

**JULIA DE CRISTO FIGUEIREDO**

**INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO E DOS  
PROCESSOS DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL E *COMPACT COOKING*<sup>TM</sup>  
NA PERFORMANCE DA LINHA DE FIBRAS E PROPRIEDADES DA POLPA  
CELULÓSICA**

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

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira

Coorientador: Fernando José Borges Gomes

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F475i  
2019 Figueiredo, Julia de Cristo, 1992-  
Influência da qualidade da madeira de eucalipto e dos processos de polpação kraft convencional e *Compact Cooking tm* na performance da linha de fibras e propriedades da polpa celulósica / Julia de Cristo Figueiredo. – Viçosa, MG, 2019.  
67 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 55-59.

1. Eucalipto. 2. Polpação alcalina por sulfato. 3. Celulose.  
4. Branqueamento. 5. Papel. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.982911

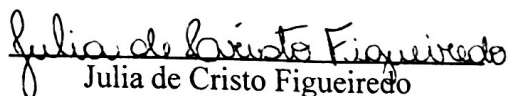
JULIA DE CRISTO FIGUEIREDO

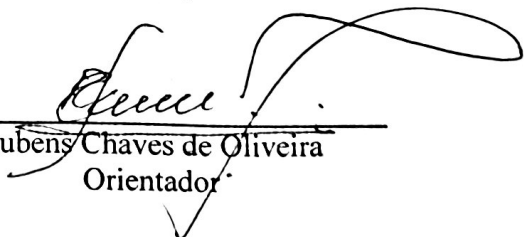
**INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO E DOS  
PROCESSOS DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL E *COMPACT  
COOKING™* NA PERFORMANCE DA LINHA DE FIBRAS E PROPRIEDADES DA  
POLPA CELULÓSICA**

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

APROVADA: 28 de outubro de 2019.

Assentimento:

  
Julia de Cristo Figueiredo  
Autora

  
Rubens Chaves de Oliveira  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, desafios, oportunidades e realizações proporcionadas em toda minha vida.

Aos meus pais, Roberto e Regina, e meu irmão, Augusto, por todo amor, dedicação, exemplo e incentivo.

Ao meu orientador, professor doutor Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação e contribuição nesta dissertação.

Ao meu coorientador, professor doutor Fernando José Borges Gomes, pelo incentivo, confiança, ensinamentos e amizade.

Aos professores doutor Jorge Luiz Colodette e doutor Hélio Garcia Leite, pelos ensinamentos, apoio e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos funcionários e estudantes do Laboratório de Celulose e Papel pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, em especial à doutora Adriana Ribeiro e ao engenheiro químico Felipe Pedersoli.

A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para que essa jornada fosse mais leve e prazerosa.

"O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil".

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001".

## RESUMO

FIGUEIREDO, Julia de Cristo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2019. **Influência da qualidade da madeira de eucalipto e dos processos de polpação Kraft Convencional e *Compact Cooking*<sup>TM</sup> na performance da linha de fibras e propriedades da polpa celulósica.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Coorientador: Fernando José Borges Gomes.

A polpa celulósica é uma matéria prima empregada em diversos segmentos industriais e faz parte do dia-a-dia da sociedade moderna. A produção da mesma é baseada nos chamados processos de polpação, onde o processo kraft é o predominante, respondendo por mais de 98% da produção de polpa celulósica em todo o mundo. Apesar dos conceitos do processo kraft serem muito bem estabelecidos, há ainda muitas oportunidades de melhoria do mesmo. Em busca de tecnologias de processamento mais seletivos, foram criados os cozimentos modificados, que visam intensificar o processo de polpação preservando a qualidade da polpa. Uma das principais tecnologias disponíveis no mercado é o *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, que introduz como novidade um vaso de impregnação, permitindo-se manter operar em uma menor temperatura de polpação. Contudo, sabe-se que a qualidade da polpa pode ser influenciada pelas condições de processo, e apesar de se atingir o mesmo patamar de deslignificação quando analisado em função do número kappa, a polpas podem apresentar perfis de branqueabilidade distintos. Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar a polpação *Kraft Convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, quanto à composição química das polpas, bem como a branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas. Foram utilizadas três clones de eucalipto, com características de composições químicas semelhantes. Foram encontrados, nos clones M1, M2 e M3 respectivamente, teores de extrativos de 3,38%, 8,91% e 4,76%, cinzas de 0,256%, 0,276% e 0,173%, teor de lignina total de 30,06%, 29,52% e 28,07%, teor de ácidos urônicos de 4,58%, 4,83% e 4,89% e, por fim, relação S/G de 2,65, 2,47 e 2,86. Primeiramente, os três clones foram submetidos ao processo de polpação *Kraft convencional* objetivando-se kappa  $17 \pm 0,5$ , e através do resultado de rendimento foram escolhidos os clones que apresentaram maior e menor rendimento para serem submetidos ao processo de polpação *Compact Cooking*<sup>TM</sup> tendo também como premissas a obtenção de uma polpa kappa  $17 \pm 0,5$ . Os resultados referentes ao estudo da polpação mostraram que os clones M1 e M3 se comportaram de maneira semelhante, alcançando rendimentos totais de 49,58% e 49,20% para M1 e M3, respectivamente, no processo *Kraft convencional*, sendo escolhido o clone M1 para passar pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. Já o clone M2 obteve rendimento total de

41,64% no processo *Kraft convencional*, então passou pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. Entre os cozimentos pode-se observar ganho em rendimento no processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, sendo obtido ganho de 1,38% em rendimento total para a amostra M1 e 1,31% em rendimento total para a amostra M2. Também foi observado maiores valores de alvura, viscosidade e HexA nas polpas no processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, sendo o incremento de alvura 3,0% ISO, de viscosidade 269 dm<sup>3</sup>/kg e de HexA 9,92 mmol/kg para o clone M1 e incremento de alvura 4,3% ISO, de viscosidade 290,5 dm<sup>3</sup>/kg e de HexA 31,68 mmol/kg para o clone M2. As polpas obtidas por ambos os processos de polpação foram submetidas à sequência de branqueamento OD<sub>hot</sub>(EP)DP, objetivando alvura de 90% ISO. Quando submetidas ao branqueamento, as polpas provenientes do clone M1, de ambos os cozimentos, e a polpa proveniente do clone M3 apresentaram necessidades semelhantes de cloro ativo total (25,24 kg/tas, 26,55 kg/tas e 27,03 kg/tas para o clone M1 no processo *Kraft convencional*, o clone M1 no processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> e o clone M3 no processo *Kraft convencional*, respectivamente) para atingir a mesma alvura. Já para a madeira M2 constatou-se diferença significativa na carga de cloro ativo total comparando os dois processos de polpação (*Kraft convencional*: 51,14 kg/tas e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>: 28,55 kg/tas), a polpa proveniente do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> apresentou maior branqueabilidade, necessitando de uma carga de cloro ativo total 44% mais baixa para atingir a mesma alvura de 90% ISO. Ao fim do branqueamento, as polpas provenientes dos clones M1 e M2 do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> e o clone M3 apresentaram valores de viscosidade acima de 700 dm<sup>3</sup>/kg, enquanto os clones M1 e M2 do processo *Kraft convencional* apresentaram valores abaixo de 700 dm<sup>3</sup>/kg, o que não é desejável para alguns segmentos de produção de papel. As análises de qualidade das polpas foram feitas nas amostras provenientes das madeiras M1 e M2. Em geral, as polpas que passaram pelo processo *Kraft convencional* apresentaram queda nas propriedades de resistência à drenagem e à passagem de ar, índice de arrebetamento, índice de tração, energia de deformação e índice de rasgo (apenas para M2). Entretanto, as mesmas apresentaram aumento nas propriedades de volume específico aparente, coeficiente de dispersão de luz e opacidade. O módulo de elasticidade manteve-se o mesmo, independente do processo. Com isso conclui-se que o processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> produz fibras com maior resistência física e mecânica, sendo uma alternativa interessante para a produção de papéis para imprimir e escrever.

**Palavras-chave:** Eucalipto. *Kraft*. Cozimento modificado. Celulose. Branqueamento. Papel.

## ABSTRACT

FIGUEIREDO, Julia de Cristo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2019. **Influence of eucalyptus wood quality and the Kraft Conventional and Compact Cooking<sup>TM</sup> pulping processes on the fiber line performance and pulp properties.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisor: Fernando José Borges Gomes.

The pulp is a raw material used in various industrial segments and is part of the daily life of modern society. Its production is based on the so-called pulping processes, where the kraft process is the predominant one, accounting for over 98% of the pulp production worldwide. Although the concepts of the kraft process are very well established, there are still many opportunities to improve it. In search of more selective processing technologies, modified cooking was created to intensify the pulping process while preserving pulp quality. One of the main technologies available in the market is the Compact Cooking<sup>TM</sup>, which introduces a new impregnation vessel, allowing to operating at a lower pulping temperature. However, it is known that the pulp quality may be influenced by the process conditions, and although the same delignification level is reached when analyzed as a function of kappa number, the pulps may have distinct whiteness profiles. In this context, this study aims to evaluate the Kraft Conventional pulping and Compact Cooking<sup>TM</sup>, regarding the chemical composition of the pulps, as well as the whiteness and physical-mechanical properties. Three eucalypts clones with similar chemical composition characteristics were used. Clones M1, M2 and M3 were found to have extractives contents of 3.38%, 8.91% and 4.76%, ashes of 0.256%, 0.276% and 0.173%, total lignin content of 30.06%, 29.52% and 28.07%, 4.58%, 4.83% and 4.89% uronic acid content and, finally, S/G ratio of 2.65, 2.47 and 2,86, respectively for clones M1, M2 and M3. Firstly, the three clones were submitted to the conventional Kraft pulping process aiming at kappa  $17\pm 0.5$ , and through the yield result were chosen the clones that presented the highest and lowest yield to be submitted to the Compact Cooking<sup>TM</sup> pulping process, as premises obtaining a kappa pulp  $17\pm 0.5$ . The results from the pulping study showed that clones M1 and M3 behaved similarly, reaching total yields of 49.58% and 49.20% for M1 and M3, respectively, in the conventional Kraft process, and clone M1 was chosen to go through the Compact Cooking<sup>TM</sup> process. Clone M2 had a total yield of 41.64% in the conventional Kraft process, so it went through the Compact Cooking<sup>TM</sup> process. Between the cooking technologies, yield gain can be observed in the Compact Cooking<sup>TM</sup> process a gain of 1.38% in total yield for sample M1 and 1.31% in total yield for sample M2. Higher values of brightness, viscosity and HexA were also observed in the Compact

Cooking<sup>TM</sup> process, with an increase of 3.0% ISO brightness, of 269 dm<sup>3</sup>/kg viscosity and of HexA 9.92 mmol/kg for clone M1 and increment of 4.3% ISO brightness, of viscosity 290.5 dm<sup>3</sup>/kg and of HexA 31.68 mmol/kg for clone M2. The pulps obtained by both pulping processes were submitted to the OD<sub>hot</sub>(EP)DP bleaching sequence, aiming at 90% ISO brightness. When subjected to bleaching, pulps from clone M1 from both cooking technologies and pulps from clone M3 had similar needs for total active chlorine (25.24 kg/t, 26.55 kg/t and 27.03 kg/t from clone M1 in the conventional Kraft process, clone M1 in the Compact Cooking<sup>TM</sup> process and clone M3 in the conventional Kraft process, respectively) to achieve the same brightness. For clone M2, there was a significant difference in the total active chlorine load comparing the two pulping processes (conventional Kraft: 51.14 kg/t and Compact Cooking<sup>TM</sup>: 28.55 kg/t), the pulp from the Compact Cooking<sup>TM</sup> process had higher whiteness, requiring a 44% lower total active chlorine charge to achieve the same brightness (90 %ISO). At the end of bleaching, the pulps from clones M1 and M2 of the Compact Cooking<sup>TM</sup> process and clone M3 presented viscosity values above 700 dm<sup>3</sup>/kg, while clones M1 and M2 of the conventional Kraft process presented values below 700 dm<sup>3</sup>/kg, which is not desirable for some paper production segments. Pulp quality analyzes were made on samples from M1 and M2 woods. In general, pulps that have undergone the conventional Kraft process have shown a decrease in the properties of drainage and air resistance, bursting index, tensile index, deformation energy and tear index (only for M2). However, they showed increased properties of apparent specific volume, light scattering coefficient and opacity. The modulus of elasticity remained the same regardless of the process. Thus, it is concluded that the Compact Cooking<sup>TM</sup> process produces fibers with greater physical and mechanical resistance, being an interesting alternative for the production of printing and writing papers.

**Keywords:** Eucalyptus. Kraft. Modified cooking. Cellulose. Bleaching. Paper.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivos Gerais.....	12
2.2	Objetivos específicos.....	12
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1	Material.....	13
3.2	Métodos.....	13
3.2.1	Caracterização das madeiras.....	13
3.2.2	Polpação.....	13
3.2.3	Pré-deslignificação com oxigênio.....	16
3.2.4	Branqueamento ECF.....	16
3.2.5	Procedimentos Analíticos.....	18
3.2.6	Determinação das propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas.....	19
3.2.7	Análises estatísticas.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1	Composição química das madeiras.....	21
4.2	Polpação.....	23
4.2.1	Caracterização das polpas marrons (não branqueadas).....	25
4.3	Deslignificação com oxigênio - pré-O <sub>2</sub> .....	31
4.4	Branqueamento ECF.....	34
4.5	Propriedades físicas, mecânicas e ópticas das polpas avaliadas.....	38
4.5.1	Refinabilidade das Polpas.....	38
4.5.2	Índice de Tração.....	39
4.5.3	Energia de Deformação (TEA).....	41
4.5.4	Volume Específico Aparente.....	43
4.5.5	Resistência à Passagem de Ar.....	44
4.5.6	Índice de Rasgo.....	46
4.5.7	Índice de Arrebentamento.....	47
4.5.8	Modulo de Elasticidade Específica.....	49
4.5.9	Coefficiente de Dispersão de Luz.....	50
4.5.10	Opacidade.....	52
5	CONCLUSÕES.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55

## 1 INTRODUÇÃO

O segmento de celulose e papel encontra-se em constante evolução, em busca da melhoria de rendimento dos processos, redução nos custos operacionais, incluindo redução de reagentes, que além de afetar custos de processo pela aplicação ou pela necessidade de tratamentos em efluentes, também afetam diretamente o ambiente. Considerando-se uma mesma tecnologia e condições de processo, é reconhecido que o rendimento da polpação pode ser incrementado por fatores genéticos da planta, características da espécie, por híbridos melhorados geneticamente, ou até mesmo por fatores ambientais favoráveis. Gomide e colaboradores (2010) relataram que o teor de lignina e o teor de extrativos afetam significativamente o rendimento de polpação, que seria indicado para um programa de melhoramento florestal determinar, inicialmente, tais características de qualidade da madeira.

A madeira apresenta uma complexa estrutura, resultado da composição anatômica e química de seus constituintes (TRUGILHO et al., 1996). Os principais constituintes da madeira são compostos poliméricos chamados de substâncias estruturais. Estes são, em sua maioria, celulose, hemiceluloses e lignina. Encontram-se também os extrativos que são substâncias sem função estrutural, mas de vital importância fisiológica para a planta (COLODETTE et al., 2015).

Para a fabricação da polpa celulósica, a madeira precisa passar, primeiramente, pelo processo de polpação. Este pode ser químico ou mecânico, dependendo das características desejadas ao produto final. O objetivo principal da polpação é individualizar as fibras, rompendo suas ligações estruturais, para que esta possa ser dissolvida e removida com o licor de cozimento, mantendo-se mínima a degradação dos carboidratos (GOMIDE et al., 2005; GOUVEA et al., 2009; COLODETTE et al., 2011; GOMIDE & GOMES, 2015). Segundo Carrion (2011), os processos de polpação química são os mais utilizados no mundo, dentre eles, o principal é o *Kraft*. Este promove a transformação da madeira em polpa celulósica através do cozimento em meio alcalino combinado com alta temperatura e pressão.

De maneira resumida, o processo *Kraft* consiste no cozimento dos cavacos em licor formado principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Esse processo promove a dissolução da lignina na lamela média, ocasionando em individualização das fibras, o que forma a polpa celulósica (CARREIRO, 2009). Porém, assim como todos os processos químicos, os processos alcalinos não apresentam alto rendimento, apenas 35-55% da madeira original adquire a forma de fibras individualizadas (GOMIDE; CAMPOS, 1991). Portanto, a necessidade da melhoria de eficiência levou ao desenvolvimento de estratégias

para aumentar a seletividade do processo de polpação kraft, sendo estes chamados de cozimentos modificados.

No início da década de 1980, desenvolveu-se a técnica de cozimento *Kraft* modificada, obtendo maior redução do kappa e polpa com pequena perda de qualidade e rendimento, gerando maior eficiência do processo (SJOBLOM et al., 1983). Turqueti (2001) afirma que empregando a tecnologia de polpação *Kraft* modificada é possível produzir polpas com baixo número kappa, possibilitando o emprego de sequências de branqueamento mais brandas, além de manter a seletividade do cozimento e manutenção das propriedades físicas e mecânicas da polpa.

Os princípios do cozimento modificado são bem conhecidos: nivelamento da carga alcalina em todo o processo; alto teor de sulfeto no início do cozimento; e baixa concentração de lignina no final do cozimento. Estes são baseados na otimização da distribuição de carga alcalina ao longo da polpação (SILVA JR., 1997).

Segundo Sousa e Soares (2010), os cozimentos modificados Lo-Solids e *Compact Cooking*<sup>TM</sup> são os sistemas mais recentes disponíveis no mercado. O *Compact Cooking*<sup>TM</sup> considera a importância da impregnação na polpação *Kraft* a fim de produzir polpas com alto grau de qualidade com menor conteúdo de rejeito (TRAN, 2005). Este processo possibilita a manutenção de um fator H mais uniforme durante a polpação, por apresentar um vaso exclusivo para a impregnação, tendo como consequência polpas com propriedades físicas, químicas e mecânicas melhores, o que imprime à polpa maior branqueabilidade e resistência mecânica (ALMEIDA, 2003).

Dependendo da finalidade da produção da polpa celulósica, é necessário que a mesma passe pelo processo de branqueamento. As reações de branqueamento envolvem a remoção ou alteração de substâncias cromóforas da polpa, porém deve-se atentar quanto à seletividade dos reagentes, pois estes devem preservar os carboidratos, evitando que a celulose sofra oxidações ou hidrólises (COLODETTE; SANTOS, 2015).

A manutenção das propriedades físicas da polpa celulósica está diretamente ligada à matéria-prima de origem e aos tipos de tratamentos sofridos pela madeira, tanto no cozimento quanto no branqueamento. Quanto mais seletivo o processo de polpação, menores serão os danos causados às fibras, ocasionando melhores propriedades físicas e mecânicas nas polpas.

Neste contexto, propõe-se neste estudo a produção de polpa celulósica pelos dois métodos *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>; bem como o seu branqueamento e testes físicos e mecânicos das polpas, além da caracterização das madeiras e das polpas geradas para

avaliar a eficiência de cada etapa na produção de celulose branqueada destinada à indústria papelreira.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Comparar a composição química das polpas produzidas pelos dois processos de polpação (*Kraft Convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>), suas respectivas branqueabilidades e viabilidade para produção de papéis.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a composição química das madeiras de três clones de eucalipto quanto ao teor de extrativos e lignina;
- Produzir polpas a partir de três clones de cavacos da madeira de três clones de eucalipto visando número kappa  $17 \pm 0,5$  utilizando a técnica de cozimento *Kraft convencional*;
- Nas madeiras que apresentaram menor e maior rendimento, a técnica de cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, também ao número kappa  $17 \pm 0,5$ ;
- Realizar a deslignificação com oxigênio para remover parte da lignina residual da polpação;
- Realizar o branqueamento livre de cloro elementar (ECF) pela sequência  $D_{hot}(EP)DP$ ;
- Determinar o consumo de reagentes necessários para a obtenção de polpas com alvura de 90% ISO nos estudos branqueamento das polpas;
- Comparar a branqueabilidade das polpas produzidas a partir dos diferentes processos;
- Determinar a qualidade das polpas branqueadas quanto à estabilidade de alvura e a viscosidade;
- Determinar e comparar a qualidade das polpas produzidas através de testes físicos e mecânicos para fabricação de papel.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

Foram utilizados cavacos obtidos de três diferentes clones de eucalipto, da mesma idade e de regiões diferentes, denominados M1, M2 e M3. As três amostras passaram pelo processo de polpação *Kraft convencional* e posteriormente, as amostras que apresentaram maior e menor rendimento, passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. Ambos os cozimentos foram realizados com o objetivo de atingir número kappa  $17 \pm 0,5$ .

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Caracterização das madeiras

Foi realizada a caracterização geral física e química das matérias-primas (madeiras). Na Tabela 1 são apresentadas as análises realizadas bem como a metodologia utilizada como referência para a condução dos estudos.

**Tabela 1.** Procedimentos analíticos para análise de madeira e polpa

Parâmetros	Procedimentos
Extrativos totais	Tappi T 264 cm-97
Lignina insolúvel	GOMIDE & DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	GOLDSHIMID (1971)
Composição de carboidratos	SCAN-CM 71:09
Ácidos urônicos	SCOTT (1979)
Relação S/G da lignina	LIN & DENCE (1992)

##### 3.2.2 Polpação

- *Kraft convencional*

As condições utilizadas para o cozimento laboratorial estão descritas na Tabela 2. Foi realizado cozimento *Kraft* com o objetivo de obter número Kappa de  $17 \pm 0,5$ .

**Tabela 2.** Condições para simulação do cozimento em laboratório

Parâmetros da polpação	Impregnação	Cozimento
Temperatura, °C	30-165	165
Tempo à temperatura, min	90	120
Relação licor/madeira	4/1	4/1

O cozimento foi realizado com uma massa de 600 g de cavacos absolutamente secos em digestor MK, aquecido eletricamente e dotado de controles eletrônicos ligados ao computador e de equipamentos periféricos. Os dados de temperatura foram monitorados a cada minuto, possibilitando estabelecer o perfil de temperatura e de fator H ao final do cozimento. A carga de álcali foi selecionada após realização de cozimentos testes, objetivando kappa  $17\pm 0,5$  nas condições de licor/madeira 4 L/kg, sulfidez 32,1%, temperatura 165 °C, impregnação por 90 minutos e cozimento por 120 minutos.

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados dos reatores e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente, utilizando tela de aço inox de 150 *mesh*. A individualização das fibras foi realizada em *hidrapulper* laboratorial de 25 litros, numa consistência de aproximadamente 0,6%. A depuração da polpa celulósica foi realizada em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,25 mm. A celulose, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga a uma consistência de ~ 30% e armazenada em saco de polietileno para análises posteriores. Foram realizadas as seguintes análises de polpa: rendimento total, rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa, viscosidade e alvura. No licor negro foram determinados os valores de pH e álcali efetivo residual.

- ***Compact Cooking<sup>TM</sup>***

O cozimento foi realizado com uma massa de 600 g de cavacos absolutamente secos em digestor MK, aquecido eletricamente e dotado de controles eletrônicos ligados ao computador e de equipamentos periféricos. Os dados de temperatura foram monitorados a cada minuto, possibilitando estabelecer o perfil de temperatura e de fator H ao final do cozimento. A carga de álcali foi selecionada após realização de cozimentos testes, objetivando kappa  $17\pm 0,5$  com sulfidez de 32,1%. Os licores branco e preto, que perfazem o licor cozimento, foram armazenados em vasos com aquecimento elétrico e os volumes foram transferidos para o digestor, à temperatura desejada, através de bombas de alta pressão. Na

Tabela 3 estão apresentados os perfis de tempo e temperatura nas diferentes zonas de cozimento.

**Tabela 3.** Condições para simulação do cozimento em laboratório.

Parâmetro	Rampa de Aquecimento	Impregnação	Rampa de Aquecimento	1ª Zona de Cozimento	2ª Zona de Cozimento
<b>Tempo, min</b>	15	45	15	85	100
<b>Temperatura, °C</b>	70 - 115	115	115 - 156	156	156
<b>Álcali Efetivo, % do total</b>	60	-	40	-	-
<b>Relação licor/madeira</b>	5/1	5/1	5/1	5/1	3,8/1

O cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> foi simulado em quatro etapas: **(1) Pré-vaporização:** onde é gerado vapor em uma autoclave que estará conectada a planta de cozimento de bancada que simula o processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>; esse vapor de 150 kPa de pressão foi injetado no digestor na temperatura de 110 °C por 10 minutos, mantendo-se aberta a válvula inferior do digestor para permitir o fluxo do excesso de vapor e condensado. Em seguida, a válvula inferior do digestor foi fechada, mantendo-se o digestor sob a pressão de vapor por cerca de 10 minutos. Passado esse período, o condensado é liberado e o digestor aberto para introduzir o licor branco; **(2) Impregnação:** foi realizada com 60% do total de álcali efetivo, pela adição de licor branco para completar a relação licor/madeira para 5/1. Essa alta relação é uma característica importante e diferencial na zona superior do digestor no processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. Em seguida a bomba de circulação do digestor foi acionada. Na zona de impregnação, a temperatura foi elevada de 70 °C para 115 °C, durante 15 minutos, e mantida nesse nível por 45 minutos, sob pressão de 200 kPa; **(3) Cozimento Superior:** o licor de impregnação foi drenado num volume correspondente a 40% do volume total de licor branco. Igual volume de licor branco fresco foi injetado ao reator na temperatura de ~ 145 °C, mantendo-se constante a relação licor/madeira de 5/1. Então, a temperatura foi elevada em 15 minutos para 156 °C e mantida por 85 minutos na pressão de 500 kPa; **(4) Cozimento Inferior:** para completar o ciclo de cozimento, um volume suficiente de licor negro foi drenado de tal forma a baixar a relação licor/madeira para 3,8/1,



sem qualquer adição de licor branco. O cozimento foi continuado por mais 100 minutos a 156 °C na pressão de 500 kPa. Ao final, todo o licor negro foi drenado.

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados dos reatores e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente, utilizando tela de aço inox de 150 *mesh*. A individualização das fibras foi realizada em *hidrapulper* laboratorial de 25 litros, numa consistência de aproximadamente 0,6%. A depuração da celulose foi realizada em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,25 mm. A celulose, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga até atingir consistência de, aproximadamente, 30% e armazenada em saco de polietileno para análises posteriores. Foram realizadas as seguintes análises na polpa: rendimento total, rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa, viscosidade e alvura. No licor negro foram determinados os valores de pH e álcali efetivo residual.

### 3.2.3 Pré-deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio foi realizada nas seguintes condições operacionais: consistência 12%, temperatura 100 °C, tempo 90 min, pressão 800 kPa, 2 kg MgSO<sub>4</sub>/tsa, fator kappa de 1,3 e relação oxigênio/NaOH de 0,8. Os experimentos foram realizados em um misturador Quantum/reator, modelo Mark V. A consistência da polpa (amostra de 220 g absolutamente seca) foi ajustada com água após aplicação das cargas de NaOH e MgSO<sub>4</sub> requeridas. A carga previamente estabelecida de oxigênio foi injetada no reator após este atingir a temperatura de reação desejada. Terminada a reação a polpa foi posteriormente lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup>/tsa de água desmineralizada, centrifugada até aproximadamente 32% de consistência e armazenada para o estágio seguinte. O filtrado foi analisado quanto ao pH final. A polpa foi avaliada quanto à viscosidade, alvura e número kappa. Este estágio foi conduzido em duplicata.

### 3.2.4 Branqueamento ECF

O estudo de branqueamento ECF das amostras de polpas laboratoriais foi realizado pela sequência D<sub>hot</sub>(EP)DP, conforme condições descritas na Tabela 4. As metodologias para cada um dos estágios de branqueamento também estão descritas abaixo.

**Tabela 4.** Condições gerais do branqueamento

Parâmetros	D <sub>hot</sub>	EP	D	P
Consistência, %	10	12	12	12
Temperatura, °C	90	85	80	85
Tempo de retenção, min	120	90	90	90
pH final	3,0	>10,5	4,0	>10,5
Fator kappa	0,16	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	FK	-	*	-
NaOH, kg/tas	-	10,0	-	4,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	1,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	**	-	**	-

\* Carga variada de ClO<sub>2</sub> para alcançar a alvura objetivo de 90 ± 0,2 %ISO.

\*\* Carga variada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ajuste dos valores de pH de cada estágio.

- **Deslignificação com dióxido de cloro à quente - Estágio D<sub>hot</sub>**

Foi utilizado neste estágio 180 g de polpa pré-deslignificada absolutamente seca com oxigênio e a reação conduzida conforme condições descritas na Tabela 4. A quantidade de dióxido de cloro foi determinada de acordo com o fator Kappa desejado. O ajuste do pH inicial do estágio foi realizado com a aplicação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após a aplicação das quantidades requeridas de ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e água para ajuste da consistência, a mistura foi manualmente homogeneizada em sacos de polietileno e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, no qual permaneceu por 120 min. Terminada a reação a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup>/tsa de água desmineralizada, centrifugada até aproximadamente 32% de consistência e armazenada para o estágio seguinte. O filtrado foi analisado quanto ao pH final e consumo de reagente. A polpa foi avaliada quanto à alvura. Este estágio foi conduzido em duplicata.

- **Extração alcalina com oxigênio e peróxido de hidrogênio - Estágio (EP)**

Foi utilizado neste estágio 175 g de polpa absolutamente seca proveniente do estágio D<sub>hot</sub> e a reação conduzida conforme condições descritas na Tabela 4. Após a aplicação das quantidades requeridas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e água para ajuste da consistência, a mistura foi manualmente homogeneizada em sacos de polietileno e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, no qual permaneceu por 90 min. Terminada a reação a polpa foi

lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub> de água desmineralizada, centrifugada até aproximadamente 32 % de consistência e armazenada para o estágio seguinte. O filtrado foi analisado quanto ao pH final e consumo de reagente. A polpa foi avaliada quanto à alvura e Kappa. Este estágio foi conduzido em duplicata.

- ***Branqueamento com dióxido de cloro - Estágio D***

Foi utilizado neste estágio 140 g de polpa absolutamente seca proveniente do estágio (EP) e a reação conduzida conforme condições descritas na Tabela 4. A carga de dióxido de cloro variou em três pontos com objetivo de obter 90 % ISO de alvura no último estágio da sequência de branqueamento (P). O ajuste do pH inicial do estágio foi realizado com a aplicação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após a aplicação das quantidades requeridas de ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e água para ajuste da consistência, a mistura foi manualmente homogeneizada em sacos de polietileno e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, no qual permaneceu por 90 min. Terminada a reação a polpa posteriormente foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub> de água desmineralizada, centrifugada até aproximadamente 32 % de consistência e armazenada para o estágio seguinte. O filtrado foi analisado quanto ao pH final e consumo de reagente. A polpa foi avaliada quanto à alvura. Este estágio foi conduzido em duplicata.

- ***Branqueamento com peróxido de hidrogênio - Estágio P***

Foi utilizado neste estágio 135 g absolutamente secas de polpa proveniente do estágio D e a reação conduzida conforme condições descritas na Tabela 4. Após a aplicação das quantidades requeridas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e água para ajuste da consistência, a mistura foi manualmente homogeneizada em sacos de polietileno e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, no qual permaneceu por 90 min. Terminada a reação, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub> de água desmineralizada, centrifugada até aproximadamente 32 % de consistência e armazenada para o estágio seguinte. O filtrado foi analisado quanto ao pH final e consumo de reagente. A polpa foi avaliada quanto à viscosidade, alvura, Kappa e reversão de alvura. Este estágio foi conduzido em duplicata.

### **3.2.5 Procedimentos Analíticos**

As polpas e licores residuais foram analisados de acordo com Tappi, CPPA, Scan ou outros métodos com seguem no Tabela 5.

**Tabela 5.** Procedimentos para análises da polpa e licor residual

<b>Parâmetros</b>	<b>Procedimentos</b>
Extrativos	Tappi T280 pm-99
Lignina insolúvel	GOMIDE & DEMUNER (1986)
Lignina solúvel	GOLDSHIMID (1971)
pH do licor negro	Tappi T211 om-93
Álcali efetivo residual do licor negro	SCAN N2:88
Rendimento da polpação	Gravimetria - Norma interna LCP
Rejeitos da polpação	Gravimetria - Norma interna LCP
Número kappa	Tappi T 236 cm-85
Viscosidade	SCAN-CM 15:99
Preparo de folhas para análise de alvura	Tappi T 272 sp-97
Medição da alvura	Tappi T 525 om-92
Metais na polpa	SCAN-CM 38:05
Ácido Hexenurônicos (HexA)	Tappi T282 pm-07
Reversão de Alvura	4 horas a $105\pm 3$ °C e 0% UR, após aclimação das folhas de teste por 12h em sala climatizada, com controle de temperatura e umidade ( $23\pm 1$ °C e $50\pm 2$ % UR).

### **3.2.6 Determinação das propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas**

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI em três diferentes níveis de refino 500, 1500 e 3000 revoluções do moinho (rev.), além de 0-zero revolução (referência) e foram posteriormente avaliadas suas propriedades físicas e mecânicas de acordo com as normas TAPPI (Tabela 6). Os testes relacionados a esforços de tração foram realizados de acordo com a norma TAPPI T494 om-96 usando o aparelho Instron-modelo 4204, com

distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e célula de carga de 1000N.

**Tabela 6.** Procedimentos analíticos para a caracterização das propriedades físico-mecânicas das polpas

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

### **3.2.7 Análises estatísticas**

Os resultados obtidos foram avaliados em relação às suas médias, e, quando constatada existência de diferença significativa entre os tratamentos, as médias foram comparadas de acordo com o teste t de Student, adotando o nível de significância de 5%.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química das madeiras

A composição química da madeira interfere diretamente nos processos de polpação e é determinante para a eficiência do processo, rendimento, consumo de reagentes e sólidos gerados (BASSA, 2006). A caracterização química das três madeiras, M1, M2 e M3, foi baseada na avaliação do teor de carboidratos, lignina, extrativos, teor de cinzas e relação das ligninas siringil e guaiacil (relação S/G), foi avaliado também a composição elementar e a caracterização dos metais presentes nas madeiras. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultado da caracterização das madeiras

Parâmetro	Amostra		
	M1	M2	M3
Extrativos (%)	3,38	8,91	4,76
Lignina insolúvel(%)	26,27	25,93	24,15
Lignina solúvel (%)	3,79	3,59	3,92
Lignina total (%)	30,06	29,52	28,07
Relação S/G	2,65	2,47	2,86
Arabinanas (%)	0,2	0,3	0,2
Galactanas (%)	1,2	1,3	1,1
Glicanas (%)	47,1	43,5	51,0
Xilanas (%)	11,3	12,2	11,6
Mananas (%)	0,7	0,8	0,9
Ácidos Urônicos (%)	4,58	4,83	4,89
Cinzas (%)	0,256	0,275	0,173
<b>Metais (mg/kg)</b>			
Fe	11,8	13,1	11,4
Ca	319,4	361,7	352,7
Cu	0,318	0,429	0,489
Mn	17,10	25,80	2,07
Mg	214,2	196,9	108,1
Na	181,1	162,1	91,0
K	710,3	573,7	148,5
<b>Análise Elementar (%)</b>			
C	50,8	51,0	50,8
H	5,09	5,05	5,16
N	0,028	0,102	0,025
S	0,036	0,047	0,030
O	43,8	43,5	43,9

- **Extrativos**

As amostras M1 e M3 mostraram valores de extrativos totais (3,38 % e 4,76 %, respectivamente) dentro do que normalmente é encontrado na literatura para folhosas de 1,9-4,9 % (KLOCK et al., 2005; GOMES et al., 2015), enquanto M2 apresentou um elevado teor de extrativo total (8,91 %). Segundo Gomide e colaboradores (2010), o teor de lignina e o teor de extrativos são características de grande importância indicativas da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica, pois afetam significativamente o rendimento do processo de polpação. Quanto maior a carga de álcali aplicada na polpação, menores são os rendimentos. A presença de extrativos em grande quantidade, além de acarretar no uso de maior quantidade de reagente na polpação, pode causar incrustações nos equipamentos, devido sua viscosidade e aderência, ocasionando paradas para limpeza, e, conseqüentemente, diminuindo a produção (GOMES et al., 2015). A presença de extrativos também ocasiona em “pitch”, Cruz e colaboradores (2006) mostram que na composição deste há ceras, gorduras e álcoois de cadeia longa.

- **Lignina remanescente e relação S/G**

Os três clones estudados apresentaram teores de lignina total de 30,06 % para M1, 29,52 % para M2 e 28,07 % para M3, valores estes encontrados por Gomide e colaboradores (2005), que estudaram 10 clones de *Eucalyptus* e obtiveram resultado de lignina total entre 27,5 e 31,7%. O teor de lignina com estruturas menos resistentes à degradação, lignina solúvel, foi de 3,79 %, 3,59 %, 3,92 %, para M1, M2 e M3, respectivamente, novamente de acordo com o estudo de Gomide e colaboradores (2005), que encontraram valores de 3,1 a 5,1 %. A lignina das madeiras apresentou maior quantidade de estruturas siringil que guaiacil, como esperado por se tratar de madeiras de folhosa. As estruturas do tipo siringil apresentam estrutura química menos condensada o que permite uma melhor deslignificação no cozimento *Kraft* (GOMIDE et al., 2005). Portanto, quanto maior a relação S/G, melhor a deslignificação e menor carga álcali. As amostras apresentaram uma relação S/G de 2,65 em M1, 2,47 em M2 e 2,86 em M3.

- **Carboidratos**

A composição de carboidratos totais variou de 58,1% a 64,8%, sendo M2 e M3 os clones de menor e maior teor de carboidratos, respectivamente, M1 apresentou um total de 60,5% de carboidratos totais. Dessa composição, 47,1, 43,5 e 51,0% correspondem ao teor de glicanas nos clones M1, M2 e M3, já os teores de xilanas foram 11,3, 12,2 e 11,6%,

respectivamente para M1, M2 e M3. Os valores de arabinanas, galactanas e mananas foram pouco significativos, variando de 0,2 a 0,3%, 1,1 a 1,3% e 0,7 a 0,9% respectivamente, que se assemelharam aos valores encontrados por Gomes e colaboradores (2015), que caracterizaram quimicamente 18 clones de eucalipto produzidos para fins comerciais no Brasil e duas espécies de capim elefante.

- **Ácidos Urônicos**

Os ácidos urônicos se encontram presente nas hemiceluloses, principalmente nas xilanas. Estes ácidos, durante o processo de polpação, modificam sua estrutura transformando-se em ácidos hexenurônicos (HexA). O HexA é indesejável na polpa por consumirem alguns reagentes como cloro e dióxido de cloro, ocasionando aumento na demanda de reagentes (COSTA et al., 2000). Os resultados obtidos de ácidos urônicos dos clones M1, M2 e M3 foram, respectivamente, 4,58%, 4,83% e 4,89%. Os três clones apresentaram teores semelhantes entre si.

- **Cinzas e metais**

Em relação ao teor de cinzas, ou seja, dos minerais totais presentes na madeira em suas mais diferentes formas, o clone M2 foi o que apresentou maior teor 0,275% , seguido por M1 0,256% e M3 0,173%. Não é desejável que a madeira apresente altos teores de cinzas e metais. Os metais catalisam as reações do peróxido de hidrogênio, ocasionando em menor eficiência do regente e necessitando maiores cargas do reagente, além de influenciar no aumento dos valores de reversão de alvura quando presentes na polpa.

- **Análise elementar**

Os três clones não apresentaram diferenças discrepantes quanto sua composição elementar, apresentando valores entre 50,8 e 51,0% de carbono, 5,05 a 5,16% de hidrogênio, 0,025 a 0,102% de nitrogênio, 0,030 a 0,047% de enxofre e 43,5 a 43,9% de oxigênio.

## **4.2 Polpação**

O principal intuito da polpação é promover a remoção da lignina, a qual atua como agente cimentante entre fibras da madeira, a fim de obter fibras celulósicas individualizadas com alto rendimento e propriedades adequadas para a devida utilização (GOMIDE & GOMES, 2015). Ambos os cozimentos, *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, tiveram



como objetivo atingir kappa  $17 \pm 0,5$ , portanto, as cargas de álcali efetivo (AE) e o fator H dos cozimentos foram controlados no intuito de obtenção do kappa desejado.

Os resultados encontrados nos cozimentos *Kraft convencional* e *Kraft* modificado *Compact Cooking*<sup>TM</sup> estão apresentados nas Tabela 8 e 9.

**Tabela 8.** Resultados da polpação *Kraft convencional* para número kappa  $17 \pm 0,5$

Amostra	AE (%)	Fator H	Temp. (°C)	Kappa	Rendimento (%)			Licor Negro	
					Depurado	Rejeito	Total	AER (g/L)	pH
M1KC	22	990	165	16,9	49,27	0,32	49,58	8,46	12,91
M2KC	27	2014	170	16,5	41,56	0,08	41,64	9,26	12,96
M3KC	20,5	990	165	17,5	48,90	0,30	49,20	9,90	12,70

AE – álcali efetivo; Temp. – temperatura; AER – álcali efetivo residual; M1KC – amostra M1 cozimento *kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *kraft convencional*.

**Tabela 9.** Resultados da polpação *Kraft* modificada *Compact Cooking*<sup>TM</sup> para número kappa  $17 \pm 0,5$

Amostra	AE (%)	Fator H	Temp. (°C)	Kappa	Rendimento (%)			Licor Negro	
					Dep.	Rej.	Total	AER (g/L)	pH
M1CC	22,5	878	156	16,7	50,65	-	50,65	5,13	12,62
M2CC	28	1352	161	17,2	42,80	0,07	42,87	6,75	12,85

AE – álcali efetivo; Temp. – temperatura; Dep. – depurado; Rej. – rejeito; AER – álcali efetivo residual; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Baseado no resultado da análise química das madeiras, principalmente a relação S/G, a carga de álcali efetivo necessária para efetuar o cozimento das madeiras, até atingir o kappa  $17 \pm 0,5$ , seguiu dentro do esperado, sendo a de maior relação S/G a que necessitou menor carga de álcali efetivo.

Pode-se observar que na polpação *Kraft convencional* a madeira M1 apresentou maior rendimento total (49,59 %) seguido da madeira M3 (49,20 %) e, por fim, a madeira M2 (41,64 %), a qual apresentou o pior cenário. Essa diferença nos rendimentos pode ser causada pelo teor de extrativos presentes na madeira apresentados na Tabela 7 (3,38 %, 8,91 % e 4,76 % para M1, M2 e M3 respectivamente). Segundo Higgins (1978), esses componentes têm grande importância no processo de polpação, podendo dificultar a impregnação, consumir reagentes e reduzir o rendimento.

Como mencionado em materiais e métodos, as madeiras M1 e M2 apresentaram, respectivamente, maior e menor rendimento, passaram então pelo cozimento *Kraft* modificado *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. O rendimento total das duas madeiras teve um aumento aproximado de 1 % e redução do teor de rejeito, o que em grande escala de produção é desejável. O fato de o teor de rejeito ter diminuído e o rendimento ter aumentado se deve às condições mais brandas de temperatura e o maior tempo no cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, quando comparado com o *Kraft convencional*, além do processo passar por uma etapa de impregnação prolongada em baixa temperatura, o que promove a difusão dos reagentes durante esta etapa, mantendo alta proporção licor/madeira e alta sulfidez (ANTES & JOUTSIMO, 2015). Segundo Sousa e Soares (2010), cozimentos modificados são capazes de melhorar a distribuição da carga alcalina ao longo do processo de polpação, otimizando o cozimento, tendo como consequência uma melhoria na qualidade da polpa produzida quando comparada aos outros processos convencionais.

#### 4.2.1 Caracterização das polpas marrons (não branqueadas)

A composição química das polpas é de extrema importância para dar início à etapa de branqueamento, influenciando fortemente nas cargas que serão aplicadas durante o processo de branqueamento. Os resultados da caracterização química das polpas marrons estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Caracterização química das polpas kraft

Parâmetro	Amostra				
	M1KC	M2KC	M3KC	M1CC	M2CC
Target kappa	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
Kappa Real	16,9	16,5	17,5	16,7	17,2
Alvura (% ISO)	35,5	26,2	27,2	38,5	30,5
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	903,5	729,0	1116,0	1172,5	1019,5
HexA (mmol/kg)	69,76	40,26	71,01	79,68	71,94
Ext. Diclorometano (%)	0,15	0,18	0,11	0,15	0,21
Lignina Insolúvel (%)	0,62	0,57	0,85	0,64	0,62
Lignina Solúvel (%)	1,32	1,27	1,34	1,31	1,28
Lignina Total (%)	1,94	1,84	2,19	1,95	1,90
Arabinanas	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Continua...

...continuação

Galactanas	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
Glicanas	80,9	78,6	82,1	80,1	78,5
Xilanas	13,5	14,6	12,9	13,0	14,6
Mananas	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2
Cinzas (%)	0,620	0,547	0,720	0,651	0,659
<b>Metais (mg/kg)</b>					
Fe	9,67	11,60	8,89	11,60	12,90
Ca	1752,8	1986,3	2017,2	2151,9	2103,6
Cu	0,96	2,11	1,84	1,43	1,49
Mn	43,80	12,10	31,90	3,09	11,00
Mg	747,4	561,2	961,8	834,4	792,2
Na	57,2	76,9	59,2	75,3	46,2
K	44,5	34,5	35,0	61,5	40,5

M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

#### • Kappa e alvura

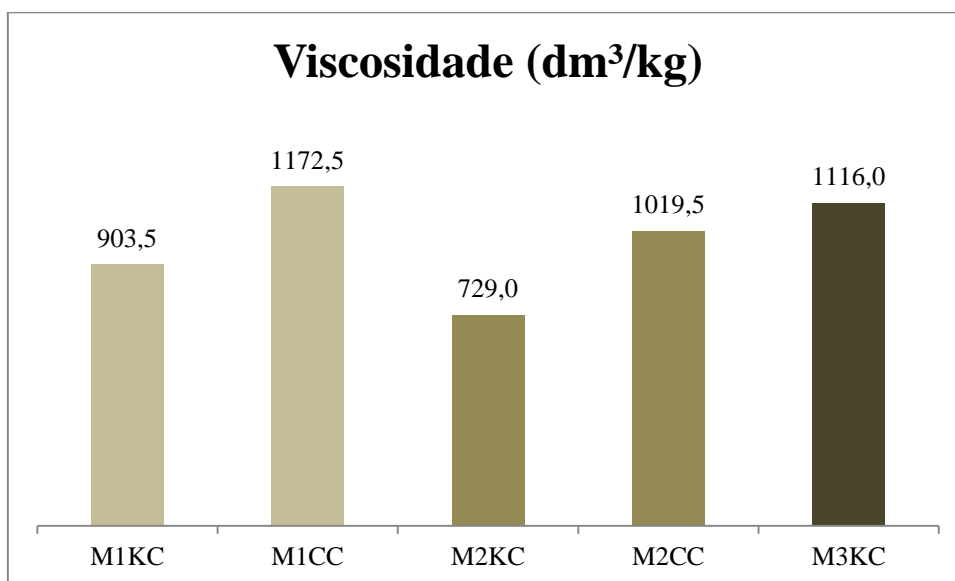
O número kappa é uma medida indireta para contabilizar a lignina residual existente na polpa, no entanto, nesta análise, também é contabilizado o conteúdo de ácidos hexenurônicos que são formados durante a polpação devido a modificações na estrutura das hemiceluloses (LI & GELLERSTEDT, 1997; COSTA & COLODETTE, 2007). O kappa real encontrado pode ser utilizado para calcular as cargas de oxigênio a serem utilizadas na etapa de pré-deslignificação com oxigênio através de um fator kappa, garantindo a mesma proporção de carga aplicada às diferentes madeiras com diferentes kappas. Após o cozimento, que teve por objetivo encontrar número kappa  $17 \pm 0,5$ , foram encontrados 16,9 para M1KC, 16,5 para M2KC, 17,5 para M3KC, 16,7 para M1CC e 17,2 para M2CC, valores estes apresentados na Tabela 10.

Os valores de alvura são importantes para os cálculos de ganho de alvura após a pré-deslignificação com oxigênio. Os valores de alvura obtidos foram 35,5 % ISO, 26,2 % ISO, 27,2 % ISO, 38,5 % ISO, 30,5 % ISO, respectivamente, para M1KC, M2KC, M3KC, M1CC e M2CC, apresentado na Tabela 10. As madeiras que passaram pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> apresentaram alvuras mais elevadas de suas polpas quando comparadas ao processo *Kraft convencional* tendo uma diferença de 3,0 % ISO para M1 e 4,3 % ISO para M2, mesmo atingindo valor kappa de  $17 \pm 0,5$ .

- **Viscosidade**

A viscosidade é muito utilizada nas indústrias como parâmetro para avaliar a degradação das fibras de forma indireta e sua influência sobre as propriedades físicas e mecânicas das polpas. Dessa forma, é um indicativo de seletividade do processo. Na Figura 1 estão apresentados os resultados para esse parâmetro.

**Figura 1.** Resultados de viscosidade das polpas marrons.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

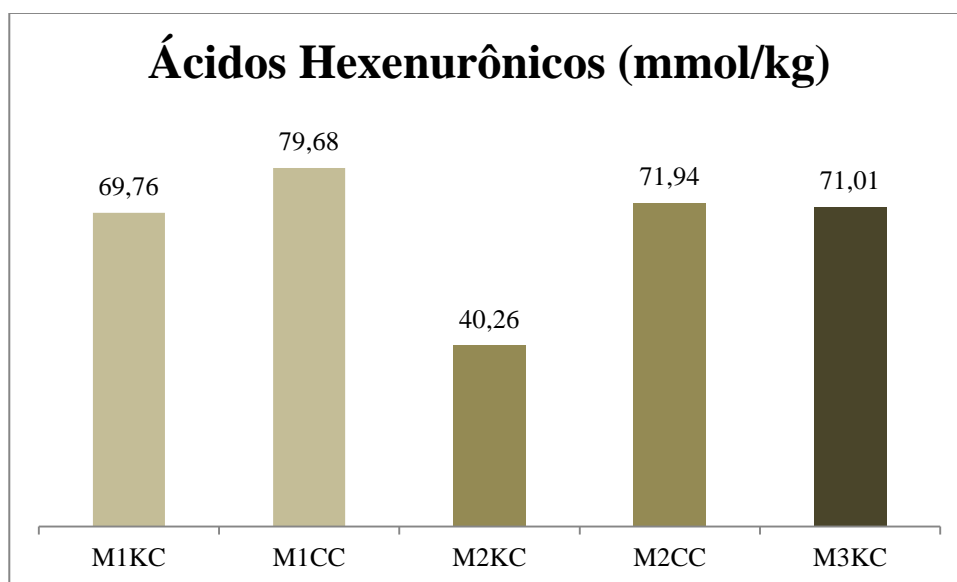
Segundo Rydholm (1965), quanto maior fator-H ou carga de álcali ativo, mais reações de despolimerização terminal ocorrem na cadeia polissacarídica. Nesse estudo podemos confirmar essa constatação, tendo em vista que os valores da relação viscosidade/kappa (seletividade) encontrados foram 53,46, 70,21, 44,18, 59,27 e 63,77 para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente. As polpas que foram produzidas com menor fator-H, M1CC, M1KC, M3KC, M2CC e M2KC, respectivamente em ordem crescente, apresentaram maiores viscosidades, 1172,5 dm<sup>3</sup>/kg para M1CC, 903,5 dm<sup>3</sup>/kg para M1KC, 1116,0 dm<sup>3</sup>/kg para M3KC, 1019,5 dm<sup>3</sup>/kg para M2CC e 729,0 dm<sup>3</sup>/kg para M2KC. As madeiras que passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> também apresentaram polpas com maiores níveis de viscosidades quando comparadas com as mesmas madeiras que passaram pelo processo *Kraft convencional*, tendo um incremento de 269 dm<sup>3</sup>/kg e 290,5 dm<sup>3</sup>/kg para M1 e M2, respectivamente. Como encontrado na literatura, o processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> melhora a distribuição da carga alcalina ao longo do processo de polpação, obtendo bons resultados no desempenho do cozimento, o que ocasiona uma maior

preservação dos carboidratos da polpa (SOUSA e SOARES, 2010), gerando, consequentemente maiores valores de viscosidade.

- **Conteúdo de ácidos hexenurônicos (HexA)**

De maneira geral, durante o processo de polpação química *Kraft* (neste estudo o processo *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>), a estrutura das hemiceluloses é modificada, e o conteúdo de xilanas nas polpas afeta consideravelmente o conteúdo de HexA. A formação do HexA se deve à remoção do metanol dos grupos ácidos 4-O-metilglucurônico no processo de polpação (LI, GELLERSTEDT, 1997). Na Figura 2 estão apresentados os valores encontrados de HexA nas respectivas polpas estudadas.

**Figura 2.** Resultados de HexA das polpas marrons.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

A formação e degradação dos ácidos hexenurônicos durante a polpação é influenciada por variáveis do processo, como tempo de polpação, temperatura e carga alcalina, bem como as interações entre elas (DANIEL et al., 2003; SIMAO et al., 2005), que é chamada de fator-H. Os fatores-H utilizados nas polpas M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC foram, respectivamente, 990, 878, 2014, 1352 e 990. Com os resultados apresentados na Figura 1, constata-se que um maior fator H aplicado durante a polpação *Kraft convencional* da amostra M2 gerou menor conteúdo de HexA (40,26 mmol/kg) quando comparado com M1 (69,76 mmol/kg) e M3 (71,01 mmol/kg). Este resultado está de acordo com a teoria anteriormente exposta de que a formação e a degradação do HexA é influenciada pelas condições do

processo, uma vez que a polpação *Kraft convencional* foi realizada sob condições mais amenas para as madeiras M1 e M3, a menor temperatura aplicada levou à menor degradação do HexA formado, ocasionando maior retenção geral de HexA.

Quando comparados os dois tipos de cozimento, *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, constata-se um aumento no conteúdo de HexA de 9,92 mmol/kg para M1 e de 31,68 mmol/kg para M2. Novamente essa variação é explicada pelo fator-H utilizado, sendo a diferença aplicada para M1 de 112 e para M2 de 665. Como a amostra M2 apresentou difícil cozinhabilidade, foi utilizada maior carga de álcali efetivo e temperatura no processo *Kraft convencional*, ocorrendo uma diferença brusca de fator-H quando realizado o processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, que, por ser mais seletivo, exigiu menor fator-H para resultar no mesmo número kappa.

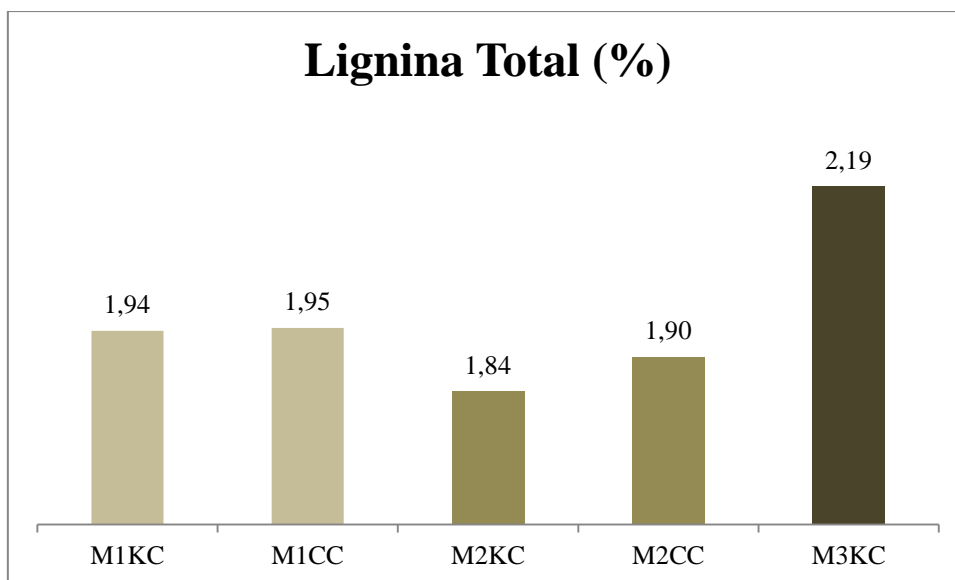
- **Extrativos na polpa**

Como visto anteriormente, os extrativos não são desejáveis devido à consequente utilização de maiores cargas de reagentes químicos tanto na etapa da polpação como na de branqueamento. As cinco polpas apresentaram resultados semelhantes quanto à presença de extrativos (0,15%, 0,18%, 0,11%, 0,15%, 0,21% para M1KC, M2KC, M3KC, M1CC e M2CC, respectivamente), sendo a amostra M3KC a que apresentou menor quantidade. Os diferentes cozimentos não influenciaram significativamente na remoção dos extrativos. O conteúdo de extrativos das polpas M1KC e M1CC permaneceram iguais e houve uma pequena diferença de 0,03% entre as polpas M2KC e M2CC, com o maior valor referente ao processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>.

- **Teor de lignina**

O objetivo da polpação química é ocasionar o desprendimento das fibras por meio da dissolução da lignina. Em geral, quanto menor o teor de lignina, melhor é o desempenho da matéria-prima durante a polpação. Na literatura relata-se que a razão S/G se correlaciona negativamente com a demanda efetiva de álcali e positivamente com o rendimento de polpa (MAGATON et al., 2009). A quantificação de lignina total está apresentada na Figura 3.

**Figura 3.** Quantificação de lignina total da polpa marrom.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

O tipo de cozimento não influenciou na remoção de lignina presente na madeira, sendo pequena a diferença dos valores de lignina total entre os processos *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. As polpas provenientes da madeira 1, M1KC e M1CC, apresentaram, respectivamente, 1,94% e 1,95% de lignina total, as polpas provenientes da madeira 2, M2KC e M2CC, apresentaram 1,84% e 1,90%, respectivamente, enquanto a polpa proveniente da madeira 3, M3KC, apresentou 2,19% de lignina total em sua composição. Atribui-se a pequena diferença entre os valores de lignina encontrados à diferença do número kappa real atingido por cada cozimento (16,9, 16,7, 16,5, 17,2, 17,5 para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente). Segundo Li e Gellerstedt (1997), uma forma de estimar o conteúdo de lignina residual nas polpas é através da determinação do número kappa.

- **Composição de carboidratos**

Durante o processo de polpação, os grupos terminais redutores do polímero dos carboidratos são atacados pelo álcali, ocasionando a dissolução dos carboidratos no licor negro. A reação não ocorre quando o álcali atinge as áreas cristalinas das moléculas de celulose ou quando a unidade terminal do açúcar é substituída por um grupo arabinose ou ácido urônico, nas xilanas. Quando a unidade terminal de açúcar é transformada em um grupo final mais estável ao álcali, não há dissolução dos carboidratos (BRÄNVALL, 2017).

O teor de carboidratos variou entre 78,5 a 82,1% para glicanas e 12,9 a 14,6% para xilanas, enquanto arabinanas, galactanas e mananas obtiveram proporções pouco

significantes. Os teores de celulose encontrados foram 80,6%, 78,3%, 81,8%, 80,0% e 78,3%, respectivamente para M1KC, M2KC, M3KC M1CC e M2CC. Não houve variação significativa na degradação dos carboidratos comparando as diferentes tecnologias de polpação, assim como Gomide et al. (1997), que analisaram o comportamento da madeira de *E. grandis* nos processos de polpação kraft convencional e modificado e não encontraram diferenças significativas entre os processos.

- **Conteúdo de Metais e Cinzas**

Metais de transição presentes na polpa celulósica apresentam efeito negativo quando em contato com o peróxido de hidrogênio. Segundo Lindholm (2000), as reações de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisadas pelos metais de transição, levam à perda do íon perhidroxila ( $\text{HOO}^-$ ), além de gerar radicais hidroxilas que podem causar danos aos polissacarídeos presentes na polpa (ALÉN, 2000). Os metais contabilizados no presente estudo foram Fe, Ca, Cu, Mn, Mg, Na e K, os quais apresentaram valores de 8,89 a 12,90 mg/kg, 1752,8 a 2151,9 mg/kg, 0,96 a 2,11 mg/kg, 3,09 a 43,80 mg/kg, 561,2 a 961,8 mg/kg, 46,2 a 76,9 mg/kg e 35,0 a 61,5 mg/kg, respectivamente.

Como observado, a amostra M3KC é a que apresenta maior valor de compostos inorgânicos presentes na polpa (cinzas). Pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> ser mais brando, ocasionou um leve aumento no teor de cinzas quando comparado às polpas do processo *Kraft convencional*. Para as amostras provenientes da madeira M1, a diferença foi de 0,031 % entre M1KC e M1CC e de 0,112% entre M2KC e M2CC.

### 4.3 Deslignificação com oxigênio - pré-O<sub>2</sub>

A pré-deslignificação com oxigênio é uma etapa essencial para que seja iniciada a sequência de branqueamento da polpa celulósica. Ela tem por objetivo a diminuição do conteúdo de lignina contendo grupos fenólicos livres (COLODETTE et al., 2007). Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de Pré-O<sub>2</sub> das cinco polpas estudadas.

**Tabela 11.** Resultados médios da deslignificação com oxigênio

Parâmetro	Amostra				
	M1KC	M2KC	M3KC	M1CC	M2CC



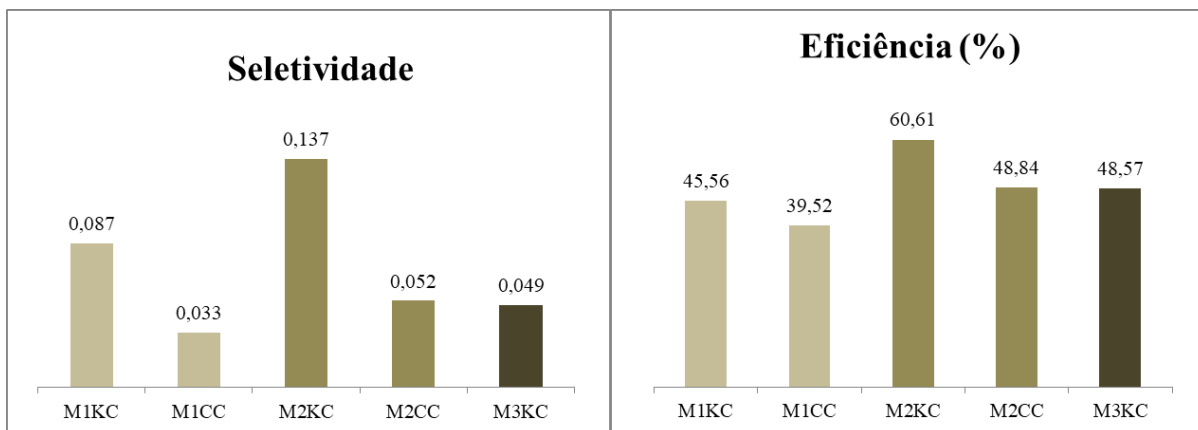
Número kappa	9,2	6,5	9,0	10,1	8,8
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	817	656	944	972	858
Alvura (% ISO)	51,88	44,52	41,02	53,43	49,82
Redução de kappa (%)	7,7	10,0	8,5	6,6	8,4
Perda de viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	88,8	73,0	172,0	200,5	161,5

M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

O número kappa, a viscosidade e a alvura das amostras que passaram pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> mostraram-se maiores quando comparados aos resultados obtidos pelas polpas provenientes do cozimento *Kraft convencional* das mesmas madeiras. Os resultados de kappa variaram de 6,5 a 10,1, tendo uma diferença discrepante entre a amostra M2KC das demais, a qual apresentou o menor valor kappa. Em relação à viscosidade, as polpas apresentaram perda entre 73 a 200,5 dm<sup>3</sup>/kg, sendo a maior diferença obtida pela amostra M2KC e a menor por M1CC. A viscosidade é uma maneira indireta de contabilizar os carboidratos presentes na polpa. A principal causa da degradação da celulose durante a deslignificação com oxigênio é o ataque dos radicais livres às unidades de carboidratos; estes radicais são produzidos pela reação entre espécies de oxigênio com grupos hidroxila fenólicos da lignina (JI et al, 2009). Em condições alcalinas, os grupos carbonila promovem reações de eliminação beta, causando clivagem oxidativa de polissacarídeos com cadeias menores e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade da polpa (MARTINO & COLODETTE, 2015).

Segundo Ventorim e colaboradores (2006), a polpa marrom com alta viscosidade apresenta maior perda de viscosidade durante a deslignificação com oxigênio. Isso também foi observado no presente estudo. A elevada queda de viscosidade das amostras M3KC, M1CC e M2CC, que passaram por condições mais brandas de cozimento, ocasionou baixa seletividade e eficiência durante a Pré-O<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 4.

**Figura 4.** Seletividade e eficiência da deslignificação com oxigênio.



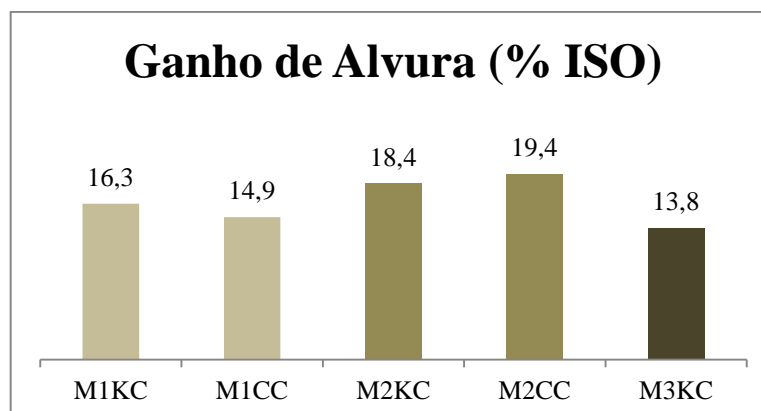
M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

A eficiência e a seletividade das polpas M1CC, M2CC e M3KC, que passaram por condições mais brandas de polpação, apresentaram-se menores quando comparadas à M1KC e M2KC. Os resultados encontrados para seletividade foram 0,087, 0,033, 0,137, 0,052 e 0,049, respectivamente para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC. Já os valores de eficiência encontrados foram 45,56 %, 39,52 %, 60,61 %, 48,84 % e 48,57 % para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente.

A eficiência da deslignificação com oxigênio é afetada negativamente pelo HexA, pois o O<sub>2</sub> não reage com esse grupo, e é contabilizado na medição do número kappa (COLODETTE et al., 2007), assim, o menor teor de HexA da amostra M2KC, fruto da alta carga de álcali efetivo utilizada na etapa de polpação, levou esta a uma maior eficiência. Nota-se que os valores de eficiência de deslignificação foram relativamente altos (39,52-60,61 %).

A alvura é uma propriedade óptica geralmente utilizada na avaliação da qualidade da polpa celulósica, a qual é medida a reflectância difusa no azul, no comprimento onda de 457 nm. O ganho de alvura das amostras após a pré-deslignificação com oxigênio está apresentado na Figura 5.

**Figura 5.** Ganho de alvura após a deslignificação com oxigênio.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

As polpas marrons que apresentavam maior teor de lignina insolúvel obtiveram menores ganhos de alvura após a deslignificação com oxigênio, sendo M2CC a que apresentou maior ganho dentre as demais, aumentando em 19,4% ISO, enquanto M1KC, M1CC, M2KC e M3KC obtiveram 16,3 % ISO, 14,9 % ISO, 18,4 % ISO e 13,8 % ISO.

#### 4.4 Branqueamento ECF

A sequência de branqueamento  $D_{hot}(EP)DP$  foi aplicada às cinco polpas com o intuito de atingir a alvura de 90% ISO. As cargas utilizadas para cada amostra foram obtidas através de interpolação. Os resultados obtidos por cada clone estão apresentados na Tabela 12. Os resultados detalhados e condições experimentais encontram-se nos quadros do Apêndice (Quadros 3-7).

**Tabela 12.** Resultados do branqueamento pela sequência  $D_{hot}(EP)DP$

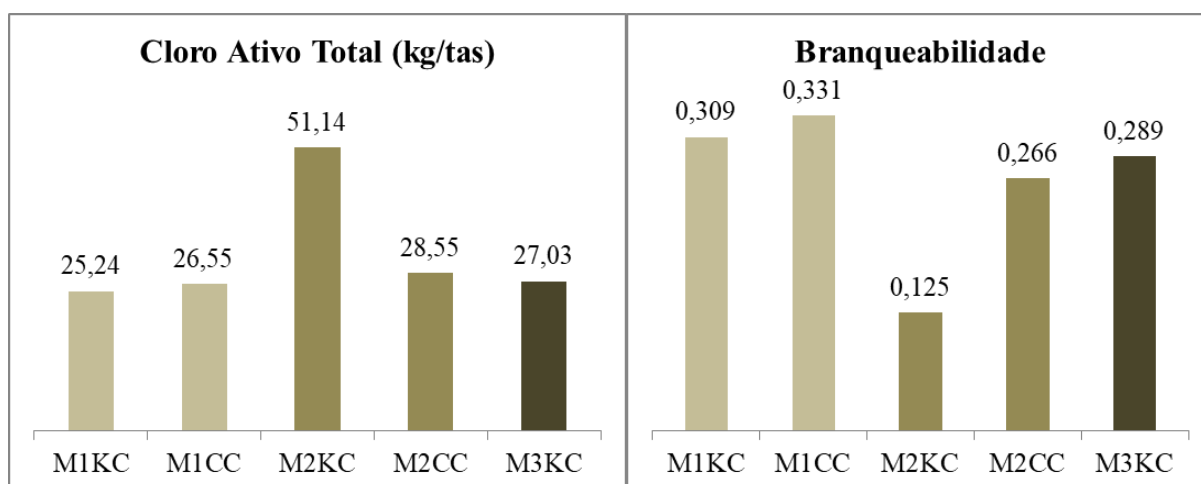
Amostra	M1KC	M1CC	M2KC	M2CC	M3KC
Número kappa polpa pré-O <sub>2</sub>	9,2	10,1	6,5	8,8	9,0
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	6,1	6,6	16,0	7,4	6,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Cloro ativo total, kg/tas	25,2	26,6	51,1	28,6	27,0
Branqueabilidade	0,309	0,331	0,125	0,266	0,289
Número kappa	1,4	1,3	0,1	1,2	1,2
Alvura, % ISO	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Reversão de alvura, % ISO	2,1	2,3	1,5	1,6	1,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	661	752	452	717	740

M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

As cargas de ClO<sub>2</sub> aplicadas nas amostras M1KC e M1CC não apresentaram grande diferença, 6,10 e 6,60 kg de dióxido de cloro por tonelada de polpa, respectivamente. Já para

as amostras M2KC e M2CC houve grande variação de carga aplicada. A amostra M2KC, que passou pelo processo *Kraft convencional*, necessitou de 15,95 kg de dióxido de cloro por tonelada de polpa, enquanto a polpa M2CC necessitou de 7,36 kg de dióxido de cloro por tonelada de polpa, sendo essa diferença de carga aplicada maior que o dobro. Já a polpa M3KC necessitou de carga semelhante à polpa M1CC, gastando 6,78 kg de dióxido de cloro por tonelada de polpa para atingir a alvura almejada. Esse fato pode ser atribuído ao maior conteúdo de lignina na composição do número kappa e menor teor de HexA nas polpas provenientes do processo *Kraft convencional*, o que interfere na branqueabilidade (COSTA; COLODETTE, 2001). Na Figura 6 estão apresentadas as cargas utilizadas de cloro ativo total para cada amostra e seus respectivos valores de branqueabilidade.

**Figura 6.** Consumo de cloro ativo total e branqueabilidade das polpas após sequencia  $D_{hot}(EP)DP$ .



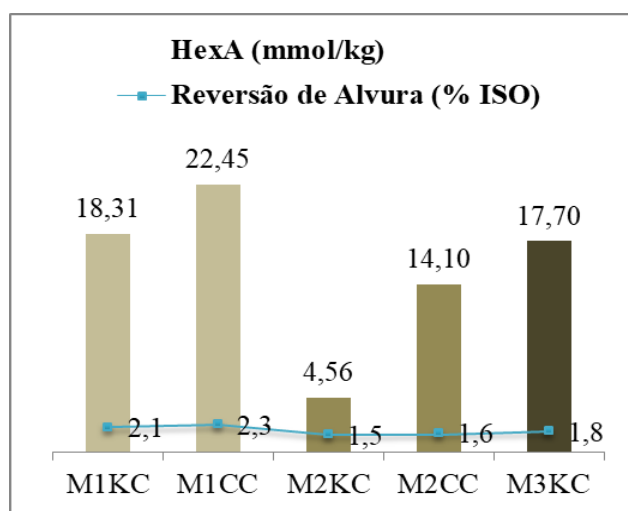
M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Os consumos de cloro ativo total variaram de 25,24 a 51,14 kg/tsa. As polpas que passaram pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> obtiveram maiores resultados de branqueabilidade em relação às polpas provenientes da mesma madeira que passaram pelo *Kraft convencional*, 0,309 para M1KC e 0,331 para M1CC, enquanto a diferença entre as polpas provenientes da amostra M2 foram mais discrepantes, sendo 0,125 para M2KC e 0,266 para M2CC. De forma geral, pode-se afirmar que o tipo de cozimento não interfere significativamente no consumo de reagentes no branqueamento quando a madeira de eucalipto apresenta boa polpabilidade. Porém, a madeira de eucalipto que apresenta baixas propriedades para polpação, com rendimentos baixos no processo *Kraft convencional*, submetida ao processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, apresenta grande incremento na

branqueabilidade, necessitando menor carga de reagente para atingir a mesma alvura. A grande diferença de cloro ativo total necessário para a amostra M2KC em comparação com todas as outras polpas, provavelmente se relaciona ao conteúdo de HexA presente nessa amostra.

Polpas branqueadas contêm pequenas quantidades de substâncias leucocromóforas, que dependendo das condições de umidade, temperatura e pH podem sofrer reações de oxirredução, e se converter em grupos cromóforos. Este é um tipo de fenômeno comumente observado no setor de celulose, que dependendo das condições de armazenamento e do tempo, leva ao amarelecimento, sendo denominado de reversão de alvura. Há relatos na literatura de que o estágio final com peróxido de hidrogênio apresenta menor reversão de alvura e, em geral, melhor potencial para produção de papel quando comparado ao estágio final com dióxido de cloro, porém o mesmo gera polpas com menor viscosidade intrínseca (CARVALHO et al., 2008). Na Figura 7 estão apresentados os resultados de HexA, reversão de alvura e viscosidade encontrados nas polpas branqueadas.

**Figura 7.** Resultados de HexA e reversão de alvura após branqueamento.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Buchert et al, (1997) afirmam que a reversão de alvura é proporcional ao conteúdo de HexA na polpa. Os resultados obtidos de HexA (18,31, 22,45, 4,56, 14,10, 17,70 mmol/kg para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente) e de reversão de alvura (2,1, 2,3, 1,5, 1,6 e 1,8% ISO para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente), corroboram com essa teoria. Vale ressaltar que foi necessário ajuste de pH (entre 5,5 e 6,0) para a produção das folhas de teste para análise de reversão, o que pode variar em escala

industrial. O HexA consome os reagentes químicos branqueadores, causando um aumento na sua capacidade de quelar metais e, conseqüentemente, uma maior reversão de alvura. No entanto, há indícios de que o HexA pode proteger xilanas contra reações de despolimerização terminal, de modo que sua presença na polpa preserva o rendimento em etapas alcalinas (MARTINO et al. 2013). Provavelmente essa é uma das causas das polpas que apresentaram maior viscosidade coincidirem com os maiores valores de HexA encontrados.

Nota-se que as polpas que passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> obtiveram valores de viscosidade superiores quando comparadas às mesmas madeiras que por sua vez passaram pelo processo *Kraft convencional*, sendo as amostras obtidas da madeira M2 as que apresentaram maior diferença, como esperado, visto os parâmetros anteriormente avaliados, como cloro ativo total e branqueabilidade. A utilização de altas cargas de reagentes no branqueamento prejudicam a integridade dos carboidratos, gerando polpas com propriedades físicas e mecânicas inferiores.

- **Composição de carboidratos da polpa branqueada**

A celulose é um carboidrato formado exclusivamente por cadeias de glicose que estão ligadas por ligações  $\beta$  glicosídicas. Como os reagentes oxidantes do branqueamento degradam os carboidratos, é desejável que haja um elevado teor de carboidratos na polpa e, principalmente, que a integridade deste seja mantida. Quanto maior a viscosidade intrínseca, maior a integridade da fibra de celulose, o que proporciona propriedades de resistência física e mecânica mais elevadas ao papel produzido. Na Tabela 13 estão apresentados os teores de carboidratos encontrados nas polpas após o branqueamento.

**Tabela 13.** Teores de carboidratos presentes nas polpas branqueadas.

Carboidratos (%)	Amostra				
	M1KC	M1CC	M2KC	M2CC	M3KC
Arabinana	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Galactana	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
Glicana	81,9	82,0	80,9	80,3	83,1
Xilana	12,7	13,0	14,7	14,3	12,3
Manana	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3

M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M3KC – amostra M3 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Os teores de glicanas obtidos pelas amostras foram 81,9%, 82,0%, 80,9%, 80,3% e 83,1% para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente. Os teores de

arabinanas, galactanas e mananas mantiveram-se baixos, já os teores de xilanas, que é o composto majoritário da hemicelulose em folhosas, foram 12,7%, 13,0%, 14,7%, 14,3% e 12,3% para M1KC, M1CC, M2KC, M2CC e M3KC, respectivamente. Os diferentes processos de polpação não apresentaram diferença significativa na composição de carboidratos.

As hemiceluloses proporcionam proteção à cadeia celulósica durante o branqueamento, além de gerarem melhoria na refinabilidade da polpa branqueada. As hemiceluloses são muito hidrofílicas, devido às suas estruturas ramificadas e amorfas, o que facilita o inchamento das fibras através da absorção de água, promovendo a lubrificação interna e aumentando tanto a flexibilidade das fibras quanto a área de contato entre as mesmas (MANFREDI et al., 2013).

#### **4.5 Propriedades físicas, mecânicas e ópticas das polpas avaliadas**

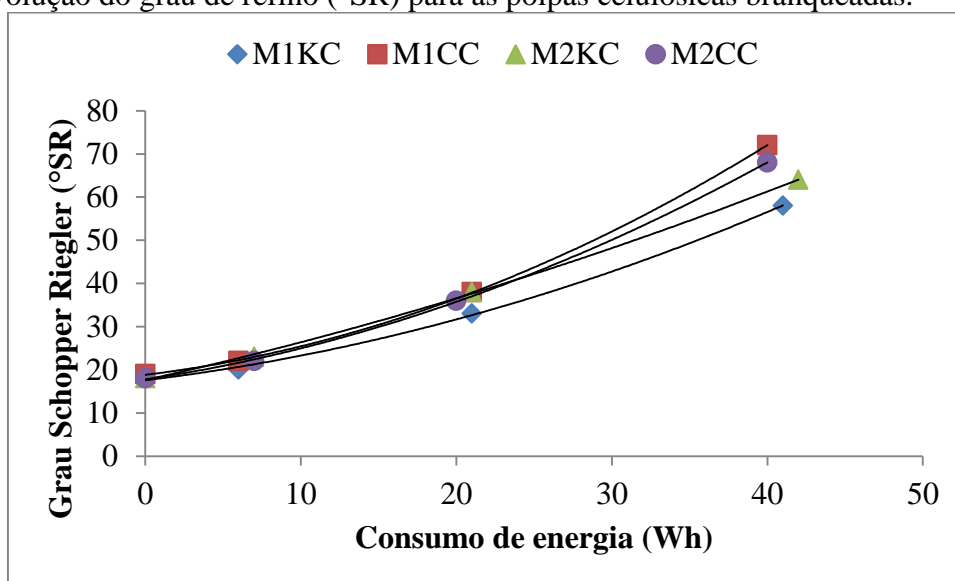
As polpas provenientes das madeiras M1 e M2 de ambos os cozimentos, após terem passado pelo processo de branqueamento, foram refinadas em moinho laboratorial PFI e avaliadas quanto suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, com o objetivo de caracterizar a qualidade para produção de papéis *tissue*, imprimir e escrever (*P&W*), ou outra categoria adequada em função das características obtidas.

##### **4.5.1 Refinabilidade das Polpas**

O refino é uma etapa muito importante na produção de papel, este tem por objetivo aumentar a capacidade de ligação através do intumescimento das fibras (REINER, 1994). As amostras passaram por três diferentes níveis de intensidade de refino (500, 1500 e 3000 revoluções – REV - do PFI), além da confecção de folhas para teste referência, sem ter passado pelo refino, ou seja, (zero revoluções). Uma forma de avaliar o refino é através da propriedade de resistência à drenagem, expressa em graus Schopper Riegler ( $^{\circ}$ SR). Portanto, quanto maior o escoamento, menor a resistência à drenagem e, conseqüentemente, menor  $^{\circ}$ SR. Essa propriedade é de relevante importância para a fabricação de papel, pois influencia na velocidade de formação da folha de papel, prensagem da folha nas máquinas de papel e consumo de energia para secagem do mesmo.

Na Figura 9 está apresentado o comportamento das quatro polpas celulósicas durante a etapa de refino. As equações ajustadas à tendência de respostas das polpas ao refino, expressa em  $^{\circ}$ SR, em relação ao consumo de energia, estão apresentadas no Apêndice (Quadro 7).

**Figura 9.** Evolução do grau de refino ( $^{\circ}\text{SR}$ ) para as polpas celulósicas branqueadas.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

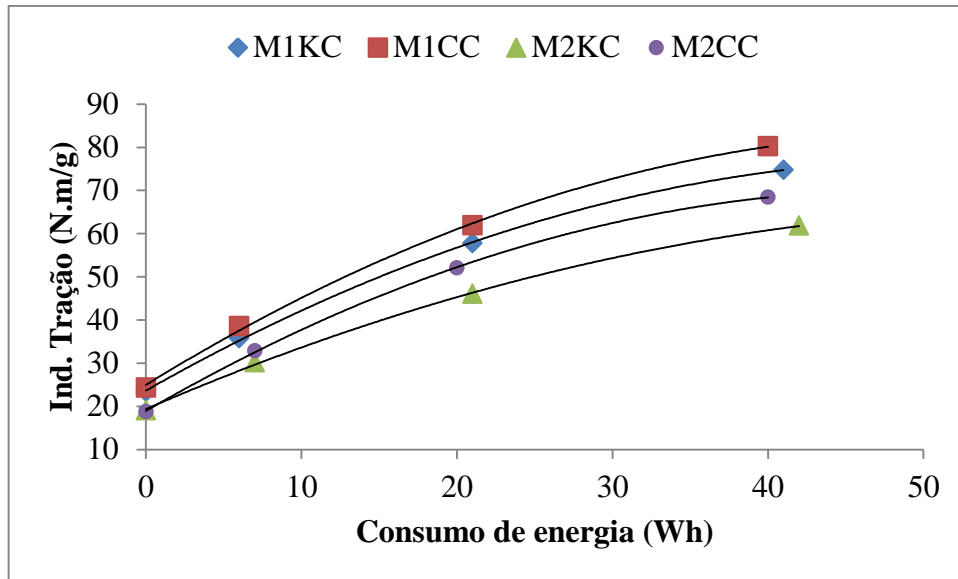
As amostras que passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> (M1CC e M2CC) exibiram tendência de menor consumo energético para atingir o mesmo grau de refino ( $^{\circ}\text{SR}$ ), sendo a polpa M1KC a que obteve maior demanda energética. Uma possível causa desse efeito do cozimento é a maior preservação dos carboidratos presentes nas polpas que passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>.

#### 4.5.2 Índice de Tração

O índice de tração é obtido através da ruptura do corpo de prova que sofre uma força de tração, e está relacionada com a largura e gramatura do corpo de prova, ou seja, é a força máxima tracionada por unidade de largura e gramatura que o papel suporta antes de se romper. Este princípio também está relacionado ao alongamento. O alongamento é a deformação causada no papel, antes que ele se rompa, quando é submetido a um esforço de tração, portanto os valores obtidos de alongamento sofrem interferência dos mesmos fatores que afetam a resistência à tração, expresso em porcentagem, no ponto equivalente de máxima tração. Alguns fatores que afetam a resistência à tração são refino, resistência individual das fibras, formação e estrutura do papel e características morfológicas das fibras, principalmente comprimento da fibra. Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os resultados desse parâmetro e suas respectivas significâncias.

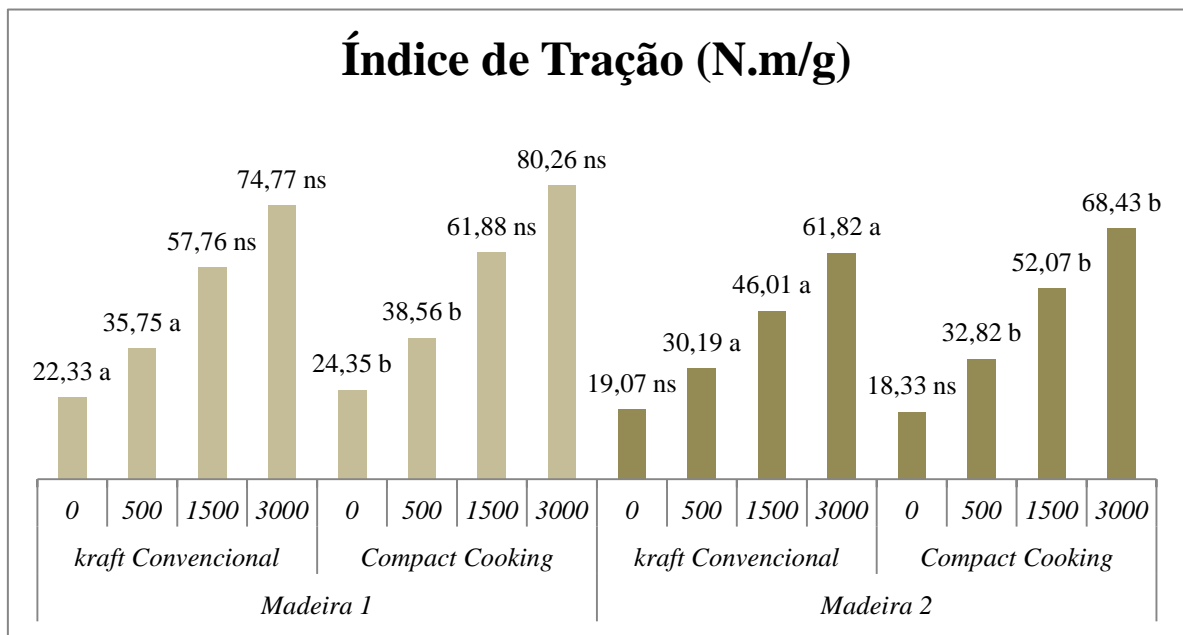
**Figura 10.** Tendência das curvas do índice de tração em função do consumo energético.





M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

**Figura 11.** Índice de Tração em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



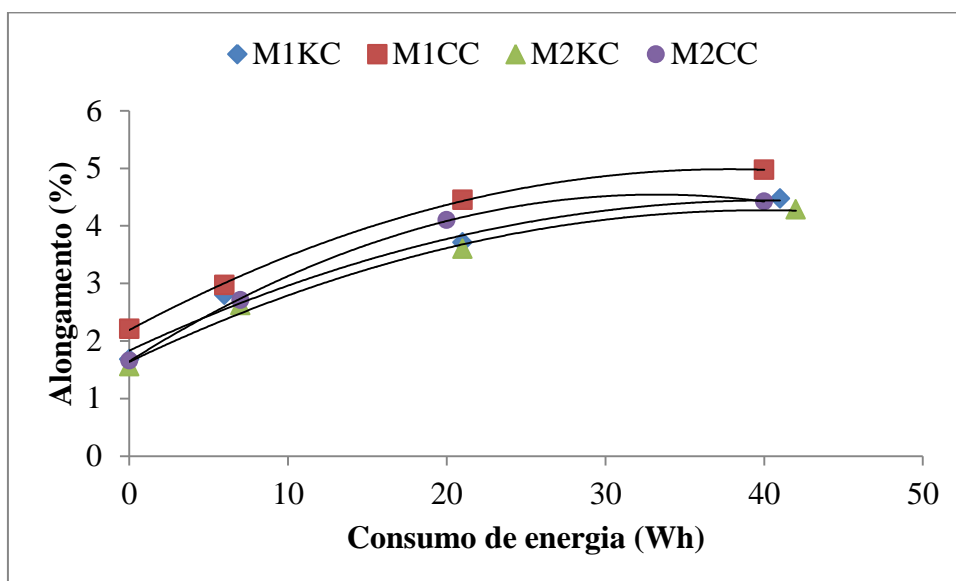
Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

Foram comparados os resultados dos dois tipos de cozimento da mesma madeira. Para a M1KC e M1CC, nas polpas referência (que não passaram pelo refino) e as que passaram pelo refino a 500 revoluções do moinho, obtiveram diferença significativa pelo teste t a 5 % de significância. Já para M2KC e M2CC ocorreu diferença significativa para a maioria dos

níveis de refino aplicados, apenas as amostras referência (que não passaram por refino) não apresentaram diferença segundo o teste t a 5 % de significância.

Uma explicação para a diferença de comportamento das polpas é a baixa qualidade das polpas produzidas da madeira M2. Ambas as polpas M2KC e M2CC apresentaram baixo valor de viscosidade (Figura 7), portanto, apresentam um menor teor de carboidratos preservados. Na Figura 12 estão apresentados os resultados obtidos para os testes de alongamento dos papéis.

**Figura 12.** Resultados de alongamento relacionados ao consumo de energia.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

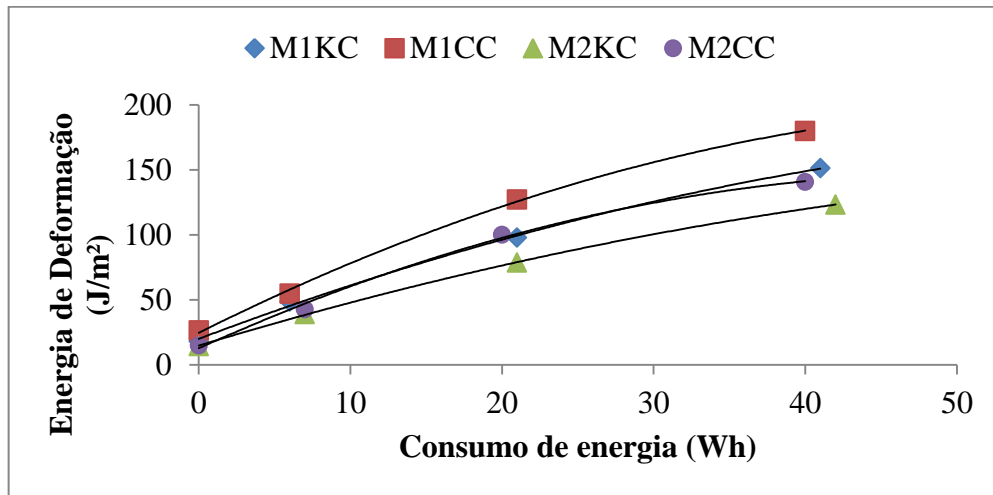
Como esperado, a amostra M1CC obteve maiores valores de alongamento, assim como ocorreu para o índice de tração.

#### 4.5.3 Energia de Deformação (TEA)

Assim como o índice de tração, a energia de deformação ou *Tensile Energy Absorption* (TEA) é fortemente influenciada pela capacidade de ligação interfibras. Essas ligações são fundamentais para a resistência da folha, mas em excesso podem afetar algumas propriedades como porosidade, opacidade, volume específico aparente maciez e estabilidade dimensional. Essa capacidade ligação interfibras pode estar associada ao teor de hemicelulose presente na polpa, à capacidade de colapsamento, ao teor de finos, à degradação das cadeias de celulose e à população fibrosa (FOELKEL, 2009).

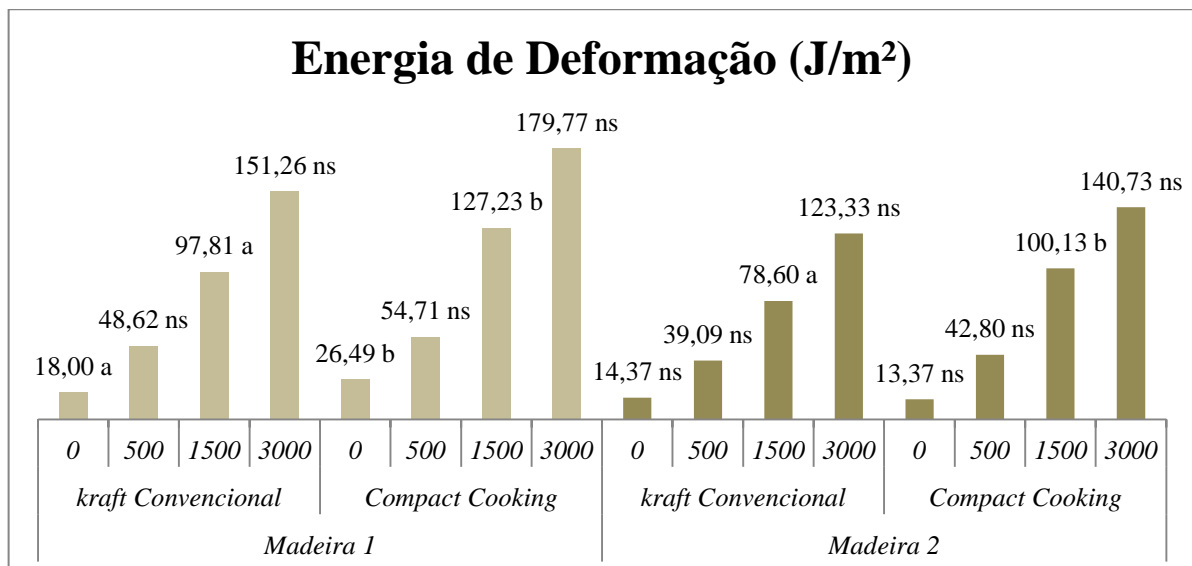
Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas as curvas de tendência de cada amostra em função da energia consumida no refino e os valores obtidos de energia de deformação em função do número de revoluções sofridas no refino com suas diferenças estatísticas segundo teste t e a 5 % de significância, respectivamente.

**Figura 13.** Tendência das curvas de energia de deformação em função do consumo energético no refino.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

**Figura 14.** Energia de deformação em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



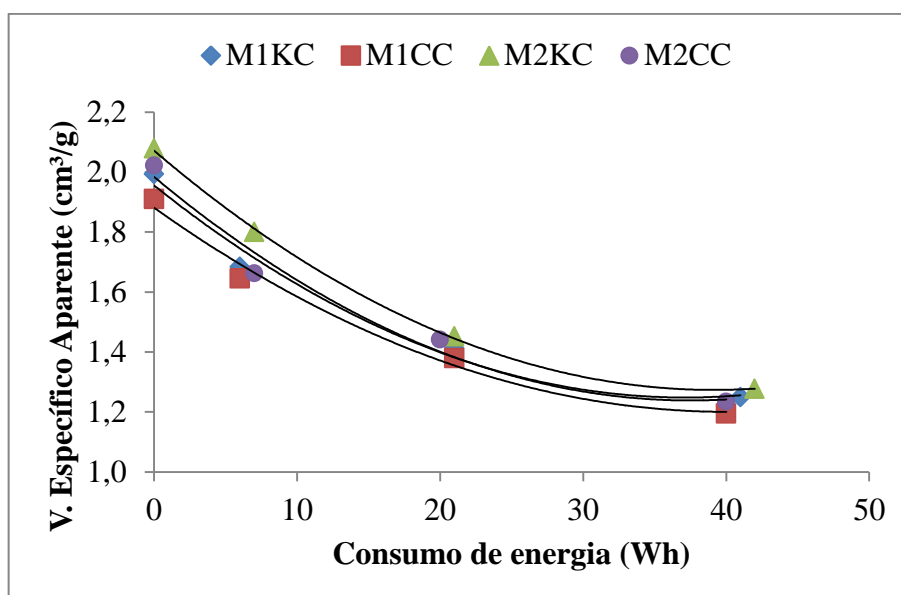
Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

As amostras M1KC e M1CC apresentam resultados superiores às amostras M2KC e M2CC, o que já era esperado pela baixa viscosidade (Figura 7) das amostras M2KC e M2CC, indicativa de degradação das cadeias celulósicas e também das hemicelulosas.

#### 4.5.4 Volume Específico Aparente

O volume específico aparente (VEA) é a propriedade que expressa o volume das folhas e relaciona à espessura da folha a uma determinada gramatura. Essa é uma das propriedades de grande relevância na produção de papéis *tissue*. Influencia na porosidade, maciez e, principalmente, no volume do produto. Na Figura 15 estão apresentados os resultados obtidos de VEA.

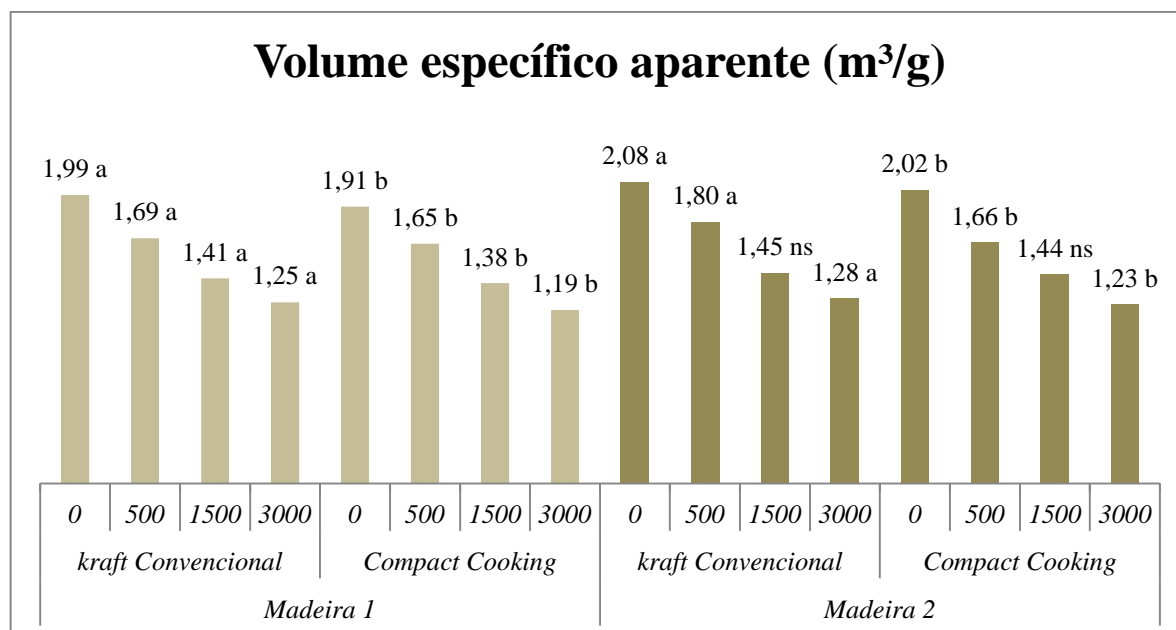
**Figura 15.** Tendência das curvas de volume específico aparente em relação à energia gasta pelo refino.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Ao se comparar o efeito dos dois tipos de cozimento, mostrados na Figura 16, as polpas que passaram pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> apresentaram menores volumes de suas folhas em relação às das polpas *Kraft convencional* provenientes de suas respectivas madeiras. Apenas a madeira M2 a 1500 revoluções não apresentou diferença significativa pelo teste t a 5 % de significância quando comparados os cozimentos. Os resultados estão apresentados na Figura 16.

**Figura 16.** Volume específico aparente em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

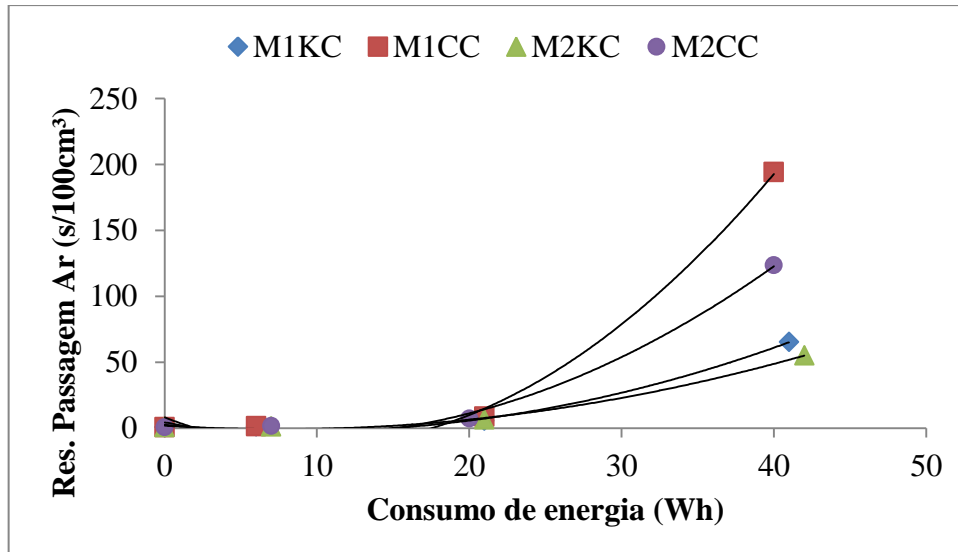
O VEA está diretamente ligado à capacidade de colapsamento das fibras e sua conformabilidade na formação do papel, dessa forma, pode-se afirmar que as polpas provenientes da madeira M1, principalmente M1CC, a qual passou pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, dispõem de maior superfície de contato entre as fibras, o que ocasiona maior número de ligações interfibrilares por sofrerem maior capacidade de colapso durante a formação das folhas, gerando assim, menores valores de VEA.

#### 4.5.5 Resistência à Passagem de Ar

A resistência à passagem de ar (RPA) representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através do papel. Essa propriedade sofre grande influência das características morfológicas da fibra e também de características de formação do papel, como colapsamento, conformabilidade das fibras à estrutura do papel e potencial de ligação interfibras, estando diretamente relacionada ao refino. Essa propriedade depende fundamentalmente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros (D'ALMEIDA, 1988).

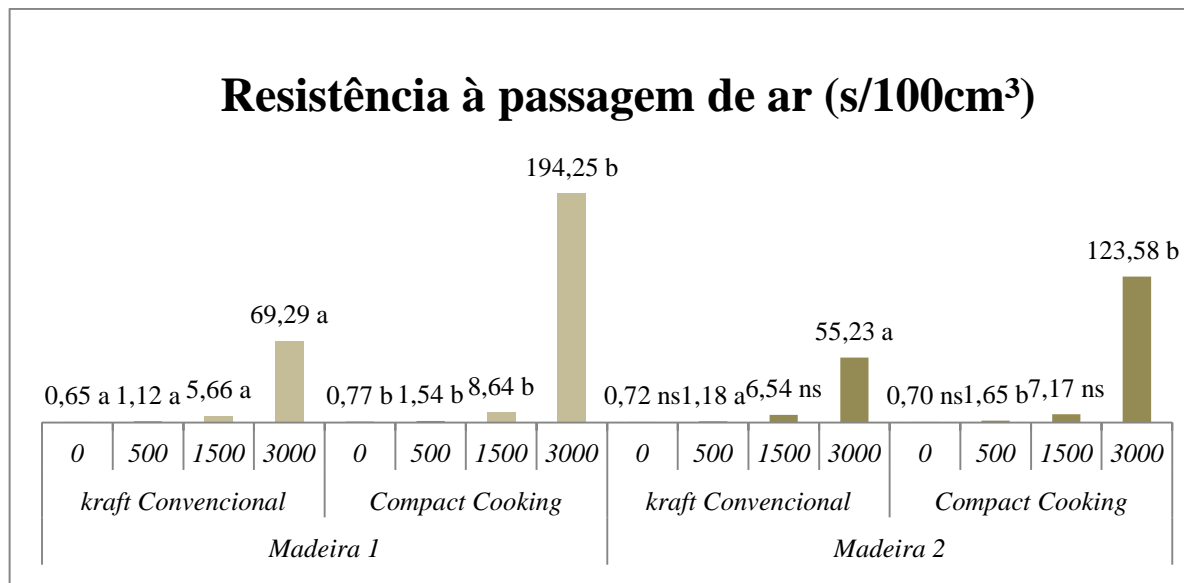
A Figura 17 apresenta a tendência das curvas de resistência à passagem de ar para os papéis produzidos em função do consumo de energia no refino. Na Figura 18 estão representados os valores encontrados para cada amostra e quando diferiram estatisticamente pelo teste t a 5 % de significância.

**Figura 17.** Tendência das curvas de RPA em relação ao consumo de energia no refino.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

**Figura 18.** Resistência à passagem de ar em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

Em geral, as folhas produzidas com as amostras M1CC e M2CC, apresentaram quando comparadas em seus respectivos níveis de revoluções do moinho, mais alta resistência à passagem de ar, o que leva a supor que o cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> é mais seletivo, não degrada tanto os carboidratos quanto o *Kraft convencional*, o que faz com que as fibras tenham uma maior superfície de contato e maior número de ligações interfibras. Os resultados são congruentes à propriedade VEA, onde ocorreu tendência de diminuição do valor para polpas produzidas pelo processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>, sugerindo menor porosidade e maior

número de ligações interfibras do papel formado e, portanto, maior valor de resistência à passagem de ar.

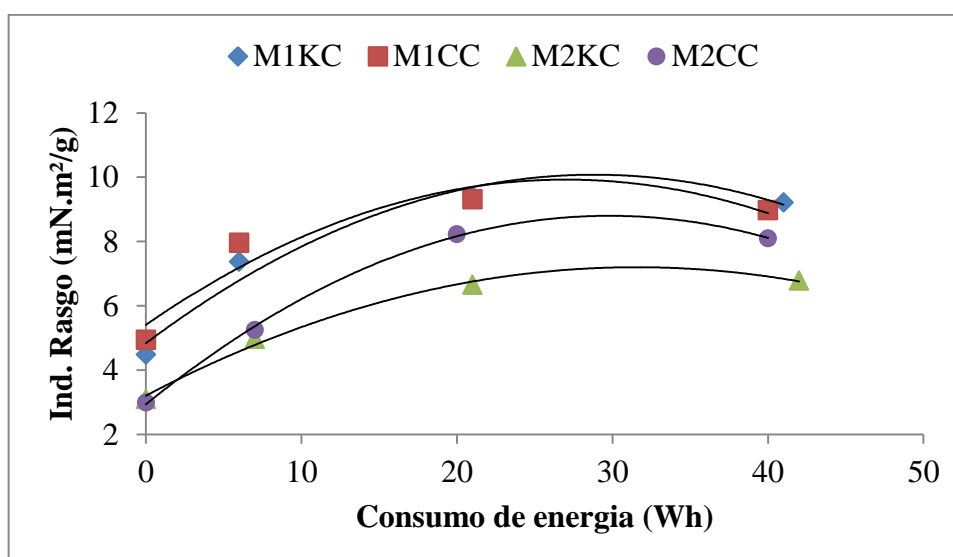
Nota-se diferença significativa em todos os níveis de refino quando comparadas as amostras M1KC e M1CC. Já as amostras M2KC e M2CC apresentaram diferença significativa apenas nos níveis de refino de 500 e 3000 revoluções do moinho.

#### 4.5.6 Índice de Rasgo

A resistência ao rasgo é altamente dependente do comprimento da fibra, sua espessura de parede, resistência individual das fibras e das ligações interfibras. É um parâmetro importante a ser avaliado para produção de papéis que em sua utilização são submetidos à força de rasgo. O índice de rasgo (IR) é obtido pela razão entre a força média gasta para rasgar a folha pela gramatura (D'ALMEIDA, 1988).

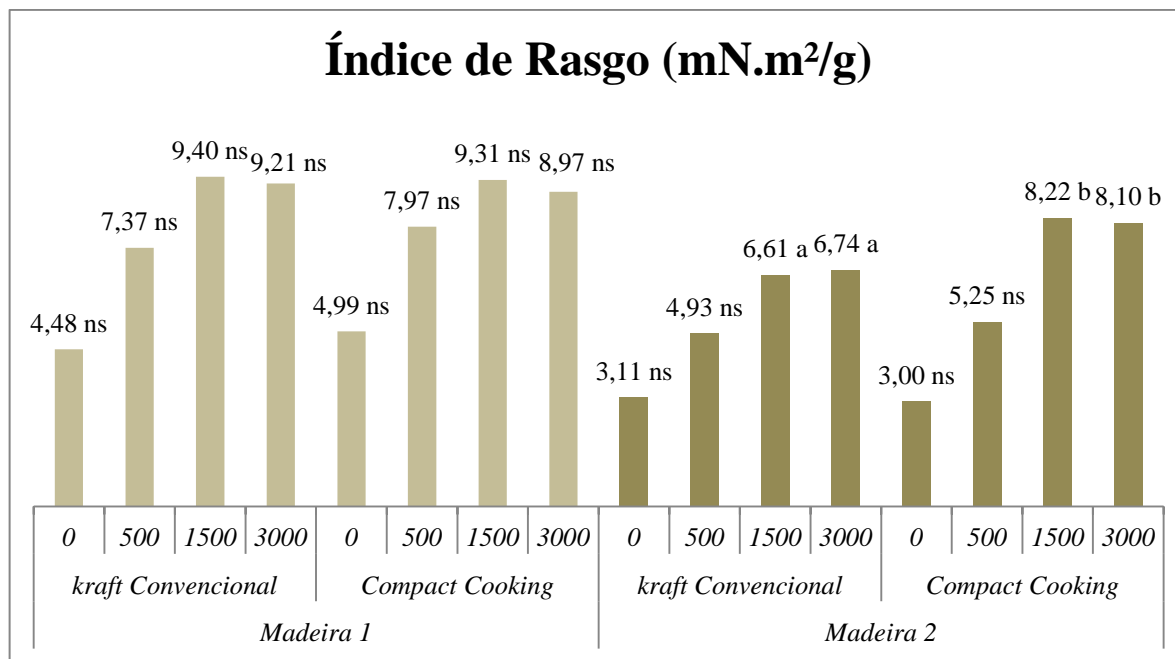
As Figuras 19 e 20 apresentam a tendência das curvas da propriedade de IR para os papéis produzidos em função do consumo energético do refino e pelo número de revoluções do moinho, para as polpas de ambas as madeiras que passaram pelos diferentes tipos de cozimento.

**Figura 19.** Tendência das curvas de índice de rasgo em função do consumo de energia do refino.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

**Figura 20.** Índice de Rasgo em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

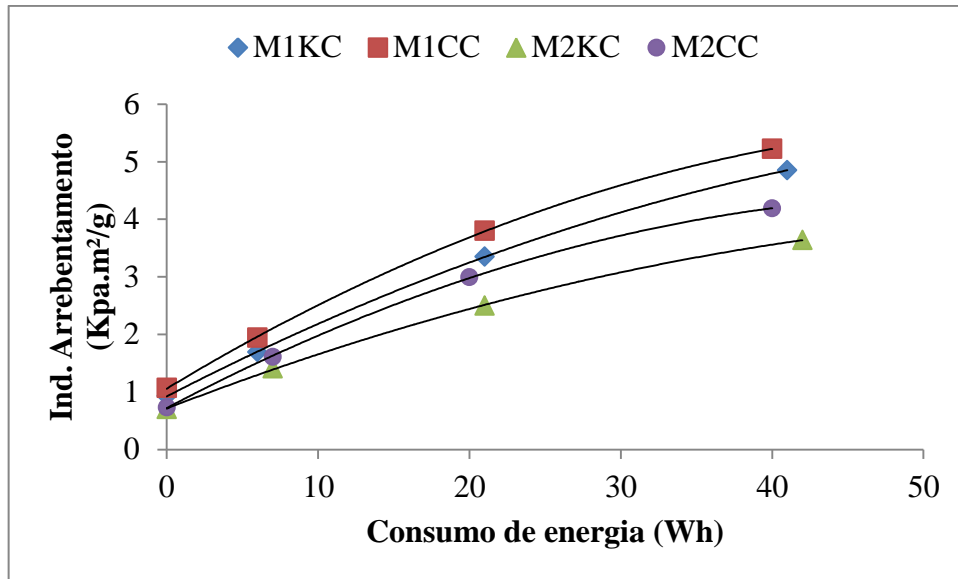
Para as amostras M1KC e M1CC, não foi observada diferença significativa segundo o teste t a 5% de significância. Já para as amostras M2KC e M2CC, houve respectivamente, diferença significativa a 1500 e 3000 revoluções do moinho PFI, sendo a amostra M2CC a que obteve melhores resultados. Para esse parâmetro, o tipo de cozimento não influenciou significativamente quando comparados os processos *Compact Cooking*<sup>TM</sup> e *Kraft convencional* para a mesma madeira, porém a baixa viscosidade, indicativo de alta degradação da cadeia celulósica, das polpas produzidas provenientes da madeira M2, principalmente M2KC influenciou negativamente no parâmetro avaliado.

#### 4.5.7 Índice de Arrebatamento

A resistência ao arrebatamento é obtida através da resposta máxima que uma única folha de papel pode suportar, sob as condições de ensaio, uma pressão aplicada. Essa pressão é crescente e uniformemente distribuída e aplicada perpendicularmente à superfície do papel, transmitida por um diafragma elástico de área circular (SMOOK, 1990). O índice de arrebatamento (IA) é obtido através do valor da resistência encontrado dividido pela gramatura do papel. Nas Figuras 21 e 22 estão expressos os resultados encontrados.

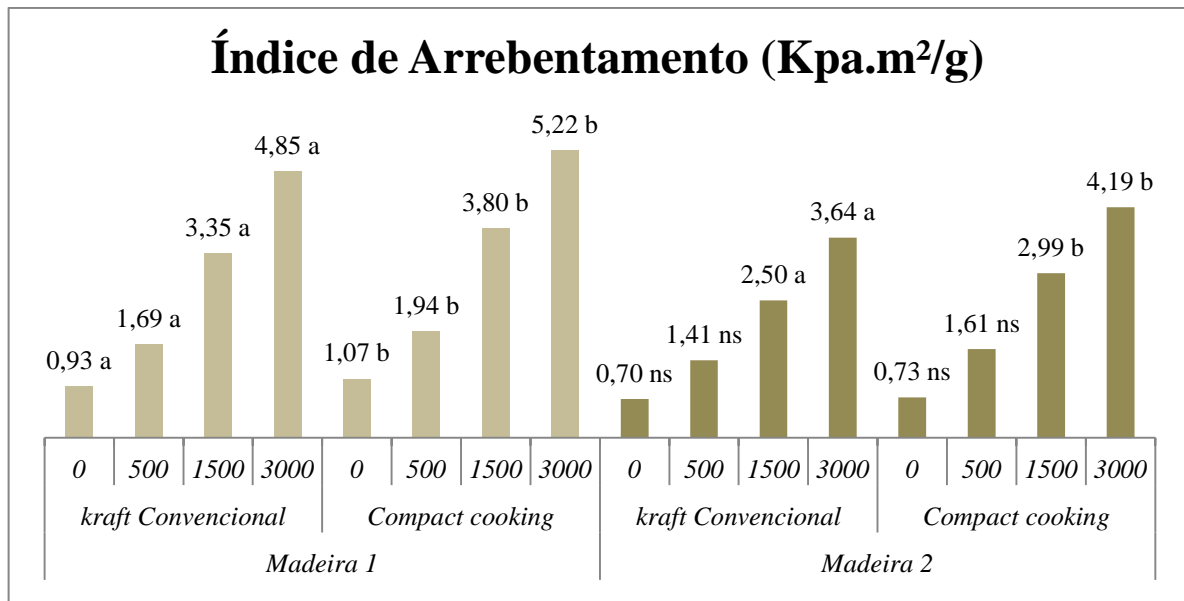
**Figura 21.** Tendência das curvas do índice de arrebatamento em relação ao consumo de energia do refino.





M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

**Figura 22.** Índice de Arrebetamento em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

Ocorre diferença significativa nas polpas provenientes da madeira M1 em todos os níveis de intensidade de refino (revoluções do moinho PFI) da polpa, pelo teste t a 5% de significância, havendo, portanto, interferência do tipo de cozimento. Já as polpas provenientes da madeira M2 apresentaram diferença significativa apenas a 1500 e 3000 revoluções do moinho PFI.

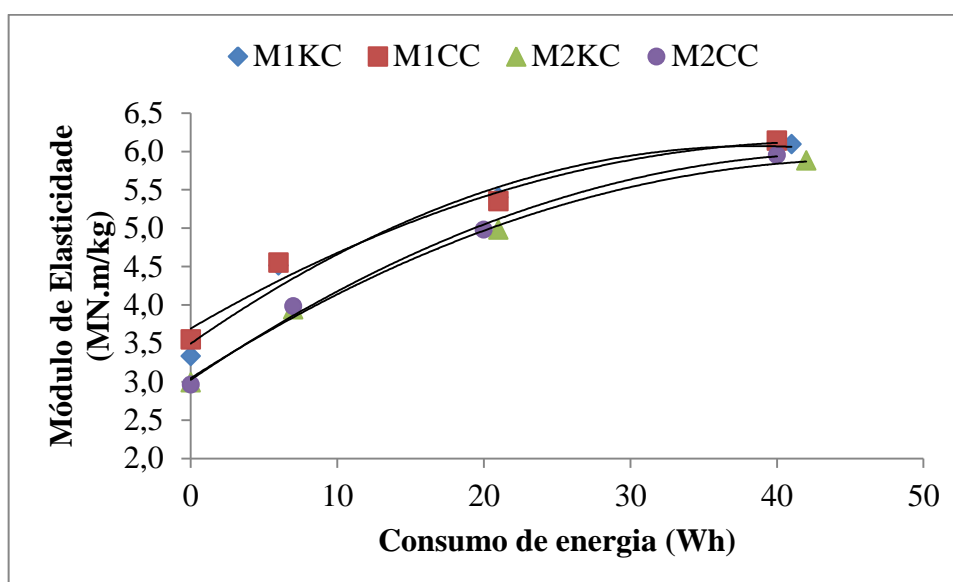
Como observado, ocorreu tendência de aumento da propriedade de índice de arrebatamento para as polpas que foram provenientes do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup>. A menor resistência ao arrebatamento atribuída ao processo *kraft convencional* pode estar relacionada, em parte, à degradação das fibras de celulose.

#### 4.5.8 Módulo de Elasticidade Específica

O módulo de elasticidade (MOE) expressa a capacidade de um material resistir à deformação quando submetido a um esforço contínuo, dessa forma maiores valores de MOE indicam a capacidade do material absorver carga sem sofrer deformações substanciais, o que expressa seu potenciais de rigidez (SILVA, OLIVEIRA, 2000). Esse comportamento torna-se de extrema importância para inúmeras aplicações papelerias, principalmente para papéis de imprimir e escrever, que estão sujeitos a absorção de força no processo de impressão.

As curvas de tendência da propriedade MOE para cada papel produzido em função do consumo de energia de refino encontram-se na Figura 23.

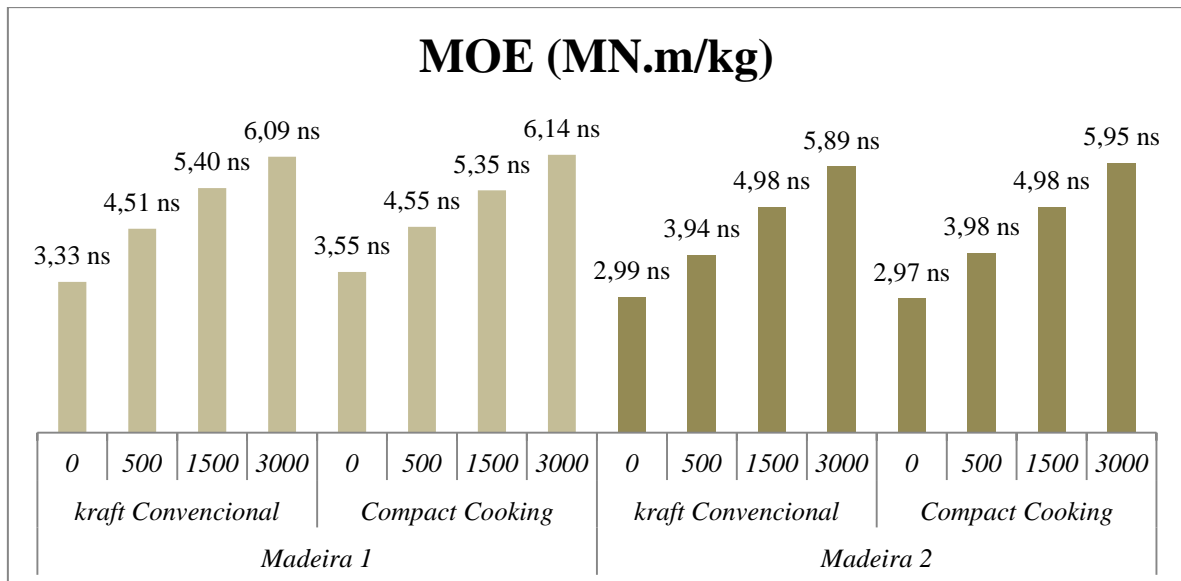
**Figura 23.** Tendência das curvas do módulo de elasticidade em relação ao consumo de energia do refino.



M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Os diferentes processos de polpação para a mesma madeira apresentaram tendências semelhantes quanto ao módulo de elasticidade. Na Figura 24 estão apresentados os resultados do módulo de elasticidade em relação às revoluções do moinho PFI e suas diferenças estatísticas.

**Figura 24.** Módulo de Elasticidade em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, Kraft convencional – M1KC; Madeira 1, Compact cooking – M1CC; Madeira 2, Kraft convencional – M2KC; Madeira 2, Compact cooking – M2CC.

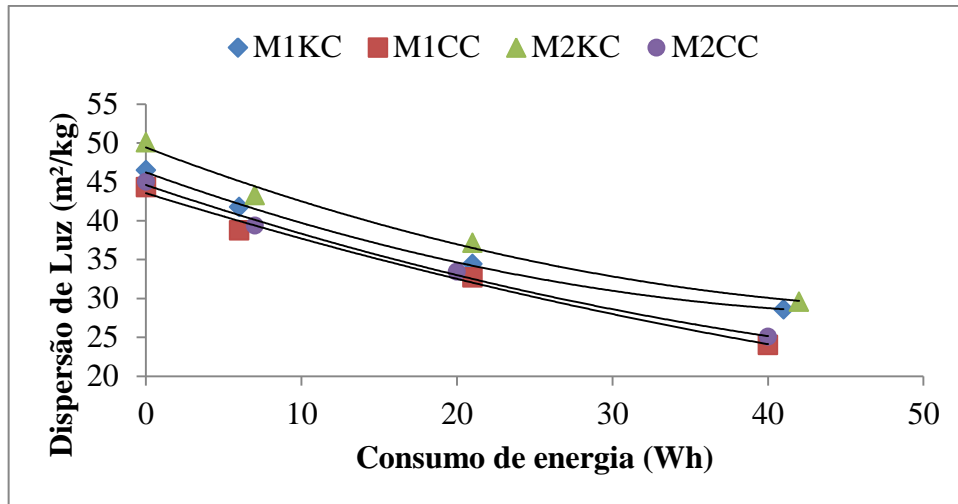
Não foi observada diferença significativa, pelo teste t à 5% de significância, entre as amostras M1KC e M1CC e entre as amostras M2KC e M2CC. Entretanto, os papéis provenientes da madeira M1 apresentaram maior resistência que os papéis provenientes da madeira M2, sugerindo que as polpas obtidas da madeira M1 geram papéis mais rígidos.

#### 4.5.9 Coeficiente de Dispersão de Luz

O coeficiente de dispersão de luz mensura a capacidade do papel de dispersar a luz, relacionando o feixe de luz incidente com a luz dispersa na estrutura dos papéis. As diferentes quantidades de ligações interfibras, potencial de refração e de dispersão de luz são as causas das diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis (CARPIM et al., 1987).

A Figura 25 apresenta a tendência das curvas de coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino.

**Figura 25.** Relação do coeficiente de dispersão de luz com o consumo de energia do refino.

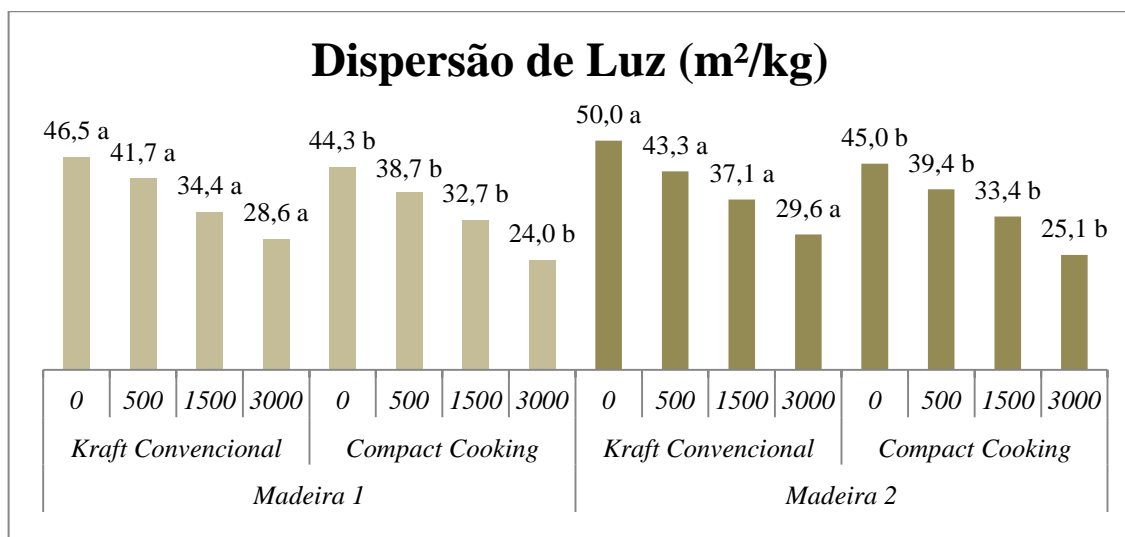


M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Observa-se nesta Figura 25 a tendência de redução do valor da propriedade em função do tipo de cozimento que a polpa foi gerada. Os papéis produzidos pelas polpas M1KC e M2KC apresentaram maior valor de coeficiente de dispersão de luz. Provavelmente, essa diferença comparada aos papéis M1CC e M2CC, é devido, em sua estrutura, ao menor número de ligações interfibras, o que proporcionou maior número de interfaces, refletando e refletindo a luz mais intensamente.

Na Figura 26 estão apresentados os resultados de dispersão de luz em função das revoluções do moinho PFI e suas diferenças estatísticas.

**Figura 26.** Dispersão de luz em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

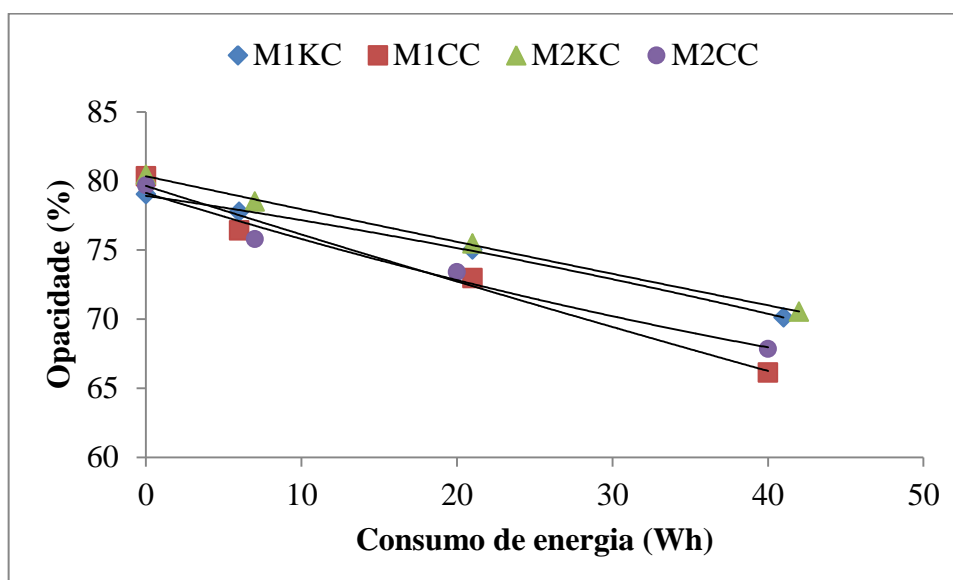
Todos os tratamentos apresentaram diferença significativa pelo teste t à 5% de significância, sendo as polpas produzidas da amostra provenientes do processo *Kraft convencional* as que apresentaram maiores índices de dispersão de luz.

#### 4.5.10 Opacidade

A opacidade se relaciona inversamente com a quantidade de luz transmitida através do papel. A determinação da opacidade tem por objetivo avaliar a habilidade do papel em dispersar e obstruir a passagem de luz (SALVADOR, 2000). Esta característica se relaciona com o fato do papel apresentar sombreamento devido ao que está em seu verso ou até mesmo na folha seguinte. As propriedades ópticas são de extrema importância para a produção de papéis *P&W*, principalmente a opacidade. Uma menor opacidade pode ser explicada pela maior compactação da estrutura da folha de papel, o que reduz o número de interfaces fibras/ar (QUEIROZ et al., 2004), reduzindo a refração e dispersão de luz na estrutura dos papéis.

A Figura 27 apresenta a tendência das curvas de opacidade para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino.

**Figura 27.** Relação da opacidade com o consumo de energia do refino.



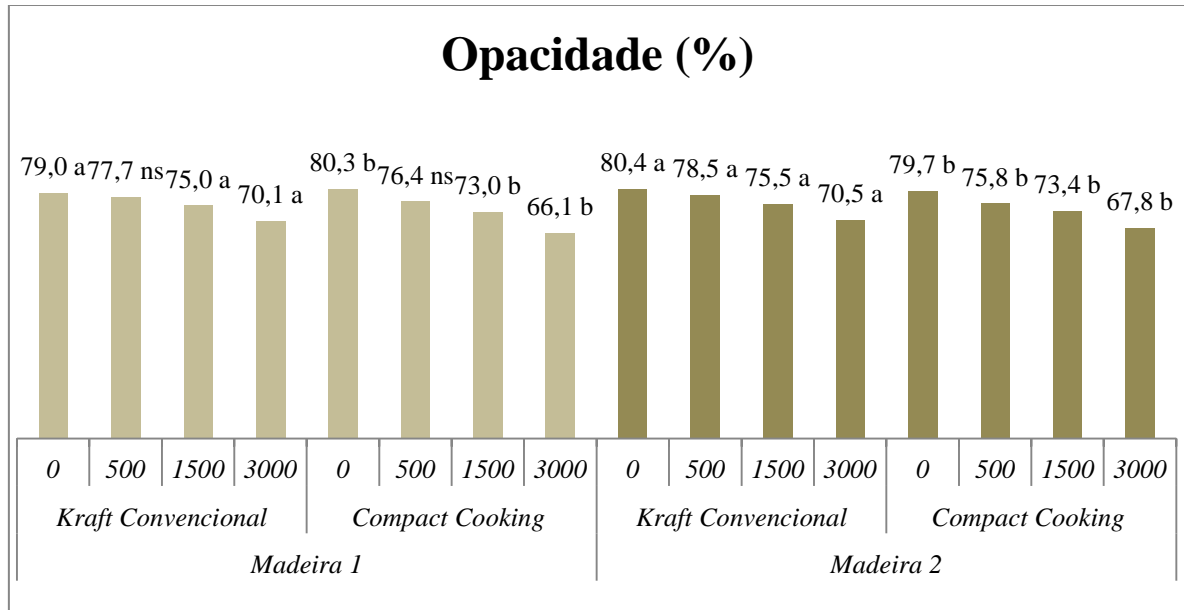
M1KC – amostra M1 cozimento *Kraft convencional*; M1CC – amostra M1 cozimento *Compact cooking*; M2KC – amostra M2 cozimento *Kraft convencional*; M2CC – amostra M2 cozimento *Compact cooking*.

Como observado, os papéis provenientes das polpas M1KC e M2KC, que passaram pelo cozimento *Kraft convencional*, apresentaram maiores valores de opacidade. Uma possível explicação é a maior quantidade de ligações interfibras existente nos papéis

provenientes das amostras M1CC e M2CC. Segundo Jardim (2010), o excesso de ligações interfibras é prejudicial para certos tipos de papéis, pois pode torná-los mais densos e compactados, o que proporciona a perda de propriedades como a opacidade.

Na Figura 28 estão apresentados os resultados de opacidade em relação às revoluções do moinho PFI e suas diferenças estatísticas.

**Figura 28.** Opacidade em função das revoluções do moinho e suas diferenças estatísticas.



Madeira 1, *Kraft convencional* – M1KC; Madeira 1, *Compact cooking* – M1CC; Madeira 2, *Kraft convencional* – M2KC; Madeira 2, *Compact cooking* – M2CC.

Os diferentes tratamentos apresentaram diferença significativa pelo teste t à 5% de significância, exceto a amostra M1 a 500 revoluções PFI, que não apresentou diferença estatística entre as polpas produzidas pelo processo *Kraft convencional* e *Compact Cooking*<sup>TM</sup>.

## 5 CONCLUSÕES

A caracterização das madeiras apontou M1 e M3 como as de características mais próximas às madeiras de eucalipto comumente utilizadas na indústria de celulose no Brasil, enquanto a madeira M2 apresentou resultados de qualidade inferiores. A etapa de impregnação nos cozimentos *Compact Cooking*<sup>TM</sup> contribuiu para o incremento de rendimento de polpação para as duas amostras (M1 e M2). As diferentes tecnologias de cozimento apresentaram diferenças na pré-deslignificação com oxigênio e na branqueabilidade. As polpas provenientes do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> obtiveram maior redução da viscosidade e menor redução do número kappa, apresentando baixa seletividade, porém os valores de viscosidade mantiveram-se maiores quando comparados ao *Kraft convencional*. Apenas a polpa M2KC apresentou valores de viscosidade muito abaixo do considerado aceitável para a indústria de celulose e papel. As polpas provenientes do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> apresentaram maior branqueabilidade, sendo a amostra M2 a que obteve maior diferença entre os tipos de polpação, apresentando polpas com melhores características, como maior branqueabilidade. As amostras provenientes do processo *Compact Cooking*<sup>TM</sup> (M1CC e M2CC) apresentaram maior teor de ácidos hexenurônicos que as polpas provenientes do *Kraft convencional* (M1KC e M2KC) da mesma madeira, o que ocasionou em perda na seletividade e menor eficiência de deslignificação, além de maiores valores de reversão de alvura. As polpas que passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup> (M1CC e M2CC) obtiveram maiores valores de grau Schopper Riegler e, conseqüentemente, melhor refinabilidade e maior resistência à drenagem. Foi notada maiores propriedades físico-mecânicas para os papéis formados pelas polpas M1CC e M2CC, verificando-se aumento nas propriedades de resistência à passagem de ar, índice de arrebatamento, índice de tração, energia de deformação (resistência das ligações interfibras), e índice de rasgo apenas para a amostra M2CC. Não houve variação significativa dos valores obtidos de módulo de elasticidade para os papéis oriundos dos diferentes cozimentos da mesma madeira. Não foi encontrada diferença significativa para índice de rasgo para os papéis M1KC e M1CC, provenientes da amostra M1. Foi observada redução nas propriedades de volume específico aparente, coeficiente de dispersão de luz e opacidade para os papéis produzidos a partir das polpas M1CC e M2CC, as quais passaram pelo cozimento *Compact Cooking*<sup>TM</sup>.

## REFERÊNCIAS

- ALÉN, R. Basic chemistry of wood delignification. In: **Forest products chemistry**, p. 58-104, 2000.
- ALMEIDA, F. S. D. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ANTES, R.; JOUTSIMO, O. P.. Effect of modified cooking on chemical composition of pulps from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 210-226, 2015.
- BASSA, A. G. M. C.. **Misturas de madeira de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla, Eucalyptus globulus e Pinus taeda para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BRÄNNVALL, E.. The limits of delignification in kraft cooking. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 2081-2107, 2017.
- BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; VOURINEN, T.; VIIKARI, L. Characterization of uronic acids during *Kraft* and superbatches pulping. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Montreal. Proc. Montreal: CPPA, 1997, p. M3- 1 – M3-3, v.9, 1997.
- CARPIM, M. A., BARRICHELLO, L., & SILVA JR, C. A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: **CONGRESSO ANUAL DA ABTCP**. 1987. p. 183.
- CARREIRO, M. R. D. M. **Análise Energética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**, Itajubá. 141 f. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
- CARRION, L. M. **Isolamento de leveduras fermentadoras de pentoses e suas aplicações na produção de xilitol e etanol a partir do licor negro proveniente do processo Kraft de extração da celulose**. 2011. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.
- CARVALHO, M. G. V. S.; CARVALHO, N. M. V.; LOUREIRO, P. E. G.. Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of Eucalypt D. **Tappi Journal**, 2008.
- COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; LONGUE JUNIOR, D.; PEDRAZZI, C. Effect of pulp 24 delignification degree on fiber line performance and bleaching effluent load. **BioResources** 2(2), 223-234. 2007.



COLODETTE, J. L.; JÚNIOR, D. L.; PEDRAZZI, C.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Pulpability and bleachability of xylan-depleted Eucalyptus wood chips. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p.1847-1852, 2011.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. Princípios gerais do branqueamento. Seção III, In: COLODETTE; GOMES (Ed.) Branqueamento de Polpa Celulósica, Viçosa, Editora UFV, 2015.

COSTA, M. M., FONSECA, M. J. O., PIMENTA, D. L., & COLODETTE, J. L. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In **CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL**. Iguazu: CIADICYP, 2000.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O2 na sua branqueabilidade. In: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL**. 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 61-71, 2007.

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

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

DANIEL, A. I. D., NETO, C. P., EVTUGUIN, D. V., SILVESTRE, A. J. D. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* Kraft pulps: variation with pulping condition and effect on ECF bleachability. *Tappi Journal*, Atlanta, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.

FOELKEL, C.. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, p. 1-111, 2009.

GOMES, F. J. B., COLODETTE, J. L., BURNET, A., BATALHA, L. A. R., SANTOS, F. A., & DEMUNER, I. F. Thorough characterization of Brazilian new generation of eucalypt clones and grass for pulp production. **International Journal of Forestry Research**, v. 2015, 2015.

GOMIDE, J. L., FANTUZZI NETO, H., & REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GOMIDE, J. L.; CAMPOS, A. S. Kraft pulping and oxygen delignification of bamboo. In: JAMEEL, H. (Ed.). *Nonwood fiber pulping*. Atlanta, USA: Tappi Press, 1991. v.1 221p.

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

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI-NETO, H.; COLODETTE, J. L. Dissolution of chemical constituents of *Eucalyptus grandis* wood during modified and conventional kraft pulping. In: **Proc Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Curitiba, Brazil. pp 107-116.** 1997.

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Produção e composição das polpas não branqueadas. Seção II, Capítulo 1. In: COLODETTE; GOMES (Ed.) Branqueamento de Polpa Celulósica, Viçosa, Editora UFV, 2015.

GOMIDE, J.L.; GOMES, F.J.B. Polpas químicas para papel. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. p. 61-11. 2015.

GOMIDE, José Lívio et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOUVEA, A. F. G.; TRUGILO, P. F.; COLODETTE, J. L.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; GOMIDE, J. L. Avaliação da madeira e da polpação *Kraft* em clones de eucaliptos. *Revista Árvore*, v.33, p.1175-1185, 2009.

HIGGINS, G. G.: Pulp and paper. In: Hillis, W. E.; Brown, A. G. (Eds.): *Eucalyptus for wood production*. pp. 290-316. Austrália: CSIRO. 1978.

JARDIM, C. M. **Impactos de modificações físico-químicas das fibras de eucalipto na qualidade da polpa branqueada.** 2010. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

JI, Y., VANSKA, E., HEINNINGEN, A. Rate determining step and kinetics of oxygen delignification. *Pulp & Paper Canada*, v. 110, n.3, p. 29-35, 2009.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. D., HERNANDEZ, J. A., & ANDRADE, A. D.. Química da madeira. **Curitiba: UFPR**, v. 3, 2005.

LI, J., GELLERSTEDT, G.. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, v. 302, n. 3-4, p. 213-218, 1997.

LINDHOLM C.-A., KURDIN J.A. What is mechanical pulping? In: *Papermaking Science and Technology*. Book 5. Mechanical pulping. Ed. J. Sundholm. Fapet Oy, Helsinki, 2000.

MAGATON, A.D.S., COLODETTE, J.L., GOUVÊA, A.D.F.G., GOMIDE, J.L., MUGUET, M.C.D.S., PEDRAZZI, C. *Eucalyptus* wood quality and its impact on *Kraft* pulp production and use. *Tappi Journal*, August, 2009.

MANFREDI, M., OLIVEIRA, R. C., REYES, R. I. Q., & SILVA, J. C.. PAPER PHYSICS: Ultrasonic treatment of secondary fibers to improve paper properties. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 28, n. 2, p. 297-301, 2013.

MARTINO, D. C., COLODETTE, J. L., SILVA, T. C. F., JÚNIOR, D. L., DE PAULA, D. M. L., & AZEVEDO, M. A. B. Factors Affecting Bleachability of Eucalypt Pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1186-1198, 2013.

MARTINO, D. C.; COLODETTE, J.L. Deslignificação com oxigênio. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. p. 269-312. 2015.

QUEIROZ, S. C. S., GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., & OLIVEIRA, R. C. D. Effect of wood basic density on *Kraft* pulp quality of hybrid *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* ST Blake clones. **Revista Árvore**, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

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

RYDHOLM, S. A. Pulping processes. **Pulping processes**. 1965.

SALVADOR, E.. **Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft**. 2000. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

SILVA JUNIOR, F. G. D. Polpação *Kraft* do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante. 1997.

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

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P. V., BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, M. G. CASTRO, J. A. A. M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during *Kraft* delignification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2990-2996, 2005.

SJOBLOM, K., HARTLER, N., MJOBERG, J., & SJODIN, L. New technique for pulping to low kappa numbers in batch cooking: results of mill trials. **Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (USA)**, 1983.

SMOOK, G.A. Manual para técnicos de pulpa y papel. 1. Ed. Atlanta: Tappi Press, 396p. 1990.

SOUSA, G. D. A.; SOARES, B. I. G. Estudos avançados de cozimento *Kraft* da madeira de *Eucalyptus globulus*. In: ENCONTRO NACIONAL DA TECNICELPA, 11.; CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL, 6., 2010, Lisboa. **Proceedings...** Lisboa, 2010.8 p.

TRAN, A. V.. Characterisation of a conventional Kamyr continuous digester producing hardwood *Kraft* pulp. **Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry**, v. 58, n. 1, p. 22, 2005.

TRUGILHO, F. P.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *E. saligna*. **Revista Cerne**, v.2, n.1, p.94-111, 1996.

TURQUETI, A. Tecnologias em uso e novas tecnologias de cozimento contínuo. In: Encontro de Operadores de Digestores, 1., São Paulo: ABTCP, 2001. P.21-27.

VENTORIM, G., OLOVEIRA, K. D., COLODETTE, J. L., COSTA, M. M. Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. *Scientia Forestalis*. n. 71, p. 87-97, agosto 2006.

## APÊNDICE

**Quadro 1.** Condições e resultados os processos de polpação.

Amostra	AE, %	Fator H	Temp. °C	Kappa	Rendimento, %			Licor Negro			
					Depurado	Rejeito	Total	AEr, g/L	pH	AEr, g/L	pH
M1KC	22	990	165	16,8	49,28	0,39	49,67	8,65	12,82	-	-
M1KC	22	990	165	17,1	49,25	0,24	49,49	8,27	13,0	-	-
M1CC	22,5	878	156	16,7	50,79	-	50,79	7,40	12,74	5,0	12,58
M1CC	22,5	878	156	16,7	50,50	-	50,50	7,40	12,53	5,26	12,66
M2KC	27	2014	170	16,6	41,73	0,12	41,85	9,11	13,08	-	-
M2KC	27	2014	170	16,3	41,39	0,04	41,43	9,41	12,83	-	-
M2CC	28	1352	161	17,3	42,44	0,08	42,52	9,94	13,07	6,29	12,82
M2CC	28	1352	161	17,1	43,16	0,05	43,21	10,30	13,15	7,20	12,87
M3KC	20,5	679	150	17,4	48,90	0,32	49,22	10,01	12,73	-	-
M3KC	20,5	679	150	17,5	48,50	0,28	49,18	9,89	12,67	-	-

**Quadro 2.** Condições e resultados da deslignificação com oxigênio

CONDIÇÕES E ANÁLISES	AMOSTRA				
	M1KC	M2KC	M3KC	M1CC	M2CC
Consistência, %	12	12	12	12	12
Tempo, min	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	100	100	100	100	100
Pressão, kPa	800	800	800	800	800
Fator kappa	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Relação oxigênio/NaOH	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
O <sub>2</sub> , kg/tas	17,06	15,6	17,47	17,06	16,64
NaOH, kg/tas	21,32	19,5	21,89	21,32	20,8
MgSO <sub>4</sub> , kg/tas	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
pH final	11,5	10,6	11,2	11,7	11,3
Número kappa	9,1	6,5	9	10,2	8,8
	9,2	6,4	9	10	8,8
	<b>9,2</b>	<b>6,5</b>	<b>9</b>	<b>10,1</b>	<b>8,8</b>
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	815	656	941	982	864
	819	656	947	962	852
	<b>817</b>	<b>656</b>	<b>944</b>	<b>972</b>	<b>858</b>
Alvura, % ISO	51,91	44,51	40,94	53,45	49,86
	51,84	44,53	41,1	53,41	49,78
	<b>51,88</b>	<b>44,52</b>	<b>41,02</b>	<b>53,43</b>	<b>49,82</b>
<b>Redução de kappa, %</b>	<b>7,2</b>	<b>8,5</b>	<b>7,8</b>	<b>6,3</b>	<b>7,2</b>
<b>Perda de visco., dm<sup>3</sup>/kg</b>	<b>88,8</b>	<b>73</b>	<b>172</b>	<b>200,5</b>	<b>161,5</b>
<b>Ganho de alvura, %ISO</b>	<b>16,3</b>	<b>18,4</b>	<b>13,8</b>	<b>14,9</b>	<b>19,4</b>

**Quadro 3.** Condições e resultados do branqueamento ECF da polpa M1KC

<b>Condições</b>	<b>D<sub>hot</sub></b>	<b>EP</b>	<b>D(a)</b>	<b>D(int.)</b>	<b>D(b)</b>	<b>D(c)</b>	<b>P(a)</b>	<b>P(int.)</b>	<b>P(b)</b>	<b>P(c)</b>
Consistência, %	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Tempo, min	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	90	85	80	80	80	80	85	85	85	85
Fator kappa	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	5,6	-	0,5	0,5	1,0	1,5	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	-	-	-	1,1	1,1	1,1	1,1
NaOH, kg/tas	-	10,0	-	-	-	-	4,4	4,4	4,4	4,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	7,5	-	2,7	2,8	2,3	1,9	-	-	-	-
pH final	3,0	11,2	3,9	4,0	3,8	4,2	10,8	11,0	11,1	11,1
Consumo de reagentes, %	100	99,52	-	100	-	-	-	98,46	-	-
Número kappa	-	2,7	-	-	-	-	-	1,3	-	-
	-	2,9	-	-	-	-	-	1,5	-	-
	-	<b>2,8</b>	-	-	-	-	-	<b>1,4</b>	-	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	-	-	-	658	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	654	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>656</b>	-	-
Alvura, %ISO	<b>69,7</b>	<b>85,2</b>	<b>87,3</b>	<b>87,2</b>	<b>87,97</b>	<b>88,23</b>	<b>89,9</b>	<b>90,0</b>	<b>90,65</b>	<b>91,01</b>
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	2,2	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>2,1</b>	-	-

**Quadro 4.** Condições e resultados do branqueamento ECF da polpa M2KC

<b>Condições</b>	<b>D<sub>hot</sub></b>	<b>EP</b>	<b>D(a)</b>	<b>D(b)</b>	<b>D(int.)</b>	<b>D(c)</b>	<b>P(a)</b>	<b>P(b)</b>	<b>P(int.)</b>	<b>P(c)</b>
Consistência, %	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Tempo, min	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	90	85	80	80	80	80	85	85	85	85
Fator kappa	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	4,0	-	9,0	12,0	12,0	14,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	-	-	-	1,1	1,1	1,1	1,1
NaOH, kg/tas	-	10,0	1,6	2,6	2,7	3,6	4,4	4,4	4,4	4,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH final	3,0	11,0	3,7	3,8	4,1	3,8	10,6	10,5	10,6	10,6
Consumo de reagentes, %	100	99,61	-	-	99,89	-	-	-	99,21	-
Número kappa	-	1,6	-	-	-	-	-	-	0,1	-
	-	1,5	-	-	-	-	-	-	0,1	-
	-	<b>1,6</b>	-	-	-	-	-	-	<b>0,1</b>	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	-	-	-	-	447	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	457	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>452</b>	-
Alvura, % ISO	<b>59,8</b>	<b>78,3</b>	<b>88,94</b>	<b>89,25</b>	<b>89,3</b>	<b>89,7</b>	<b>89,6</b>	<b>89,93</b>	<b>90,0</b>	<b>90,37</b>
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1,5</b>	-



**Quadro 5.** Condições e resultados do branqueamento ECF da polpa M3KC

<b>Condições</b>	<b>D<sub>hot</sub></b>	<b>EP</b>	<b>D(a)</b>	<b>D(int.)</b>	<b>D(b)</b>	<b>D(c)</b>	<b>P(a)</b>	<b>P(int.)</b>	<b>P(b)</b>	<b>P(c)</b>
Consistência, %	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Tempo, min	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	90	85	80	80	80	80	85	85	85	85
Fator kappa	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	5,5	-	1,0	1,3	4,0	6,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	-	-	-	1,1	1,1	1,1	1,1
NaOH, kg/tas	-	10,0	-	-	-	-	4,4	4,4	4,4	4,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	9,5	-	2,3	2,1	0,8	0,1	-	-	-	-
pH final	3,1	11,1	4,1	4,3	4,0	3,9	10,7	10,8	10,4	10,6
Consumo de reagentes, %	100	97,99	-	100	-	-	-	94,26	-	-
Número kappa	-	2,9	-	-	-	-	-	1,2	-	-
	-	3,0	-	-	-	-	-	1,2	-	-
	-	<b>3,0</b>	-	-	-	-	-	<b>1,2</b>	-	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	-	-	-	736	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	743	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>740</b>	-	-
Alvura, % ISO	<b>68,7</b>	<b>84,5</b>	<b>87,73</b>	<b>88,0</b>	<b>89,34</b>	<b>89,85</b>	<b>89,82</b>	<b>90,0</b>	<b>91,17</b>	<b>91,58</b>
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	1,7	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>1,8</b>	-	-

**Quadro 6.** Condições e resultados do branqueamento ECF da polpa M1CC

<b>Condições</b>	<b>D<sub>hot</sub></b>	<b>EP</b>	<b>D(a)</b>	<b>D(int.)</b>	<b>D(b)</b>	<b>D(c)</b>	<b>P(a)</b>	<b>P(int.)</b>	<b>P(b)</b>	<b>P(c)</b>
Consistência, %	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Tempo, min	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	90	85	80	80	80	80	85	85	85	85
Fator kappa	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	6,2	-	0,1	0,4	0,6	1,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	-	-	-	1,1	1,1	1,1	1,1
NaOH, kg/tas	-	10,0	-	-	-	-	4,4	4,4	4,4	4,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	8,0	-	3,1	3,1	2,6	2,3	-	-	-	-
pH final	3,0	11,2	4,1	4,1	4,2	4,2	10,7	11,0	10,9	11,1
Consumo de reagentes, %	100	99,59	-	100	-	-	-	98,51	-	-
Número kappa	-	3,0	-	-	-	-	-	1,3	-	-
	-	3,1	-	-	-	-	-	1,3	-	-
	-	<b>3,1</b>	-	-	-	-	-	<b>1,3</b>	-	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	-	-	-	752	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	745	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>749</b>	-	-
Alvura, % ISO	<b>72,1</b>	<b>86,6</b>	<b>86,81</b>	<b>88,2</b>	<b>88,52</b>	<b>88,85</b>	<b>89,48</b>	<b>90,0</b>	<b>90,57</b>	<b>91,08</b>
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	2,2	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	2,3	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>2,3</b>	-	-

**Quadro 7.** Condições e resultados do branqueamento ECF da polpa M2CC

<b>Condições</b>	<b>D<sub>hot</sub></b>	<b>EP</b>	<b>D(a)</b>	<b>D(int.)</b>	<b>D(b)</b>	<b>D(c)</b>	<b>P(a)</b>	<b>P(int.)</b>	<b>P(b)</b>	<b>P(c)</b>
Consistência, %	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Tempo, min	120	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Temperatura, °C	90	85	80	80	80	80	85	85	85	85
Fator kappa	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tas	5,4	-	1,0	2,0	4,0	6,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,3	-	-	-	-	1,1	1,1	1,1	1,1
NaOH, kg/tas	-	10,0	-	-	-	-	4,4	4,4	4,4	4,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	8,0	-	2,0	1,7	0,6	-	-	-	-	-
pH final	3,1	11,1	4,2	4,5	4,1	3,7	10,8	10,6	10,5	10,4
Consumo de reagentes, %	100	97,89	-	100	-	-	-	97,75	-	-
Número kappa	-	3,4	-	-	-	-	-	1,2	-	-
	-	3,3	-	-	-	-	-	1,2	-	-
	-	<b>3,4</b>	-	-	-	-	-	<b>1,2</b>	-	-
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	-	-	-	-	-	-	-	718	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	715	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>717</b>	-	-
Alvura, %ISO	<b>69,3</b>	<b>84,3</b>	<b>87,9</b>	<b>88,4</b>	<b>88,9</b>	<b>89,6</b>	<b>89,6</b>	<b>90,0</b>	<b>90,8</b>	<b>91,2</b>
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	1,4	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	<b>1,6</b>	-	-

**Quadro 8.** Equações ajustadas dos resultados físico-mecânicos e óticos

Parâmetros	M1KC	M1CC	M2KC	M2CC
°SR	$y = 0,0135x^2 + 0,4347x + 17,586$ $R^2 = 0,9993$	$y = 0,0223x^2 + 0,4375x + 18,838$ $R^2 = 0,9999$	$y = 0,0073x^2 + 0,7998x + 17,659$ $R^2 = 0,9995$	$y = 0,0179x^2 + 0,5412x + 17,768$ $R^2 = 0,9998$
Ind. Tração (N.m/g)	$y = -0,0196x^2 + 2,0469x + 23,655$ $R^2 = 0,9997$	$y = -0,0212x^2 + 2,2289x + 24,955$ $R^2 = 0,9991$	$y = -0,013x^2 + 1,5567x + 19,378$ $R^2 = 0,9995$	$y = -0,0214x^2 + 2,0943x + 18,924$ $R^2 = 0,9999$
Ind. Arrebitamento (Kpa.m <sup>2</sup> /g)	$y = -0,001x^2 + 0,1358x + 0,9226$ $R^2 = 1$	$y = -0,0014x^2 + 0,1588x + 1,0573$ $R^2 = 0,9999$	$y = -0,0008x^2 + 0,1018x + 0,7125$ $R^2 = 0,9998$	$y = -0,0013x^2 + 0,1391x + 0,7196$ $R^2 = 0,9999$
Ind. Rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)	$y = -0,0063x^2 + 0,3636x + 4,8342$ $R^2 = 0,9647$	$y = -0,0062x^2 + 0,3348x + 5,4064$ $R^2 = 0,9182$	$y = -0,004x^2 + 0,2535x + 3,2045$ $R^2 = 0,9935$	$y = -0,0066x^2 + 0,3939x + 2,9293$ $R^2 = 0,9989$
Alongamento (%)	$y = -0,0016x^2 + 0,1287x + 1,8335$ $R^2 = 0,9761$	$y = -0,002x^2 + 0,1479x + 2,1884$ $R^2 = 0,9996$	$y = -0,0016x^2 + 0,1318x + 1,638$ $R^2 = 0,9924$	$y = -0,0026x^2 + 0,1744x + 1,6452$ $R^2 = 0,9997$
Res. Passagem Ar (s/100cm <sup>3</sup> )	$y = 0,0652x^2 - 1,146x + 2,544$ $R^2 = 0,9947$	$y = 0,2263x^2 - 4,4333x + 8,0317$ $R^2 = 0,9914$	$y = 0,0471x^2 - 0,7116x + 1,8393$ $R^2 = 0,9968$	$y = 0,1311x^2 - 2,2845x + 4,3708$ $R^2 = 0,993$
V. Específico Aparente (m <sup>3</sup> /g)	$y = 0,0005x^2 - 0,0381x + 1,9552$ $R^2 = 0,9805$	$y = 0,0004x^2 - 0,0339x + 1,8813$ $R^2 = 0,9873$	$y = 0,0005x^2 - 0,0408x + 2,0714$ $R^2 = 0,9994$	$y = 0,0005x^2 - 0,0398x + 1,9842$ $R^2 = 0,9766$
Energia de Deformação (J/m <sup>2</sup> )	$y = -0,0296x^2 + 4,4044x + 19,995$ $R^2 = 0,9983$	$y = -0,0486x^2 + 5,8313x + 24,594$ $R^2 = 0,9989$	$y = -0,0226x^2 + 3,5323x + 14,77$ $R^2 = 0,9999$	$y = -0,0517x^2 + 5,2817x + 12,683$ $R^2 = 0,9968$
Módulo de Elasticidade (MN.m/kg)	$y = -0,0017x^2 + 0,1335x + 3,4972$ $R^2 = 0,9712$	$y = -0,0013x^2 + 0,1113x + 3,6927$ $R^2 = 0,9754$	$y = -0,0013x^2 + 0,1223x + 3,0464$ $R^2 = 0,9964$	$y = -0,0014x^2 + 0,1297x + 3,0235$ $R^2 = 0,9954$
Opacidade (%)	$y = -0,0012x^2 - 0,1643x + 78,927$ $R^2 = 0,9992$	$y = 0,0006x^2 - 0,3572x + 79,644$ $R^2 = 0,9815$	$y = 0,0002x^2 - 0,2411x + 80,345$ $R^2 = 0,9991$	$y = 0,0018x^2 - 0,3516x + 79,137$ $R^2 = 0,9784$
Dispersão de Luz (m <sup>2</sup> /kg)	$y = 0,0071x^2 - 0,7214x + 46,224$ $R^2 = 0,9985$	$y = 0,0033x^2 - 0,6172x + 43,55$ $R^2 = 0,989$	$y = 0,0069x^2 - 0,7606x + 49,413$ $R^2 = 0,9908$	$y = 0,0047x^2 - 0,6731x + 44,591$ $R^2 = 0,996$