

MARINA ZANÃO

**AVALIAÇÃO DE POLISSULFETOS NA POLPAÇÃO KRAFT DE
MISTURAS DE MADEIRAS DE *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

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

T

Zanão, Marina, 1988-
Z27a Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de
2016 madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. / Marina Zanão. –
Viçosa, MG, 2016.
vi, 56f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.52-56.

1. Polpa de madeira. 2. Polissulfetos. 3. Polpação alcalina por sulfato. 4. *Eucalyptus*. 5. *Pinus*. 6. . I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.986114

MARINA ZANÃO

**AVALIAÇÃO DE POLISSULFETOS NA POLPAÇÃO KRAFT DE
MISTURAS DE MADEIRAS DE *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.**

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: 4 de julho de 2016

Diego Pierre de Almeida

Rubens Chaves de Oliveira
(Co-orientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz e Conceição, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Rodrigo e Luiz, meus exemplos de determinação e sucesso, por se fazerem tão presentes e pelo incentivo à minha carreira.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, por me permitir fazer parte de sua equipe, pela orientação e confiança, e pela grande oportunidade de crescimento profissional e acadêmico que me proporcionou durante esses anos.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos e co-orientação.

Ao Engenheiro e amigo, Diego Pierre, por tornar os dias de trabalho mais leves, pelo companheirismo e paciência, pelas discussões enriquecedoras e por todo o crescimento profissional que me proporcionou nesse período.

Ao Engenheiro Fernando Gomes, pelo apoio e ensinamentos.

Ao Engenheiro Tiago Segura, pela amizade, orientação e ensinamentos durante minha carreira acadêmica.

Aos amigos Caio Eleto, Raffles da Mata, Juliana Jardim e Bianca Moreira, pela amizade e toda a colaboração durante a realização desse trabalho.

Às Engenheiras Florestais, Camila Melani e Mayra Bonfim, pelo companheirismo de todos esse anos.

Ao funcionário do LCP, Tião, pelos ensinamentos sobre polissulfetos e importante colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Aos alunos, funcionários e estagiários do Laboratório de Celulose e Papel – LCP/UFV, em especial Marcela, Bruno, Ismarley, Alessandro, Iara, Carla, Cássio, Cláudio, Carlinhos, Gustavo, Larisse, Sandra, Isadora, Bruna, Allan e Felipe.

Aos demais colegas da ESALQ/USP e da UFV, e a todos que, direta ou indiretamente, me deram apoio e incentivo. Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. A mistura de madeiras para produção de celulose	2
2.2. O processo kraft e a utilização de aditivos	3
2.3. Produção de polissulfetos (Sn)	4
2.3. Aplicações de polissulfetos no processo kraft	6
3. OBJETIVO GERAL	7
3.1 Objetivos Específicos	7
4. MATERIAL E MÉTODOS	8
4.1. Material	8
4.2. Métodos	8
4.2.1. Classificação granulométrica dos cavacos	8
4.2.2. Densidade básica e aparente dos cavacos	8
4.2.3. Caracterização química	8
4.2.4. Produção do Licor Laranja (Sn)	9
4.2.5. Polpação kraft convencional e kraft com polissulfetos (kraft-Sn)	9
4.2.6. Branqueamento	12
4.2.7. Refino, propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel	15
4.3. Análise Estatística	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	16
5.1. Caracterização Química das Madeiras	16
5.2. Densidade básica e aparente das madeiras	19
5.3. Polpação kraft convencional e kraft-Sn para a mistura de madeiras de <i>Eucalyptus</i> spp. e <i>Pinus</i> spp.	20

5.3.1. Efeitos nas condições de polpação	20
5.3.2. Efeitos nas características da polpa.....	23
5.3.3. Efeito nas características do licor negro.....	30
5.4. Branqueamento	33
5.4.1. Deslignificação com Oxigênio (Pre-O).....	33
5.4.2. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D _{HT}).....	38
5.4.3. Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)	38
5.4.4. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D).....	41
5.5. Propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel	44
5.5.1. Índice de Arrebentamento	44
5.5.2. Índice de Rasgo	46
5.5.3. Índice de Tração	47
5.5.4. Resistência à Drenagem	48
5.5.5. Resistência à passagem de ar	49
5.5.6. Opacidade.....	50
6. CONCLUSÕES.....	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

RESUMO

ZANÃO, Marina, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa , Julho, 2016. **Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

A proposta desse trabalho foi avaliar a aplicação de polissulfetos na polpação kraft em diferentes proporções de cavacos de *Eucalyptus* spp. (E) e *Pinus* spp. (P). Amostras de cavacos dessas espécies foram caracterizadas quanto à composição química, densidade básica e aparente. Utilizou-se misturas de cavacos em três diferentes percentuais em peso, 50E/50P, 70E/30P e 90E/10P, as quais foram processadas tendo como objetivo o número kappa $19 \pm 0,5$, pelos processos kraft convencional, sem o uso do aditivo, que foram usadas como referência, e kraft-polissulfetos (kraft-Sn), com adição de 1,5 e 3,0% de Sn, base madeira; totalizando nove tratamentos. As polpas marrons foram branqueadas pela sequência OD(EP)D, até alvura de 85% ISO, refinadas em moinho PFI (1.000, 2.000 e 3.000 revoluções) e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados mostram que o uso do aditivo Sn (1,5 ou 3%), preservou hemiceluloses, aumentou o rendimento e a viscosidade das polpas e reduziu o fator H, em todas as proporções de madeiras utilizadas. A eficiência da deslignificação com oxigênio foi mais alta para misturas de madeira contendo maior proporção de *Pinus* spp e não foi influenciada de maneira clara pelo uso do aditivo Sn. As diferentes misturas de madeira bem como o uso do Sn no cozimento não influenciaram de maneira clara e significativa o consumo de reagentes de branqueamento. A refinabilidade das polpas oriundas de cozimentos com Sn foram superiores às das polpas referências, sendo as misturas de madeiras, contendo maior proporção de eucalipto, mais fáceis de refinar. O índice de arrebentamento e rasgo têm suas propriedades melhoradas à medida que é adicionado *Pinus* às misturas, e o índice de tração e opacidade são prejudicados com esse aumento. Não houve efeito significativo das misturas na resistência à passagem de ar. O uso do aditivo Sn no cozimento melhorou as resistências à tração e ao rasgo das polpas, mas afetou negativamente as suas opacidades. Não houve efeito significativo do Sn no índice de rasgo e na resistência à passagem de ar.

ABSTRACT

ZANÃO, Marina, M.Sc., Federal University of Viçosa , July, 2016. **Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-Advisor: Rubens Chaves de Oliveira.

The purpose of this study was evaluate polysulfides application in the kraft pulping at different proportions of *Eucalyptus* spp. (E) and *Pinus* spp. (P) chips. These species were characterized for chemical composition, basic and bulk density. Was used three different mixtures done by weight percentages, 50E/50P, 70E/30P and 90E/10P, which were pulped to kappa number 19 ± 0.5 , by conventional kraft processes with no additives , which were used as a standard, and kraft-polysulfides (kraft-Sn), with addition of 1.5 to 3.0% Sn, based on dry wood; totaling nine treatments. Brown pulps were bleached by the sequence OD(EP)D until whiteness of 85% ISO, refined in PFI mill (1,000, 2,000 and 3,000 revolutions) and evaluated for their physical and mechanical properties. The results shown that the Sn addition (1,5 or 3%), preserves hemicelluloses, increasing yields, reducing pulp viscosity and the H Factor, in all chips proportions used. The oxygen delignification efficiency was higher for mixtures with higher pine proportion and the Sn effect of was not clearly established. Bleaching chemicals consumption was not influenced by different chip proportion neither by Sn addition. The polysulfide pulp refining was easier than standard pulp refining, as the higher was the *Eucalyptus* proportion easier was the pulp refining. . The burst and tear index have their properties improved with pine addition to the mixture, however for tensile index and opacity the effect was the opposite . There was no significant effect of mixtures in the air passage resistance. The Sn additive use in cooking has improved tensile and tear of the pulps, but negatively affected their opacities. There was no significant effect of Sn in tear index and the air passage resistance.

1. INTRODUÇÃO

Dentro do setor florestal brasileiro, o segmento de celulose e papel tem se destacado significativamente. Dos 7,74 milhões de hectares de árvores plantados no Brasil, 34% é destinada à indústria de celulose e papel. De acordo com o relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2015), o Brasil ocupa o 4º lugar no ranking dos produtores mundiais de celulose, com 16,46 milhões de toneladas produzidas, sendo o maior produtor mundial de celulose de eucalipto. Ocupa também o 9º lugar entre os produtores mundiais de papel, com uma produção de 10,4 milhões de toneladas.

A expectativa é que, para 2020, a produção de celulose chegue a 22 milhões de toneladas e a de papel a 13 milhões de toneladas, números que estimulam o setor na busca do desenvolvimento de pesquisas para melhoria não só da matéria prima, mas também das variáveis associadas ao processo de produção de polpa.

Para a produção de celulose existem diferentes métodos, dentre eles, o químico, que pode utilizar reagentes ácidos, neutros, alcalinos ou solventes orgânicos para obter a individualização das fibras. Embora os processos ácidos tenham sido muito utilizados no passado, atualmente eles têm pouca representatividade; os processos neutros são utilizados em pequenas escalas na produção de polpa semiquímica, principalmente não branqueadas e em relação à utilização de processos à base de solvente orgânico, estudos evidenciam que este ainda não apresenta viabilidade (Gomide e Gomes, 2015). Portanto, a produção de polpa celulósica química está fortemente baseada nos processos alcalinos, sendo o processo kraft o mais importante na atualidade.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos a fim de melhorar o processo kraft, não apenas no aspecto da deslignificação mas também no aumento de rendimento. Uma das alternativas é a utilização de aditivos específicos ao processo de polpação, que aumentam a eficiência das reações e possibilitam pequenas melhorias no rendimento do processo. Dentre os aditivos que apresentam potencial para utilização no processo de produção de celulose kraft destacam-se os polissulfetos.

A atuação dos polissulfetos no processo de polpação dá-se através da proteção dos carboidratos, principalmente das hemiceluloses, à reação de despolimerização terminal, que ocorre durante o cozimento da madeira. Essa reação consiste na eliminação do monômero terminal dos carboidratos, até que um grupo estável em álcali seja formado, o que resulta em perda de rendimento. Os polissulfetos, portanto, transformam o grupo terminal redutor em um grupo estável, minimizando o efeito da reação de

despolimerização terminal e colaborando para o aumento do rendimento do processo. Além de contribuir para o aumento do rendimento, é comprovado que o uso do aditivo Sn também proporciona benefícios na deslignificação da madeira, na viscosidade da polpa, na redução do teor de rejeitos e na redução do fator H do processo de polpação (Robles, 1996; Salomão, 2001; Moscoso, 2011).

No Brasil, as principais fontes de matéria prima para produção de celulose e papel, são as madeiras dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Essas madeiras apresentam composições químicas, físicas e morfológicas muito distintas, o que demanda condições de cozimentos também distintas entre elas. Idealmente essas madeiras devem ser processadas, individualmente, utilizando-se condições apropriadas para cada uma. Porém, a realidade de algumas indústrias torna impossível o cozimento em separado dessas madeiras por falta de equipamentos individuais, sendo prática comum o processamento conjunto das mesmas, mesmo sabendo-se das desvantagens para o processo e produto final.

Os componentes mais penalizados quando se faz o cozimento conjunto das madeiras de *Pinus* spp. e *Eucalyptus* spp. são as hemiceluloses. Técnicas que resultam em maior preservação desses polímeros são favoráveis, pois não só melhoram o rendimento do processo, mas também a qualidade da polpa.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de polissulfetos como aditivo ao cozimento kraft, de misturas das madeiras dos gêneros *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., em diferentes proporções.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A mistura de madeiras para produção de celulose

As principais essências florestais utilizadas no Brasil para produção de polpa celulósica são as dos gêneros de *Eucalyptus* e *Pinus*. Do ponto de vista anatômico, as espécies do gênero *Eucalyptus* dão origem às polpas de fibra curta e as do gênero *Pinus*, às polpas de fibra longa.

Essas diferenças anatômicas entre as fibras de folhosas e coníferas, aliadas às condições do processo, são responsáveis pelas distintas propriedades físico-mecânicas do papel que cada gênero produz. As espécies do gênero *Eucalyptus* resultam em papéis

com melhor formação de folhas, melhores propriedades superficiais (folha de superfície mais lisa) e, de modo geral, aceitáveis propriedades físico-mecânicas. As características resultantes de papéis formados a partir das fibras longas, do gênero *Pinus*, são, dentre outras, maior resistência mecânica, especialmente ao rasgo, e ao dobramento. Esta última chega alcançar valores 10 a 15 vezes maiores que as folhosas. Em razão da ausência de vasos, as polpas de fibras longas formam melhores superfícies para impressão (Foelkel, 1977).

As diferentes características anatômicas dessas madeiras, considerando suas principais vantagens e desvantagens, viabilizam a utilização da mistura das fibras dos dois gêneros, a fim de resultar na combinação das propriedades desejáveis de cada uma.

No entanto, a produção de celulose a partir da mistura das madeiras dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, e as condições à que esse processo será submetido, deve ser avaliada com critério, uma vez que estudos demonstram que o cozimento em conjunto dessas madeiras podem causar degradação parcial da celulose da madeira de mais fácil deslignificação. No geral, as madeiras do gênero *Eucalyptus* cozinham mais rápido que as do gênero *Pinus*, resultando sobre cozimento das primeiras e sub cozimento da segunda, com conseqüente degradação da celulose e perda de resistência das fibras curtas. Se as duas madeiras forem cozidas, separadamente, em condições apropriadas para cada uma, e misturadas posteriormente, pode se tirar mais vantagens dos dois tipos de fibra. Porém, essa prática, exige dois sistemas de cozimento (Foelkel e Barrichelo, 1975).

2.2. O processo kraft e a utilização de aditivos

No processo kraft de polpação, os principais reagentes químicos no licor de cozimento são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). De acordo com Gomide e Gomes (2015), tanto o NaOH quanto o Na₂S são eletrólitos que, em solução aquosa, dissociam-se formando os íons Na⁺, OH⁻, HS⁻ e S²⁻. Apesar de outras substâncias químicas estarem presentes no licor de cozimento, apenas os íons OH⁻, HS⁻ e S²⁻ são ativos nas reações de polpação. Os íons HS⁻ e S²⁻ reagem especificamente com a lignina, não afetando a estrutura dos polissacarídeos, enquanto que os íons OH⁻ reagem tanto com a lignina quanto com os polissacarídeos, degradando-os (Gomide e Gomes, 2015).

A degradação dos polissacarídeos da madeira, no processo kraft, é de cerca de 20%, o que resulta em redução do rendimento no processo (Silva Jr, 1997).

Dentre as alternativas para modificação do processo kraft, com objetivo de preservar os carboidratos e conseqüentemente aumentar o rendimento, está a utilização de aditivos no processo de polpação, como por exemplo, os polissulfetos.

A atuação dos polissulfetos dá-se através da proteção dos carboidratos à reação de despolimerização terminal, que ocorre durante a polpação. Essa reação consiste na eliminação do monômero terminal dos carboidratos até que um grupo estável em álcali seja formado. Os polissulfetos, portanto, minimizam os efeitos dessa reação, uma vez que transforma o grupo terminal redutor em um grupo estável. (Robles, 1996).

De acordo com Uloth et al. (1996), os polissulfetos oxidam o grupo terminal redutor dos polissacarídeos da madeira para ácido aldônico, estabilizando-os contra a reação de despolimerização terminal, promovendo menor degradação dos polissacarídeos, e resultando em aumento de rendimento para um dado número kappa.

Hartler (1980) afirma que o uso de aditivos no processo kraft, como a antraquinona e os polissulfetos, resultam em aumento do rendimento, e/ou, da deslignificação da madeira, em virtude da maior seletividade na degradação da lignina, do aumento na retenção de hemiceluloses e da proteção contra reações de despolimerização terminal dos carboidratos.

O aumento do rendimento em carboidratos, pela utilização de polissulfetos, é influenciado pela concentração de polissulfetos nos licores de impregnação e cozimento pelas condições do processo (Minja et al., 1998).

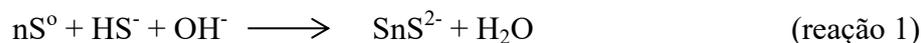
2.3. Produção de polissulfetos (Sn)

A polpação com polissulfetos foi introduzida na década de 1970, com a finalidade de aumentar o rendimento da polpa.

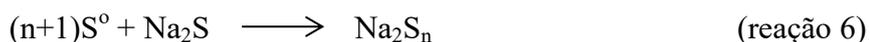
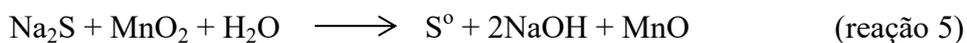
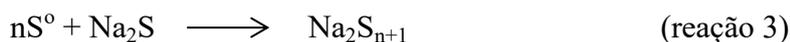
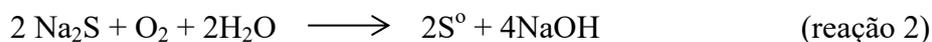
O licor laranja, como é denominado o licor de cozimento kraft com polissulfetos, pode ser obtido por diferentes métodos.

Uma das metodologias existentes para a produção desse licor é a partir da adição do enxofre elementar ao licor branco, com temperaturas entre 90 à 110°C. De acordo com Grace et al. (1989) esse método tem como desvantagem a diminuição da alcalinidade do licor, uma vez que os íons hidroxila são consumidos na formação de polissulfetos

(reação 1), e o aumento da relação enxofre/sódio no licor branco, o que é indesejável para o sistema de recuperação.



Um método alternativo à adição de enxofre elementar ao licor branco foi desenvolvido, em 1973, pela Mead Corporation e Chiyoda International. O método, denominado MOXY, consiste em um processo de oxidação, em que parte do sulfeto de sódio presente no licor branco é convertido em polissulfetos, na presença de ar (reações 2 e 3) ou de um catalizador (reações 4, 5 e 6) (Salomão, 2001).



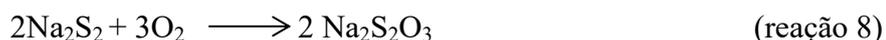
Segundo Jiang (1992) quando o licor laranja produzido por adição de enxofre elementar é comparado ao licor gerado no processo MOXY, o último apresenta menor porcentagem de polissulfetos (base madeira) e sulfidez reduzida, o que resulta em queda na seletividade da polpação.

Dorris (1992) afirma que uma alternativa para o uso do dióxido de manganês como catalizador, é a adição de carvão ativado, previamente tratado com politetrafluoroetileno. O uso do carvão ativado resulta em grande aumento da taxa de oxidação do sulfeto de sódio, resultando em substancial formação de polissulfetos.

O método mais recentemente divulgado para a produção do licor laranja, o PAPRICAN, consiste em uma melhoria simplificada do processo de oxidação do sulfeto de sódio no licor branco, em que não utiliza o carvão ativado como catalisador. Nesse

processo utiliza-se ar ou oxigênio em presença de partículas de lama de cal (CaCO_3), as quais são responsáveis por aumentar a produção de polissulfetos, uma vez que servem como sítio de alojamento para o catalisador dióxido de manganês, que tem sua superfície de contato com o licor expandida (Dorris, 1992). As partículas de lama de cal (CaCO_3) representam uma fonte alternativa e vantajosa em relação ao carvão ativado, pois ela é parte integrante do ciclo de caustificação de uma fábrica kraft (Uloth et al., 1996).

No processo de oxidação do licor branco para geração de polissulfetos ocorre uma reação paralela e indesejável, que resulta na formação de tiosulfato de sódio (Grace et al., 1989), conforme apresentado nas reações 7 e 8.



2.3. Aplicações de polissulfetos no processo kraft

Resultados obtidos por Salomão (2001) evidenciam que a adição de polissulfetos é eficaz no aumento do rendimento da polpação tanto para a madeira de *Eucalyptus* spp. como de *Pinus* spp. Os ganhos de rendimento para a madeira de *Eucalyptus* spp. foram de 0,9%, 1,1% e 2,2% para a adição de 1,0%, 2,5% e 4,0% de polissulfetos e para *Pinus* spp. os ganhos foram de 0,9%, 2,9% e 4,2%, para as mesmas dosagens do aditivo.

Robles (1996), em estudo realizado com a madeira de *Eucalyptus grandis*, observou que a adição de 1,8% de polissulfetos resultou em aumento de rendimento de 1,8%, 1,5% e 0,8% para os números kappa 13, 18 e 25, respectivamente, quando comparados ao processo kraft convencional.

Silva Jr. (1997) concluiu que a aplicação de 1,5% de polissulfetos proporcionou melhora no rendimento depurado da polpação kraft de cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

Kiyohara (1995) mostrou que a adição de 2% de polissulfetos melhorou o rendimento da polpação kraft de *Eucalyptus grandis*, independente do grau de deslignificação.

Moscoso (2011) aplicou dosagens de 1,5 e 3,0% de polissulfetos à polpação kraft de madeiras dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*, e obteve aumento de 3,2 e 8,5% no rendimento para o primeiro e 1,3 e 3,4% para o último, respectivamente.

Em relação à viscosidade da polpa, Salomão (2001) afirma que a adição de polissulfetos ao cozimento kraft de madeira de *Eucalyptus* spp. resultou em aumento de 13,8, 6,4 e 6,1 mPa.s, para as concentrações de 1,0%, 2,5% e 4,0% do aditivo, respectivamente. Para madeira de *Pinus* spp., o aumento foi de 4,5; 9,3 e 13,5 mPa.s, para as mesmas dosagens de polissulfetos.

Robles (1996) verificou, para a madeira de *Eucalyptus grandis*, que para um número kappa 13, a adição 1,8% de polissulfetos ocasionou aumento da viscosidade em 46% (10,9 mPa.s) em relação ao cozimento convencional

3. OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação de polissulfetos, produzido pelo método de adição de enxofre elementar ao licor branco, no cozimento kraft de diferentes proporções de misturas de cavacos de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

3.1 Objetivos Específicos

- Caracterização química e física das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.;
- Produção de licor polissulfeto (laranja) pelo método de adição de enxofre elementar ao licor branco kraft;
- Cozimento kraft convencional (referência) com número kappa objetivo de $19 \pm 0,5$ para misturas de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., nas proporções 50E/50P, 70E/30P e 90E/10P;
- Cozimento kraft-Sn com número kappa objetivo de $19 \pm 0,5$; e com adição de 1,5% e 3,0% de aditivo Sn, para misturas de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., nas proporções 50E/50P, 70E/30P e 90E/10P;
- Caracterização das polpas marrons e seus respectivos licores, dos nove tratamentos realizados nesse trabalho;
- Branqueamento das nove polpas, derivadas dos cozimentos kraft e kraft-Sn, à alvura 85% ISO, com a sequência OD(EP)D;
- Caracterização das nove polpas branqueadas e respectivos filtrados;

- Refino em moinho PFI com 1.000, 2.000 e 3.000 revoluções, das três polpas referência e das polpas que apresentaram o melhor desempenho frente ao uso do aditivo Sn, para cada proporção estudada;
- Avaliação das propriedades físico-mecânicas das seis polpas destinadas à formação de papel.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Foram utilizados cavacos industriais das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., ambos provenientes de plantios comerciais em idade de corte.

4.2. Métodos

4.2.1. Classificação granulométrica dos cavacos

Os cavacos foram secos ao ar até atingirem teor de umidade uniforme e estáveis, e classificados em um conjunto de peneiras, segundo a norma SCAN-CM 40:94 da indústria de celulose e papel. Posteriormente os materiais foram homogeneizados em misturador de cavacos e armazenados em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade.

4.2.2. Densidade básica e aparente dos cavacos

A densidade básica dos cavacos foi determinada pelo do método da balança hidrostática, descrito na norma ABNT-NBR 11941, que consiste na relação entre o peso seco e o volume saturado da madeira. A densidade aparente foi determinada pelo método descrito na norma SCAN-CM 46:92, e é baseada na relação entre o peso seco e o volume da pilha de cavacos.

4.2.3. Caracterização química

Para caracterização química dos materiais, foi amostrado e moído 500g de cavacos em um moinho de facas para produção de serragem. A serragem foi classificada de acordo com a norma TAPPI T257-cm85 e submetida à climatização em temperatura e umidade controladas (23 ± 1 °C, $50 \pm 2\%$ UR) até alcançar a umidade de equilíbrio de

aproximadamente 10%. Os procedimentos analíticos utilizados são normatizados e estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Métodos utilizados para caracterização química dos materiais

Parâmetro	Norma
Ácidos urônicos totais	Scott, 1979
Carboidratos	SCAN – CM 71:09
Extrativos Totais	TAPPI T 264 cm-97
Grupos acetilas	Solar et al., 1987
Lignina Insolúvel (Klason)	TAPPI T222 om-98
Lignina Solúvel	TAPPI UM 250

4.2.4. Produção do Licor Laranja (Sn)

A metodologia utilizada para produção de licor polissulfetos (licor laranja) foi à de adição de enxofre elementar ao licor branco. O enxofre elementar foi adicionado ao licor branco de cozimento e aquecido, em banho-maria, na temperatura de 80°C, até completa dissolução.

Posteriormente, o licor foi titulado para quantificação de polissulfetos gerados, seguindo a metodologia estabelecida na norma TAPPI T694 om-90, com substituição do cloreto de mercúrio por nitrato de prata.

4.2.5. Polpação kraft convencional e kraft com polissulfetos (kraft-Sn)

Os cozimentos foram realizados, em duplicata, em digestor MK de 7 litros. Para cada cozimento foi utilizado o equivalente a 500g de cavacos, massa seca, das diferentes proporções de *Eucalyptus* spp. (E) e *Pinus* spp. (P), sendo elas: 50E/50P, 70E/30P e 90E/10P. Foram utilizadas dosagens de 1,5%, e 3,0% de polissulfetos, base madeira seca. A fim de avaliar o impacto da adição dos polissulfetos, foram realizados cozimentos sem o aditivo (referências) para as mesmas proporções de cavacos.

Na Tabela 2 são apresentadas as condições operacionais utilizadas para os cozimentos. Os valores de número kappa e de álcali efetivo residual foram fixados em 19±0,5 e 7±1 g/L respectivamente, possibilitando assim uma comparação entre as polpas produzidas. Para alcançar esse objetivo os valores de álcali ativo e fator H dos cozimentos variaram para cada tratamento.

Tabela 2. Condições operacionais estabelecidas para a polpação kraft convencional e kraft-Sn

Parâmetro	Condição
Relação licor/madeira	4:1
Álcali ativo, % NaOH	Variável entre 23,5 à 26
Sulfidez, %	30
Álcali efetivo residual, g/L	6 a 8
Fator H	Variável entre 707 à 1457

Para os cozimentos kraft-Sn foi realizada uma etapa de impregnação, à 90 °C por 60 minutos. A necessidade de um estágio de impregnação para esses cozimentos se justifica pelo fato de que os polissulfetos sofrem decomposição em temperaturas maiores que 100°C, logo, a atuação do aditivo é predominante nesse estágio.

Ao fim de cada cozimento, as polpas foram dispostas em uma caixa com tela de aço inox de 150 mesh ao fundo, para serem lavadas com água em abundância, a fim de remover o licor residual. A individualização das fibras, etapa posterior à lavagem, foi feita em *hidrapulper* laboratorial, com capacidade para 25 litros. A depuração das polpas foi realizada em depurador laboratorial Voith, utilizando-se placas com aberturas de 0,5 mm, e ao término dessa etapa foram coletados os rejeitos. Essas polpas foram então centrifugadas a uma consistência de aproximadamente 30% e armazenadas em sacos de polietileno.

Os parâmetros determinados na polpa marrom resultante dos processos kraft convencional e kraft-Sn são descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros determinados na polpa marrom resultante dos processos kraft convencional e kraft-Sn

Parâmetro	Norma
Ácidos hexenurônicos	TAPPI T282 pm-07
Alvura	ISO 2470
Carboidratos	SCAN – CM 71:09
Rendimento bruto	Gravimetria – Propriedade LCP
Rendimento depurado	Gravimetria – Propriedade LCP
Teor de rejeitos	Gravimetria – Propriedade LCP
Número kappa	TAPPI T236 cm-85
Viscosidade	SCAN CM 15:99

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 3, foram calculados o número kappa corrigido e a seletividade do processo de polpação de acordo com as equações apresentadas:

a- Número kappa corrigido (Li e Gellerstedt, 1997):

$$KC = K - \left(\frac{H}{11,6} \right)$$

Em que:

KC: número kappa corrigido da polpa celulósica marrom, sem a participação dos ácidos hexenurônicos;

K: número kappa da polpa marrom;

H: teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom.

b- Seletividade:

$$S = \frac{V}{K}$$

Em que:

S: seletividade do processo de polpação;

V: viscosidade da polpa celulósica;

K: número kappa da polpa marrom.

A fim de avaliar o licor negro residual resultante de cada processo, após o término do cozimento foi coletado uma amostra de 50 ml desse licor. Os parâmetros analisados nos licores e suas respectivas normas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros determinados no licor negro resultante da polpação kraft convencional e kraft-Sn

Parâmetro	Norma
Álcali efetivo residual	SCAN-N 33:94
Análise elementar	TAPPI T266 om-94
Poder calorífico	ABNT NBR 8633/84
Sólidos Totais	TAPPI T650 om-89
Sólidos Orgânicos	TAPPI T625 cm-85
Sólidos Inorgânicos	TAPPI T625 cm-85

4.2.6. Branqueamento

As polpas resultantes dos cozimentos kraft e kraft-Sn foram submetidas ao branqueamento ECF, utilizando a sequência OD(EP)D, a fim de obter alvura de 85,0% ISO na polpa final. As condições estabelecidas para cada estágio da sequência de branqueamento são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições estabelecidas para os estágios do branqueamento

Condição	O	D*	EP	D₁
Consistência, %	11,5	11	11	11
Tempo, min	60	120	75	90
Temperatura, °C	100	90	85	80
Pressão, kPa	750	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	*	-	-
NaOH, kg/tas	20,0	-	8,0	*
O ₂ , kg/tas	16,6	-	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	FK=0,2	-	**
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	4,4	-

* H₂SO₄ ou NaOH para ajuste de pH; ** carga variada para otimização de alvura 85% ISO.

A deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator/misturador Quantum-Mark, com amostras de 250g absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 5. Ao término do tempo de reação foi coletado uma amostra do filtrado residual para análise de pH e as polpas foram lavadas com água destilada numa proporção de 9m³/t polpa. Para esse estágio os parâmetros determinados na polpa foram: alvura, número kappa e viscosidade.

Com base nos resultados de número kappa, alvura e viscosidade, foi calculada a eficiência de deslignificação, seletividade do processo e ganho em alvura de acordo com as equações apresentadas:

a- Eficiência de deslignificação (%):

$$ED = \frac{K_i - K_f}{K_i} \cdot 100$$

Em que:

ED: Eficiência de deslignificação;

K_i: número kappa da polpa marrom;

K_f: número kappa da polpa após a deslignificação com oxigênio.

b- Seletividade:

$$S = \frac{\Delta K}{\Delta V}$$

Em que:

S: seletividade da deslignificação com oxigênio;

ΔK : unidades removidas do número kappa;

ΔV : unidades removidas da viscosidade.

c- Ganho em alvura (%)

$$GA = A_i - A_f$$

Em que:

GA: ganho em alvura;

A_i : alvura da polpa marrom;

A_f : alvura da polpa após deslignificação com oxigênio

Para os estágios subsequentes à deslignificação com oxigênio as polpas foram misturadas manualmente, com os reagentes de cada estágio, em sacos de polietileno. Os tratamentos foram realizados em banho-maria com temperatura controlada, e mantidos nele durante os tempos pré-estabelecidos, como apresentado na Tabela 5. Ao término de cada etapa coletou-se amostras do filtrado para determinação de pH e residual e as polpas foram lavadas com água destilada numa proporção de 9m³/t de polpa.

Para o primeiro estágio D foram realizados testes preliminares, com 5g a.s. de polpa, para a determinação das melhores cargas de H₂SO₄ para cada tratamento, a fim de obter pH final na faixa de 3,5 à 3,8.

Para se atingir a alvura de 85% ISO, no segundo estágio D, realizou-se uma curva de dosagem de dióxido de cloro, com 5g a.s. de polpa, utilizando três diferentes cargas de ClO₂ e H₂SO₄, com pH final na faixa de 4,8 à 5,3. Os resultados obtidos serviram como base para a interpolação dos valores das cargas de dióxido, a fim de obter a melhor dosagem do reagente para cada tratamento. As três dosagens de reagentes foram

escolhidas com base nos valores de alvura obtidos após a etapa de extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP), diferindo para cada tratamento.

Os parâmetros avaliados nos estágios subsequentes à deslignificação com oxigênio foram: alvura, número kappa, viscosidade, número de permanganato (CPPA G-17H) e reversão de alvura (TAPPI UM200 - 4h, 105 °C, 0%UR).

O consumo de cloro ativo do processo de branqueamento foi calculado de acordo com a equação apresentada:

a- Consumo de cloro ativo total (CAT) do processo de branqueamento (kg/tas)

$$\text{CAT} = \text{CD} \cdot 2,63 + \text{CP} \cdot 2,09$$

Em que:

CD: consumo total de dióxido de cloro (ClO_2) ao longo da sequência de branqueamento;

2,63: fator de conversão de dióxido de cloro para o equivalente em cloro ativo;

CP: consumo total de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao longo da sequência de branqueamento;

2,09: fator de conversão de peróxido de hidrogênio para o equivalente em cloro ativo.

4.2.7. Refino, propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI, segundo a norma ABNT-NBR 14345, utilizando o equivalente a 30g absolutamente seca de polpa, a 10% de consistência, nos níveis 0, 1000, 2000 e 3000 revoluções.

Posteriormente ao refino foram formadas folhas de 60g/m^2 em formador de folhas, utilizadas para análise de testes físicos. Essas folhas foram climatizadas nas condições de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 1\%$ de umidade relativa, por um período mínimo de 12 horas. Após o período de climatização foram realizados os ensaios físico-mecânicos relacionados na Tabela 6.

Tabela 6. Ensaio físico-mecânicos e ópticos e respectivos métodos de determinação

Parâmetro	Norma
Índice de arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-98
Índice de tração	TAPPI T 494 om-96
Resistência à drenagem	TAPPI sp-01
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-96
Opacidade	TAPPI T 519 om-96

4.3. Análise Estatística

Os dados obtidos nos processos de polpação kraft convencional e kraft-Sn de polpação e nos estágios de branqueamento foram analisados estatisticamente pela análise de variância e Teste de Tukey ao nível de 95% de confiança.

Para os resultados da refinabilidade e propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas, foi realizada a comparação de equações de regressão não-linear dos parâmetros, utilizando teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi e Silva (2004).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização Química das Madeiras

Os processos químicos de polpação são influenciados pela composição química da madeira, a qual é determinante na eficiência do processo, afetando diretamente o rendimento, o consumo de reagentes, a quantidade de sólidos gerados entre outros fatores (Bassa, 2006). Na Tabela 7 são apresentados os resultados médios dos constituintes químicos das madeiras, de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Os ácidos urônicos da madeira, constituídos principalmente pelos ácidos 4-O-metilglicurônico e galacturônico, representam uma fração de cerca de 3-5% do seu peso. Enquanto que as unidades de ácido glicurônico predominam nas xilanas, as de ácido

galacturônico são constituintes das pectinas (Lopes et al., 2006). O valor de ácidos urônicos encontrado para eucalipto está de acordo com os valores encontrados por Gomes et al. (2015), que estudou clones comerciais de eucalipto e encontrou valores de ácidos urônicos que variaram entre 3 e 4,1%. Como esperado, o teor de ácidos urônicos encontrado para a madeira de *Pinus* spp. foi inferior àquele obtido para a madeira de *Eucalyptus* spp. Esse fato pode ser explicado pela diferença existente entre as xilanas de folhosas e coníferas. As xilanas de folhosas, embora apresentem uma proporção média de 1 unidade de ácido 4-O-metilglucurônico para cada 10 unidades de xilose, representa cerca de 20 a 35% do peso da madeira; a de coníferas, apresenta em média 2 unidades de ácido para cada 10 unidades de xilose, porém tem apenas de 5 a 10 % do seu peso representado por essa hemicelulose.

Os grupos acetila presentes nas hemiceluloses são facilmente hidrolisados pelo licor alcalino de cozimento utilizado no processo kraft, mecanismo conhecido como desacetilação. O teor de grupos acetila, encontrado para a madeira de *Eucalyptus* spp. desse estudo, é semelhante aos valores encontrados por Gomes et al. (2015), que reportou teores que variaram de 1,6 e 3,0%. O resultado obtido para a madeira de *Pinus* spp. é inferior ao da madeira de *Eucalyptus* spp., fato que pode ser justificado pela menor quantidade de grupos acetila nas hemiceluloses de coníferas, as do tipo acetato de galactoglicomanana (G:M), que apresentam uma proporção de 2 a 3 unidades para cada 10 unidades de G:M, enquanto que para as hemiceluloses de folhosas, as do tipo acetato de 4-O-metilglucouronoxilana, essa proporção é de 7 para cada 10 unidades de xilose.

A lignina e os extrativos são considerados indesejáveis ao processo de polpação e seus teores afetam diretamente o rendimento do processo e o consumo de reagentes. Além disso, altos teores de extrativos impactam negativamente a produção de papel, uma vez que esses compostos geram depósitos conhecidos como “pitch” (Segura, 2012). Vasconcelos (2005), em estudo realizado com *Pinus taeda*, encontrou valores de 4,5% para quantificação de extrativos totais e 29,74% de lignina total, sendo esse valor representado por 28,4% de lignina insolúvel e 1,34% de lignina solúvel. Segura (2012) apresenta, para a madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* uma composição química com 3,1% de extrativos totais, e 28,1%, de lignina total, sendo 24,24% de lignina insolúvel e 3,85% de lignina solúvel. Bassa (2006) encontrou para o híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e para o *Pinus taeda* valores de lignina total iguais a 28,54% e 31,2%, respectivamente.

Tabela 7. Composição química das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Parâmetro	<i>Eucalyptus</i> spp.	<i>Pinus</i> spp.
Ácidos urônicos, %	3,5	2,7
Grupos acetila, %	3,0	1,4
Extrativos totais, %	3,9	2,0
Lignina Insolúvel (Klason), %	25,0	28,6
Lignina Solúvel, %	4,2	0,6
Lignina Total, %	29,2	29,2
Arabinana, %	0,2	1,3
Galactana, %	0,8	2,1
Glicana, %	45,2	42,7
Xilana, %	10,2	5,9
Manana, %	0,8	9,7

Dentre os vários componentes químicos da madeira, a fração mais significativa do peso da madeira é representada pelos carboidratos, principalmente celuloses e hemiceluloses. Embora existam variações na composição dos açúcares entre os gêneros, o *Eucalyptus*, em geral, apresenta maiores teores para glicose e xilose, quando comparado ao *Pinus*, e este, uma predominância de glicose e manose (Colodette, Gomide e Carvalho, 2015), resultados que também foram encontrados para esse trabalho.

As diferenças na composição química de cada gênero influenciam no processo de polpação com a mistura dessas madeiras. O gênero *Pinus*, além de apresentar maior quantidade de lignina, é composto majoritariamente por um tipo de lignina – a guaiacil - de difícil remoção. Essa característica, no cozimento com mistura de madeiras, exige condições mais drásticas para a deslignificação da madeira de pinus, provocando degradação mais severa da celulose e das mananas da madeira de eucalipto. O aumento da quantidade de lignina do tipo guaiacil no processo, provocado pelo acréscimo de pinus à mistura, acarreta em aumento da carga de álcali necessária pra efetuar a deslignificação, provocando maior degradação dos carboidratos e consequente perda de rendimento.

A quantidade de extrativos nessas madeiras também difere, e o acréscimo de madeiras com maior quantidade desses compostos, na mistura, resulta em maior consumo de reagentes químicos durante o processo.

A composição química resultante da mistura de madeiras, também influencia a ação dos polissulfetos, à medida que este acarreta em efeitos benéficos diferentes para as principais hemiceluloses de folhosas (xilanas) e coníferas (mananas).

5.2. Densidade básica e aparente das madeiras

A densidade básica é um importante parâmetro para avaliação da qualidade da madeira, e está diretamente relacionada com o desempenho do processo de polpação bem como com a qualidade do produto final (Gomide et al. 2005). A densidade aparente é um parâmetro simples e direto, muito utilizado pela indústria de celulose, pois está relacionado com a densidade da pilha de cavacos e tem relação direta com a densidade básica da madeira. Os resultados médios da densidade básica e aparente das madeiras utilizadas nesse estudo são apresentados na Tabela 8.

Os valores obtidos para densidade básica e aparente das amostras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. são condizentes com aqueles encontrados na literatura. Gomes et al. (2015), estudou dezenove diferentes clones comerciais de *Eucalyptus* spp. e obteve valores de densidade básica que variaram de 441 à 547 kg/m³ e de densidade aparente de 179 à 228 kg/m³. Barrichelo et al. (1977) que avaliou diferentes procedências de *Pinus taeda* encontrou, para os valores de densidade básica, uma amplitude de variação de 354 à 404 kg/m³.

Tabela 8. Densidade básica e aparente das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Madeira	Densidade básica aparente da madeira (kg/m ³)	Densidade aparente (kg/m ³)
<i>Eucalyptus</i> spp.	488,7	187,2
<i>Pinus</i> spp.	346,7	130,3

O cozimento da mistura de madeiras com diferentes densidades básicas influencia diretamente o rendimento do processo, ou seja, à medida que se adiciona uma madeira com menor densidade básica, como o *Pinus*, ocorre uma redução do rendimento da polpação. Além disso, madeiras com diferentes densidades apresentam comportamento

distintos em relação à impregnação, o que pode resultar em aumento da quantidade de rejeitos, caso o licor de cozimento não consiga penetrar no interior do cavaco de uma madeira com densidade básica alta, por exemplo. As diferentes densidades influenciam, portanto, também o desempenho do aditivo Sn, uma vez que este é adicionado na etapa de impregnação, ou seja, madeiras de baixa densidade terão uma impregnação mais eficiente do licor, à medida que madeiras de alta densidade terão uma impregnação menos eficiente, e, portanto estarão menos influenciados pelos efeitos benéficos do polissulfeto.

5.3. Polpação kraft convencional e kraft-Sn para a mistura de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

O objetivo principal da polpação química é remover a lignina, que age como substância ligante entre as fibras da madeira, a fim de obter fibras celulósicas individualizadas com alto rendimento e propriedades adequadas (Gomide e Gomes, 2015).

5.3.1. Efeitos nas condições de polpação

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos na polpação kraft convencional e kraft-Sn, para as diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Tabela 9. Resultados da polpação kraft convencional e kraft-Sn para as diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*

Parâmetro	MIX 50E/50P			MIX 70E/30P			MIX 90E/10P		
	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn
Número kappa	19,0	18,8	18,6	19,4	19,3	18,5	19,2	19,5	19,5
Álcali Ativo (base NaOH), %	25,0	26,0	26,0	24,5	26,0	26,0	23,5	24,5	24,5
Temperatura máxima, °C	171	171	171	170	170	170	169	169	169
Fator H	1457	1414	1348	1190	1150	1074	814	778	707
Álcali Efetivo Residual, g/L	6,9	7,1	6,6	7,7	7,3	6,8	7,3	6,3	6,3
Rendimento Bruto, %	45,2	46,6	47,3	46,8	47,8	48,0	47,9	48,8	49,4
Rendimento Depurado, %	45,1 d	46,6 bc	47,3 b	46,6 c	47,7 b	47,9 b	47,6 b	48,7 a	49,3 a
Teor de Rejeitos, %	0,1 a	0,0 a	0,0 a	0,2 a	0,1 a	0,1 a	0,3 a	0,1 a	0,1 a
Viscosidade, dm ³ /kg	763 d	810 c	804 c	813 c	834 b	847 b	931 a	934 a	943 a
Ácidos Hexenurônicos, µmol/g	30,5 e	34,7 d	35,0 d	46,1 c	46,3 c	46,7 c	60,1 b	66,7 a	65,5 a
Alvura, % ISO	30,8	31,1	31,0	31,4	31,9	32,8	32,1	32,4	32,7
Arabinana, %	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
Galactana, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Glicana, %	85,6	84,7	84,9	85,2	85,2	84,9	85,6	84,8	85,0
Xilana, %	10,8	11,2	10,8	12,3	12,4	12,3	13,3	13,9	13,7
Manana, %	3,1	3,5	3,7	1,9	1,9	2,4	0,8	0,8	0,9

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para um $\alpha=0,05$.

Os resultados indicam influência significativa das diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., bem como adição do polissulfeto no desempenho da polpação kraft. Verifica-se na Tabela 9 que, para todas as proporções de madeiras, houve aumento da demanda de álcali ativo quando se dosou 1,5% de Sn. Porém, a demanda de álcali ativo se manteve estável, quando a dose de polissulfeto foi acrescida para 3%.

A necessidade de maior carga alcalina na presença do Sn se dá pelo fato de que o polissulfeto sofre decomposição em temperaturas acima de 100°C, e para que esse mecanismo ocorra há o consumo de três moléculas de hidróxido para cada molécula de polissulfeto (Sn) (Salomão, 2001), o que torna necessário dosar maior carga de álcali para atingir o mesmo número kappa desejado. O fato da demanda de álcali não ter aumentado quando a dose de Sn subiu de 1,5 para 3,0% pode ser explicado pela menor formação de ácidos isossacarínicos, ou seja, a reação de despolimerização terminal dos carboidratos resulta na formação desses ácidos, que para serem neutralizados, consomem álcali. Com a preservação dos carboidratos pela adição da dosagem mais alta de polissulfetos, a formação desses ácidos é menos intensa, logo não acarreta em aumento do consumo de álcali. Em outras palavras, o aumento no consumo de álcali causado pela decomposição do Sn foi contrabalançado pelo menor consumo de álcali necessário à neutralização dos ácidos isossacarínicos, na maior dose de polissulfetos. Observa-se também, que o aumento da proporção da madeira de eucalipto resulta em diminuição da demanda de álcali ativo para se alcançar a meta de número kappa previamente estabelecida. Esse resultado é explicado pela já conhecida, e bem documentada, melhor polpabilidade da madeira de eucalipto em relação à do pinus.

Em relação ao Fator H requerido para alcançar o número kappa 19, verifica-se que houve impacto positivo do uso de Sn como aditivo à polpação kraft. Independente da proporção de madeira houve decréscimo do Fator H com o aumento da dose de Sn.

Quando compara-se as três proporções de madeira, verifica-se queda muito substancial do Fator H com o aumento da proporção da madeira de eucalipto, independentemente da dose de polissulfeto empregada como aditivo. O aumento da quantidade do gênero *Eucalyptus* spp. possibilitou condições menos agressivas de reação devido a melhor polpabilidade dessa espécie em relação ao pinus. O fator H é uma variável desenvolvida para expressar tempo e temperatura de cozimento em um único parâmetro. Segundo Bugajer et al. (1979) o fator H utilizado para as espécies de eucalipto é cerca de 30 a 50% menor que o utilizado para as coníferas

5.3.2. Efeitos nas características da polpa

Em relação ao rendimento, o uso do aditivo Sn causa aumento desse parâmetro, resultando ganhos de 1,1 a 2,2%, dependendo da dose de Sn e da proporção de madeira (Tabela 9, pág. 21). O maior ganho de rendimento (2,2%) foi obtido para a proporção de 50E/50P, com a dose de 3,0% de Sn, enquanto o menor ganho (1,1%) foi obtido para as proporções de 70E/30P e 90P/10P, com a dose de 1,5% de Sn. O aumento da dose de Sn de 1,5 para 3,0% produziu melhor resultado para a proporção 50E/50P, além disso, os maiores benefícios da adição de Sn foram também observados para essa proporção de madeiras. Isso porque já é comprovado que o Sn é um aditivo que desempenha melhor na polpação kraft de madeiras de coníferas. Em geral, os maiores rendimentos de polpação foram alcançados com as misturas de madeiras que continham maior proporção de madeira de eucalipto. Porém os tratamentos com o aditivo para a proporção 70E/30P, apresentaram rendimento inferior em 0,4%, quando comparado com os mesmos da proporção 90E/10P, fato que pode ser explicado em função da melhor polpabilidade da madeira de eucalipto, que independente do uso de aditivo, já reporta um rendimento maior que espécies de coníferas.

Estudos evidenciam que o aditivo Sn resulta em melhores rendimentos nas espécies de coníferas. Resultados obtidos por Salomão (2001) mostram que os ganhos de rendimento para a madeira de *Eucalyptus* spp. foram de 0,9%, 1,1% e 2,2% para a adição de 1,0%, 2,5% e 4,0% de polissulfetos. Para o *Pinus* os ganhos foram de 0,9%, 2,9% e 4,2%, para as mesmas dosagens do aditivo. Moscoso (2011) reportou aumento de rendimento em 3,2 e 8,5% para o gênero *Pinus* spp. e 1,3 e 3,4% para o gênero de *Eucalyptus* spp., utilizando dosagens de 1,5 e 3,0% de polissulfetos na polpação kraft. Oliveira et al. (1981) estudou a produção de celulose kraft a partir da mistura de cavacos de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e *Eucalyptus urophylla*, e observou que os maiores rendimentos depurados foram obtidos para os cozimentos com 100% de cavacos de eucalipto, e à medida que aumentava a proporção de madeira de pinus na mistura, o rendimento depurado diminuía sensivelmente.

O fato dos cozimentos com Sn serem conduzidos com menor Fator H explicam em parte os maiores rendimentos (Segura, Zanão e Silva Jr, 2010). Porém, existem também aspectos químicos de preservação dos carboidratos pelos polissulfetos, especialmente das hemiceluloses, que precisam ser considerados. Na Tabela 9 (pág. 21), é apresentada a composição polissacarídica das polpas produzidas com as três diferentes proporções

de madeiras e com as duas dosagens de Sn. Observa-se que houve, em geral, uma maior preservação das hemiceluloses das polpas nos cozimentos realizados com Sn. Porém, essa tendência é pouco clara, quando a dosagem de Sn é aumentada de 1,5 para 3,0%. Observa-se também que o conteúdo de xilanas da polpa aumenta com o aumento da proporção de madeira de eucalipto, em detrimento ao teor de mananas.

A atuação do polissulfeto dá-se através da proteção dos carboidratos contra a reação de despolimerização terminal, que ocorre durante a polpação (Robles, 1996). Os polissulfetos, portanto, oxidam o grupo terminal redutor dos polissacarídeos da madeira para ácido aldônico, estabilizando-os contra a reação de despolimerização terminal, promovendo menor degradação, principalmente das hemiceluloses, resultando em aumento de rendimento para um determinado número kappa (Uloth et. al., 1996). Note-se que as hemiceluloses possuem a maior proporção dos grupos terminais redutores da madeira, em razão das suas cadeias serem muito mais curtas que a da celulose.

As reações químicas nos processos de polpação ocorrem entre fases sólida (madeira) e líquida (licor branco), o que torna necessária uma impregnação uniforme do licor de cozimento na madeira, para que ocorra uma eficiente deslignificação (Gomide, 1986). Quando essa impregnação não é uniforme, e o processo de deslignificação não é tão homogêneo, parte da madeira não é deslignificada, e como consequência são gerados os rejeitos.

Os resultados obtidos para os teores de rejeitos indicam não haver diferença estatística significativa nos teores de rejeitos para as polpações kraft convencional e kraft-Sn, independentemente da dosagem de aditivo empregada (Tabela 9, pág. 21). O teor de rejeitos também não foi influenciado significativamente pelas proporções de madeiras. Estudos realizados por Potucek, Milichovsky, Chylkova e Cesek (2005), reportam que cozimentos com polissulfeto resultaram em redução do teor de rejeitos, para madeiras de coníferas e folhosas.

A viscosidade é um parâmetro de qualidade determinado na polpa celulósica e está associada ao grau médio de polimerização e do correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemiceluloses, o que estima indiretamente, o grau de degradação dos carboidratos (Bassa, 2006). Almeida (2003), afirma que maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos, e conseqüentemente propriedade de resistência física e mecânica melhores.

Os dados de viscosidade indicam que a adição de polissulfetos à polpação kraft, independentemente da dosagem aplicada, aumentou a viscosidade das polpas em relação às referências (Tabela 9, pág. 21).

Outros estudos corroboram o impacto positivo na viscosidade, derivado do uso de Sn na polpação kraft de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. Robles (1996) reporta que a adição de polissulfetos ao cozimento kraft de madeira de *Eucalyptus* spp. resultou em aumento de viscosidade, independentemente do número kappa adotado, quando comparado às referências. Salomão (2001) também reportam efeitos positivos na viscosidade propiciados pela adição de polissulfetos ao cozimento kraft de madeira de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

A análise da viscosidade em relação às proporções de misturas de matérias primas mostra uma clara tendência de aumento desse parâmetro em função do aumento da proporção de eucalipto. Esse resultado pode ser explicado em função da maior facilidade de cozimento do eucalipto, em comparação ao pinus. Oliveira et al. (1981), em seu estudo com mistura de cavacos de pinus e eucalipto, observou que a medida que aumentava a proporção de cavacos de *Pinus*, a viscosidade das celuloses resultantes diminuía, em função da difícil deslignificação dessa madeira, que necessitou de condições mais drásticas no cozimento.

A seletividade do processo de polpação é a relação entre a viscosidade da polpa e o número kappa da polpa marrom, indicando a capacidade do processo em preservar as cadeias de carboidratos, aliado à manutenção do rendimento da polpa (Segura, 2015). Os resultados obtidos para a seletividade dos tratamentos realizados são apresentados na Figura 1.

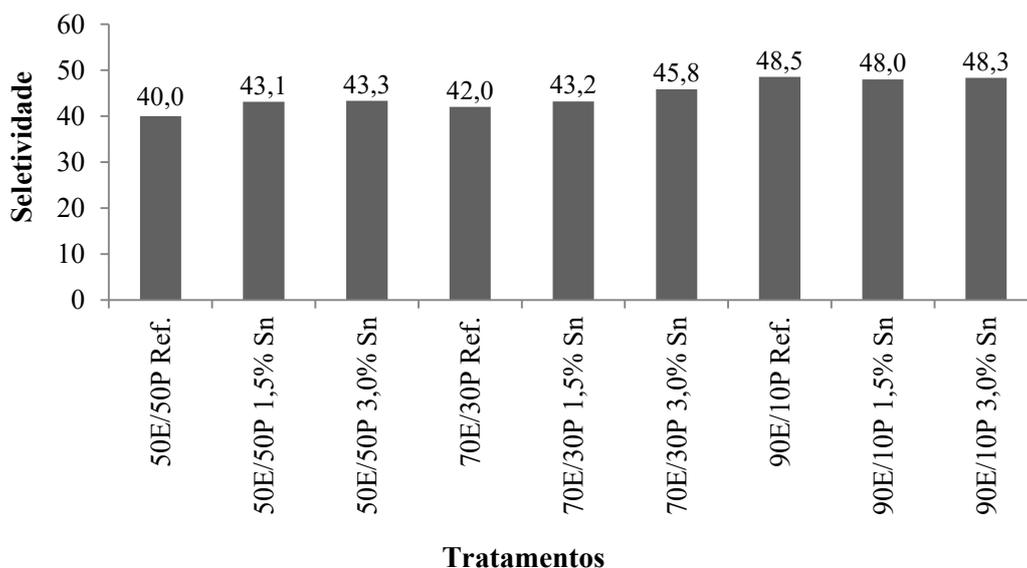


Figura 1. Seletividade do processo de polpação kraft convencional e kraft-Sn

A partir da análise da Figura 1, observa-se que à medida que se aumenta a proporção de madeira de *Eucalyptus* spp. aumenta-se também a seletividade do processo. Esse resultado pode ser explicado pelas condições menos agressivas de cozimento, que foram necessárias para os cozimentos com maiores proporções de madeira de eucalipto. Os cozimentos com polissulfetos resultaram em maiores seletividades quando comparados às suas referências, exceto para a proporção de madeiras de 90E/10P.

Os ácidos hexenurônicos (HexA) são compostos formados durante a polpação alcalina, pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presente nas xilanas. A conversão desses ácidos para ácidos hexenurônicos se dá pelo mecanismo de β -eliminação do grupo metoxila. As condições que mais influenciam na formação dos HexA durante o processo de polpação são o álcali ativo, sulfidez e temperatura (Costa, Mounter e Colodette, 2001). De acordo com Venturim (2006), a presença desses compostos na polpa não é desejável para o processo de branqueamento, já que são responsáveis pelo consumo de reagentes químicos eletrofilicos e por causarem maior reversão de alvura.

As diferenças nos teores de ácidos hexenurônicos podem ser explicadas pelas diferenças químicas entre as madeiras e também pelas diferentes condições de cozimentos estabelecidas para cada tratamento (Tabela 9, pág. 21). Existe uma considerável correlação entre o teor de MeGlcA na madeira e o teor de HexA na polpa kraft. As polpas krafts oriundas de madeiras de coníferas contêm menos HexA que as de

madeiras de folhosas, visto que o conteúdo de MeGlcA é menor nas madeiras de coníferas, além do que são usadas condições mais severas de cozimento para essas madeiras (Colodette e Gomes, 2015).

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 9 (pág. 21) é possível concluir que quando comparados às referências, os tratamentos que utilizaram o aditivo Sn apresentaram maior quantidade de ácidos hexenurônicos. Esse resultado pode ser explicado pelo fato dos polissulfetos terem preservado as hemiceluloses. Como a quantidade de xilanas é maior nas folhosas, com o aumento da proporção eucalipto, houve aumento da quantidade de HexA presente na polpa. Por isso, os cozimentos da proporção 90E/10P foram os que resultaram em polpa com maior quantidade de HexA. Em contrapartida, os cozimentos da proporção 50E/50P resultaram em polpas com os menores teores de HexA. Estatisticamente, o uso de diferentes dosagens de polissulfetos não resultaram polpas com quantidades significativamente diferentes de HexA, porém quando os tratamentos com Sn foram comparados com as referências, o aumento da quantidade de HexA na polpa foi significativo.

O teor de HexA da polpa marrom influencia diretamente os valores obtidos no cálculo do número kappa corrigido, que consiste na fração do número kappa que reporta a quantidade de lignina. Foi encontrada uma relação linear entre o número kappa e o teor de HexA tanto para polpas de fibra longa como de fibra curta, na qual uma unidade de número kappa equivale a 11,6 $\mu\text{mol/g}$ de HexA/kg (Li e Gellerstedt). A Figura 2 apresenta o número kappa corrigido das polpas.

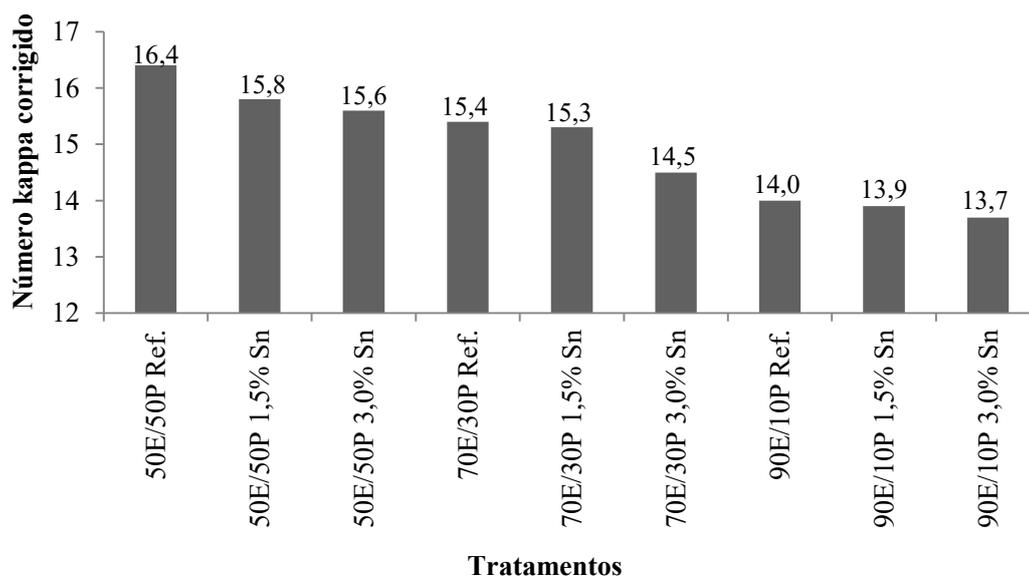


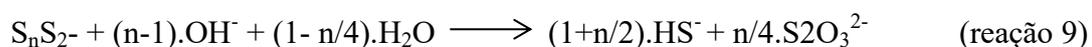
Figura 2. Número kappa corrigido das polpas marrons kraft convencional e kraft-Sn

Embora o valor do número kappa estabelecido tenha sido $19 \pm 0,5$, as polpas obtidas nos processos kraft convencional e kraft-Sn apresentam teores de HexA distintos, o que resulta em diferentes quantidades de lignina na polpa, representada pelo número kappa corrigido. Os resultados mostram que os tratamentos com maior proporção de *Pinus* spp. apresentaram valores superiores para esse parâmetro, ou seja, há maiores teores de lignina na polpa. Esse fato pode ser explicado pelo tipo de lignina presente nas madeiras de coníferas – a lignina guaiacila – que apresenta grande número de ligações condensadas, o que dificulta sua remoção durante a polpação. Logo, a tendência observada é que com o aumento da proporção da madeira de *Eucalyptus* ocorre uma redução do número kappa corrigido, uma vez que a lignina presente nesse tipo de madeira é mais facilmente degradada – lignina siringila/guaiacila.

É possível inferir, também, que houve uma redução da quantidade de lignina para os tratamentos que utilizaram polissulfetos, quando comparados às suas respectivas referências. Isso comprova que o polissulfeto agiu na remoção da lignina. Potucek, Milichovsky, Chylkova e Cesek (2005) em estudo realizado com madeiras de folhosa e coníferas, observaram que com o aumento da carga de polissulfetos houve aumento do nível de deslignificação, e conseqüente redução do número kappa. Comparando as madeiras de coníferas e folhosas, os menores valores de número kappa foram obtidos para as madeiras de folhosas.

O uso do aditivo Sn resulta em melhor deslignificação, porque quando ocorre a decomposição dos polissulfetos, é formado tiosulfato e HS^- (reação 9). O ânion HS^-

atua especificamente nas reações de degradação da lignina, fenômeno que possibilita maior deslignificação (Sixta, 2006).



A alvura é uma propriedade ótica da polpa celulósica, sendo uma medida da refletância da luz visível azul, no comprimento de onda 457nm, de folhas de papel ou polpa em condições padronizadas. O método utiliza uma escala absoluta, em que a alvura do preto é 0% (material não refletivo) e a alvura de uma perfeita reflexão da luz é considerada 100% (Colodette e Santos, 2015).

A partir da análise da alvura é possível observar que com o decréscimo da quantidade da madeira de *Pinus* spp. nas proporções estudadas, ocorre um aumento da alvura. Esse fato pode ser explicado pelo fato de que com a diminuição da quantidade dessa madeira nas proporções, ocorre uma diminuição da quantidade de lignina presente na polpa, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de *Eucalyptus* spp nas misturas, a polpa apresenta menor quantidade de lignina e maior quantidade de HexA. Os HexA não são considerados compostos cromóforos, logo não interferem na análise de alvura. Portanto as polpas com maiores teores de lignina, que são os compostos cromóforos que absorvem luz na análise de alvura, apresentaram menores alvuras.

Na Tabela 10 São apresentados os percentuais de redução das hemiceluloses para as polpas resultantes da polpação kraft convencional e kraft-Sn, das diferentes proporções de mistura de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. Dentre as hemiceluloses com maior representatividade nas madeiras de coníferas e folhosas, as mananas e xilanas, fica evidente que a perda ocorrida para as mananas foi mais significativa quando comparada às xilanas. Esse fenômeno pode ser explicado pela maior solubilidade das galactoglicomananas ao álcali, e maior resistência das xilanas ao processo de polpação. As xilanas são protegidas pelos ácidos hexenurônicos formados durante a polpação kraft. As galactoglicomananas não possuem qualquer mecanismo de proteção em meio alcalino. As perdas de glicanas, que ocorrem tipicamente pela reação de despolimerização terminal, forma maiores para as misturas de madeira contendo maior proporção de *Pinus* spp., fato este explicado pelas condições de cozimento mais drásticas que foram exigidas por esta madeira. O uso do aditivo Sn resultou em menores perdas de glicanas, xilanas e mananas para todas as proporções estudadas, e a medida que a dosagem aumentou de 1,5 para 3,0, a perda dos açúcares foi ainda menor.

Tabela 10. Redução do percentual de carboidratos para as polpas resultantes da polpação kraft convencional e kraft-Sn, para as diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus spp.* e *Pinus spp.*

Tratamentos	REDUÇÃO PERCENTUAL DE CARBOIDRATOS				
	Arabinana	Galactana	Glicana	Xilana	Manana
50E/50P – Ref.	81,96	93,78	12,11	39,30	73,42
50E/50P – 1,5% Sn	81,38	93,58	10,24	35,04	68,61
50E/50P – 3,0% Sn	81,08	93,48	8,58	36,35	66,68
70E/30P – Ref.	73,65	92,18	10,70	35,49	74,26
70E/30P – 1,5% Sn	73,03	91,99	8,60	33,43	73,69
70E/30P – 3,0% Sn	81,94	91,96	8,54	33,69	66,54
90E/10P – Ref.	84,65	89,76	9,26	34,90	77,36
90E/10P – 1,5% Sn	68,58	89,53	8,04	30,40	74,91
90E/10P – 3,0% Sn	68,19	89,40	6,68	30,56	73,04

5.3.3. Efeito nas características do licor negro

O licor negro é uma solução aquosa constituída de diferentes componentes químicos orgânicos (lignina, polissacarídeos, compostos resinosos de baixa massa molar) e inorgânicos. A composição química do licor é influenciada por dois fatores: a espécie de madeira processada (madeira de coníferas ou folhosas) e as condições operacionais empregadas na etapa de polpação (Cardoso, Oliveira e Passos, 2006).

A análise do licor negro resultante do cozimento é um importante parâmetro para análise do processo. As propriedades físicas do licor são função da composição química, e são estas propriedades que determinam o comportamento do licor negro nas etapas do processo industrial de recuperação química (Cardoso, 1998).

Os resultados obtidos para a caracterização química e composição elementar dos licores, resultantes da polpação kraft convencional e kraft-Sn, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Caracterização do licor negro resultante da polpação kraft convencional e kraft-Sn para as diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Parâmetro	MIX 50E/50P			MIX 70E/30P			MIX 90E/10P		
	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn
Álcali Efetivo Residual, g/L	6,9	7,1	6,6	7,7	7,3	6,8	7,3	6,3	6,3
pH	12,9	12,9	12,7	12,9	12,7	12,7	12,9	12,8	12,7
Sólidos totais, %	17,9 abc	19,0 a	18,3 abc	17,1 abcd	17,4 abcd	17,6 abcd	16,3 d	17,0 cd	16,9 cd
Sólidos orgânicos, %	9,9 ab	10,3 a	10,0 ab	9,1 ab	9,3 ab	9,4 ab	8,9 b	9,3 ab	9,2 ab
Sólidos inorgânicos, %	8,0 cd	8,7 a	8,3 abc	8,0 cd	8,1 cd	8,2 bc	7,4 e	7,7 de	7,7 de
PCS, MJ/Kg	15,0	15,0	14,9	13,7	14,6	14,7	14,7	14,5	14,8
PSI, MJ/Kg	14,3	14,3	14,2	13,0	13,8	14,0	14,0	13,8	14,0
C, %	37,7	36,8	37,2	36,1	36,4	36,0	37,4	36,2	36,5
O, %	34,2	32,8	32,4	39,1	37,5	37,8	39,8	40,8	38,4
Na, %	15,3	17,2	17,1	14,2	14,4	14,3	11,1	11,3	12,5
H, %	3,5	3,5	3,4	3,3	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
S, %	7,0	7,3	8,7	5,4	6,8	6,9	6,7	6,7	7,2
K, %	0,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4
N, %	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para um $\alpha=0,05$.

No teor de sólidos totais estão inclusos todos os sólidos gerados durante o processo de polpação, ou seja, sólidos orgânicos e inorgânicos. Esse parâmetro está diretamente relacionando com a capacidade máxima de produção de uma fábrica, uma vez que a caldeira de recuperação apresenta capacidade limitada de queima de sólidos. Ou seja, se não houver restrição na alimentação de cavacos e na disponibilidade de vapor, o que determina a capacidade de produção da unidade industrial, é a capacidade de queima de sólidos na caldeira (Bassa, 2006).

A geração de sólidos está relacionada a dois fatores: carga alcalina aplicada e rendimento do processo. A proporção de 50E/50P foi a que resultou em menores rendimentos e maiores cargas de álcali aplicadas, resultando em maiores quantidades de sólidos. Para as proporções de 70E/30P e 90E/10P as cargas de álcali aplicado foram diminuindo e os rendimentos do processo aumentando, o que resultou em um comportamento decrescente dos teores de sólidos da proporção 70E/30P para a proporção 90E/10P. Para todas as misturas de madeiras utilizadas a quantidade de sólidos gerados para os tratamentos com o uso de aditivos foi maior, quando comparados às suas respectivas referências.

Quando avalia-se a quantidade de sólidos orgânicos, conclui-se que os tratamentos com menores rendimentos apresentam maiores valores para esse parâmetro, uma vez que maiores quantidades dos constituintes da madeira estão presentes no licor, e isso explica o comportamento das proporções de madeiras utilizadas, em que a proporção com menor rendimento apresentou maior teor de sólidos orgânicos, e aquela que apresentou maior rendimento teve o teor de sólidos orgânicos reduzido. Como apresentado anteriormente, o uso de polissulfetos auxiliou na remoção da lignina, e essa remoção foi maior nas proporções de madeiras contendo maior quantidade *Pinus* spp. Dessa forma, a quantidade de sólidos orgânicos aumentou à medida que a quantidade dessa madeira aumentou na proporção utilizada.

O uso do aditivo resultou em aumento do teor de sólidos inorgânicos, para todas as proporções estudadas.

Cardoso, Oliveira e Passos (2006) afirmam que cinco elementos estão sempre presentes e em maiores concentrações no licor negro, sendo eles: Carbono (C), Oxigênio (O), Sódio (Na), Hidrogênio (H) e Enxofre (S), fato que pode ser observado nos licores resultantes dos tratamentos realizados nesse estudo.

De acordo com Cardoso (1998), a análise elementar do licor negro corresponde ao percentual em peso de cada elemento químico presente nos sólidos do licor e fornece

dados que possibilitam identificar algumas propriedades do mesmo, como por exemplo, licores com alto percentual de carbono e baixos teores de oxigênio e sódio tendem a apresentar alto poder calorífico.

5.4. Branqueamento

O branqueamento é um processo químico que tem como finalidade melhorar a alvura e promover a limpeza da polpa celulósica, tornando-a adequada para usos distintos, como derivados de celulose e diferentes tipos de papéis. Esse objetivo é alcançado pela remoção e, ou modificação de grupos cromóforos e leuco cromóforos presentes na polpa, minimizando a danificação química e física da fibra, do rendimento do processo, do custo operacional e do impacto ambiental (Colodette e Santos, 2015).

5.4.1. Deslignificação com Oxigênio (Pre-O)

De acordo com Sixta et al. (2006) a deslignificação com oxigênio é uma tecnologia que utiliza oxigênio e álcali, em um sistema pressurizado, e tem como objetivo a remoção da lignina residual da polpa celulósica proveniente do processo de polpação. Este estágio é também considerado uma extensão do processo de cozimento, o que permite a interrupção do cozimento no digestor em valores mais elevados de número kappa, minimizando as significativas perdas de rendimento que ocorrem no rendimento, uma vez que a deslignificação com oxigênio é mais seletiva que o cozimento kraft. A remoção da lignina alcançada nessa etapa corresponde à um percentual de 25-65% do número kappa residual presente originalmente na polpa não branqueada.

Os resultados obtidos no estágio de deslignificação com oxigênio para as polpas kraft convencional e kraft-Sn, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados da deslignificação com oxigênio para as polpas kraft convencional e kraft-Sn, das diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Parâmetro	MIX 50E/50P			MIX 70E/30P			MIX 90E/10P		
	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn
Número kappa	8,0 f	8,4 e	8,6 de	9,1 c	8,7 de	8,8 d	10,1 b	10,2 b	10,5 a
pH final	11,3	11,4	11,6	11,4	11,6	11,7	11,8	11,8	11,8
Viscosidade, dm ³ /kg	615 h	654 g	662 fg	671 ef	681 e	698 d	781 c	803 b	854 a
Eficiência da deslignificação, %	57,9	55,3	53,7	53,1	54,9	52,4	47,4	47,7	46,2
Alvura, % ISO	42,1 f	44,8 cd	43,0 e	45,3 c	44,5 d	46,3 b	47,4 a	46,4 b	47,1 a
Ganho de alvura, % ISO	11,3	13,7	12,0	13,9	12,6	13,5	15,0	14,3	14,7

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para um $\alpha=0,05$

A análise dos dados permite concluir que os valores obtidos para número kappa após a deslignificação com oxigênio apresentaram um comportamento decrescente à medida que houve o aumento da quantidade da madeira de *Pinus* spp. nas proporções utilizadas. Logo, os tratamentos com a proporção de 50E/50P foram os que apresentaram os menores valores para número kappa, e os tratamentos com a proporção de 90E/10P foram os que apresentaram maiores valores para esse parâmetro.

Esses resultados estão diretamente relacionados à eficiência da deslignificação obtida no processo, ou seja, houve maior remoção de lignina à medida que a quantidade da madeira de *Pinus* spp. aumentou nas proporções utilizadas. Isso pode ser explicado pela relação lignina/HexA das polpas. Como apresentado anteriormente, à medida que aumenta a proporção da madeira de *Pinus* spp., o número kappa torna-se predominantemente composto por lignina, enquanto que o número kappa das proporções com maiores quantidades da madeira de *Eucalyptus* spp. são compostas em grande parte pelos ácidos hexenurônicos. Portanto, por ser o oxigênio um oxidante nucleofílico, que sob condições alcalinas, promove a remoção da lignina, mas não reage com os grupos de ácidos hexenurônicos (Vuorinen et al., 1996), a eficiência fica comprovada para proporções com maiores quantidades de *Pinus* spp.

A partir da análise estatística é possível concluir que houve diferença significativa para o número kappa quando compara-se os tratamentos com o uso de aditivos às suas referências. Porém, não houve diferença significativa para esse parâmetro entre as duas dosagens de polissulfetos utilizadas.

Os dados para a eficiência da deslignificação, em relação à adição de polissulfetos, mostram diferentes comportamentos para as proporções de madeiras utilizadas. Para o mix 50E/50P observou-se que o uso de polissulfetos resultou em uma queda da eficiência da deslignificação, para as duas dosagens do aditivo. No entanto, para as proporções de 70E/30P e 90E/10P a deslignificação para a dosagem de 1,5% de Sn foi superior, quando comparado à referência, e houve uma queda dessa eficiência, com o aumento da dosagem para 3% de Sn.

Embora a deslignificação com oxigênio seja mais seletiva que o cozimento kraft, Sixta et al. (2006) descreve que quando comparado ao dióxido de cloro, o oxigênio apresenta baixa seletividade de branqueamento, resultando em polpas de menores viscosidades. O comportamento observado para os dados resultantes da viscosidade das polpas condiz com o que é reportado na literatura, em que se espera uma redução dos valores desse parâmetro após a deslignificação com oxigênio (Figura 3).

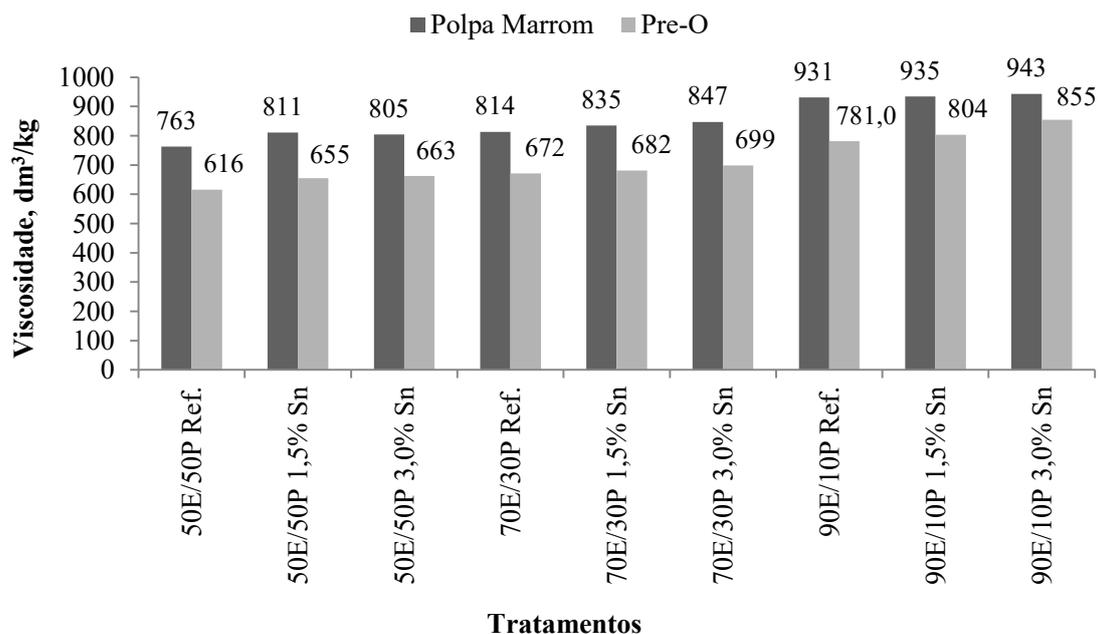


Figura 3. Viscosidades das polpas marrons e das polpas após deslignificação com oxigênio

A partir da análise da Tabela 12 (pág. 34) é possível concluir que a viscosidade das polpas dos tratamentos que utilizaram polissulfetos foram maiores, devido à preservação dos carboidratos causada pelo aditivo, e que estatisticamente, essa diferença é considerada significativa. Em relação às dosagens de polissulfetos utilizadas, nas três proporções observou-se a mesma tendência, quanto maior a dosagem de aditivo, maior a preservação da viscosidade.

A polpa celulósica kraft possui coloração marrom em virtude da formação dos grupos cromóforos durante o cozimento, presentes predominantemente na lignina (Jardim e Colodette, 2015). Um grupo cromóforo é a parte ou um conjunto de átomos de uma molécula responsável por sua coloração, ou, pode ser definido também, como uma substância que contém elétrons capazes de absorver energia ou luz visível e se excitar para emitir diversas cores (Smook et al., 1988). Com a remoção da lignina, consequência da deslignificação com oxigênio, esses grupos cromóforos também são removidos da polpa, provocando aumento de alvura, como pode ser observado pela Figura 4.

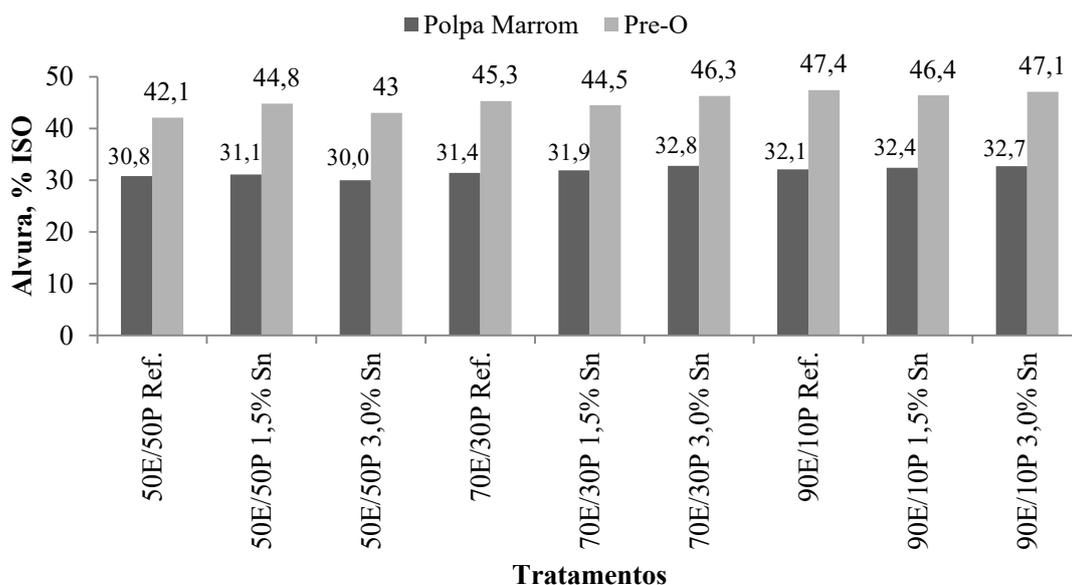


Figura 4. Ganho em alvura na etapa de pré-deslignificação com oxigênio

O ganho em alvura para os tratamentos variou de 11,3% a 15,0%. É possível observar que o ganho de alvura apresentou um comportamento crescente à medida que foram adicionadas quantidades maiores da madeira de *Eucalyptus* spp nas proporções utilizadas. Como exposto anteriormente, essas polpas apresentam uma relação menor de lignina/HexA. Sendo os HexA compostos não cromóforos, eles não influenciarão no parâmetro da alvura. Então, embora a maior deslignificação tenha ocorrido para os tratamentos com maiores proporções de pinus, houve também uma remoção da pequena quantidade de lignina presente nas polpas com maiores proporções de eucalipto, tornando a relação lignina/Hexa ainda menor quando comparada às polpas com maiores proporções de pinus, resultando então, em maiores valores de alvura, e consequentemente maior ganho de alvura.

A análise estatística indica que o uso do aditivo Sn não apresentou uma tendência para esse parâmetro. Para a proporção de 50E/50P o uso do aditivo resultou em alvuras maiores quando comparados à referência, sendo essas diferenças consideradas significativas. Para a proporção de 70E/30P a dosagem de 1,5% de Sn resultou em uma alvura inferior, quando comparado à referência, e a dosagem de 3,0% de Sn em alvura superior à referência, todos com valores estatisticamente diferentes. Para a proporção de 90E/10P, o uso do Sn resultou em menores valores de alvura, para as duas dosagens, sendo que a diferença da dosagem de 3,0% Sn não é considerada significativa quando comparada à referência, porém o valor obtido para a dosagem de 1,5%.

5.4.2. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_{HT})

Depois da identificação dos ácidos hexenurônicos por Teleman et al. (1995), foi proposto um método para removê-los da polpa, usando o chamado tratamento por hidrólise ácida a quente. A combinação do estágio ácido com o branqueamento com dióxido de cloro, usando as tecnologias A/D e D/A (D_{HT}), permite uma remoção quase completa de HexA (Colodette e Gomes, 2015). Portanto, esse estágio realiza uma dupla função, remoção da lignina seguida pela remoção de HexA.

Para estabelecer a dosagem de dióxido de cloro foi utilizado um fator kappa de 0,21. O fator kappa tem como objetivo relacionar a carga de dióxido de cloro com o número kappa da polpa não branqueada. Portanto, após a deslignificação com oxigênio, o consumo de dióxido de cloro para a realização desse estágio apresentou um comportamento crescente em relação às proporções 50E/50P, 70E/30P e 90E/10P, uma vez os valores obtidos no número kappa dessas proporções também apresentou essa tendência.

Os filtrados resultantes dessa etapa foram coletados e titulados a fim de quantificar o consumo de reagente aplicado, e para todos os tratamentos o consumo dos reagentes foi de 100%. Não foram apresentados resultados de alvura, viscosidade e número kappa após o primeiro estágio de dioxidação, visto que estas informações são irrelevantes nesta fase do processo.

5.4.3. Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)

O peróxido de hidrogênio pode reagir com a lignina em meio ácido ou alcalino. Em condições alcalinas, como é comumente usado, o peróxido de hidrogênio reage com o íon hidroxila (OH^-) para formar o ânion perhidroxila (HOO^-), o qual é responsável pelo efeito alvejante no branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições alcalinas (Süss et al., 1996).

Os resultados no branqueamento com peróxido de hidrogênio, para as polpas kraft convencional e kraft-Sn, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados da extração alcalina com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft convencional e kraft-Sn, das diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Parâmetro	MIX 50E/50P			MIX 70E/30P			MIX 90E/10P		
	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn
Micro kappa	2,1	2,0	2,2	2,4	2,4	2,3	2,5	2,5	2,7
pH final	11,2	11,4	11,4	11,5	11,5	11,6	11,6	11,6	11,7
Viscosidade, dm ³ /kg	560 g	603 f	606 f	619 e	634 d	640 d	707 c	724 b	753 a
Alvura, % ISO	76,2 i	77,5 h	76,4 g	79,3 f	80,5 e	83,0 d	83,4 c	84,2 b	83,6 a
CRA, %	90,6	91,4	93,7	85,2	84,8	79,7	64,8	60,1	51,6

*CRA= Consumo de Reagente Aplicado.

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para um $\alpha=0,05$.

De acordo com Longue Junior, Colodette e Martino (2015), dentre as reações que ocorrem durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, uma das principais, é a reação com a lignina, que tem efeito positivo e leva ao incremento de alvura da polpa. Esse fato pôde ser observado para os tratamentos realizados nesse trabalho, que após serem submetidos ao branqueamento com peróxido de hidrogênio tiveram suas alvuras elevadas, e o kappa reduzido, como mostra a Tabela 13 (página 39).

A partir da análise estatística é possível concluir que o uso de Sn resultou polpas com alvuras superiores quando comparados às suas respectivas referências, medidas após o estágio (EP). Estatisticamente, todos os resultados para alvura obtidas nesse estágio diferem entre si.

A reação de decomposição do peróxido é outra principal reação que ocorre durante o branqueamento, e resulta na produção de intermediários radicalares (HO^\bullet e $^\bullet\text{O}_2^-$) que atuam nos carboidratos, resultando em queda da viscosidade da polpa (Longue Junior, Colodette e Martino 2015).

Como reportado em literatura, ocorreu uma redução da viscosidade após a extração com peróxido de hidrogênio. Como vem sendo observado durante os estágios de branqueamento, as polpas com adição de polissulfetos foram as que apresentaram maiores valores para esse parâmetro, em função da maior preservação dos carboidratos causada pelo aditivo durante o cozimento.

O consumo de reagente aplicado para esse estágio apresentou um comportamento decrescente à medida que foi reduzido a quantidade da madeira de *Pinus* spp. nas proporções estudadas. O objetivo desse estágio é remover lignina e, por isso, as polpas com maiores proporções de *Pinus* spp. consumiram mais peróxido por conterem maiores quantidades de lignina. As polpas derivadas de cozimentos com Sn consumiram mais peróxido apenas para os tratamentos da proporção 50E/50P. Para as demais proporções o uso do aditivo resultou em menor consumo de reagente. Esse menor consumo pode ser explicado pela ação deslignificante do Sn, o que resultou em polpas com menos lignina para ser extraída nesse estágio com peróxido de hidrogênio.

5.4.4. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D)

Os resultados no branqueamento com dióxido de cloro, para as polpas kraft convencional e kraft-Sn, são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados do branqueamento na etapa D final para as polpas kraft e kraft-Sn, das diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.

Parâmetro	MIX 50E/50P			MIX 70E/30P			MIX 90E/10P		
	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn	Ref.	1,5% Sn	3,0% Sn
Número de permanganato	0,5 f	0,5 f	0,3 h	0,4 g	1,0 d	0,9 e	1,2 a	1,2 b	1,1 c
pH final	4,9	5,2	5,2	5,3	5,2	5,0	5,3	4,8	5,3
Viscosidade, dm ³ /kg	553 g	589 f	598 f	614 e	631 d	639 d	698 c	721 b	752 a
Alvura, % ISO	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
Reversão alvura, %	2,8	2,9	2,9	2,4	2,8	2,9	2,2	2,3	2,4
ClO ₂ em D ₁ , kg/tas	1,85	1,62	1,9	1,0	0,78	0,27	0,27	0,13	0,36
CRA, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CAT, kg/tas	30,9	31,1	32,3	30,9	29,7	28,2	31,1	30,9	32,18

*CAT = Cloro Ativo Total *CRA= Consumo de Reagente Aplicado.

As médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, para um $\alpha=0,05$.

Os valores de NP (número de permanganato) aumentaram com o aumento da proporção de madeira de eucalipto na mistura. Isso é explicado pela maior quantidade de HexA residual nas fibras do eucalipto. Os HexA são quantificados no teste de NP. O uso do aditivo Sn não influenciou significativamente nesse parâmetro.

A reversão de alvura é expressa pela diferença entre a alvura ao final do branqueamento e a alvura revertida após teste de envelhecimentos acelerado da folha de polpa celulósica (Gomes e Colodette, 2015). Para esse parâmetro não há uma tendência clara entre os tratamentos, sendo os valores típicos para polpa kraft branqueada.

O cálculo do Cloro Ativo Total tem como objetivo quantificar o consumo total de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio ao longo da sequência de branqueamento.

Na Figura 5 estão apresentados os valores obtidos para o consumo total de reagentes para cada tratamento.

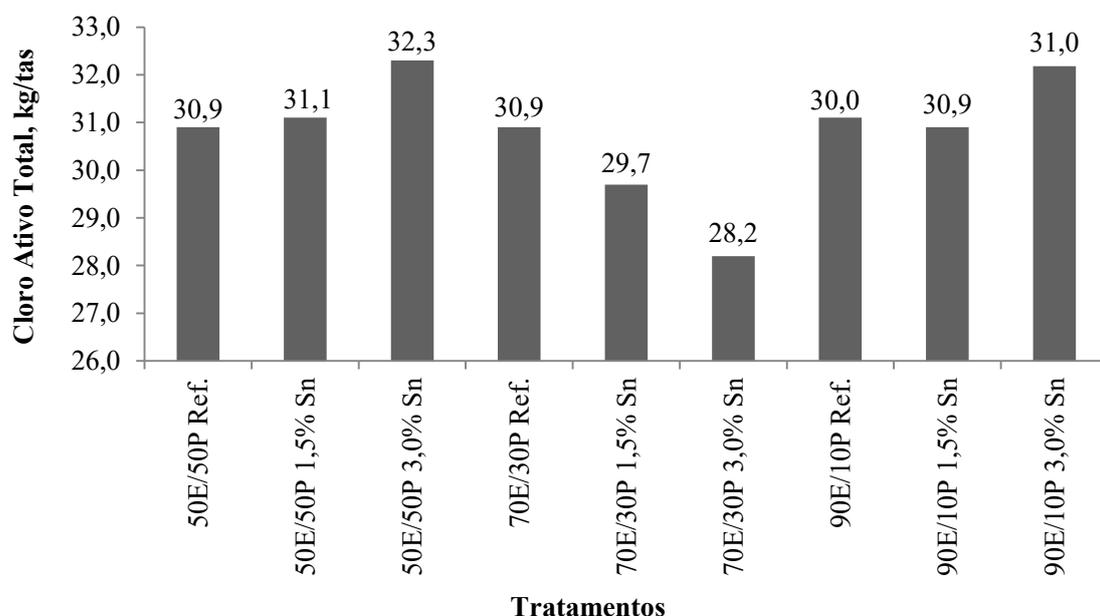


Figura 5. Consumo total de reagentes para as polpas kraft convencional e kraft-Sn

É possível concluir que para os tratamentos das proporções 50E/50P o uso do aditivo Sn resultou em aumento no consumo de reagentes, para as duas dosagens de polissulfetos. Na proporção 70E/30P, os tratamentos que utilizaram o aditivo resultaram em menores consumos de reagentes, quando comparados à sua referência. Para a proporção 90E/10P a adição de 1,5% Sn resultou em menor consumo de reagentes, porém, para a dosagem de 3,0% esse consumo aumentou.

Como vem sendo observado durante os estágios de branqueamento, as polpas com adição de polissulfetos foram as que apresentaram maiores valores para a viscosidade,

em função da maior preservação dos carboidratos causada pelo aditivo durante o cozimento. Estatisticamente, para as proporções de 50E/50P e 70E/30P, a viscosidade obtida para as dosagens de 1,5 e 3,0% de Sn não diferem entre si, no entanto, o aumento desse parâmetro obtido pelo uso do aditivo é considerado significativo, quando compara-se os tratamentos com polissulfetos às suas respectivas referências.

5.5. Propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel

Para o refino e os testes de algumas propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel, os tratamentos com o uso do aditivo foram analisados, e para cada proporção foi escolhido àquele que apresentou melhores resultados em relação à sua referência. Portanto, o estudo dessas propriedades foi feito para seis polpas, três referências e três polpas com 1,5% de Sn.

Para a discussão dos resultados as propriedades serão apresentadas em gráficos, em função do consumo de energia (Wh) necessário para o refino.

5.5.1. Índice de Arrebatamento

O índice de arrebatamento, ou estouro, é definido como a força necessária para promover o arrebatamento de uma folha de papel, ao se aplicar uma pressão uniforme crescente por um diafragma elástico de área circular igual a 192 mm^2 . Esse parâmetro está diretamente relacionado com o número de ligações interfibras e com força exercida por essas ligações (Moreira, 2006).

Na Figura 6 é apresentada a relação entre o índice de arrebatamento e o consumo de energia de refino.

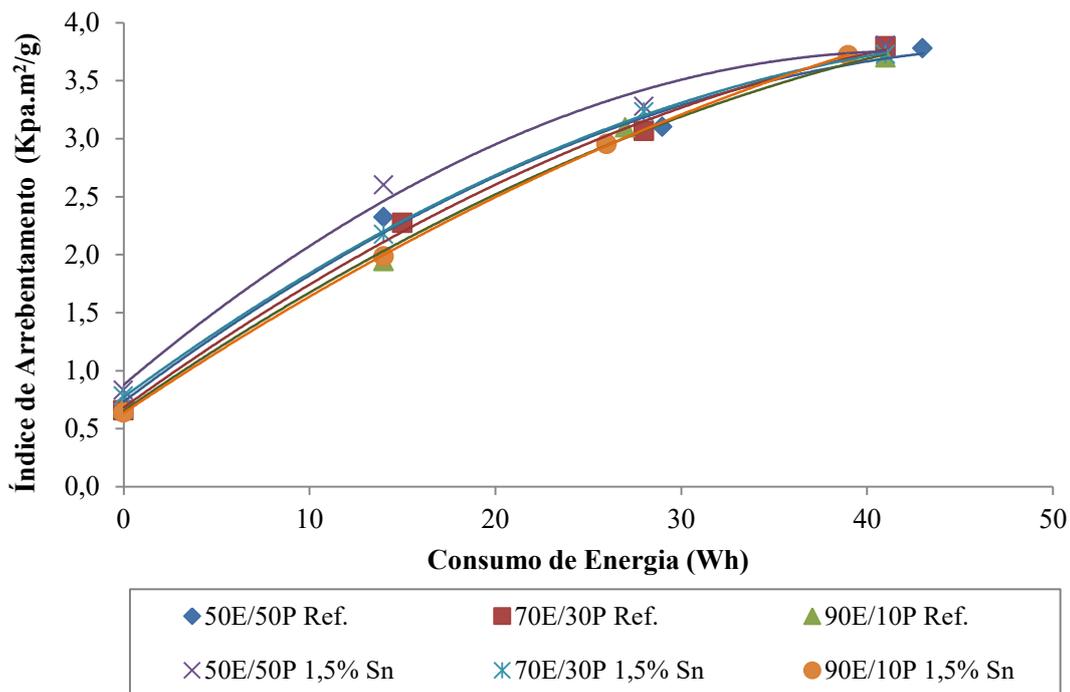


Figura 6. Índice de arrebetamento das polpas branqueadas em função do consumo de energia de refino

Oliveira et. al (1981) observou em seu estudo, com diferentes proporções de madeiras de *Pinus* e *Eucalyptus*, que a resistência ao arrebetamento aumentou à medida que foi adicionado fibra longa às misturas. Neste trabalho a mesma tendência foi observada, uma vez que os maiores valores para esse parâmetro foram obtidos para a proporção de 50E/50P, seguido da proporção 70E/30P e por último da proporção 90E/10P que apresentou os menores valores para essa propriedade. Esse comportamento pode ser explicado pela diferença morfológica apresentada pelas fibras de pinus, ou seja, maior comprimento quando comparadas às do eucalipto, sendo essa característica essencial para que polpa celulósica produzida a partir dessa madeira possua maior resistência mecânica (Gomes e Alves, 2015).

Quando se avalia o uso de polissulfetos, observa-se que houve uma influência positiva do aditivo. Salomão (2001) obteve acréscimo para os valores do índice de arrebetamento em seu estudo, tanto para a madeira de *Eucalyptus*, quanto para a madeira de *Pinus* e concluiu que a adição de polissulfetos influenciou positivamente essa propriedade, embora as diferenças, quando comparadas às referências, tenham sido pequenas.

5.5.2. Índice de Rasgo

A resistência ao rasgo é definida como o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após a realização de um corte inicial nas amostras, de comprimento específico. É um parâmetro influenciado pelo comprimento, pela resistência intrínseca, pela espessura da parede das fibras e pelas ligações interfibras (Gomes, 2010).

Na Figura 7 é apresentada a relação entre o índice de rasgo e o consumo de energia de refino.

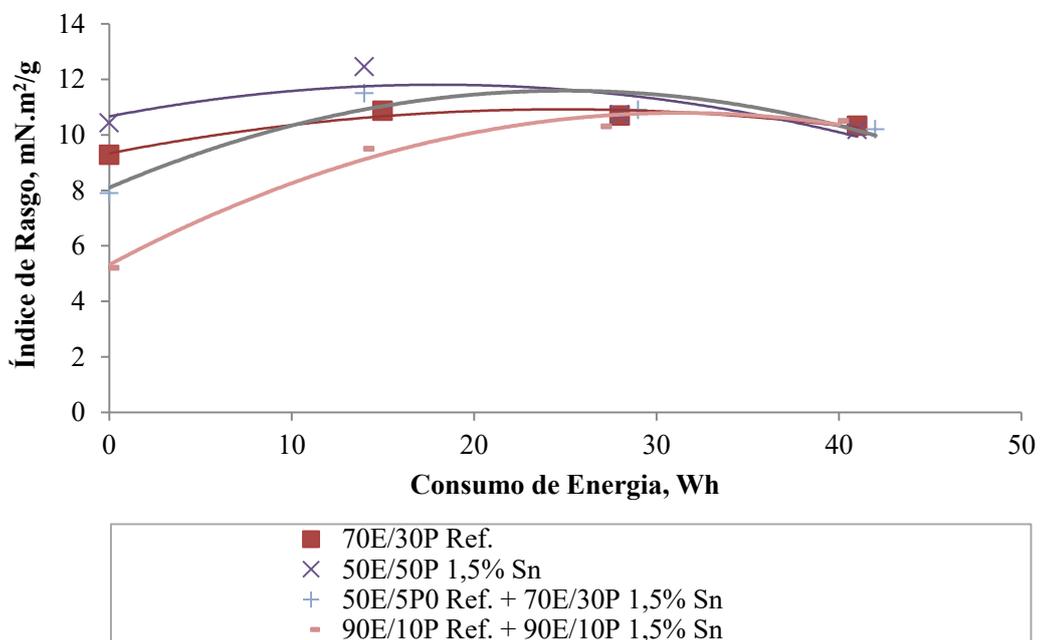


Figura 7. Índice de rasgo das polpas branqueadas em função do consumo de energia de refino

A tendência observada na Figura 7 é de que, à medida que a quantidade de madeira de *Eucalyptus* aumenta, ocorre uma redução na resistência ao rasgo. Oliveira et al. (1981) concluiu que a porcentagem de *Pinus* exerceu influência positiva na propriedade de resistência ao rasgo. Esse aumento obtido pela maior quantidade da madeira de *Pinus* nas proporções estudadas pode ser explicado pelo fato de que, no ensaio de resistência ao rasgo certo número de fibras são rompidas pelo esforço, enquanto outras são arrancadas inteiras da estrutura da folha do papel. A energia necessária para resultar em ruptura de fibra é inferior àquela necessária para arrancá-la do papel, logo, quanto maior a fibra, maior será a resistência oferecida para alcançar esse objetivo.

O uso de polissulfetos, quando comparados às suas referências, resultou em diferença significativa somente para as proporções 50E/50P e 70E/30P. Estatisticamente os tratamentos 50E/50P Ref. e 70E/30P 1,5% não apresentam diferença entre si, assim como os tratamentos 90E/10P Ref. e 90E/10P também não, sendo, portanto, representados por um modelo comum para cada igualdade.

5.5.3. Índice de Tração

O índice de tração é uma propriedade muito relevante para polpas direcionadas à fabricação de papel, uma vez que indica a probabilidade de ruptura de uma folha durante seu processo de produção, bem como a qualidade do produto final. Essa propriedade está relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel destinado à produção de embalagens e a outros produtos sujeitos a forças de tração (Segura, 2015).

Na Figura 8 é apresentada a relação entre o índice de tração e o consumo de energia de refino.

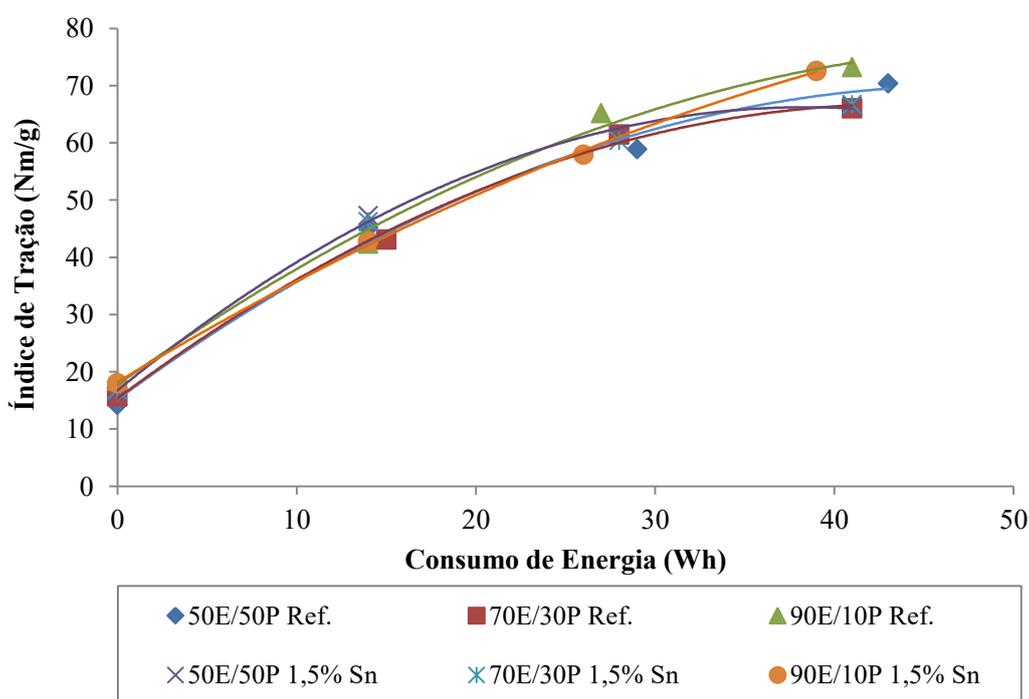


Figura 8. Índice de tração das polpas branqueadas em função do consumo de energia de refino

Bassa (2006) observou uma queda nos valores de índice de tração em diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* e *Pinus*, à medida em que aumentou a proporção de *Pinus* nas misturas. Nesse trabalho, as proporções estudadas resultaram em patamares próximos entre si para o índice de tração, o que não possibilita estabelecer uma tendência clara para a influência de cada tipo de madeira nessa propriedade.

O uso de polissulfetos, no entanto, resultou em um sensível aumento para os valores do índice de tração para os menores níveis de refino, que são representados pelos menores valores de consumo de energia. Porém para o maior nível de refino foi obtido menores valores de índice de tração para algumas polpas que utilizaram o aditivo.

5.5.4. Resistência à Drenagem

A resistência à drenagem, expressa em °SR, é um importante parâmetro de avaliação do entrelaçamento das fibras – quanto maior a resistência à drenagem da polpa, menor é sua capacidade de escoar água.

Na Figura 9 é apresentada a relação entre a resistência à drenagem e o consumo de energia de refino.

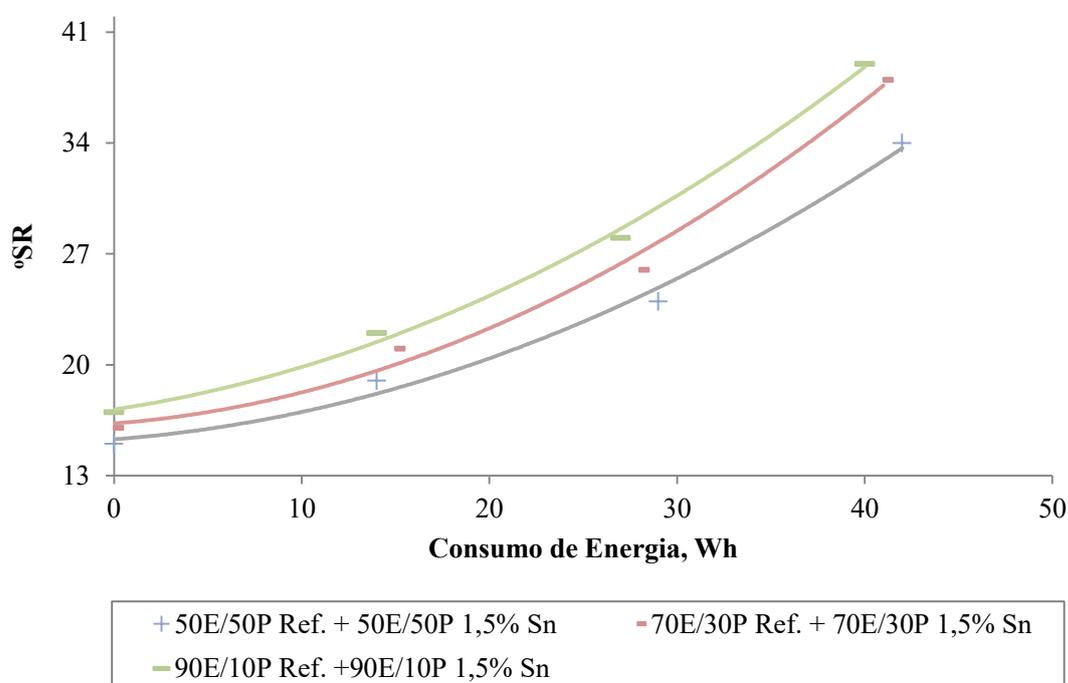


Figura 9. Resistência à drenagem das polpas branqueadas em função do consumo de energia de refino

A drenabilidade da polpa celulósica aumenta com a evolução do refino. A tendência observada para as proporções de madeira é que com o aumento da quantidade da madeira de eucalipto nas misturas, eleva-se a resistência à drenagem. Salomão (2001) reporta que para essa propriedade à medida que foi adicionado *Pinus* aos *Eucalyptus* ocorreu um decréscimo dos valores do °SR, e que à medida que houve o aumento da quantidade de *Eucalyptus*, esses valores se comportaram de maneira crescente. Quanto ao efeito do uso de aditivo Sn na resistência à drenagem, os valores obtidos mostram que não houve diferença quando comparados às suas referências.

5.5.5. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar representa o valor de resistência que determinada folha de papel tem sobre a passagem de um dado volume de gás ou vapor, de forma que um papel mais poroso conduz a uma resistência menor (Gomes, 2010).

Na Figura 10 é apresentada a relação entre a resistência à passagem de ar e o consumo de energia de refino.

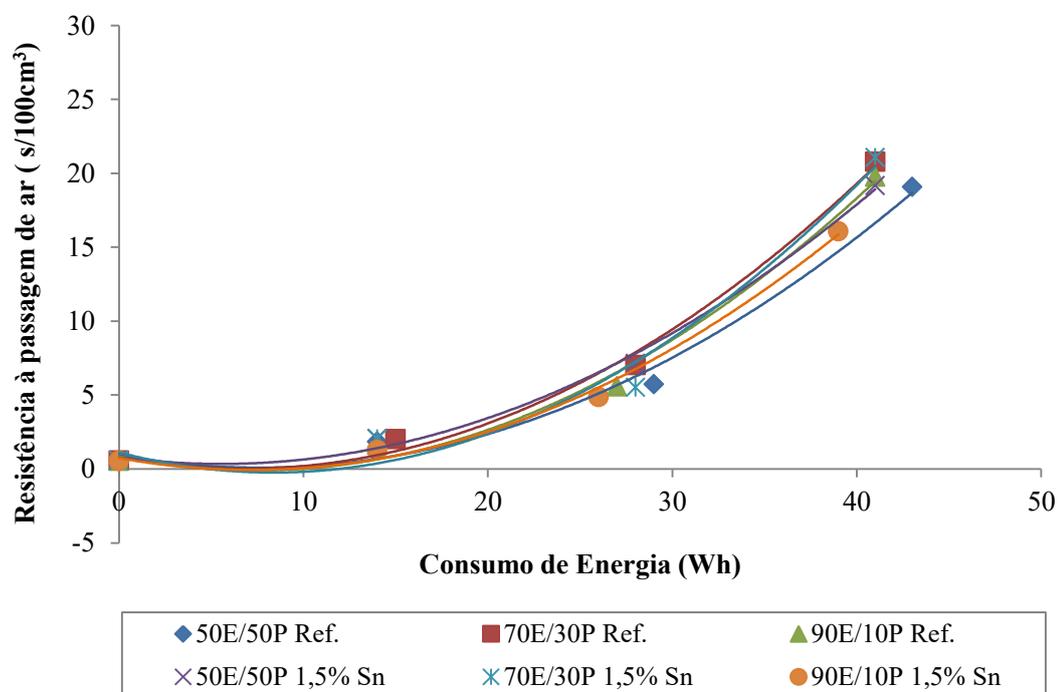


Figura 10. Resistência à passagem de ar das polpas branqueadas em função do consumo de energia de refino

O aumento da resistência à passagem de ar com a evolução do refino, e consequente aumento do consumo de energia, é uma tendência observada para todas as proporções, independente do uso do aditivo Sn.

A respeito do efeito das diferentes proporções de madeira utilizadas nessa propriedade, e também do uso de polissulfetos, não foi observada uma clara tendência entre os tratamentos.

5.5.6. Opacidade

A opacidade é uma propriedade que está relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel e tem como objetivo avaliar até que ponto um papel deixará reconhecer, através de uma folha, o que está escrito na folha adjacente ou no verso da própria folha. Ou seja, quanto mais opaco for o papel menos transparente ele será, o que permite uma melhor impressão frente e verso (Segura, 2015).

Na Figura 11 é apresentado o gráfico da relação entre a opacidade e o consumo de energia.

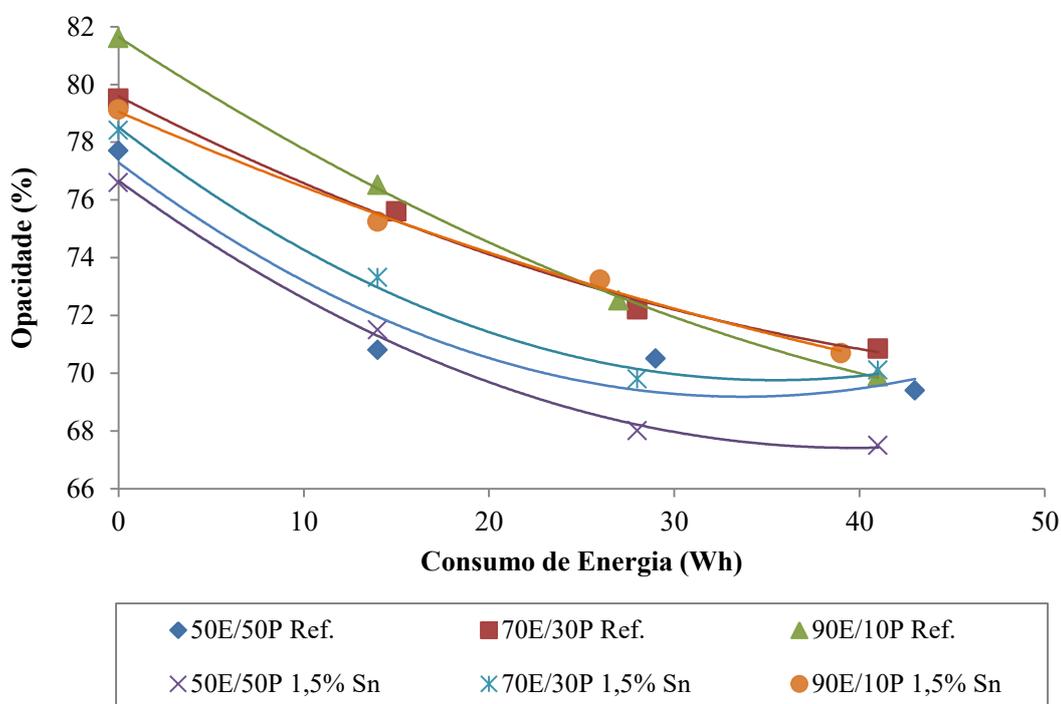


Figura 11. Opacidade das polpas branqueadas em função do consumo de energia

Pierre (2006) afirma que a opacidade decresce com o refino, uma vez que proporciona maior área de interface ar-fibra, acarretando em maior refração do feixe luminoso ao penetrar no papel. Essa tendência foi observada para todas as proporções utilizadas nesse estudo, independente do uso do aditivo. Esse fenômeno pode ser justificado pelo fato de que o refino melhora o arranjo do material fibroso, diminuindo, portanto, a área de interface ar-fibra.

O efeito da mistura de madeiras, observado para essa propriedade, é que o incremento da madeira de *Eucalyptus* nas proporções resultou em maiores valores de opacidade. Em relação ao uso do aditivo Sn, os valores obtidos foram inferiores quando comparados às suas referências, acusando um efeito negativo do uso de polissulfetos para a opacidade do papel.

6. CONCLUSÕES

As diferentes proporções de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp., bem como a adição de polissulfetos, influenciam significativamente o desempenho da polpação kraft. O uso do aditivo Sn na polpação com mistura de madeiras é viável, sendo a dose de 1,5% Sn suficiente para se alcançar os objetivos de melhoria de rendimento e qualidade da polpa. A mistura de madeiras mais desejável foi a de 90E/10P dos pontos de vista de desempenho do processo de polpação, branqueamento e qualidade do produto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. S. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeiras de eucalipto. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 115p., Piracicaba, 2003.

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

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 L-Solids. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 169p. Piracicaba, 2006.

BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A.F.; PINHO, M.R.R. Fator H – Parâmetro válido para a polpação de eucalipto? O papel, São Paulo, v.40, n.3, p.35-49, 1979.

CARDOSO, M. Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo kraft, avaliando alternativas de processamento. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 171p. Campinas, 1998.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E.D; PASSOS, M.L. Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. Artigo Técnico. 14p. Revista O Papel, Maio 2006.

COLODETTE, J.L.; GOMES, F.J.B. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 315-352.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; CARVALHO, D.M. Composição química de materiais lignocelulósicos. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 33-58.

COLODETTE, J.L.; SANTOS, V.L.S. Princípios gerais do branqueamento. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 175-202.

COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. Ácidos Hexenurônicos. Parte I: Origem, Quantificação, Reatividade e Comportamento durante a Polpação Kraft. Artigo Técnico. 10p. Revista O Papel, Maio 2001.

DORRIS, G. Process of producing kraft pulping liquor by the oxidation of white liquor in the presence of lime mud. Patent 5.082.526. Pulp and Paper Research Institute of Canada, Pointe Claire, Canada, 1992.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. Misturas de celuloses. In: Tecnologia de celulose e papel. Piracicaba: ESALQ, 1975. P. 161-163.

FOELKEL, C.E.B. Estrutura da madeira. Belo Oriente: Cenibra. 1997. 84p.

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, 2015.

GOMES, F.J.B.; ALVES, E.F. Propriedades de polpas branqueadas – Propriedades Física.. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 723-734

GOMIDE, J.L. Degradação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira, durante polpação alcalina. O Papel, v.40, n.11, p.111-128, 1979.

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, Viçosa-MG, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

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. 2015. p. 61-115.

GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E.W. Kraft process modification. In: Pulp and paper manufacture. 3. Ed. Atlanta: TAPP; CPPA, 1989, v.5, cap.6, p. 114-123.

HARTLER, N. Additives as cooking aids. In: Eucepa Symposium, Helsinki, 2-5 Jun., 1980. Proceedings. North Carolina, State University, 1980, p. 1-29.

JARDIM, C.M.; COLODETTE, J.L. Grupos cromóforos da polpa. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 205-215.

JIANG, J.E. Extended modified cooking with polysulfide for simultaneous pulp yield and strength improvement. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1992, Boston. Proceedings. Atlanta: TAPPI, 1992, p.683-690.

KYYOHARA, R.S., Utilização de antraquinona e polissulfetos como aditivos na deslignificação kraft intensiva da madeira de *Eucalyptus*. 1994. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 62p. 1994.

LI, J.; GELLERSTEDST, G. On the structural significance of kappa number measurement. In: International Symposium wood pulping chemical, 1997, Montreal. Proceedings... Montreal: TAPPI, 1997, p. 56-71.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J.L.; MARTINO, D.C. Branqueamento com peróxido de hidrogênio. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV. Viçosa. 2015. p. 481-506

LOPES, O.R.; MAGATON, A.S.; MORAIS, P.H.D.; COLODETTE, J.L.; VELOSO, D.P. Caracterização dos ácidos urônicos da madeira de *Eucalyptus urograndis*. Congresso Brasileiro de Química, 2006.

MINJA, R.J.A., KLEPPE, P.J., MOE, S.T. Improving the pulp yield by using PS/AQ and/or two stage oxygen delignification. IN: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1998, Georgia. Proceedings. Atlanta: TAPPI, 1998. P. 213-217.

MOREIRA, E. Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 127p. Viçosa, 2006.

MOSCOSO, S.H.C. Efecto del polisulfuros em la produccuón de pulpa kraft de *Pinus radiata* y mezcla de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 74p., Viçosa, 2011.

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

POTUCEK, F.; MILICHOVSKY, M.; CHYLKOVA, J.; CESEK, B. Polysulphide kraft cooks and their influence on papermaking behaviour. In: Cellulose Chemistry and Technology. 39 (5): 473-481, August 2005.

REGAZZI, A.J.J.; SILVA, C.H.O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I – Dados no Delineamento Inteiramente Casualizado. Ver. Mat. Estat., 22: 33-45, 2004.

ROBLES, Y.A.M. Utilização de antraquinona e polissulfetos, como aditivos do processo kraft, para produção de celulose de *Eucalyptus*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 112p. Viçosa, 1996.

SALOMÃO, K.G. Características e branqueabilidade de polpas kraft/polissulfeto de *Eucalyptus* e de *Pinus*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 112p., Viçosa, 2001.

SEGURA, T.E.S.; ZANÃO, M.; SILVA JÚNIOR, F.G. Potencial da madeira de acácia para a produção de polpa celulósica kraft. In: Encontro Nacional da Tecnicelpa, 21.; VI CIADICYCYP 2010, 6., 21, Lisboa. Anais ... Lisboa: Tecnicelpa, 2010. 8 p.

SEGURA, T.E.S. Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 100p., Piracicaba, 2012.

SEGURA, T.E.S. Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 199p, Piracicaba, 2015.

SILVA JÚNIOR., F.G. Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante. 1997, 184 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1997.

SIXTA, H.; SUSS, H-U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTSCHKECK, A.W. Pulp bleaching. In: SIXTA, H. (Ed.). Handbook of pulp. Weinheim: Wiley_VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. V.2, p.609-932.

SMOOK, B.D.; LOWE, R.D.; BAESSO, M.L. Photothermal spectro,etry for membrane and interfacial studies. Analyst, Cambridge, v.123, p. 587-593, 1998.

SÜSS, H.U.; NIMMERFROH, N.F.; DEGUSSA, A.G. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching – a review. In: ENCONTRO DE BRANQUEAMENTO DA ABTCP. Anais. Vitória, ES: ABTCP, 1996.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. 1995. Characterization of 4-deoxy-β-L-threo-4-hex-4- enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by 1 H and 13C NMR spectroscopy. Carbohydrate Research, 272:55-71.

ULOTH, V.C., DORRIS, G.M., THRING, R.W., HOGIKYAN, R.M., WEARING, J.T. In-situ production of polysulfide liquor in a kraft mill's causticizers. Pulp and Paper Canada, v. 97, n.4, p. T127-T132, 1996.

VENTORIM, G; OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M. Effect os pulp kappa number, lignina and hexenuronic acid contentes on oxygen delignification performance. Scientia Forestalis, Piracicaba, n.71, p. 87-97, 2006.

VASCONCELOS, F.S.R. Avaliação do proceso SuperBatch de polpação de *Pinus taeda*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 106p., Piracicaba, 2005.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective Hydrolysis of hexenuronic acid groups and its applications in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta: TAPPI Press. Anais. Atlanta, 1996. V.1, p. 43-51.