folha com uma estrutura capilar mais fechada.

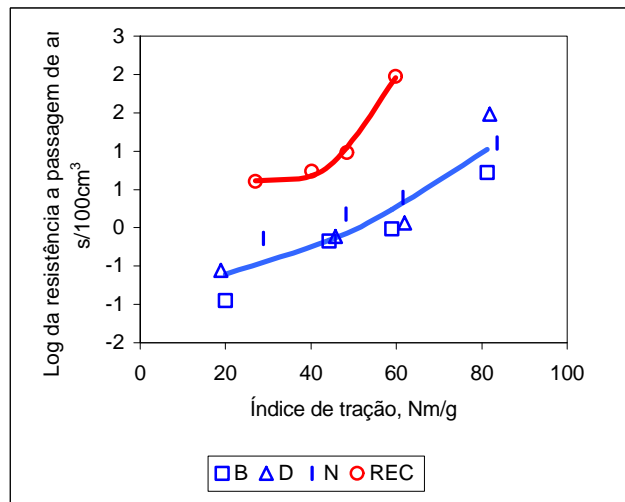


Figura 12 - Resistência à passagem de ar em função do índice de tração.

4.2. Etapa II - Recuperação das propriedades dos papéis reciclados (REC) pela adição de polpa recuperada (D)

Os papéis produzidos com diferentes níveis percentuais de adição de fibras virgens recuperadas do rejeito industrial à polpa reciclada apresentaram ganhos gradativos praticamente para todas as propriedades físico-mecânicas. Para todas as propriedades foram realizadas análises estatísticas comparativas das médias pelo teste de Tukey. Os resultados das análises estatísticas também são apresentados no Quadro 1B.

A adição de fibras virgens recuperadas contribuiu para melhorar a qualidade do papel reciclado. Provavelmente isso acontece não apenas pela maior atividade da superfície das fibras virgens, mas também pela maior presença de finos nesse tipo de polpa (Szwarcztajn & Przybysz, citados por HOWARD, 1991). Conforme já mencionado em Material e Métodos, a polpa recuperada D foi escolhida para ser utilizada nessa etapa dos estudos. A escolha foi feita em função de seu alto rendimento de aproveitamento, obtido na recuperação do rejeito industrial (rendimento de 96,64% do rejeito fibroso), e de sua excelente *performance* de propriedades, encontrada com os resultados do item 4.1.

Conforme descrito em Material e Métodos, o refino das polpas (recuperada D e reciclada) foi realizado separadamente, visto que a operacionalidade de refino da polpa reciclada é diferente em relação à polpa recuperada. A fim de se atingir o ponto adequado da refinação para a polpa reciclada (REC) foram necessárias 750 revoluções do refinador. Para se obter o nível adequado para a polpa recuperada de eucalipto foi necessário número de revoluções seis vezes superior, da ordem de 4.500 revoluções.

Dentre os efeitos que a reciclagem provoca nas fibras celulósicas, já abordados no item 2.3 da Revisão de Literatura, é importante, nesse contexto, enfatizar a importância das hemiceluloses. As hemiceluloses são formadoras de regiões amorfas na parede celular, as quais são mais suscetíveis à hidratação, o que facilita o refino da polpa. A influência das hemiceluloses sob a ação do refino é um fenômeno conhecido. Esses carboidratos participam positivamente no processo de refinação, permitindo atingir melhores resultados nas propriedades de resistência do papel. O desprendimento das hemiceluloses, devido à delaminação superficial da parede celular com o refino e à presença de carboidratos de baixo peso molecular predominantemente nas camadas mais externas das fibras, contribui para o estabelecimento de ligações entre as fibras. No caso de fibras recicladas, a camada mais externa da parede celular é considerada parcial ou totalmente eliminada em refinamentos anteriores, o que dificulta a ocorrência desses fenômenos em reutilização subsequentes destas fibras.

Esses fatores exigem que o refino das fibras recicladas seja um tratamento brando para que não ocorra o comprometimento das propriedades dos papéis produzidos. A drasticidade de refino torna as fibras mais suscetíveis ao corte, com conseqüente redução do comprimento médio. Em contrapartida, as fibras virgens exigem mais do refino, sendo necessária uma demanda maior de energia, possivelmente devido à maior resistência da parede celular em relação às fibras recicladas.

O refino tem por objetivo recuperar ou causar entumescimento das fibras e melhorar a capacidade de ligações interfibras na formação do papel. No passado, acreditava-se que o refino sempre levaria ao encurtamento das fibras, por estas

serem fraturadas pela ação das barras do refinador. Atualmente, segundo vários autores (REINER, 1994; OLIVEIRA & SABIONI, 1998), a refinação conduzida com baixa intensidade pode reverter os efeitos negativos causados à estrutura da fibra pela reciclagem. Esse procedimento proporciona bons resultados tanto em refinadores laboratoriais quanto em refinadores de escala piloto e industrial. O índice de retenção de água - WRV reduz com a secagem das fibras, porém aumenta com a ação do refino. O refino pode, portanto, recuperar até certo ponto a capacidade de hidratação da parede celular por aumento de seu volume vazio e sua acessibilidade à água.

REDKO (1984) afirma que o refino é mais importante que as propriedades das fibras para gerar resistência ao papel. Conforme essa autora, polpas contendo fibras de boa resistência produzirão papéis resistentes, independentemente das dimensões das fibras, se a refinação for conduzida adequadamente.

De acordo com Ebeling (1980), citado por DEMUNER et al. (1993) as modificações das fibras durante o refino se devem ao deslocamento de lamelas, à formação de zonas de compressão, à separação e ao corte parcial da parede celular. Essas modificações promovem maior flexibilidade às fibras. FOX et al. (1982) abordam ainda a fibrilação molecular, que é definida como a solubilização parcial de compostos da parede celular, principalmente hemiceluloses.

Nas determinações das dimensões das fibras, pode-se observar que o comprimento médio das fibras da polpa recuperada (D) é de 1,10 mm, e o da polpa reciclada (REC), de 0,95 mm (Quadro 8). Essa diferença é estatisticamente significativa. Além disso, pode-se notar no gráfico de distribuição de classes (Figura 13) que, apesar de possuir uma curva mais assintótica, aproximadamente 60% do espaço amostrado da polpa reciclada (REC) está concentrado na classe imediatamente inferior à média. Em contrapartida, nas fibras recuperadas (Figura 14) os valores do comprimento médio estão mais uniformemente distribuídos. Essa situação também se repete para as demais dimensões das fibras da polpa recuperada (D) utilizada nesta etapa deste estudo.

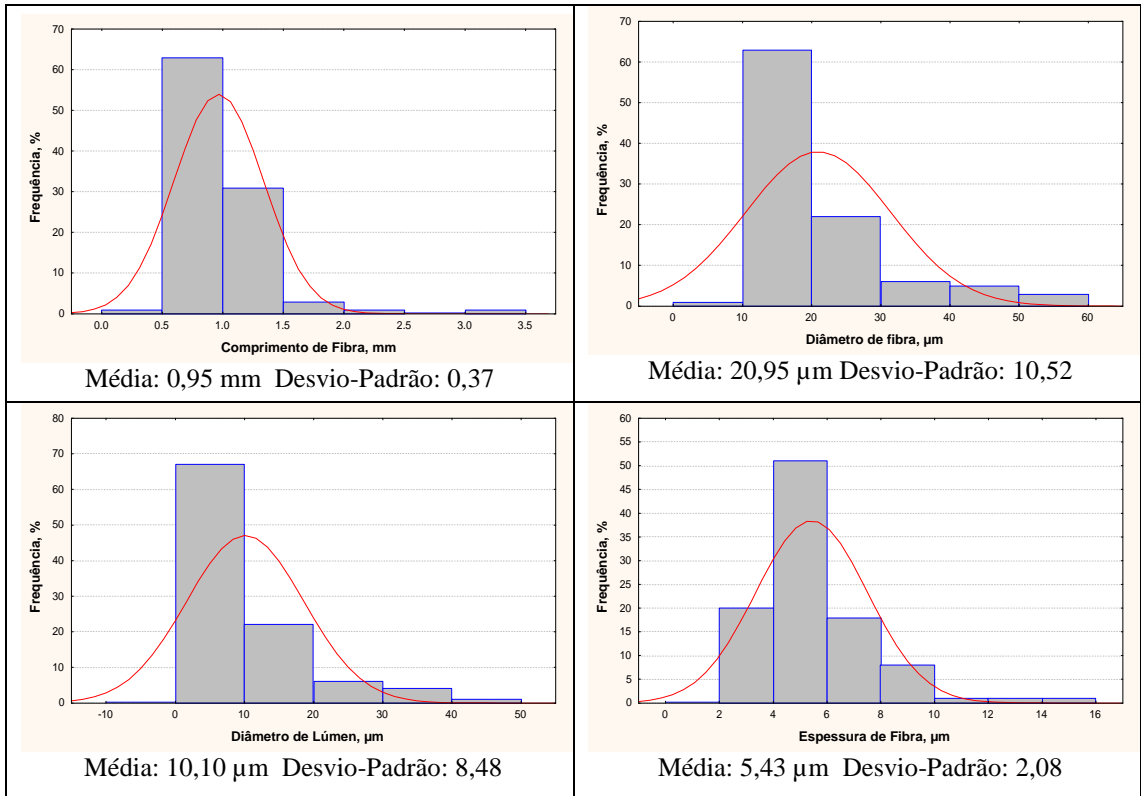


Figura 13 - Gráficos de distribuição das dimensões das fibras recicladas.

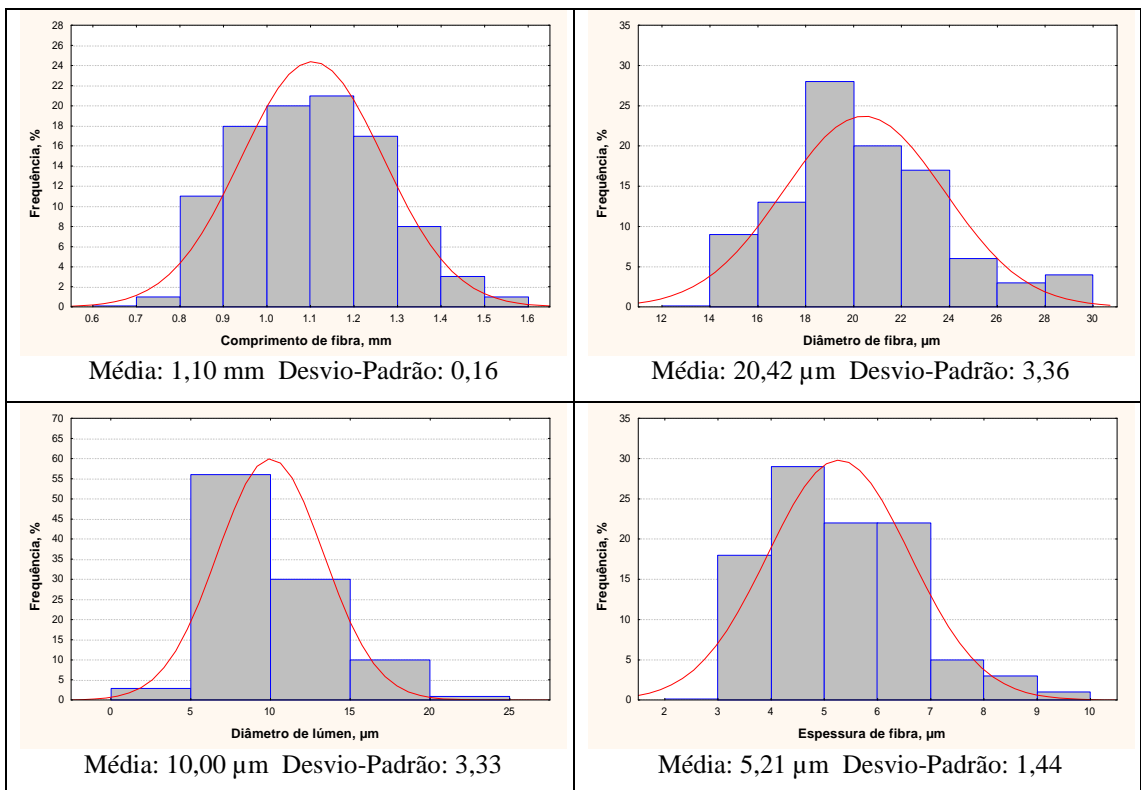


Figura 14 - Gráficos de distribuição das dimensões das fibras recuperadas.

Já é reconhecido que as maiores alterações nas dimensões da parede celular são provocadas pela secagem inicial. Em tratamentos consecutivos de secagem, a redução do tamanho das fibras e o aumento do colapso, com conseqüente aumento da densidade e redução da área da parede celular, continuam a ocorrer, porém com decréscimo de intensidade, devido às sucessivas reciclagens.

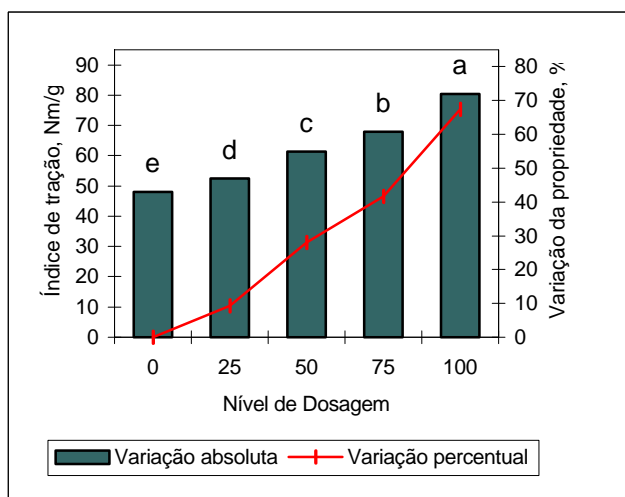
As fibras com paredes mais densas apresentam menor volume livre em seu interior e menor área superficial de parede celular. Isso causa redução da capacidade de retenção de água, ou seja, ocorre redução de WRV, pelo fechamento dos poros, e na estrutura molecular, pelo estabelecimento de ligações entre os polissacarídeos da parede celular. O WRV se comporta de maneira semelhante às alterações nas dimensões das fibras, ou seja, com maior declínio na primeira secagem e moderada queda em secagens subseqüentes (BAWDEN & KIBBLEWHITE, 1997; LAW et al., 1996). A saturação da folha de papel em meio ácido também pode provocar queda em WRV, por transformações dos grupos carboxílicos da fibra da forma ionizada para uma forma mais hidrofóbica (MATSUDA et al., 1994). De acordo com KLUNGNESS & CAULFIELD (1982), o índice de retenção de água pela fibra é função do número de grupos hidroxilas acessíveis à água.

4.2.1. Índice de tração

O índice de tração do papel é significativamente influenciado pelo número de ligações interfibrilares estabelecidas no papel durante a sua formação. Como discutido anteriormente, a flexibilidade e a atividade da superfície das fibras são importantes para o estabelecimento de ligações interfibras na formação do papel. No caso das fibras recicladas, esses aspectos são prejudicados pelas ações das diversas etapas do processo de fabricação do papel quando de sua reutilização. No entanto, as fibras virgens apresentam suas características de cristalinidade e atividade superficial da parede celular ainda original, o que favorece a ação do refino e a formação de ligações interfibras. Além do mais, a polpa recuperada (D) possui um número kappa (40,5) muito inferior ao da polpa reciclada (REC)

(62,95), evidenciando uma quantidade menor de lignina na polpa. A lignina faz parte da composição química da parede celular que dificulta o refino, pois é considerada rígida e hidrofóbica.

Pode observar-se, na Figura 15, que os papéis produzidos com mistura de fibras recicladas e fibras virgens recuperadas apresentaram variação positiva do índice de tração com o aumento do percentual aplicado de fibra virgem recuperada. O índice de tração se elevou em 41,63% com adição de 75% de fibras virgens recuperadas. O índice de tração dos papéis produzidos com 100% de fibras virgens recuperadas foi de 67,42% superior aos produzidos apenas com fibras recicladas. O incremento do índice de tração é consequência do aumento da resistência das ligações interfibras no papel, mostrado posteriormente na Figura 19. Ainda na Figura 15, observa-se que em todos os níveis de dosagem ocorreram ganhos significativos no índice de tração em relação ao nível imediatamente inferior – em média, da ordem de 16,8%.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

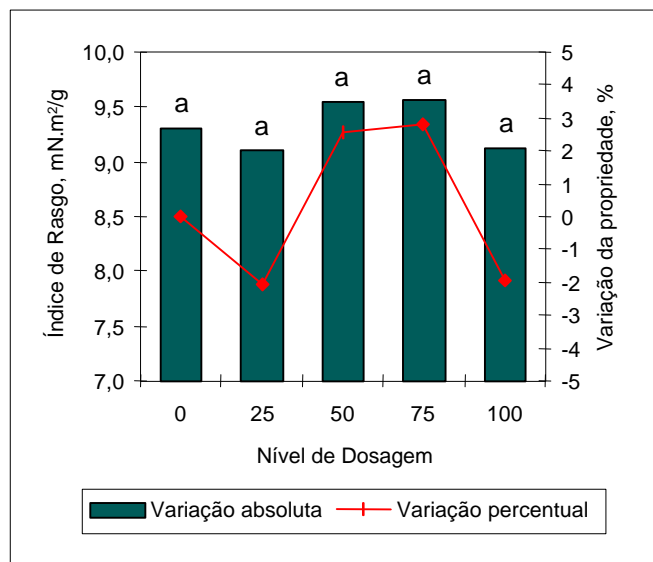
Figura 15 - Índice de tração em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.2. Índice de rasgo

No caso da resistência ao rasgo dos papéis, o comprimento e a espessura da parede celular das fibras participam efetivamente na reação da força que se opõe ao deslocamento do pêndulo no momento do teste. A reciclagem de papéis acarreta prejuízos à capacidade das fibras de estabelecer ligações com outras fibras. No entanto, segundo alguns autores (McKEE, 1971; VAN WYK & GERISCHER, 1982; BOESEN & BJÖRKMAN, 1983; CHATTERJEE et al., 1993), isso não significa perda de resistência da parede celular. É certo que, durante o refino da polpa, parte da energia consumida é absorvida pela parede celular, porém acredita-se que o efeito de *hornification* possa causar a recuperação dessa resistência, por aumento da região cristalina da fibra. McKEE (1971) encontrou resultados inferiores em resistência à tração e ao arrebentamento em papéis confeccionados de fibras recicladas, mas a resistência ao rasgo e rigidez de flexão apresentou aumento. Este mesmo autor concluiu que os maiores efeitos da reciclagem ocorrem com a capacidade de estabelecer ligações do que na resistência individual das fibras. VAN WYK & GERISCHER (1982) observaram, durante 10 níveis de reciclagem, perda na resistência à tração, enquanto o valor de Zero-span do papel praticamente permaneceu constante. Esse comportamento também está de acordo com o observado por BOESEN & BJÖRKMAN (1983), CHATTERJEE et al. (1993) e LAW et al. (1996). SMOOK (1990) também relata aumento do índice de rasgo nos primeiros níveis de reciclagem.

Neste estudo (Figura 16), ao comparar os papéis produzidos, não se observou variação estatisticamente significativa no índice de rasgo.

Outro fator importante que deve ser levado em conta é que o comportamento observado para o índice de rasgo de papéis produzidos exclusivamente com polpa recuperada (D) foi semelhante, estatisticamente, ao observado para papéis produzidos com polpa marrom, como apresentado no item 4.1.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

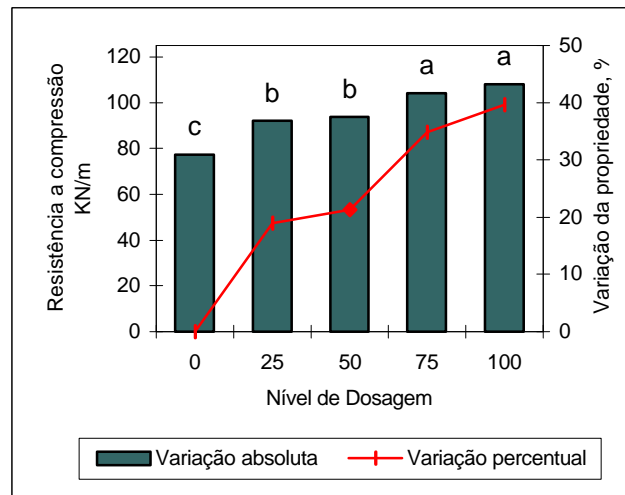
Figura 16 - Índice de rasgo em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.3. Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada pela compressão de uma amostra de papel em forma de anel afixada por um suporte circular apropriado. O valor de resistência à compressão é expresso em função da relação matemática entre a carga máxima de compressão e o comprimento total da amostra.

Na Figura 17 pode ser observado o aumento gradativo da resistência à compressão dos papéis com adição de fibras recuperadas às fibras recicladas. Essa propriedade, assim como o rasgo, é significativamente dependente da resistência da parede celular das fibras que participam da estrutura do papel. A resistência da parede celular depende de sua densidade e robustez. Portanto, os ganhos significativos observados nesta propriedade em função da quantidade de fibra virgem recuperada adicionada podem ser atribuídos à presença de suas fibras menos danificadas. Esse efeito pode ser reforçado pelo maior potencial de formação de ligações hidrogênio das fibras virgens recuperadas, em relação às fibras recicladas. Observa-se também na Figura 17 que, com a adição de 25 e 75% de fibras virgens recuperadas ao papel, os ganhos desta propriedade atingiram a

ordem de 20 e 35%, respectivamente. A resistência à compressão dos papéis produzidos somente com polpa recuperada (dosagem de 100%) foi 40% superior à dos produzidos com a polpa reciclada (REC).

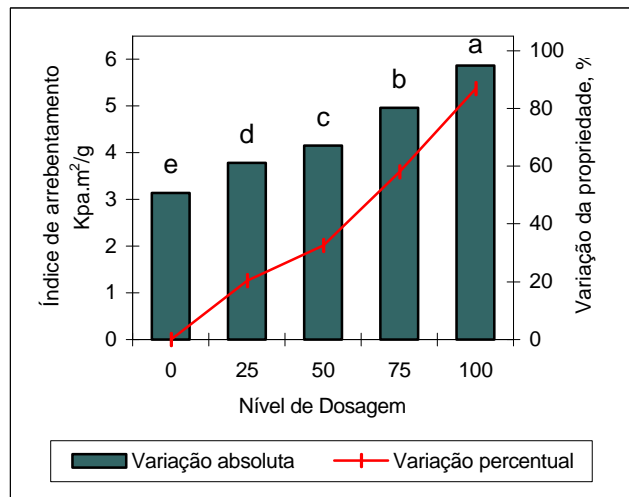


Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 17 - Resistência à compressão em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.4. Índice de arrebentamento

A Figura 18 mostra o incremento positivo no índice de arrebentamento das folhas formadas com o aumento do teor de fibra recuperada aplicada. Esse ganho pode estar associado à maior atividade da superfície da parede celular, ao maior comprimento médio e à possível maior flexibilidade das fibras recuperadas. Em todos os níveis de dosagem foram observados ganhos estatisticamente significativos em relação ao nível imediatamente inferior. Comparando os papéis produzidos da polpa recuperada (D) com os da polpa reciclada (REC), os primeiros apresentaram, para o índice de arrebentamento, valores 86,94% superiores. Para os papéis produzidos com composições de polpa recuperada (D) e polpa reciclada (REC) em diferentes níveis percentuais, o incremento médio foi de 21,73%.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 18 - Índice de arrebentamento em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

Conforme comentado anteriormente, o comprimento médio encontrado para a polpa reciclada (REC) foi inferior ao comprimento médio de fibras da polpa recuperada (D) (Quadro 8) criando, portanto, a expectativa de que realmente se poderia esperar resultados inferiores do índice de arrebentamento para os papéis feitos com fibras recicladas. Além disso, outros aspectos também podem ser ponderados, como a cisão hidrolítica das ligações ésteres covalentes 1- β -4 provocada pela oxidação do oxigênio em meio ácido (ROBERSON, 1976; MCCOMB & WILLIAMS, 1981) e a perda de flexibilidade da fibra causada pela *hornification* da parede celular. Um outro aspecto que demonstra o maior grau de polimerização da polpa recuperada é a viscosidade encontrada, que foi de 31,6 mPa/s para a polpa recuperada (D) e de 12,6 mPa/s para a polpa reciclada (REC).

4.2.5. Resistência das ligações interfibras

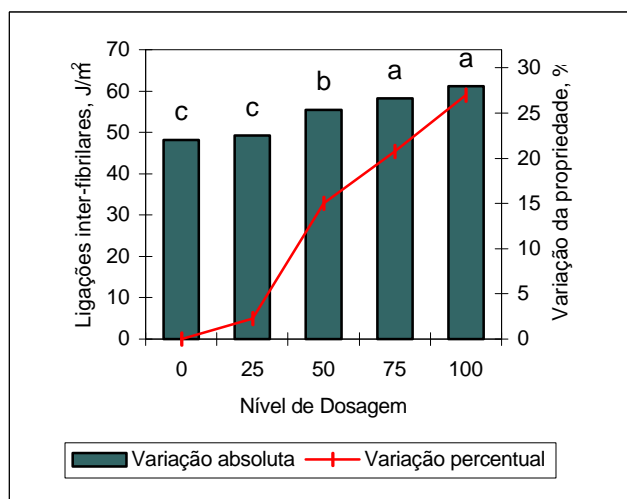
A parede celular da fibra possui capacidade de estabelecer não apenas contato físico durante a formação do papel, mas também de desenvolver ligações

químicas com as fibras adjacentes. Estas ligações são do tipo hidrogênio e/ou forças de Van Der Waals, dentre as quais as mais importantes são as ligações hidrogênio. Essas ligações são consideradas de grande importância na formação e consolidação estrutural da folha, influenciando o comportamento de diversas propriedades do papel. O teste de resistência das ligações fibrilares tem como objetivo determinar a habilidade das fibras que compõem o papel no estabelecimento de ligações. Aspectos como características morfológicas das fibras, método de polpação, refino, teor de finos e modificações químicas na parede celular são determinantes na avaliação das resistências das ligações interfibras.

As determinações da resistência das ligações fibrilares do papel são obtidas através de delaminação de uma camada superficial do papel. A resistência das ligações fibrilares (RLF) é dada pela energia de quebra das ligações por unidade de área delaminada da amostra (GARLET, 1995), calculada por $RLF = W/(Lr)$, em que RLF = resistência das ligações fibrilares, J/m^2 ; W = energia de quebra das ligações, J; L = comprimento de delaminação, m; e r = largura da amostra, m (no caso $r = 0,025$ m).

Como exposto na Revisão de Literatura, as fibras recicladas apresentam alterações nas estruturas física e química da parede celular, o que prejudica algumas propriedades mecânicas dos papéis produzidos com esse tipo de matéria-prima. A principal causa dessas alterações é a redução do número de ligações hidrogênio intra e interfibra, causada pela inativação da superfície da parede celular. A secagem do papel causa nas fibras o aparecimento de tensões diferenciais e microcompressões na parede celular. O principal elemento responsável por esses fenômenos é o comportamento diferenciado de contração das camadas S_2 e S_1 da parede celular. O resultado dessas tensões é a formação de trincas ao longo da seção transversal da fibra, o que altera as condições superficiais da fibra e prejudica o seu potencial de ligação. As trincas na parede celulares ocorrem pela delaminação da camada S_1 , que se afasta da camada S_2 (HOWARD, 1991; Okayama et al., 1982, citado por BAWDEN & KIBBLEWHITE, 1997; OLIVEIRA & SABIONI, 1998).

A superioridade das fibras virgens em estabelecer maior número de ligações entre fibras fica evidenciada com os resultados obtidos no teste de resistência das ligações interfibrilares (Figura 19). Nesta figura podem-se observar ganhos gradativos dessa propriedade com o aumento no percentual adicionado de fibras virgens recuperadas. Os papéis produzidos somente com a polpa recuperada apresentaram resistências de 27% superior aos produzidos com a polpa reciclada (REC). A contribuição das fibras recuperadas no incremento dessa propriedade está na maior atividade superficial de sua parede celular, provavelmente pelo maior número de grupos hidroxilas fisicamente desimpedidos ao estabelecimento de ligações entre as fibras adjacentes e entre eles mesmos. Uma outra evidência do maior número de grupos hidroxilas livres na polpa recuperada é o índice de retenção de umidade (WRV) da polpa recuperada (D), que foi superior em aproximadamente 14% ao da polpa reciclada (REC) (Figura 6). Como abordado na Revisão de Literatura, WRV tem seu valor influenciado pelos números de grupos hidroxilas estericamente favoráveis a reações, dentro da parede celular. Estes grupos hidroxílicos formam ligações hidrogênio com as moléculas de água, servindo como bom referencial na quantificação desses grupos. O aspecto mais importante para a resistência de ligações interfibrilares é o número de ligações hidrogênio, e estas se formam entre os grupos hidroxilas livres das fibras. O valor de WRV pode indicar a maior capacidade da fibra virgem recuperada de estabelecer maior número de ligações hidrogênio com as fibras adjacentes, quando comparadas às fibras recicladas. A maior presença de lignina (Figura 3), que é hidrofóbica, na polpa reciclada (REC) também prejudica a capacidade de hidratação da parede celular e torna as fibras mais rígidas. Essas situações, em conjunto com o fenômeno de *hornification* em fibras recicladas, dificultam fisicamente a maior aproximação e o contato entre as fibras e a formação de ligações entre fibras adjacentes.

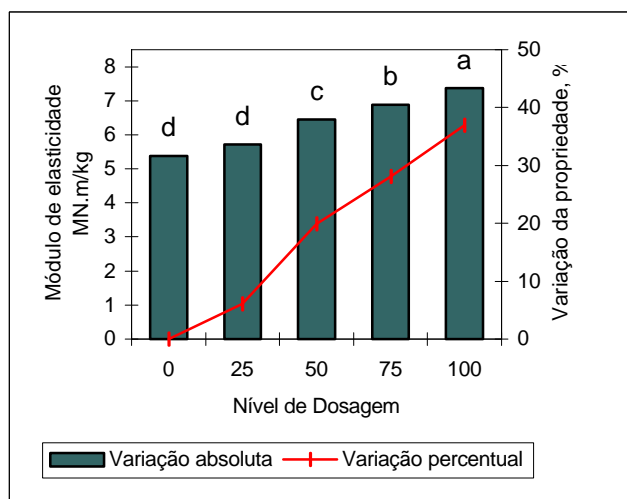


Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 19 - Resistência das ligações interfibrilares em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.6. Módulo de elasticidade

Como se pode observar na Figura 20, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento do percentual aplicado de fibra virgem recuperada. O perfil gráfico de evolução dessa propriedade foi semelhante ao encontrado para as outras propriedades dependentes do número de ligações fibrilares, como, por exemplo, os índices de tração, de arrebentamento e resistência à compressão. O módulo de elasticidade da polpa recuperada atingiu valores quase 37% superiores ao da polpa reciclada (REC), provavelmente porque o maior potencial de ligações interfibras nessas polpas faz com que o papel resista mais à deformação durante o esforço de tração. O módulo elasticidade não apresentou evolução estatística com nível de adição de 25% de polpa recuperada (D) à polpa reciclada (REC), porém, com as adições de 50 e 75% de polpa recuperada (D), foram observadas variações significativas em relação aos papéis produzidos com a polpa reciclada (REC).



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

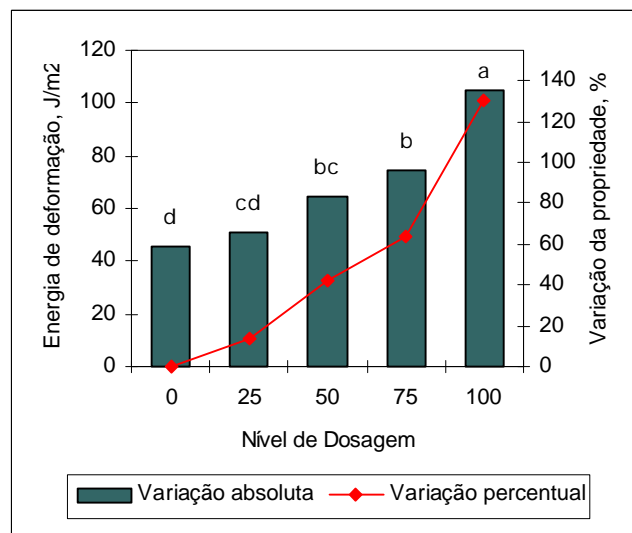
Figura 20 - Módulo de elasticidade em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.7. Energia de deformação

Dentre os resultados obtidos neste trabalho os maiores incrementos observados foram para a propriedade de lisura (item 4.2.9), que aumentou 177,94% em relação ao inicial, seguido pela energia de deformação, com 130,81% de incremento. Ambos os valores apresentados referem-se à variação entre papéis produzidos com apenas fibras recicladas ou totalmente produzidos com fibras virgens recuperadas, respectivamente.

Um aspecto que pode ter contribuído para o aumento do número de ligações, e conseqüentemente, dos valores de energia de deformação do papel refere-se à flexibilidade da fibra. No entanto, não é seguro estabelecer conclusões de que as fibras recuperadas sejam mais flexíveis do que as fibras recicladas com base apenas no argumento de aumento da extensão em região cristalina dos carboidratos da parede celular durante a secagem do papel. Uma análise mais rigorosa da flexibilidade das fibras deveria no futuro ser realizada. O outro ponto a ser considerado é o coeficiente de flexibilidade (lúmen/largura) da fibra de

eucalipto, que, em comparação as fibras de *softwood*, é considerado menor. Portanto, é prematuro estabelecer considerações de comparações apenas técnicas entre as fibras recicladas e as fibras virgens recuperadas em relação a essa propriedade. Entretanto, o aumento do peso específico aparente da folha de papel com o incremento percentual de fibra virgem recuperada adicionada ao papel mostra aumento do nível de compactação ou acamação das fibras durante a formação do papel. A acomodação da fibra na folha está fortemente ligada à flexibilidade da fibra; portanto, parece ser maior a flexibilidade das fibras virgens recuperadas, sendo este um elemento participativo no aumento da resistência do papel e da energia absorvida durante o esforço de deformação.



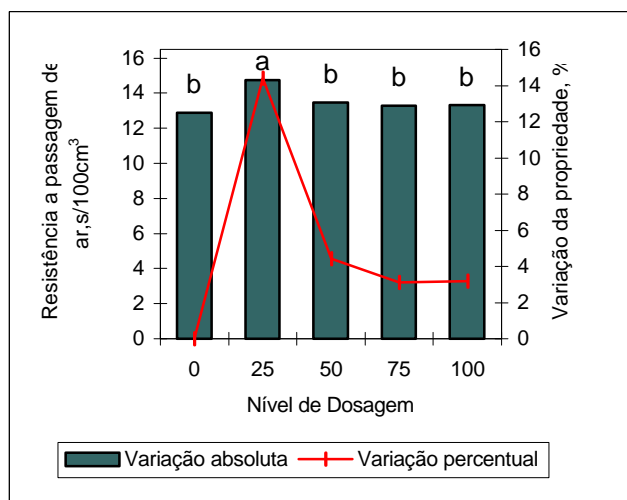
Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 21 - Energia de deformação em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.2.8. Resistência à passagem de ar

Para as polpas recuperadas e recicladas pouca variação foi observada, sendo mais expressiva quando foram produzidos papéis com 25% de aplicação

de polpa recuperada. Nesse caso, o valor de resistência à passagem de ar foi 14,42% superior (Figura 22). Esse valor mais alto é suficiente para diferenciar estatisticamente o nível de 25% de dosagem em relação aos outros níveis. Entre os demais níveis não existem diferenças significativas.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

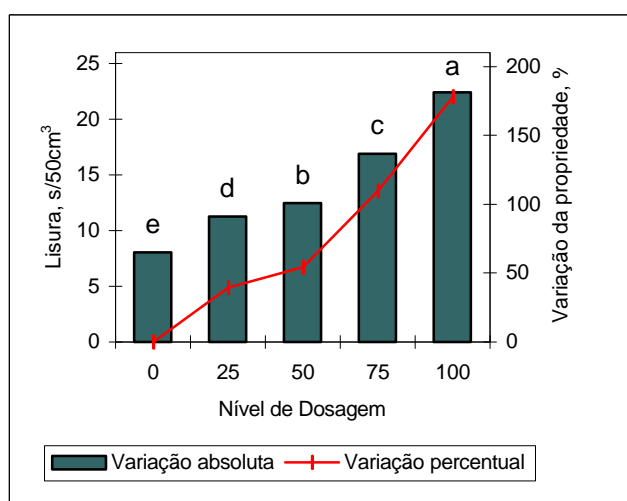
Figura 22 - Resistência à passagem de ar em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

As fibras recicladas, por terem passado pelo processo de fabricação do papel, se encontram colapsadas, e na formação de uma nova estrutura de uma folha a passagem de ar é dificultada. As menores dimensões das fibras virgens recuperadas de eucalipto em relação às recicladas, o maior número de fibras por grama e, possivelmente, a maior capacidade de formar ligações interfibrilares produzem um papel de estrutura mais fechada, proporcionando papéis com considerável oposição à passagem de ar.

4.2.9. Lisura e maciez

As determinações de lisura e maciez, assim como a resistência à passagem de ar, é feita no aparelho Gurley. No caso, das duas primeiras o teste é semelhante ao que ocorre com o teste de resistência à passagem de ar. No entanto, os anéis que fixam a folha na base do aparelho são substituídos por aquele específico para cada avaliação, assim como a forma de preparo e o número de folhas, que constituem os corpos-de-provas.

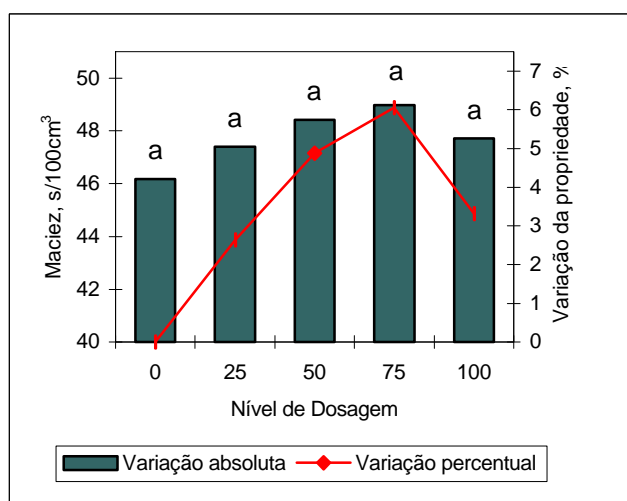
Nos resultados de lisura podem-se observar grande variação, com ganho significativo de quase 40% com a adição de 25% de polpa recuperada sobre a polpa reciclada (REC). Em relação ao papel produzido totalmente com a polpa reciclada (REC) a diferença chega a 177,94% (Figura 23). Em todos os níveis de dosagem foram observadas diferenças estatisticamente significativas em relação ao nível imediatamente inferior. Isso acontece porque a flexibilidade da fibra virgem recuperada é superior à da fibra reciclada; a flexibilidade é importante para a acomodação das fibras na estrutura do papel: quanto melhor acomodadas as fibras, mais lisa será a superfície do papel.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 23 - Lisura em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

Em se tratando de maciez, a menor capacidade do material fibroso em estabelecer ligações interfibrilares beneficia tal propriedade; portanto, poder-se-ia criar expectativas de uma possível queda na maciez com a adição de fibras virgens recuperadas. No entanto, a fibra de eucalipto é considerada de alta fração parede e uma boa fonte de matéria-prima para a utilização em papéis *tissue*, em que a maciez de seus papéis é uma das propriedades mais importantes. As interações desses aspectos contrabalancearam com as características das fibras recicladas e não foram observadas alterações significativas nos valores obtidos para essa propriedade.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 24 - Maciez em função do nível de dosagem de polpa recuperada (D) em mistura com polpa reciclada (REC).

4.3. Etapa III - Branqueamento da polpa marrom (N) com adição das polpas recuperadas (A, B, C, D)

A pequena quantidade (0,56%) de polpas recuperadas do rejeito adicionada à polpa marrom antes do branqueamento, de maneira geral, não tem influência nas propriedades do papel, em relação aos produzidos com a polpa marrom, salvo algumas exceções.

4.3.1. Propriedades ópticas

Em relação às propriedades ópticas, os fenômenos reflexão, dispersão e absorção, que ocorrem com a luz em um meio, são fatores de primeira ordem. Na composição do papel, o tipo e as características dos materiais são aspectos que influenciam os fenômenos relacionados às propriedades ópticas do papel.

4.3.1.1. Alvura, sujidade, opacidade e coeficiente de espalhamento de luz

Os resultados obtidos da determinação de alvura das polpas branqueadas não demonstraram diferenças estatisticamente significativas entre as polpas. Os valores obtidos situaram-se na faixa de 89,71% ISO (polpa NCB) a 90,30% ISO (polpa NB).

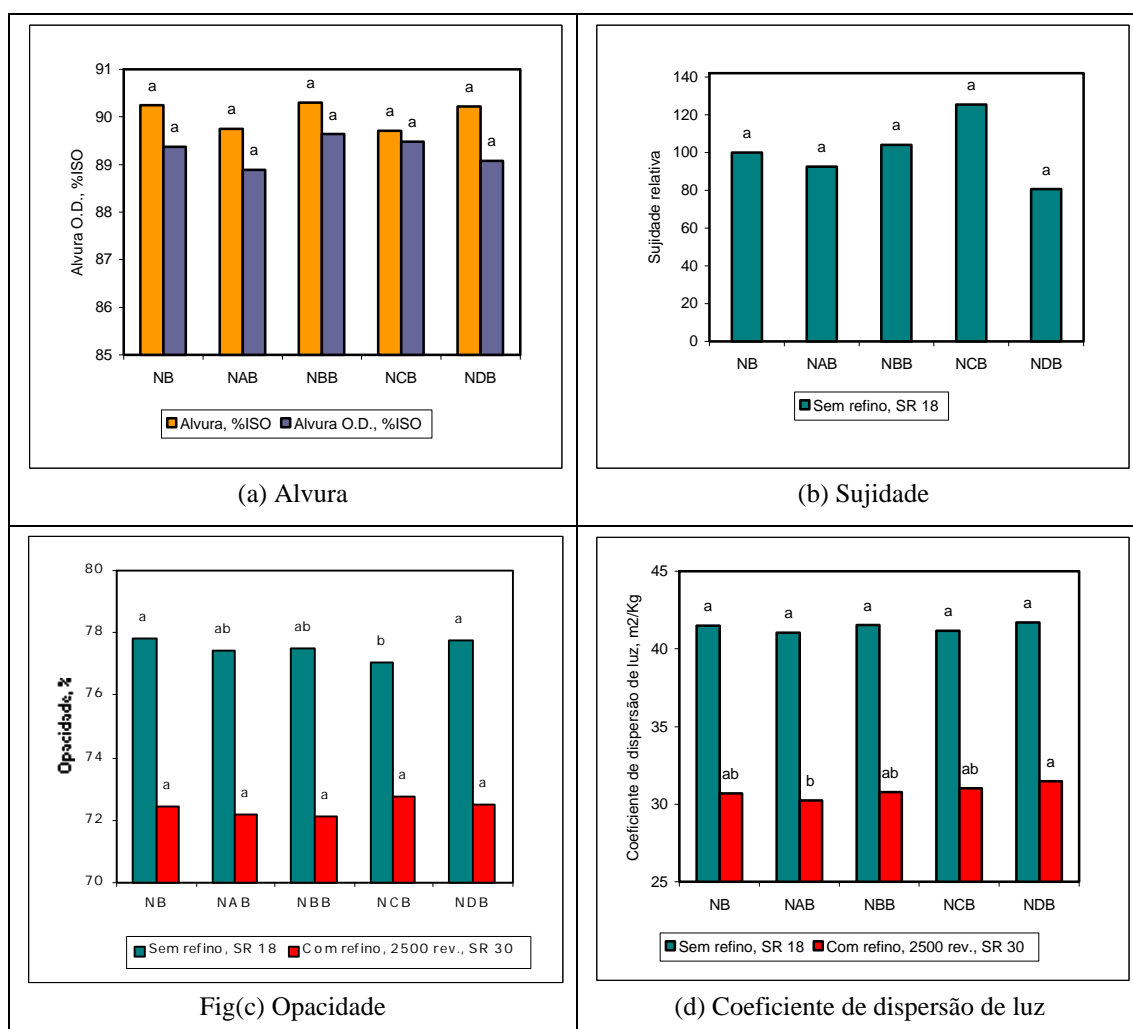
Cabe ressaltar que os resultados de alvura que ficaram abaixo de 90% ISO foram das polpas NAB e NCB, ou seja, polpas que receberam em sua composição a adição de polpa recuperada não-depurada (polpas recuperadas A e C).

A sujidade da polpa é expressa pela área total dos compostos estranhos que apresentam marcante contraste com o resto da folha; por norma, é uma área escura equivalente ou superior a $0,04 \text{ mm}^2$. No presente estudo, para facilitar a comparação entre os tratamentos, trabalhou-se com valores relativos percentuais à polpa normal branqueada (NB), sendo adotada para essa amostra o valor de 100%; as demais foram correlacionadas proporcionalmente.

A inserção do rejeito remete ao questionamento sobre o valor de sujidade na polpa. No caso da polpa recuperada NBB, a possibilidade de eliminar os pontos escuros na folha pelo branqueamento pode ser considerada mais fácil, pois esta polpa recuperada passou pela lavagem, desarenação e depuração laboratorial antes do branqueamento, levando a entender que as fibras que foram aceitas são aquelas que estão mais bem individualizadas, ainda como consequência do cozimento da polpa.

No caso das polpas recuperadas NAB, NCB e NDB, os tratamentos utilizados para recuperar o rejeito permitiram que praticamente todo o material fibroso do rejeito fosse recuperado e adicionado à polpa normal marrom antes do branqueamento (nós, palitos, *shives bundles*). Dessa forma, poderia se esperar

que a possibilidade de eliminar sujidade pelo branqueamento fosse mais difícil. A desagregação gera materiais com maior teor de lignina e pedaços da madeira que oferecem maiores dificuldades de ação dos agentes químicos do branqueamento. Apesar desses indicativos teóricos, o nível de sujidade não seguiu uma regra que possa ser relacionado à origem da polpa ou do tratamento a que foi submetido o rejeito fibroso industrial para se tornar polpa recuperada. Os valores de sujidade para todas as polpas estudadas não apresentaram diferenças estatísticas entre si.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 25 - Alvura, sujidade, opacidade e coeficiente de dispersão de luz dos papéis produzidos com as polpas branqueadas.

A opacidade e o coeficiente de dispersão de luz são influenciados pelos fenômenos de reflexão, absorção e transmissão de luz pelo papel. Dessa forma, o número de interfaces ar-fibra formadas na estrutura do papel participa da interação que afeta o comportamento da luz incidente na superfície do papel. Opacidade é a propriedade que indica a quantidade de luz que não é transmitida através do papel. Esta propriedade decresceu com a refinação da polpa para todos os papéis. As diferenças significativas dos valores encontrados para as polpas não-refinadas foram eliminadas com o refino da polpa. No caso dos papéis que exigem refinação para sua utilização, os valores de variação entre as polpas não-refinadas não comprometem tecnicamente a qualidade do papel. Entre as polpas não-refinadas onde foram observadas diferenças significativas, o menor valor encontrado foi de 77,08% e o maior, de 77,82%, referentes aos papéis produzidos pelas polpas NCB e NBB, respectivamente.

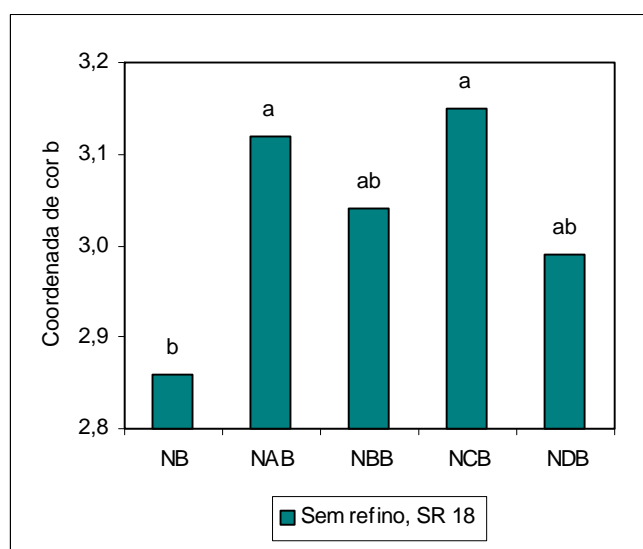
Assim como a opacidade, o coeficiente de dispersão de luz é negativamente variável com o refino. A ação do refino causa a melhor acomodação e compactação das fibras na estrutura do papel, o que leva à redução do volume de ar no interior da folha e do número de interfaces ar-fibra. Entre as polpas sem refino, o coeficiente de dispersão de luz apresentou igualdade estatística, porém o refino levou ao surgimento de diferenças significativas entre os valores. O menor valor de coeficiente de dispersão de luz foi encontrado para os papéis produzidos com a polpa NAB (30,23 m²/kg), e o maior, com a polpa NDB (31,47 m²/kg).

O declínio do coeficiente de dispersão de luz acompanhou o aumento do peso específico aparente da folha. O aumento do peso específico aparente significa redução dos espaços vazios no interior da folha, como consequência da melhor acomodação das fibras na estrutura do papel. Esses efeitos geram superfícies menos rugosas e, conseqüentemente, menores dispersões de luz. Polpas com fibras de maior higroscopicidade e flexibilidade são favorecidas quanto à acomodação das fibras durante a formação da folha.

4.3.1.2. Coordenada de cor b

Segundo GRUNDSTRÖM & GANDFELDT (1996) e STUS (1996), a coordenada de cor b é o parâmetro mais importante na indicação da remoção de cor no papel, constituindo-se, juntamente com a alvura, no parâmetro mais crítico na avaliação do branqueamento de fibras recicladas.

Na faixa de ocorrência dos valores observados, os papéis produzidos com a polpa normal (NB) apresentaram os menores valores de coordenadas de cor b, ou seja, os melhores resultados, diferenciando-se estatisticamente dos produzidos com as demais polpas branqueadas. Esse fato ocorre porque a coordenada de cor b indica o grau de pigmentação amarela existente nos materiais. Assim como na alvura, os resultados das polpas NCB e NAB foram os piores com o maior valor de coordenada de cor b, ou maior amarelecimento na polpa.



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 26 - Coordenada de cor b das polpas branqueadas.

4.3.2. Propriedades físico-mecânicas

As propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos com as polpas branqueadas são apresentadas para as polpas não-refinadas (18 °SR) e refinadas a

2.500 revoluções do moinho (30 °SR). Os resultados encontram-se plotados em forma de gráficos de barras na Figura 27, para cada uma das quatro polpas avaliadas (NAB, NBB, NCB e NDB) e para a polpa referência (NB).

Para esta análise foram escolhidas algumas propriedades físico-mecânicas consideradas mais comuns e essenciais em controle de qualidade na indústria papelreira. Essas propriedades são discutidas a seguir, e todos os seus valores médios encontram-se no Apêndice C.

É importante lembrar que para realização desta etapa dos trabalhos foram preparadas amostras com 99,44% de polpa marrom (N), com 0,56% de adição de polpas recuperadas (A, B, C e D) e posterior branqueamento. Devido à pequena dosagem de adição de polpa recuperada à polpa normal, é de se esperar que as composições química e morfológica das novas polpas (NAB, NBB, NCB e NDB) não sofram alterações relevantes. Dessa forma, discussões sobre a influência dos componentes químicos das polpas e das características morfológicas das fibras nas propriedades físico-mecânicas são apresentadas e abordadas apenas nos itens 4.1. e 4.2. deste trabalho.

4.3.2.1. Índice de tração

Para os resultados de índice de tração (Figura 27a) foram observadas variações estatisticamente significativas entre as polpas antes e após o refino. A variação do índice de tração dos papéis para as polpas refinadas causou a formação de duas classes diferentes de média. Nos papéis produzidos com as polpas não-refinadas a variação do índice tração causou a formação de apenas três classes estatísticas diferentes. Dessa forma, considerando os níveis de dispersão do índice de tração, pode-se mencionar, com certa ressalva, que a ação do refino atenuou a diferença entre as polpas.

Contaminações na estrutura da folha que possam prejudicar a distribuição da energia aplicada à folha durante o teste de tracionamento podem gerar pontos de instabilidade e, conseqüentemente, de fragilidade. Era de se esperar que a ação do refino pudesse reduzir o tamanho das partículas contaminantes na polpa. Entretanto, com base nos valores encontrados para a sujidade (Figura 25b), que

representa o valor em área de partículas escuras em relação à área total da folha, não houve variação significativa.

Pela Figura 27a, pode ser observado que a polpa que apresentou o melhor desempenho em índice de tração foi a NCB, inclusive quando refinada (63,12 N.m/g), superior ao da polpa referência NB (59,65 N.m/g). O menor resultado foi observado para a polpa NDB não-refinada (21,07 N.m/g), porém, com a ação do refino (58,53 N.m/g), seu comportamento foi semelhante ao da polpa referência NB (59,65 N.m/g).

4.3.2.2. Índice de rasgo

Conforme abordado anteriormente, contaminações na estrutura da folha que possam prejudicar a distribuição da energia na folha durante o esforço aplicado podem gerar pontos de instabilidade e fragilidade no papel. No entanto, neste estudo (Figura 27b), para o índice de rasgo, não foram observadas variações significativas de desempenho tanto para as polpas não-refinadas quanto para as refinadas. Diante desses resultados, pode se inferir que o rejeito fibroso industrial foi absorvido pelas polpas branqueadas, sem interferir nos fenômenos que participam do desempenho do índice de rasgo no papel.

4.3.2.3. Índice de arrebentamento

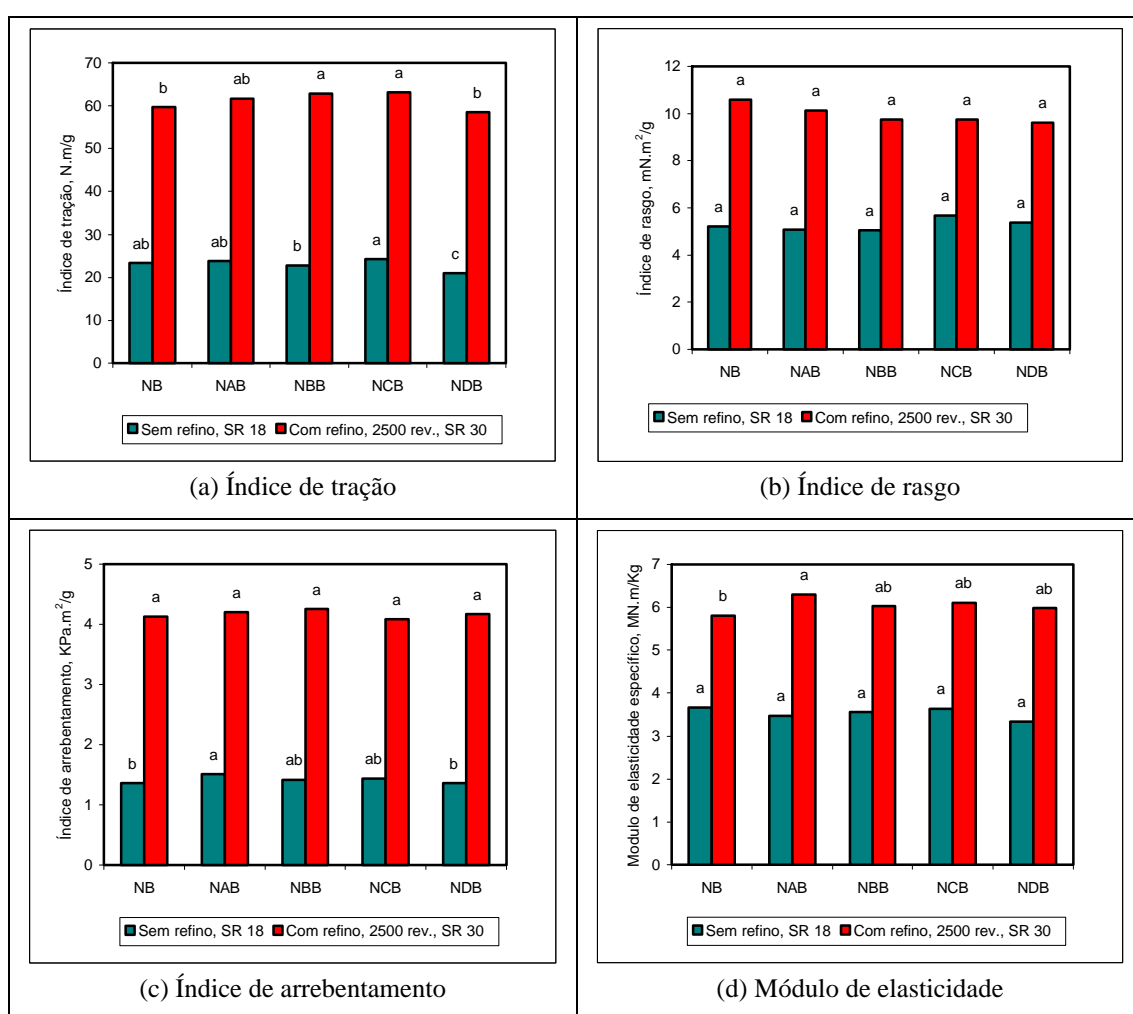
O índice de arrebentamento apresentou variações estatisticamente significativas quando os papéis foram produzidos com as polpas branqueadas não-refinadas (Figura 27c), porém iguais ou superiores ao encontrado para a polpa referência NB. No entanto, com a ação do refino essa variação foi atenuada, vindo até mesmo a igualar estatisticamente os resultados alcançados para todas as polpas.

4.3.2.4. Módulo de elasticidade

Os módulos de elasticidade das polpas não-refinadas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si (Figura 27d), semelhantemente

ao que aconteceu com a propriedade de energia de deformação (Quadros 4C e 5C). Com o refino das polpas, passaram a existir diferenças significativas nos resultados para o módulo de elasticidade, gerando duas classes estatísticas de valores médios.

O maior valor encontrado entre as polpas refinadas foi de 6,3 MN.m/kg para a polpa NAB, com comportamento semelhante ao das polpas NBB, NDB e NCB e superior ao da polpa referência NB (5,81 MN.m/kg).



Barras identificadas com as mesmas letras, em um mesmo grupo de barras, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 27 - Índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebentamento e módulo de elasticidade das polpas branqueadas.

5. CONCLUSÕES

O rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto possui boas características tecnológicas, que viabilizam sua utilização na forma de polpa recuperada. Obtido pela ação de sistemas de limpeza de remoção de areia (desarenação), desagregação e classificação, o aproveitamento desse material chega a 96% e se aplica à produção de papéis e papelão (linha marrom).

Em composição com a polpa reciclada, o rejeito fibroso industrial foi eficaz na recuperação de diversas propriedades físico-mecânicos do papel produzido. A recuperação das propriedades dos papéis reciclados depende da propriedade e da quantidade de polpa recuperada que é adicionada à polpa reciclada.

A tecnologia de branqueamento ECF, seqüência OD₀E₀D₁D₂, aplicada às polpas recuperadas do rejeito fibroso industrial em composição com polpa marrom do processo de polpação kraft, mostrou ser tecnicamente capaz de absorver e reintegrar o rejeito ao processo de fabricação de celulose branqueada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTA, J. et al. **New aspects of ECF bleaching on eucalyptus pulps.** In: PULP AND PAPER ANNUAL MEETING, 28, 1995, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: ABTCP, 1995. 115-133 p.

BAWDEN, A. D.; KIBBLEWHITE, R. P. Effects of multiple drying treatments on aft fibre walls. **JPPS**, v. 23, n. 7, p. j340-j345., 1997.

BHAT, G. R.; HEITMANN, J. L. Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber. **TAPPI Journal**, v. 74, n. 9, p. 151-157, 1991.

BOBALEK, J. F.; CHATURVEDI, M. The effects of recycling on the physical properties of handsheets with respect to specific wood species. **TAPPI Journal**, v. 72, n. 6, p. 123-125, 1989.

BOESEN, C. E.; BJORKMAN. **Secondary fibers - secondary quality?** Journal of Applied Polymer science: Applied Polymer Symposium 37. 1983. 1071-1085 p.

BRACELPA. **Relatório estatístico.** 2001. São Paulo. 817 p.

BUGAJER, E.; SILVA, O. F.; PIRES, F. S. Influência do pH na refinação de pastas celulósicas. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 17, 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1984, 31-39 p.

BUGAJER, S. O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papel kraft. **O Papel**, v. 37, n. 12, p. 108-112, 1976.

CARDWELL, R. D.; ALEXANDER, S. D. Effects of recycling on softwood aft pulp properties. **APPITA**, v. 30, n. 4, p. 327-333, 1977.

CARVALHO, H. G. **Efeito da idade de corte nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto**. Viçosa-MG: UFV, 1997. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.

CHANG, H. Oz bleaching shows potential for reducing cost and effluent problems. **Pulp and Paper Canadá**, v. 54, n. 3, p. 97-91, 1980.

CHATTERJEE, A. et al. Tear and fracture behavior of recycled paper. **TAPPI Journal**, v. 76, n. 7, p.109-112, 1993.

CLARK, J.D'A. **Pulp technology and treatment for paper**. São Francisco: Miller Freeman Publications. 1985. 615 p.

COUTO, L. C. **Influência da morfologia dos cavacos da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida na qualidade da celulose kraft**. Viçosa-MG: UFV, 1979. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1979

CULLINAN, H. T. A distribuição de idade da fibra reciclada. **O Papel**, v. 54, n. 1, p. 53-56, 1993.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel - tecnologia de fabricação do papel**. 2.ed. São Paulo: SENAI-IPT. v. 2. 1988. 964 p.

D'ALMEIDA, M. L. O.; CAHEN, R. Reciclagem do papel. **O Papel**, v. 52, n. 11, p. 131-135, 1991.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching principles and practice**. TAPPI Press. 1996. 868 p.

DEMUNER, B. J. et al. Influência das características dos flocos sobre o refino de polpas químicas. **O Papel**, v. 54, n. 2, p. 29-39, 1993.

FOX, T. S.; BRODKEY, R. S.; NISSAN, A. W. Inside a disk refiner. **TAPPI Journal**, v. 65, n. 7, p. 80-83, 1982.

FURMAN, N. H. **Standard methods of chemical analysis**. 6.ed. Huntington, New York: Robert E. Krieger. v.1. 1962. p. 950-975.

GARLET, V. N. **Influência do espaçamento das árvores de *eucalyptus grandis* na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica kraft**. Viçosa-MG: UFV, 1995, 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

GERMGÄRD, U. Technical consequence of new knowledge on prebleaching with fraction of chlorine dioxide. **TAPPI Journal**, v. 65, n. 12, p. 81-83, 1982.

GRUNDSTRÖM, P.; GRANDFELDT, T. High temperature peroxide technology for bleaching and colour stripping of low quality mixed office waste paper. In: PAPER RECYCLING '96, 1996, West Yorkshire. **Schedule of events & program of conference sessions**. West Yorkshire: Stephenson Recycling Chemicals. 1996. Session 2. paginação irregular.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. **Chemical pulping**. Atlanta: TAPPI Press. 1999. 693 p.

GULLICHSEN, J.; KOLEHMAINEN, H.; SUNDQVIST, H. On the nonuniformity of the kraft cook. **Paperi Ja Puu Paper AND Timber**, v. 74, n. 6, p. 487-490, 1992.

HOWARD, R. C. The effects of recycling on paper quality. **Paper technology**, v. 32, n. 4, p. 20-25, 1991.

HOWARTH, P.; SKERRY, A.M.; MANN, S. The affects of paper making on cellulose fibres. **Paper Technology and Industry**, v. 24, n. 4, p. 126-134, 1983.

HSU, C. L.; HSIEH, J. L. Oxygen bleaching kinetics at ultra-low consistency. **TAPPI Journal**, v. 70, n. 12, p. 107-111 p, 1987.

JAPPE, N. A. Hypochlorite as the this stage in bleaching aspen neutral sulphite semi-chemical pulp. **TAPPI Journal**, v. 41, n. 5, p. 224-231, 1958.

SOCIEDADE DE INVESTIGAÇÕES FLORESTAIS – SIF. *Jornal SIF*, v. 8, n. 63, 6 p., 1999.

KAPPEL, J.; BRÄUER, P.; KITTEL, F. P. High-consistency ozone bleaching technology. **TAPPI Journal**, v. 77, n. 6, p. 109-116 p, 1994.

KLUNGNESS, J. H.; CAULFIELD, D. F. Mechanism affecting fiber bonding during drying and aging of pulps. **TAPPI Journal**, v. 65, n. 12, p. 94-97 p, 1982.

KONING, J. W. Recycled fibre: recent work at forest products laboratory. **APPITA**, v. 37, n. 3, p. 202-203 p, 1982.

LAW, K. N.; VALADE, J. L.; QUAN, J. Effects of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield. **TAPPI Journal**, v. 79, n. 3, p. 167-174, 1996.

LEOPOLD, G.; KOCUREK, M. J. **Pulp and paper manufacture**. 3.ed. Atlanta: TAPPI Press. 1989. v.5. 637 p.

LIEBERGOTT, N. et al. Modifying the bleaching process to decrease AOX formation. **Pulp and Paper Canadá**, v. 92, n. 3, p. 84-89, 1991.

LIEBERGOTT, N. et al. Peracid delignification and bleaching of chemical pulps - Part I delignification. **Pulp & Paper Canadá**, v. 97, n. 2, p. 21-26, 1996.

LIEROP, B. V. Oxygen deslignification: basics and new developments. In: EMERGENCY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Anais...** Durham: TAPPI, 1995. 1-7 p.

LJOKKOI, R.; BREWSTER, S. Depuração da polpa. **O Papel**, v. 60, n. 5, p. 58-65, 1999.

LUMIAINEM, J. et al. Do recycled fibres need refining? **Paperi Ja Puu Paper and Timber**, v. 74, n. 4, p. 319-322, 1992.

LUNDBERG, R.; RUVUO, A. The influence of defibration and beating conditions on the paper making potential of recycled paper. **Svensk Papperstidning**, v. 81, n. 12, p. 383-386, 1978.

MABBE, W. E. La importancia de las fibras recuperadas para el suministro mundial de fibra. **Unasyuva**, v. 193, n. 49, p. 31-36, 1998.

MANFREDI, V.; VILELA, C. B.; CLÁUDIO-DA-SILVA, J. Efeitos da variáveis operacionais do refino na evolução das propriedades da polpa refinada. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 19, 1986. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1986. 189-207 p.

MALINEN, R. et al. **TCF bleaching to high brightness – bleaching sequences and pulp properties**. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. **Anais...** Vancouver: TAPPI, 1994. 187-194 p.

MATSUDA, Y.; ISOGAI, A.; ONABE, F. Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets. **JPPS**, v. 20, n. 11, p.j323-j327, 1994.

McCOMB, R. E.; WILLIAMS, J. L. The value of alkaline papers for recycling. **TAPPI Journal**, v. 64, n. 4, p. 93-99, 1981.

McDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching process. **TAPPI Journal**, v. 69, n. 6, p. 46-52, 1986.

McKAGUE, A. B.; KANG, G. J.; REEVE, D. W. Reactions of lignin model dimers with chlorine dioxide. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 9, n. 3, p. 84-89, 1994.

McKEE, R. C. Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics. **Paper Trade J.**, v. 155, n. 5, p. 34-40, 1971.

- MINOR, J. L.; SCOTT, C. T.; ATALLA, R. H. Restoring bonding strength to recycled fiber. **Recycling Symposium**, 1993. 379-385 p.
- MINOR, J. L.; ATALLA, R. H.; HARIEN, T. M. Improving interfibre bonding of recycled fibres. **JPPS**, v. 19, n. 4, p. j152-j155, 1993.
- MORRINSON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 6.ed. Fundação Calouste Gulbenkian. 1972. 1394 p.
- MOSS, P. A.; RUTELAINEN, E. Effect of lines on fibre bonding: cross-sectional dimensions of TMP fibres at potential bonding sites. **JPPS**, v. 23, n. 8, p. j382-j388, 1997.
- MOUNTEER, A. N. et al. Alternativas para branqueamento sem cloro molecular. **O Papel**, v. 54, n. 4, p. 25-35, 1992.
- NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Fundamentals of strength loss in recycled paper. **TAPPI Journal**, v. 77, n. 9, p. 171-179, 1994.
- NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Fundamental of strength loss in recycled paper. **TAPPI Journal**, v. 77, n. 9, p.171-179, 1994.
- NEVES, J. M.; BLANCO, A. P. Recuperação de fibras secundárias de materiais com resistência a úmido: cartões para embalagens de leite. **O Papel**, v. 57, n. 1, p. 44-52, 1996.
- NEVES, J. M. Perspectivas para o uso de fibras secundárias no Brasil. **O Papel**, v. 55, n. 2, p. 40-46, 1994.
- NI, Y.; KUBES, G. J.; HEININGEN, A. R. P. Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp white chlorine dioxide. **Journal Pulp and Paper Science**, v. 19, n. 1, p. J1-J6, 1993.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 226 p.
- OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. Impacto de variáveis de refino e da adição de fibras virgens na recuperação da qualidade de papéis de eucalipto decorrentes da reciclagem. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA PAPELEIRA, 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1998. 75-88 p.
- PAGE, D. H.; SETH, R. S.; GRACE DE, J. H. The elastic modulus paper. **TAPPI Journal**, v. 62, n. 9, p. 99-102, 1979.
- PAIVA, G. A. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto em sequências curtas com oxigênio**. Viçosa-MG: UFV, 1992. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.

PARSAD, B.; GRATZL, J.; KIRKMAN, A. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. **TAPPI Journal**, v. 77, n. 11, p. 135-147, 1994.

RAINIERS, E.; DEMLER, C. L. Estamos obtendo o melhor na refinação de pastas de eucalipto? In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo ABTCP, 1991. 603-612 p.

RAPSON, W. H.; STRUMILA, G. B. Chlorine dioxide bleaching. In: SINGH, R.P. (Ed.) **The bleaching of pulp**. 2.ed. TAPPI Press, 1991. 113-157 p.

REDKO, B. V. P. Companhia florestal Monte Dourado, sobre o mecanismo de refinação. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 17, 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1984, 579-597 p.

REEVE, D. W. Bleaching technology. In: SINGH, R.P. **Pulp and paper manufacture**. 3.ed. TAPPI Press, 1989. 423-456 p.

REEVE, D. W. Chlorine dioxide in delignification stages. In: EMERGING PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. **Proceedings...** Durham: 1995. não paginado.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**, v. 40, n. 228, p. 176-195, 1993.

REID, D.W.; BILLMARK, G. G.; SUTTON, C. J. Bleaching with peroxide to reduce dioxin formation in a mill with limited chlorine dioxide generator capacity. **TAPPI Journal**, v. 74, n. 7, p. 99-103, 1991.

REINER, F. J. M. Mecanismo das quebras da folha na máquina de papel. **O Papel**, v. 54, n. 11, p. 40-45, 1994.

REINER, F. J. M. Mecanismo de ligação entre fibras e a importância do refino. **O Papel**, v. 55, n. 1, p. 29-32, 1994.

ROBERSON, D. D. The evaluation of permanence and durability. **TAPPI journal**, v. 59, n. 12, p. 63-69, 1976.

SANTOS, C. A.; SANTOS, C. A. S. A. Produção contínua de celulose ECF Bahia-Sul Celulose S.A. **O Papel**, v. 1, n. 58, p. 60-73, 1997.

SANTOS, L. N. D.; BARBOSA, G. S.; MALLET, S. M. S.; FILHO, J. P. S.; MACIEL, P. S. G. Otimização da temperatura no estágio E_{op} – A experiência industrial da Jari. **O Papel**, v. 6, n. 53, p. 63-65, 1997.

SILVA, D. J.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de clones de eucalipto. **O Papel**, v. 2, n. 58, p. 33-43, 1997.

SILVA JUNIOR, F. G.; RESENDE, A. Otimização do estágio E_{op} no branqueamento de polpa de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 29, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996. 147-153 p.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeito da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, v. 24, n. 3, p. 349-360, 2000.

SINGH, R. P.; DILLNER, B. C. Oxygen bleaching. In: SINGH, R.P. (Ed.) **The bleaching of pulp**. 3.ed. TAPPI Press: 1979. 159-209 p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 4.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1987. 396 p.

SPANGERBERG, R. J. **Secondary fiber recycling**. Atlanta: TAPPI Press, 1993. 268 p.

STRÖM, M.; BERGNOR-GIDNERT, E.; MELLANDER, P. Shive and knot elimination with TCF and ECF bleaching sequence. **TAPPI**, v. 81, n. 6, p. 163-169, 1998.

STRUNK, G. W. Branqueamento de polpa kraft com peróxido de hidrogênio – desenvolvimentos e tendências. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 23, 1990, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1990. 267-280 p.

STUS, W. I. **Color stripping of recycled wood-free papers using ozone**. Kalamazoo, Michigan: Western Michigan University, 1996. 59 p. (A Thesis to requirements for the Senior Design PAPR 473 Course) - Western Michigan University, 1996.

SVEDMAN, M.;TIKKA, P.; LUHTANEN, M. Effects of softwood morphology and thickness on pulping with a displacement kraft batch process. **TAPPI Journal**, v. 81, n. 7, p. 157-168, 1998.

TAPPI TEST METHODS - T 200 a T1210, 1996-1997.

TIKKA, P.; TÄHKANEN, H.; KOVASIN, K. Chip thickness versus kraft pulping performance: Experimental by multiple hanging basket in batch digesters. **TAPPI Journal**, v. 76, n. 3, p. 131-136, 1993.

VAN WYK & GERISCHER. The influence of recycling on strength properties of machine made paper. **Paeri Ja Puu**, v. 64, n. 9, p. 529-533, 1982.

VENTORIM, G. **Processos de baixo impacto ambiental para o branqueamento de fibras secundárias**. Viçosa-MG: UFV, 1997. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v. 5, n. 54, p. 33-41, 1993.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A - Resultados das análises químicas

Polpas	REC	A	B	D	N
Extrativos totais, %	0,44	0,76	0,62	0,77	0,45
Lignina total, %	13,00	8,85	4,48	4,59	2,59
Holocelulose, %	86,56	90,39	94,90	94,64	96,96
Pentosana, %	9,35	13,40	14,30	14,00	15,35
Alfacelulose, %	84,71	-	-	92,62	88,89
Betacelulose, %	6,71	-	-	2,55	-
Gamacelulose, %	8,58	-	-	4,53	-
Número kappa	62,95	38,40	31,80	40,50	15,00
Viscosidade, cP	12,60	27,10	26,80	31,60	51,70
Mg, ppm	436,07	424,45	-	-	329,58
Ca, ppm	4667,16	3588,66	-	-	2265,18
Cu, ppm	18,44	4,13	-	-	1,75
Mn, ppm	22,80	8,98	-	-	9,66
Fe, ppm	661,33	94,78	-	-	43,69
Sílica, %	0,51	0,05	-	-	-
Insolúveis em HCl, %	1,69	0,94	-	-	-
Teor de cinzas, %	3,75	0,78	-	-	-
Rendimento depurado, %	-	-	68,37	96,64	-
Teor de rejeitos, %	-	-	31,63	3,36	-
Índice de retenção de água, %	151,95c	155,4b	158,84b	165,35a	157,47b

Quadro 2A - Resultados das análises físicas

Polpas	REC	A	B	D	N
Comprimento, mm	0,948b	0,964b	1,003b	1,104a	1,100a
Largura, mm	20,95ab	22,65a	20,49ab	20,42b	19,02b
Diâmetro de lúmen, μm	10,10b	10,40b	13,92a	10,00b	9,67b
Espessura de parede, μm	5,427b	6,127a	3,286d	5,212bc	4,672c

* Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quadro 3A - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa recuperada (B)

Número de revoluções	0	225	750	4500
Grau de refino da polpa, °SR	13,50	17,5	18	29,00
Gramatura, g/m ²	65,40	64,8	64,4	66,09
Espessura, µm	163,50	132,3	121,61	102,10
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,5	2,04	1,88	1,54
Peso específico aparente, kg/m ³	400,00	489,8	529,56	647,30
Opacidade, %	99,19	99,76	99,35	99,08
Resistência a Passagem de Ar, s/100 cm ³	0,11	0,67	0,96	5,22
Índice de rasgo, mN.m ² /g	3,89	6,83	7,87	8,65
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	1,20	2	3,2	5,64
Índice de tração, N.m/g	19,98	44,21	58,97	81,23
Energia de deformação, J/m ²	6,73	23,53	42,09	99,88
Deformação a máxima carga, %	0,81	1,21	1,65	2,71
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,25	0,33	0,38	0,45
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	4,05	6,97	7,34	7,66
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	29,39	25,67	25,12	22,70

Quadro 4A - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa recuperada (D)

Número de revoluções	0	250	1050	6750
Grau de refino da polpa, °SR	16,50	17,5	21	57,50
Gramatura, g/m ²	63,70	64,8	63,8	63,49
Espessura, µm	210,10	149,1	116,94	94,10
Volume específico aparente, cm ³ /g	3,29	2,3	1,83	1,48
Peso específico aparente, kg/m ³	303,20	434,6	545,58	674,71
Opacidade, %	-	99,24	99,54	99,78
Resistência a Passagem de Ar, s/100 cm ³	0,28	0,77	1,16	30,45
Índice de rasgo, mN.m ² /g	4,32	6,88	8,01	8,88
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	1,08	1,91	3,2	6,30
Índice de tração, N.m/g	18,86	45,67	61,95	81,82
Energia de deformação, J/m ²	5,68	26,96	43,56	106,32
Deformação a máxima carga, %	0,74	1,33	1,66	2,93
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,26	0,33	0,38	0,50
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	3,83	6,86	7,52	7,47
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	26,39	19,13	18,85	18,05

Quadro 5A - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa marrom (N)

Número de revoluções	0	100	450	2250
Grau de refino da polpa, °SR	15,00	16,0	19,5	26,00
Gramatura, g/m ²	65,00	65,1	64,5	64,20
Espessura, µm	133,28	120,7	112,61	90,55
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,05	1,85	1,74	1,41
Peso específico aparente, kg/m ³	487,69	539,3	572,77	709,00
Opacidade, %	98,76	98,72	98,41	96,37
Resistência a Passagem de Ar, s/100 cm ³	0,72	1,52	2,48	12,73
Índice de rasgo, mN.m ² /g	4,63	7,16	10,03	10,71
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	1,47	2,29	3,43	7,57
Índice de tração, N.m/g	28,83	48,14	61,44	83,47
Energia de deformação, J/m ²	11,77	31,39	46,5	109,00
Deformação a máxima carga, %	0,96	1,47	1,75	2,87
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,33	0,33	0,36	0,46
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	5,11	6,95	7,93	7,56
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	39,2	34,79	34,35	25,83

Quadro 6A - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa reciclada (REC)

Número de revoluções	0	150	600	4500
Grau de refino da polpa, °SR	28,00	31,00	37,0	72,70
Gramatura, g/m ²	60,30	66,23	66,22	56,20
Espessura, µm	130,00	125,10	121,30	86,33
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,15	1,88	1,83	1,54
Peso específico aparente, kg/m ³	463,85	529,42	545,92	650,99
Opacidade, %	99,25	98,77	99,18	97,81
Resistência a Passagem de Ar, s/100 cm ³	3,99	5,47	9,61	94,40
Índice de rasgo, mN.m ² /g	9,02	9,54	9,07	5,76
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	1,87	3,02	3,25	3,42
Índice de tração, N.m/g	26,98	40,13	48,42	59,88
Energia de deformação, J/m ²	22,41	37,66	47,03	40,76
Deformação a máxima carga, %	1,74	2,03	2,10	1,76
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,33	0,40	0,40	0,43
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	4,26	4,82	5,45	7,01
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	29,3	28,56	28,27	21,34

Quadro 7A - Modelos matemáticos das curvas

Polpa*	Equações**	R²
B,D,N	Log RPA = -0,779904+,004128IT+0,000222IT ²	82,66
REC	Log RPA = 2,446778-0,116904IT+,001816IT ²	98,03
B,D,N	IR = 0,88299+0,171414IT-0,000802IT ²	86,07
REC	IR = -1,12867+0,58615IT-0,00785IT ²	96,69
B (D)	IA = 1,376454-0,029593IT+0,001012IT ²	99,87
N (D)	IA = 3,527948-0,13262IT+0,002165IT ²	99,54
REC	IA = -2,26621+0,20237IT-0,0018IT ²	98,23
B,D,N,REC	TEA = 19,76403-0,84366IT+0,02248IT ²	94,20
B,N (D)	DMA = 0,840136-0,007622IT+0,000378IT ²	99,17
REC (D)	DMA = 0,294789+0,108388IT-0,001234IT ²	90,62
B (D)	DLP = 0,181208+0,003473IT-0,000002IT ²	99,97
N (D)	DLP = 0,421829-0,005113IT+0,000067IT ²	99,99
REC	DLP = 0,138868+0,009123IT-0,000072IT ²	84,69
B,D,N	MOE = 0,717022+0,190188IT-0,001238IT ²	91,81
REC	MOE = 5,661918-0,112189IT+0,002246	99,70
B (REC)	CDL = 32,41815-0,16985IT+,00064IT ²	93,27
D (REC)	CDL = 33,49845-0,44408IT+0,00315IT ²	92,77
N	CDL = 39,43011+0,05329IT-0,00255IT ²	88,44

* ()Representa igualdade estatística com duas curvas da mesma propriedade sem que isso ocorra com as outras duas curvas relacionadas. Neste caso, foi anexada a curva que apresentou melhor correlação.

**Nas equações, as propriedades físico-mecânicas do papel estão representadas por siglas. São elas: RPA (resistência à passagem de ar), IR (ndice de rasgo), IA (índice de arrebentamento), TEA (energia de deformação), DMA (deformação a máxima carga), DLP (deformação ao limite de proporcionalidade), MOE (módulo de elasticidade) e CDL (coeficiente de dispersão de luz).

APÊNDICE B

Quadro 1B - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa reciclada (REC), com diferentes dosagens de polpa recuperada (D)

Dosagem de polpa recuperada, %	0	25	50	75	100
Índice de tração, N.m/g	48,00e	52,43d	61,46c	67,98b	80,36a
Índice de arrebentamento, KPa/m ² /g	3,14e	3,78d	4,16c	4,96b	5,87a
Índice de rasgo, mN.m ² /g	9,30a	9,11a	9,54a	9,56a	9,12a
Resistência à compressão, kg/m	77,3c	91,94b	93,82b	104,21a	107,89a
Ligações interfibrilares, J/m ²	48,17c	49,27c	55,41b	58,16a	61,15a
Resistência à passagem de ar, s/100cm ³	12,90b	14,76a	13,47b	13,30b	13,31b
Lisura, s/50cm ³	8,07e	11,27d	18,36b	16,92c	22,43a
Maciez, s/100cm ³	46,18a	47,40a	48,43a	48,98a	47,71a
Opacidade, %	99,02a	99,70a	99,49a	99,56a	99,65a
Coeficiente de espalhamento, m ³ /kg	25,64ab	28,50a	23,67ab	22,45ab	18,32b
Gramatura, g/m ²	63,90	63,30	66,00	64,00	65,20
Espessura, µm	120,9	115,3	111,4	104,5	95,70
Peso específico aparente, kg/m ³	528,54	549,00	592,46	612,44	681,30
Volume específico aparente, cm ³ /g	1,89	1,82	1,69	1,63	1,47
Alongamento, %	2,11b	2,21b	2,30b	2,46b	2,88a
Energia de deformação, J/m ²	45,25d	51,26cd	64,36bc	74,31b	104,44a
Tensão ao limite de proporcionalidade -, MPa	11,95d	12,71d	15,11c	17,85b	23,14a
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,44b	0,42b	0,41b	0,44b	0,48a
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	5,38d	5,71d	6,45c	6,89b	7,37a

* Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quadro 2B - Variação percentual das propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos com polpa reciclada (REC), com diferentes dosagens de polpa recuperada (D)

Dosagem de polpa recuperada, %	25	50	75	100
Índice de tração, $\Delta\%$	9,23	28,04	41,63	67,42
Índice de arrebentamento, $\Delta\%$	20,38	32,48	57,96	86,94
Índice de rasgo, $\Delta\%$	-2,04	2,58	2,80	-1,94
Resistência à compressão, $\Delta\%$	18,42	21,05	34,21	39,47
Ligações interfibrilares, $\Delta\%$	2,28	15,03	20,74	26,95
Resistência à passagem de ar, $\Delta\%$	14,42	4,42	3,10	3,18
Lisura, $\Delta\%$	39,65	54,52	109,67	177,94
Maciez, $\Delta\%$	2,64	4,87	6,06	3,31
Opacidade, $\Delta\%$	0,69	0,47	0,55	0,64
Coefficiente de dispersão de luz, $\Delta\%$	11,15	-7,68	-12,44	-28,55
Gramatura, $\Delta\%$	-0,94	3,29	0,16	2,03
Espessura, $\Delta\%$	-4,63	-7,86	-13,56	-20,84
Peso específico aparente, $\Delta\%$	3,87	12,09	15,87	28,90
Volume específico aparente, $\Delta\%$	-3,73	-10,79	-13,70	-22,42
Alongamento, $\Delta\%$	4,74	9,00	16,59	36,49
Energia de deformação, $\Delta\%$	13,28	42,23	64,22	130,81
Tensão ao limite de proporcionalidade, $\Delta\%$	7,26	27,51	50,63	95,27
Deformação ao limite de proporcionalidade, $\Delta\%$	-4,55	-6,82	0,00	9,09
Módulo de elasticidade, $\Delta\%$	6,13	19,89	28,07	36,99

APÊNDICE C

Quadro 1C - Condições de branqueamento ECF (totalmente livre de cloro molecular)

Condições	Estágios de Branqueamento				
	O	D ₀	E ₀	D ₁	D ₂
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100-102	60	90	74	74
Tempo, min.	60	50	80	210	210
Carga de ClO ₂ , kg/t.a.s.	-	20	-	16	10
Carga de NaOH, kg/t.a.s.	14	-	20	-	-
Carga de O ₂ , kg/t.a.s.	18	-	14	-	-

* Carga de dióxido de cloro como cloro ativo (valor médio).

Quadro 2C - Condições de branqueamento ECF – pH final dos estágios (totalmente livre de cloro molecular)

pH final	Estágios de Branqueamento				
	O	D ₀	E ₀	D ₁	D ₂
N	11,0	3,7	12,1	3,2	3,5
NA	11,0	3,6	12,3	3,2	3,4
NB	11,0	3,6	12,2	3,2	3,4
NC	10,9	3,6	12,2	3,3	3,6
ND	11,1	3,6	12,2	3,2	3,6

Quadro 3C - Resultados do branqueamento das polpas

Polpas	N	NA	NB	NC	ND
Número Kappa inicial	17,6	17,4	17,4	17,3	17,4
Número Kappa Pré-O	10,8	11,00	10,8	10,8	10,9
Número Kappa ODE ₀	3,8	4,2	3,8	4,1	3,8
Alvura inicial, % ISO	30,49	29,20	29,67	29,34	29,32
Alvura Pré-O, % ISO	41,80	41,18	41,25	41,93	41,25
Alvura ODE ₀ , % ISO	75,52	75,61	75,14	75,60	75,53
Alvura ODE ₀ D, % ISO	84,95	84,65	85,48	84,5	85,20
Alvura ODE ₀ DD, % ISO	90,24a	89,75a	90,30a	89,71a	90,22a
Alvura O.D., % ISO*	89,37ab	88,86ab	89,64a	88,48b	89,08ab
Viscosidade inicial, cP	40,09	41,00	40,02	39,53	39,13
Viscosidade ODE ₀ DD, cP	14,19	14,70	14,46	14,71	14,12
DQO do efluente, kg O ₂ /t	1083,55	1056,87	1091,04	1071,88	1091,05
Cor do efluente, kg Pt/t	1215,69	1250,42	1228,41	1238,01	1276,35

* Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Quadro 4C - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa branqueadas não-refinadas.

Polpas	NB	NAB	NBB	NCB	NDB
Grau de refino da polpa, °SR	18	18	18	18	18
Gramatura, g/m ²	64,25	63,86	64,21	62,94	64,23
Espessura, µm	138,3	134,3	136,3	133,6	139,7
Volume específico aparente, cm ³ /g	2,15	2,10	2,12	2,12	2,17
Peso específico aparente, kg/m ³	464,5	475,5	471,1	471,1	459,7
Índice de rasgo, mN.m ² /g	5,21a	5,07a	5,04a	5,68a	5,37a
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	1,36b	1,51a	1,41ab	1,44ab	1,36b
Índice de tração, N.m/g	23,39ab	23,86ab	22,75b	24,22a	21,07c
Energia de deformação, J/m ²	20,17a	20,15a	18,91a	20,52a	16,23a
Deformação à máxima carga, %	1,8a	1,78a	1,71a	1,79a	1,6a
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,32b	0,37a	0,35ab	0,36ab	0,34ab
Tensão ao limite de proporcionalidade, MPa	5,20ab	5,84a	5,67ab	5,92a	5,10b
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	3,67a	3,47a	3,56a	3,64a	3,34a
Opacidade, %	77,82a	77,43ab	77,49ab	77,08b	77,76a
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	41,5a	41,04a	41,54a	41,15a	41,72a
Alvura, %ISO	90,24a	89,75a	90,30a	89,71a	90,22a
Alvura O.D., %ISO	89,37a	88,89a	89,64a	89,48a	89,08a
L	97,12b	97,14b	97,3a	97,19ab	97,21ab
a	-0,29ab	-0,26a	-0,3b	-0,32b	-0,31b
b	2,86b	3,12a	3,04ab	3,15a	2,99ab
Cromaticidade coordenada x	0,32a	0,32a	0,32a	0,32a	0,32a
Cromaticidade coordenada y	0,34a	0,34a	0,34a	0,34a	0,34a
Sujidade, ppm	36,10a	33,45a	37,53a	45,23a	29,09a
Sujidade relativa, %	100,0	92,6	104,0	125,3	80,6

* Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quadro 5C - Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa branqueadas refinadas

Polpas	NB	NAB	NBB	NCB	NDB
Grau de refino da polpa, °SR	30	30	30	30	30
Gramatura, g/m ²	64,63	64,07	63,8	65,59	64,58
Espessura, µm	98,5	95,8	98,1	99,3	98,8
Volume específico aparente, cm ³ /g	1,52	1,50	1,53	1,51	1,53
Peso específico aparente, kg/m ³	656,1	668,8	650,3	660,5	653,6
Índice de rasgo, mN.m ² /g	10,6a	10,14a	9,76a	9,74a	9,6a
Índice de arrebentamento, KPa.m ² /g	4,13a	4,2a	4,26a	4,08a	4,17a
Índice de tração, N.m/g	59,65b	61,68ab	62,85a	63,12a	58,53b
Energia de deformação, J/m ²	97,49ab	90,08b	100,73ab	104,78a	86,93b
Deformação à máxima carga, %	3,53a	3,19a	3,53a	3,54a	3,21a
Tensão ao limite de proporcionalidade, MPa	15,77a	16,76a	16,28a	16,81a	16,07a
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0,43a	0,41a	0,43a	0,44a	0,43a
Módulo de elasticidade, MN.m/kg	5,81b	6,3a	6,03ab	6,10ab	5,99ab
Opacidade, %	72,46a	72,17a	72,14a	72,73a	72,47a
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg	30,69ab	30,23b	30,76ab	31,03ab	31,47a
Alvura, ISO	86,17bc	85,72c	86,08bc	86,68ab	87,28a
L	96,35cd	96,19d	96,39bc	96,56ab	96,71a
a	-0,12a	-0,18b	-0,23c	-0,22c	-0,33d
b	3,76ab	3,82a	3,89a	3,72ab	3,48b
Cromaticidade coordenada x	0,32a	0,32a	0,32a	0,32a	0,32a
Cromaticidade coordenada y	0,34a	0,34a	0,34a	0,34a	0,34a

* Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha, não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

APÊNDICE D

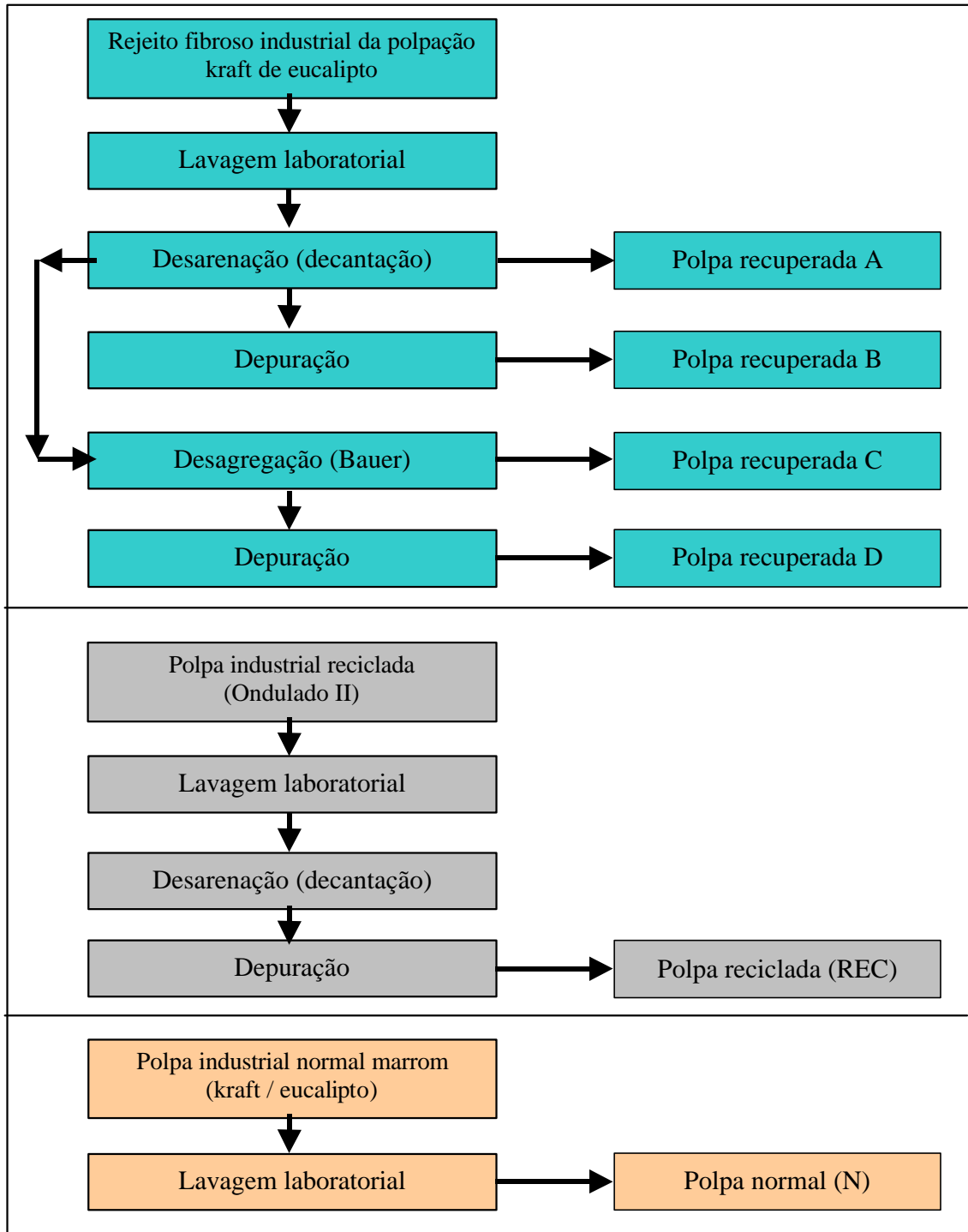


Figura 1D - Fluxograma do preparo das polpas reciclada (REC), recuperadas (A, B, C e D) e marrom (N).

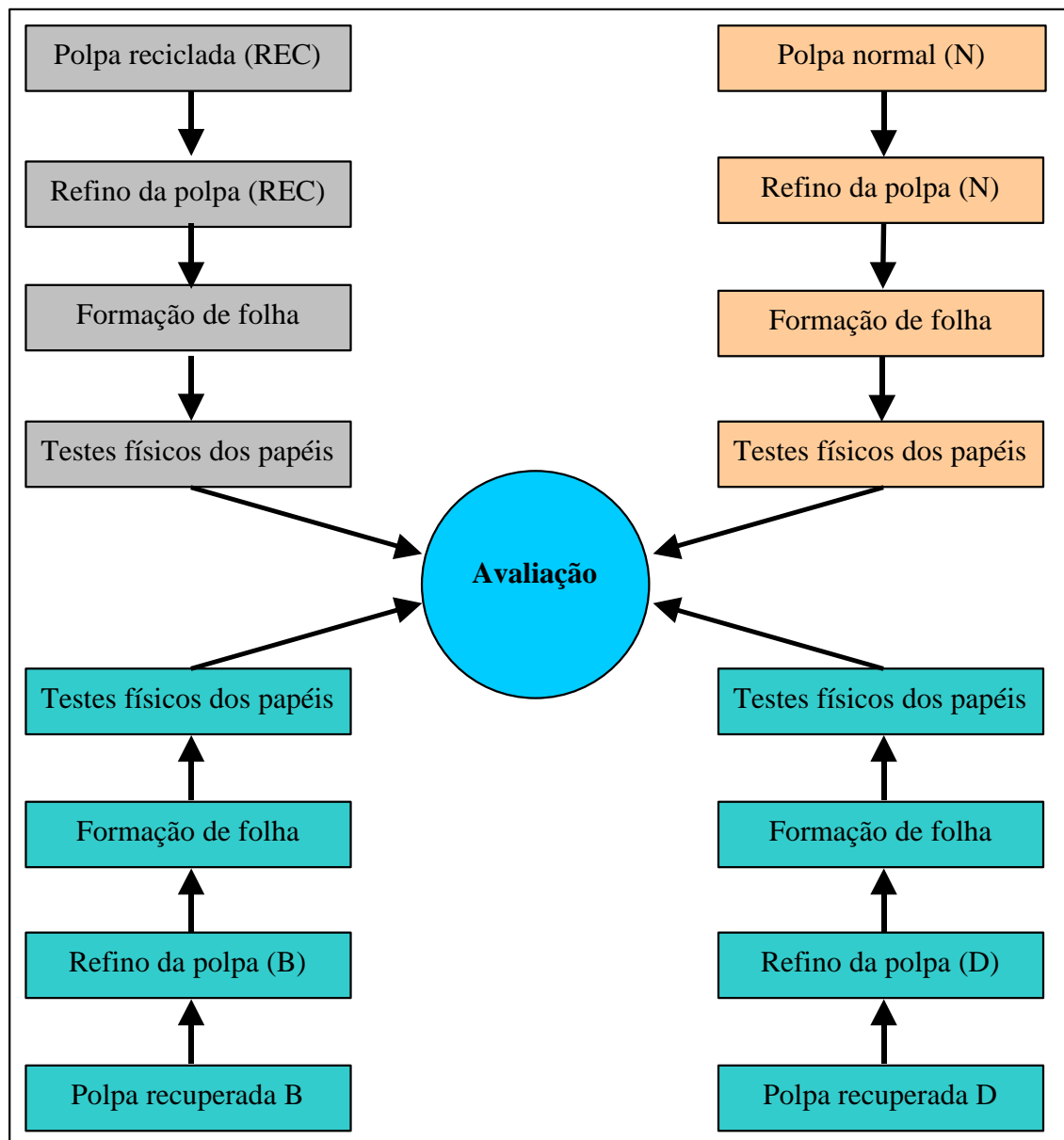


Figura 2D - Fluxograma da etapa I - avaliação das características tecnológicas das polpas recuperadas (B e D) e das polpas referências (REC e N).

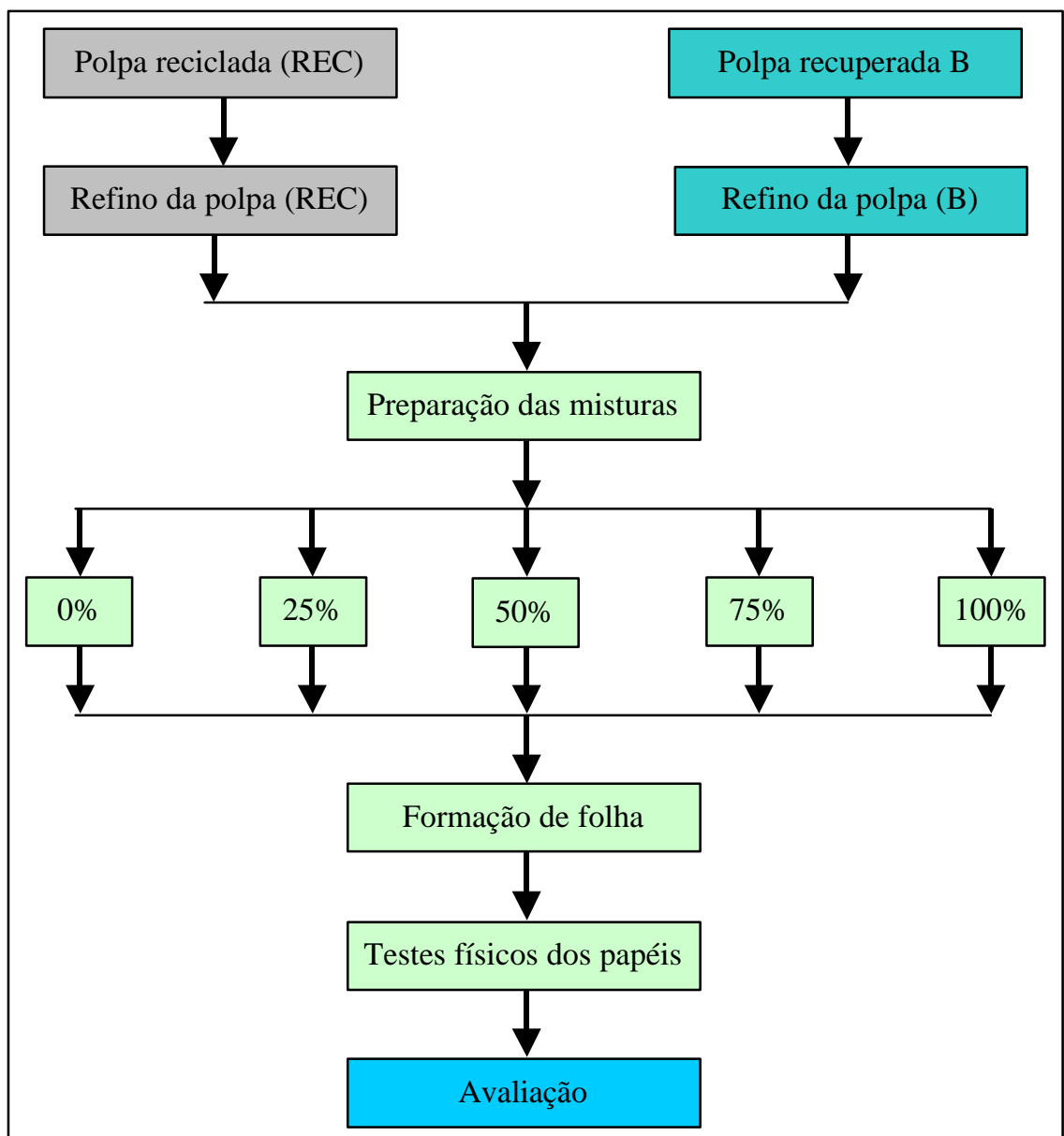


Figura 3D - Fluxograma da etapa II - aplicação de polpa recuperada (D) à polpa reciclada (REC).

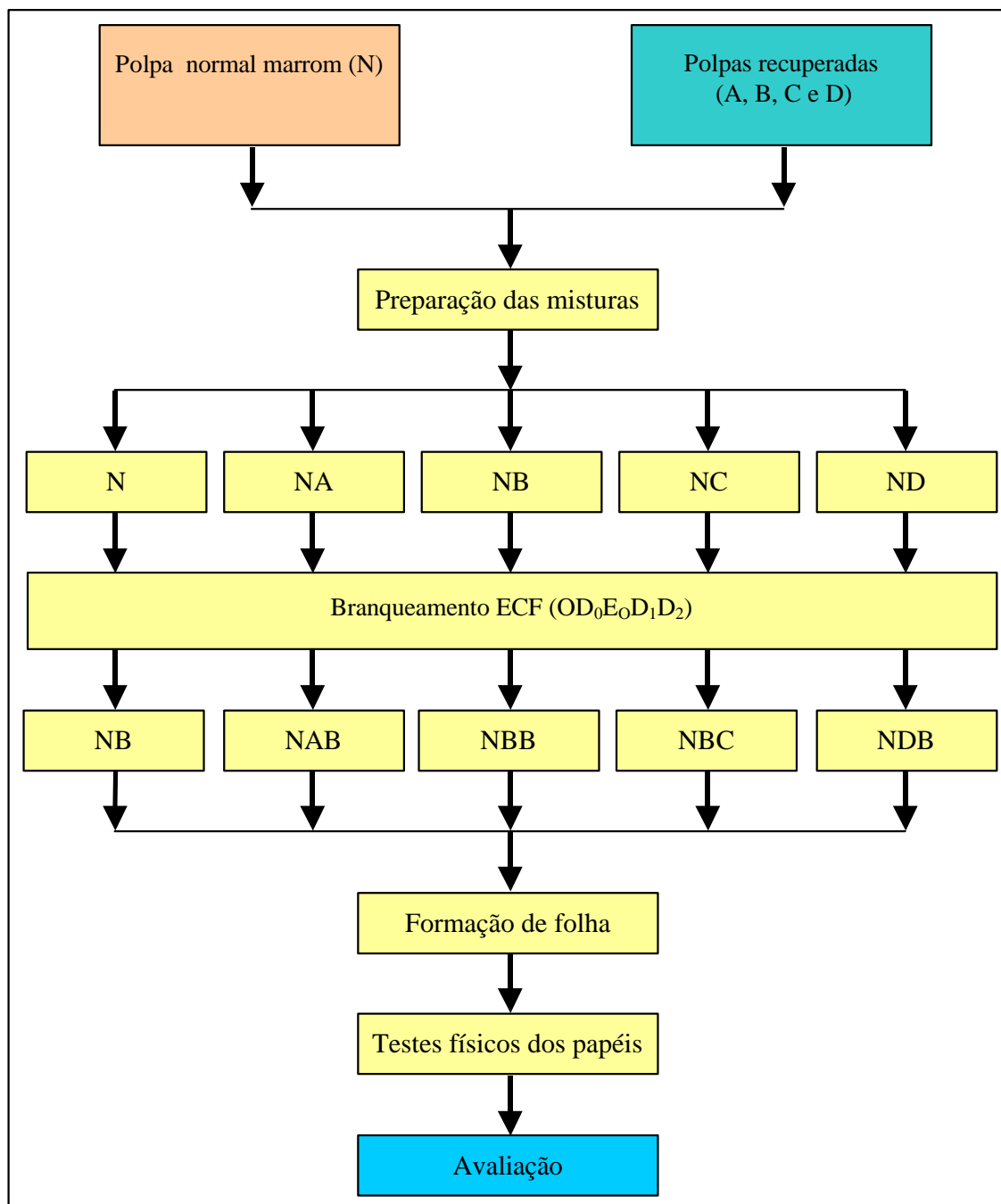


Figura 4D - Fluxograma da etapa III - branqueamento da polpa marrom (N) com adição de polpas recuperadas (A, B, C e D).