

ROMILDO LOPES DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA MADEIRA NA BRANQUEABILIDADE
E ESTABILIDADE DE ALVURA DE POLPAS
KRAFT DE EUCALIPTO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2004

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

T

O48i
2004

Oliveira, Romildo Lopes de, 1973-

Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto / Romildo Lopes de Oliveira. – Viçosa : UFV, 2004.
xvii, 87f. : il. ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 70-76.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Polpação alcalina por sulfato. 3. Madeira - Qualidade. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

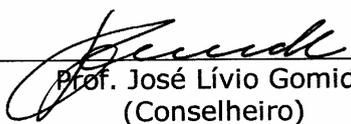
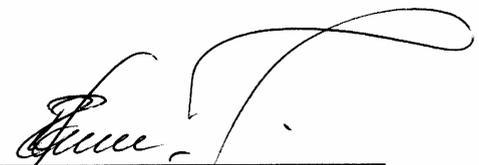
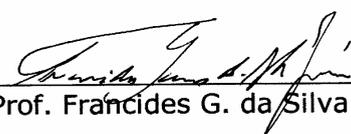
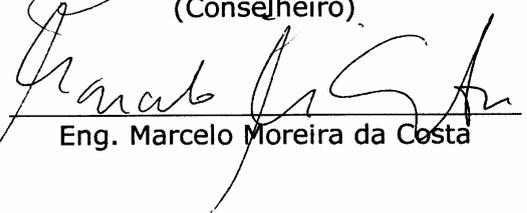
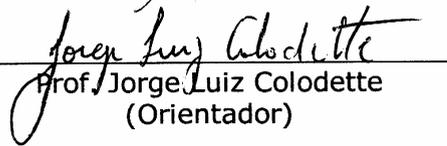
CDD 20.ed. 634.986117

ROMILDO LOPES DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA MADEIRA NA BRANQUEABILIDADE
E ESTABILIDADE DE ALVURA DE POLPAS
KRAFT DE EUCALIPTO**

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

APROVAÇÃO: 18 de março de 2004.

 Prof. José Lívio Gomide (Conselheiro)	 Prof. Rubens Chaves de Oliveira (Conselheiro)
 Prof. Francides G. da Silva Júnior	 Eng. Marcelo Moreira da Costa
 Prof. Jorge Luiz Colodette (Orientador)	

A Deus.

Ao meu pai, Antônio Marçal de Oliveira.

À minha mãe, Sebastiana Lopes de Oliveira.

À minha irmã, Rita de Cássia Oliveira.

Ao meu irmão, Rogério Antônio de Oliveira.

À minha noiva, Sandra Vaz de Mello.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e à Coordenadoria de Pós-Graduação em Ciência Florestal, do Departamento de Engenharia Florestal, pelo Curso oferecido.

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

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pela dedicação e pelo incentivo durante a realização e o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira, pelas informações e dicas valiosas.

Ao professor Per Christian, pelo incentivo e apoio.

Ao estudante de Doutorado, Gustavo Ventorim, e à Ana Márcia Ladeira, pelos constantes ensinamentos.

Aos colegas de curso, Marcos Rabelo, Cassiano Rodrigues, Luciana Cerqueira.

Aos funcionários da UFV, João Carlos, Jésus, Ciro e Cláudio Bittencourt, e a todos os colegas do Laboratório de Celulose e Papel, pelo apoio e pela atenção.

À minha noiva Sandra, pelo companheirismo indispensável.

E à toda minha família.

BIOGRAFIA

ROMILDO LOPES DE OLIVEIRA, filho de Antônio Marçal de Oliveira e Sebastiana Lopes de Oliveira, nasceu em Viçosa, Minas Gerais.

Concluiu o Ensino Fundamental na Escola Estadual "Alice Loureiro" e o Ensino Médio no Colégio Estadual "Dr. Raimundo Alves Torres".

Em 1996, ingressou no Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), concluindo o curso em agosto de 2001.

Em abril de 2002, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em 18 de março de 2004.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Considerações gerais	4
2.2. Variação da madeira.....	5
2.2.1. Densidade básica da madeira.....	6
2.3. Rendimento depurado de polpa e álcali efetivo	8
2.4. Efeito dos agentes de branqueamento	9
2.4.1. Deslignificação com oxigênio em simples estágio (O)	9
2.4.2. Dióxido de cloro (D)	11
2.4.3. Extração alcalina (E)	15
2.4.4. Peróxido de hidrogênio (P)	15

	Página
4.3.2. Efeito da densidade básica da madeira (DB)	46
4.3.3. Efeito do rendimento depurado (ED)	48
4.4. Seleção das amostras de polpas para o branqueamento ODEDD e ODEDP	50
4.5. Branqueamento ODEDD e ODEDP	52
4.6. Correlação entre os parâmetros da polpação e o branqueamento ODEDD e ODEDP	56
4.7. Estudos de reversão de alvura	58
5. CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE.....	77

LISTA DE QUADROS

	Página
1 Condições utilizadas para os cozimentos convencionais	27
2 Procedimentos analíticos	30
3 Desempenho das amostras de polpa na pré-O ₂	51
4 Desempenho das amostras de polpa no tratamento DE	53
5 Amostras de polpas selecionadas de acordo com seu desempenho na pré-O ₂ e no tratamento DE.....	54
1A Densidade da madeira e resultados dos cozimentos dos 26 clones	78
2A Condições gerais do branqueamento	79
3A Ganho de alvura na pré-O ₂	80
4A Eficiência de deslignificação na pré-O ₂	81
5A Seletividade da pré-O ₂	82
6A Ganho de alvura no tratamento DE	83
7A Eficiência de deslignificação no tratamento DE	84
8A Seletividade do tratamento DE	85

	Página
9A Resultados gerais do branqueamento das 14 amostras pelas seqüências ODEDD e ODEDP	86
10A Resultados médios da polpação, deslignificação com oxigênio (pré-O ₂), tratamento DE, branqueamento e reversão de alvura das amostras provenientes 14 clones de eucalipto.....	87

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Reações da lignina com o oxigênio (SJÖSTRÖM, 1993)	10
2 Mecanismos de reação do dióxido de cloro com a polpa acompanhada da geração de intermediários (NI et al., 1993)	13
3 Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997)	14
4 Degradação dos carboidratos da polpa pela ação do peróxido de hidrogênio (GIERER, 1982)	16
5 Formação dos ácidos hexenurônicos via β -eliminação de metanol (GELLERSTEDT e JIEBING, 1996).....	20
6 Grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos (JIANG et al., 2000)	21
7 Efeito do álcali efetivo do cozimento nas alvuras das polpas marrons.....	34
8 Efeito do álcali efetivo do cozimento nas viscosidades das polpas marrons	34
9 Efeito do álcali do cozimento no rendimento depurado das polpas marrons	35

	Página
10	Efeito da densidade básica da madeira na demanda de álcali efetivo utilizado no cozimento..... 35
11	Efeito da densidade básica da madeira no rendimento depurado das polpas marrons 36
12	Efeito da densidade básica da madeira na alvura das polpas marrons..... 36
13	Efeito da densidade básica da madeira nas viscosidades das polpas marrons 37
14	Efeito do rendimento depurado na alvura das polpas marrons 37
15	Efeito do rendimento depurado na viscosidade das polpas marrons..... 38
16	Comportamento dos ganhos de alvura das polpas na pré-O ₂ e na deslignificação com dióxido de cloro..... 39
17	Comportamento das eficiências de deslignificação das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE 39
18	Comportamento das seletividades na pré-O ₂ e no tratamento DE..... 40
19	Efeito da eficiência de deslignificação com oxigênio (pré-O ₂) e com dióxido de cloro (tratamento DE) no ganho de alvura das polpas 40
20	Efeito do teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom nas eficiências de deslignificação na pré-O ₂ e tratamento DE..... 41
21	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento no ganho de alvura das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE..... 44
22	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na eficiência de deslignificação das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE..... 45
23	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na seletividade da pré-O ₂ e no tratamento DE 46

	Página
24	Efeito da densidade básica da madeira no ganho de alvura das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE 47
25	Efeito da densidade básica da madeira na eficiência de deslignificação das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE..... 47
26	Efeito da densidade básica da madeira na seletividade da pré-O ₂ e no tratamento DE 48
27	Efeito do rendimento depurado no ganho de alvura das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE 49
28	Efeito do rendimento depurado na eficiência de deslignificação das polpas na pré-O ₂ e no tratamento DE..... 49
29	Efeito do rendimento depurado na seletividade da pré-O ₂ e no tratamento DE..... 50
30	Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências pelas ODEDD e ODEDP 54
31	Branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP 55
32	Seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP 56
33	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP 57
34	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP 57
35	Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP 58
36	Efeito do rendimento depurado de polpa na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP 59

	Página
37 Efeito do rendimento depurado de polpa na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	59
38 Efeito do rendimento depurado de polpa na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP	60
39 Efeito da densidade básica da madeira na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	60
40 Efeito da densidade básica da madeira na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP ...	61
41 Efeito da densidade básica da madeira na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.	61
42 Efeito dos ácidos hexenurônicos na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	62
43 Efeito do teor de extrativos na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	63
44 Efeito do teor de ferro na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	64
45 Efeito da lignina solúvel em ácido na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	65
46 Efeito do número de permanganato na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	66
47 Efeito dos grupos carbonina na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	66
48 Efeito dos grupos carboxila na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP	67

RESUMO

OLIVEIRA, Romildo Lopes de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2004. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da madeira, utilizando diferentes clones de eucalipto, na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas produzidas pelo processo kraft. Foram avaliadas amostras de polpas provenientes de 26 clones de eucalipto de número kappa 16,0 a 17,5. As amostras foram submetidas à deslignificação com oxigênio (pré-O₂), deslignificação com dióxido de cloro seguido de extração alcalina simples (DE) e branqueamento ECF (sento de cloro elementar) completo, com as seqüências ODEDD e ODEDP, sendo o desempenho desses processos avaliados pela eficiência, pela seletividade, pelo ganho de alvura e pela estabilidade de alvura (no caso da seqüência completa). O impacto da densidade básica da madeira (398,0 a 558,0 kg/m³), do consumo de álcali efetivo do cozimento (14,1 a 18,0%, como NaOH) e do rendimento depurado de polpa (51,2 a 54,5%) no desempenho

dos processos de branqueamento foi também utilizado na interpretação dos resultados. Foi verificado que o tipo de madeira tem influência significativa no desempenho da pré-O₂, tratamento DE e do branqueamento completo da polpa. A eficiência, a seletividade e o ganho de alvura da pré-O₂, para as 26 amostras, variaram de 28,6 a 40,8%, 0,1 a 0,7 Ud. kappa/Ud. visc., e 15,5 a 31,3% ISO, respectivamente. Para o tratamento DE, as variações foram de 56,3 a 74,1, 0,8 a 3,6 e 33,4 a 41,3, respectivamente. No branqueamento completo pela seqüência ODEDD, a branqueabilidade, seletividade e estabilidade de alvura das polpas variaram de 0,33 a 0,38 Ud. kappa removidas/kg de cloro ativo, 0,3 a 1,3 Ud. kappa/Ud. visc., e 1,9 a 3,2 % ISO, respectivamente. Já no branqueamento pela seqüência ODEDP, a branqueabilidade, seletividade e estabilidade de alvura das polpas variaram de 0,30 a 0,39, 0,3 a 1,0 e 1,1 a 1,4, respectivamente. O ganho de alvura e a eficiência de deslignificação das polpas no tratamento DE foram afetados negativa e significativamente, a 5% de significância, pela demanda de álcali efetivo do cozimento. A seletividade da pré-O₂ e do tratamento DE foi afetada, positiva e significativamente, a 5% significância, pela densidade básica da madeira. A eficiência de deslignificação no tratamento DE se correlacionou, positiva e significativamente, com o rendimento depurado de polpa. A demanda de álcali efetivo e a densidade básica da madeira se correlacionaram, positiva e significativamente, com as seletividades dos branqueamentos completos com as seqüências ODEDD e ODEDP. O rendimento depurado se correlacionou, negativa e significativamente, com a seletividade do branqueamento pela seqüência ODEDD, a 5% de significância. Polpas branqueadas pela seqüência ODEDP apresentaram maior estabilidade de alvura que as branqueadas pela seqüência ODEDD. A estabilidade de alvura das polpas é influenciada pelos seus conteúdos de grupos carboxilas e carbonilas e, também, pelo residual oxidável (número de permanganato).

ABSTRACT

OLIVEIRA, Romildo Lopes de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, March 2004. **Influence of the wood in bleachability and of brightness stability of kraft pulp of eucalyptus.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Committee Members: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The objective of this study was to evaluate the influence of the wood, from different eucalyptus clones, on bleachability and brightness stability of kraft pulps. Kraft pulps from 26 different eucalyptus wood clones were evaluated. The samples of 16.0 – 17.5 kappa number were delignified with oxygen (Pre-O₂) and chlorine dioxide (DE treatment) and fully bleached with the ODEDD and ODEDP sequences. These processes were compared based on efficiency, selectivity, brightness gain and brightness stability (fully bleached pulps only). Also evaluated was the impact of wood density (398.0 – 558.0 kg/m³), effective alkali consumption (14.1 – 18.0% as NaOH) and pulp yield (51.2 – 54.5%) on the performance of such processes. It was concluded that wood type significantly affects the performance of Pre-O₂, DE treatment and full pulp bleaching with ODEDD and ODEDP sequences. The values of efficiency, selectivity and brightness gain for the Pre-O₂ of the 26 samples varied in the

range of 28.6 – 40.8%, 0.1 – 0.7 Ud. Kappa/Ud. viscosity and 15.5 – 31.3% ISO, respectively. For DE treatment the varieties was in the range of 56.3 – 74.1%, 0.8 – 3.6 Ud. kappa/Ud. viscosity and 33.4 – 41.3% ISO, respectively. In the full bleaching with the sequence ODEDD, the values of bleachability, selectivity and brightness reversion varied in the range of 0.33 – 0.38 Ud. kappa/kg Cl₂ active, 0.3 – 1.3 Ud. kappa/Ud. viscosity and 1.9 – 3.2% ISO, respectively. For the sequence ODEDP these values varied in the range of 0.3 – 0.39, 0.3 – 1.0 and 1.1 – 1.4, respectively. The delignification efficiency and brightness gain in the DE treatment were significantly, affected by pulping effective alkali. The selectivity of pré-O₂ and DE treatment were significantly and positively affected by wood basic density. The delignification efficiency of DE treatment was significantly and positively affected by pulping yield. The selectivity of the full bleaching with the sequences ODEDD and ODEDP was significantly and positively by wood density and pulping effective alkali. The selectivity of ODEDP bleaching correlated significantly and negatively with pulping yield. The was significantly effect of wood type an pulp brightness stability, but no significant correlation was seen between this parameter and wood density, pulping effective alkali and pulping yield. Pulps bleached with the ODEDP sequence showed be the brightness stability them those bleached with the ODEDD sequence. Pulp brightness stability is significantly affected by them contents of carboxyl, carbonyl and oxidizable rendnates (measured by KMnO₄ number).

1. INTRODUÇÃO

A celulose é um elemento estrutural da célula vegetal, sendo encontrada em todas as espécies florestais. Entretanto, para produção de celulose e papel, a matéria-prima mais utilizada é a madeira, apesar de o processo de polpação kraft não possuir qualquer limitação quanto à matéria-prima utilizada. Devido ao seu rápido crescimento, sua fácil adaptabilidade aos climas e solos brasileiros e da alta qualidade da madeira e da polpa, o eucalipto se tornou a matéria-prima mais utilizada para fabricação de celulose no País. Algumas espécies, como *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e seus híbridos, apresentam elevada produção de madeira em ciclos curtos, sendo suas madeiras de excelente qualidade para fabricação de celulose.

A crescente demanda por produtos de alta qualidade, em razão de um mercado cada vez mais exigente, e as pressões ambientais têm levado a indústria de celulose e papel a aperfeiçoar sua capacidade de produção para atender às necessidades vigentes. Na busca de melhorias da qualidade do produto final, tipicamente papéis sanitários, de escrita e impressão, as indústrias têm se preocupado, cada vez mais, com a matéria-prima utilizada no processo.

Desta forma, tem-se procurado estudar todos os parâmetros que sirvam como indicadores de produtividade e qualidade da madeira. O conhecimento sobre a matéria-prima utilizada, bem como seu comportamento ao longo do processo, possibilita implementar melhorias. A escolha e o uso da matéria-prima mais apropriada podem ser decisivos para obtenção de um produto que atenda às exigências do mercado a custos compatíveis. Outros fatores que podem afetar o custo e a qualidade do produto final são os processos de polpação e branqueamento da polpa.

Há vários anos, as indústrias de celulose implementaram o conceito de qualidade da madeira das espécies de eucalipto utilizadas no processo, visando reduzir custos e aumentar a qualidade do produto final. Neste sentido, o uso de espécies selecionadas com características próprias que atendam às demandas do mercado está sendo cada vez mais difundido. A utilização de clones para formação de florestas possibilita maior rapidez e melhor e maior homogeneização da matéria-prima a ser utilizada pela indústria (FONSECA et al., 1996).

A utilização de clones pela indústria significa uma forma rápida e eficiente de obter ganhos genéticos e econômicos. A clonagem de indivíduos selecionados pode contornar o problema da variabilidade, além de agregar mais homogeneidade à madeira e à plantação florestal (FOELKEL e ASSIS, 1995). Entretanto, mesmo plantios monoclonais têm mostrado variabilidade entre árvores (FLORES et al., 2000).

Várias pesquisas mostram a tendência de o rendimento e a qualidade final da celulose kraft branqueada estarem associados com as características tecnológicas da madeira e com a seleção de clones de eucalipto. Há também forte interferência da matéria-prima, dentre outros aspectos, através da carga alcalina utilizada, com efeitos diretos no rendimento gravimétrico depurado. Cargas alcalinas mais elevadas, mantidas as demais condições constantes, contribuem para

o aumento das cinéticas de reações com os constituintes químicos da madeira, algumas dessas indesejáveis (ALMEIDA e SILVA, 2001).

O impacto da qualidade da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft é matéria pouco estudada. Há evidência de efeito significativo em nível industrial, mas provas contundentes não têm sido demonstradas em nível científico. Portanto, este estudo teve como objetivo principal avaliar a influência da madeira, utilizando-se 26 clones de eucalipto, na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas produzidas pelo processo kraft, por meio da deslignificação com oxigênio (pré-O₂) e da deslignificação com dióxido de cloro seguida de extração alcalina simples (DE) e pelo branqueamento ECF com as seqüências ODEDD e ODEDP.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações gerais

O eucalipto representa 69% da área reflorestada do Brasil, cerca de 1,5 milhão de hectares. Atualmente, o País situa-se entre os três maiores fornecedores mundiais de papéis para impressão; é o segundo maior exportador de celulose de fibra curta e o primeiro no caso de fibras produzidas a partir do eucalipto. A produção de celulose de fibra curta, em 2002, ficou em torno de 5,3 milhões de toneladas, tendo sido mais 3,1 milhões de toneladas exportadas, principalmente para a Ásia, os Estados Unidos e a Europa (BRACELPA, 2003).

Grande parte do sucesso do setor florestal, voltado para indústria de celulose e papel, resulta dos investimentos realizados na busca de ganhos de produtividade e qualidade, o que possibilita a entrada do produto brasileiro no mercado externo. O mercado internacional de fibra curta é bastante competitivo, sendo os países asiáticos os principais competidores do Brasil. A principal vantagem competitiva do Brasil é a sua tecnologia florestal com base em programas de melhoramento genético e de multiplicação clonal do

eucalipto, além de contar com um parque fabril bastante desenvolvido. A busca da uniformidade da matéria-prima utilizada no processo de fabricação de celulose, por meio do melhoramento genético, foi enfatizada por BERTOLUCCI (1995). O autor cita que os resultados são positivos em termos de ganhos qualitativos de polpa, além de atender à crescente concorrência mundial. Uma das maneiras de atingir tais ganhos é a implantação de florestas clonadas.

Demuner e Bertolucci (1993) citam que aumentos significativos de produtividade foram observados quando, na prática, os procedimentos de seleção de madeira, com base na sua densidade básica, foram controlados.

GOMIDE e COLODETTE (1983) relatam que as variações durante o cozimento são, normalmente, imprevisíveis e incontroláveis porque dependem da qualidade da madeira empregada no processo. Entretanto, a qualidade da madeira não deve ser considerada como o único fator de variabilidade. A carga de álcali utilizada durante o processo de polpação kraft da madeira de fibras curtas afeta significativamente a composição química da polpa não-branqueada. Isto pode ser observado quando há aumento da carga do álcali, o que gera uma queda do teor de hemiceluloses presentes na polpa, com conseqüente diminuição do rendimento depurado de polpa.

Segundo GOMIDE et al. (2000), condições de polpação que favorecem a dissolução de grande parte de hemiceluloses, constituídas na madeira de *Eucalyptus*, resultará em impacto significativo no rendimento do processo.

2.2. Variação da madeira

A madeira é um material heterogêneo e, por isto, apresenta grandes variações entre si. Tais variações podem ocorrer entre espécies, numa mesma espécie e dentro de uma mesma árvore. No

gênero *Eucalyptus*, estas variações são bem evidenciadas quando se analisam as características anatômicas, físicas e químicas da madeira.

Para fabricação de celulose e papel, vários parâmetros de variabilidade da madeira devem ser considerados para que se obtenha um produto final com qualidade e baixo custo. Dentre estes, a densidade da madeira exerce importante destaque, pois está ligada diretamente à produtividade da fábrica e, conseqüentemente, ao seu retorno financeiro.

O entendimento das propriedades e distribuições das fibras e suas variações ao longo do tronco permite maximizar a qualidade do produto, minimizar os custos de produção e, também, processar a madeira adequadamente ao fim que se destina (KIBBLEWHITE e RIDDELL, 2000).

Há décadas, vários autores destacam a importância da seleção e do melhoramento genético de árvores para características tecnológicas da madeira, visando à produção de polpa celulósica de mercado. Entretanto, cabe ressaltar que a densidade básica da madeira merece maior atenção, porque esta característica se tornou sinônimo de qualidade da madeira (FONSECA et al., 1996).

2.2.1. Densidade básica da madeira

Vários parâmetros de qualidade da madeira são importantes na fabricação de celulose. Os principais são a densidade básica e as características morfológicas das fibras. A densidade básica da madeira influencia o custo da madeira produzida, a produtividade industrial e, sobretudo, a qualidade do produto.

A densidade básica da madeira é um parâmetro complexo de qualidade porque varia longitudinal e radialmente numa mesma árvore, entre árvores de mesma espécie e entre espécies, com a idade, com o espaçamento e com o local dos plantios (CARPIM et al.,

1985). Esta complexidade é ainda maior para o gênero *Eucalyptus* devido à sua enorme diversidade de espécies. Entretanto, a densidade básica pode ser considerada uma das propriedades mais indicativas da qualidade da madeira, além de se tratar de uma medida simples e de rápida determinação, portanto é um índice de qualidade bastante difundido (VASCONCELOS e SILVA JR., 1985).

A densidade é um fator econômico muito importante para o cozimento, porque é usada como fator de conversão, ou seja, a madeira é adquirida em volume, sendo desejável o conhecimento de sua massa seca para o controle adequado das operações de fabricação de celulose. Deve-se ressaltar, ainda, que a velocidade de impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento durante a polpação é fortemente influenciada pela massa específica, ou seja, pela densidade da madeira (D'ALMEIDA, 1988).

Se o digestor tiver sua capacidade volumétrica limitada quando são utilizadas madeiras com densidades mais elevadas, ocorre um incremento em massa da carga do digestor, o que resulta em aumento da produtividade industrial até o limite de saturação da caldeira de recuperação (VASCONCELOS e SILVA JR., 1985). A densidade influencia o rendimento e os custos dos processos de produção de madeira e de polpa. Este processo é facilmente entendido em razão do manuseio de menor volume de toras e cavacos, respectivamente, para uma mesma quantidade de massa (FOELKEL et al., 1990; WEHR e BARRICHELO, 1992).

Valores elevados de densidade podem causar dificuldades de impregnação da madeira com o licor de cozimento e, em geral, madeiras que apresentam densidades elevadas contêm maior teor de extrativos. Estes extrativos demandam mais reagentes químicos, sobrecarregando o processo de recuperação da indústria, além de diminuir o rendimento da polpação (MIRANDA et al., 2001). Outro inconveniente da madeira de alta densidade é a sua maior dificuldade de picagem, o que resulta em impregnação deficiente dos cavacos,

aumentando o teor de rejeitos e diminuindo o rendimento depurado. Além disto, há também maior desgaste das facas picadoras de toras, além de aumentar o consumo de energia para efetuar esta picagem.

FOELKEL (1978) recomenda o uso de madeiras de eucalipto para produção de celulose kraft com densidade básica na faixa de 450-550 kg/m³.

2.3. Rendimento depurado de polpa e álcali efetivo

Em geral, o rendimento de polpa está inversamente relacionado ao álcali utilizado na polpação da madeira a um dado grau de deslignificação. GRACE et al. (1989) relatam que a matéria-prima, as dimensões dos cavacos, o nível de deslignificação desejado e as condições de polpação influenciam diretamente a quantidade de álcali necessária ao cozimento da madeira.

A carga de álcali no digestor varia de acordo com a madeira utilizada no processo, a sulfidez, a temperatura, o tempo de cozimento e com o número kappa que se deseja (GOMIDE et al., 2000).

Na produção de celulose kraft, o rendimento é um dos principais parâmetros de avaliação da eficiência do processo, o que se justifica basicamente pelo fato de o rendimento estar relacionado aos custos de produção de celulose, uma vez que a madeira é o principal componente de custo. Destaca-se, ainda, que o rendimento esteja relacionado aos aspectos técnicos relevantes, como carga alcalina e geração de sólidos; estes fatores influenciam diretamente a capacidade de produção de celulose de uma unidade fabril e, conseqüentemente, o custo de produção de polpa celulósica (MIRANDA et al., 2001).

2.4. Efeito dos agentes de branqueamento

2.4.1. Deslignificação com oxigênio em simples estágio (O)

A deslignificação com oxigênio é seletiva até um limite de 40 a 50% de redução do número kappa, para polpas de coníferas, e de 30 a 40% para polpas de folhosas. As principais vantagens do uso do oxigênio são as diminuições da carga de efluente e do custo de reagente no branqueamento.

O estágio de deslignificação com oxigênio combina uma fase de deslignificação propriamente dita com outra de alveamento da polpa. Entretanto, o mecanismo de reação do oxigênio com a polpa é complexo, havendo o envolvimento de reações radicalares que promovem a fragmentação da estrutura da lignina e reações iônicas que destroem os grupos cromóforos, transformando-os em substâncias incolores.

Por outro lado, a reação do oxigênio com a polpa também promove ataque à cadeia de celulose, diminuindo o grau de polimerização das cadeias de polissacarídeos. O mecanismo de degradação dos carboidratos por oxigênio molecular em meio alcalino não é muito claro. O átomo H próximo ao grupo C=O é removido e é produzido um carbânion ativado R⁻, que pode reagir com espécies eletrofílicas como o O₂, radical peridróxido (HOO[·]) e radical hidroxila (HO[·]) (CARDONA-BARRAU, 1997).

O oxigênio também reage com a lignina e, concomitantemente, forma radicais livres e peróxido de hidrogênio. Os radicais livres degradam os carboidratos, reduzindo o comprimento de suas cadeias; a formação de peróxido promove o alveamento da polpa, mas, também, dá origem a radicais livres (LACHENAL, 1996).

A Figura 1 ilustra as prováveis reações entre a lignina e o oxigênio. Na reação [1], o ataque do oxigênio acontece diretamente na estrutura aromática; e na reação [2], o ataque do oxigênio ocorre na cadeia lateral das estruturas (SJÖSTRÖM, 1993).

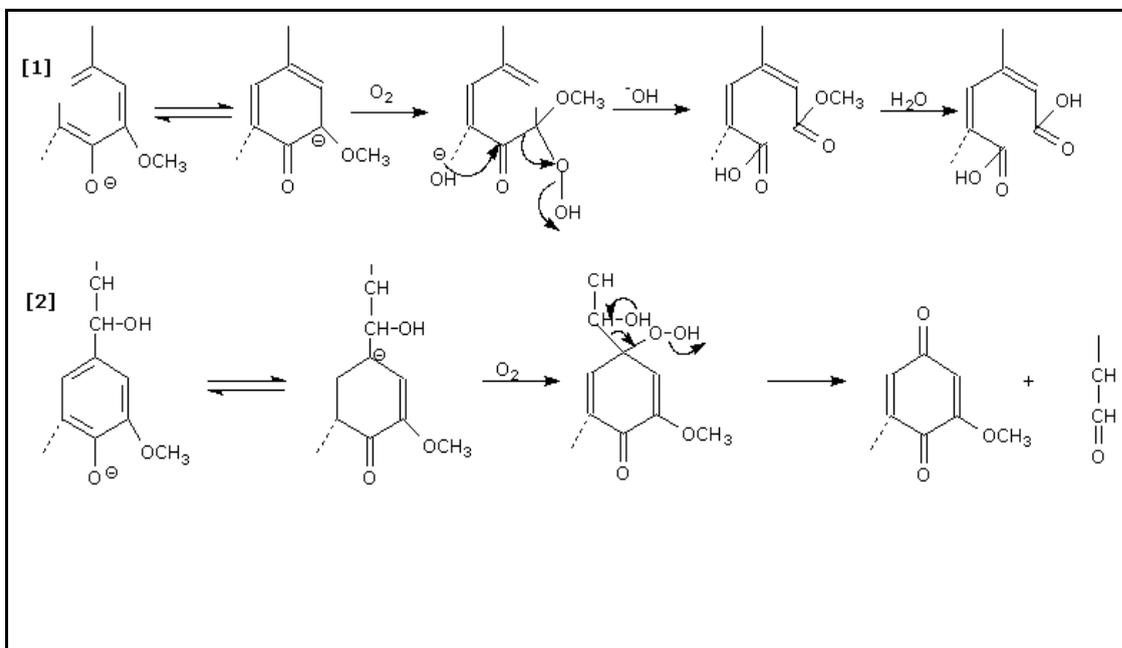


Figura 1 – Reações da lignina com o oxigênio (SJÖSTRÖM, 1993).

Os metais de transição existentes na polpa na presença de peróxidos formados durante a pré- O_2 decrescem a seletividade deste estágio. Os grupos hidroxilas da celulose, quando em meio alcalino e na presença do ânion superóxido (O_2^-), são oxidados em grupos carbonilas, que, por sua vez, são introduzidos nas cadeias de celulose, tornando-as mais suscetíveis às reações de descascamento e à hidrólise alcalina (SINGH e DILLNER, 1979).

SOINI et al. (1998) verificaram que metais de transição, como Fe, Mn, Cu, Ni e Co, têm efeito significativo na seletividade da deslignificação com oxigênio. O efeito negativo dos íons metálicos aparece normalmente em estágios subseqüentes à deslignificação com oxigênio. Estes íons também exercem influência na alvura final das polpas.

O ataque dos radicais peróxidos aos carboidratos durante a deslignificação com oxigênio pode ocorrer por meio da despolimerização terminal e da clivagem das ligações β (1-4) (GIERER et al., 1996).

Tem-se verificado que o uso de aditivos protetores, como o magnésio, melhora significativamente a seletividade do estágio de deslignificação com oxigênio (NUNN e LINDE, 1980).

LACHENAL (1980) cita que o uso de agentes estabilizadores, como silicato de sódio, sais de magnésio e agentes complexantes (EDTA e DTPA), melhoram a seletividade da deslignificação com oxigênio. O uso desses estabilizadores é importante para que estruturas fenólicas, como as que aparecem na macromolécula de lignina, possam ser degradadas com um mínimo de dano à celulose e às hemiceluloses.

Existem, na literatura, várias teorias para explicar o mecanismo de estabilização dos carboidratos pela presença do magnésio. Uma delas cita que o magnésio pode atuar sobre os radicais livres, particularmente sobre o radical superóxido, estabilizando-o. Desta forma, haverá um bloqueio da propagação das reações radicalares (COLODETTE, 1986).

Outras alternativas têm sido estudadas para melhorar a seletividade no estágio de deslignificação com oxigênio. Uma delas é a realização de um estágio de quelação previamente à deslignificação com oxigênio, que remove os metais e, conseqüentemente, melhora a seletividade do processo, sem prejudicar a taxa de deslignificação (COLODETTE et al., 1996).

2.4.2. Dióxido de Cloro (D)

O uso do dióxido de cloro em substituição ao cloro molecular está bastante difundido nas indústrias de celulose que utilizam seqüências de branqueamento convencional ECF (*Elemental Chlorine Free*) e ECF-Light. Isto se deve ao fato de o dióxido de cloro ser um

agente de branqueamento muito eficiente e versátil, podendo ser utilizado em diferentes etapas na seqüência de branqueamento, além de sua aplicação resultar processos mais seletivos. Na primeira etapa do branqueamento, o dióxido de cloro pode atuar como um agente deslignificante (D_0); nas etapas subseqüentes do branqueamento, pode atuar como um agente alvejante (D_1 e D_2).

O dióxido de cloro é um agente de branqueamento pouco agressivo na degradação da viscosidade, sendo muito seletivo. Possui alguns inconvenientes, como geração de compostos organoclorados em seu efluente, além de onerar os custos do branqueamento e favorecer a formação de cloreto. Por ser um agente oxidante forte, requer o uso de equipamentos especiais resistentes à corrosão, aumentando o investimento de capital, por ocasião da implantação do branqueamento. Nos estágios de dioxidação, ao reagir com a lignina e outros compostos presentes na polpa ou quando se decompõe, pode formar subprodutos, como clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO), cloro (Cl_2) e cloreto (Cl^-). A formação desses subprodutos depende do pH utilizado no estágio de branqueamento, devendo ser ressaltado que a formação do clorito aumenta drasticamente em valores de pH acima de 4 (DENICE e REEVE, 1996).

Os íons clorito são formados pela transferência de um elétron do substrato para a molécula de dióxido de cloro. Estes íons não reagem diretamente com a polpa. No entanto, sob condições ácidas, os íons clorito decompõem-se em dióxido de cloro e íons cloreto. Além disto, o cloro molecular reage com os íons clorito, regenerando o dióxido de cloro e formando íons clorato (NI et al., 1993). A Figura 2 demonstra os mecanismos de reação do dióxido de cloro com a polpa e a formação de intermediários.

O ácido hipocloroso ataca os anéis aromáticos da estrutura da lignina, modificando-a. Na reação [3], é mostrada a geração do ácido hipocloroso (HClO), dos íons clorito (ClO_2^-) e de outros intermediários. A

conversão do ácido hipocloroso em cloro molecular, por hidrólise na presença de HCl, pode ser observada na reação [4]. A reação [5] mostra a decomposição dos íons clorito em meio ácido, dando origem ao dióxido de cloro e íons cloreto; a reação [6] mostra a reação do cloro molecular com os íons clorito, o que contribui para regeneração do dióxido de cloro e formação de íons clorato.

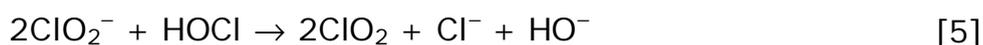
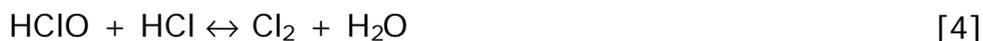
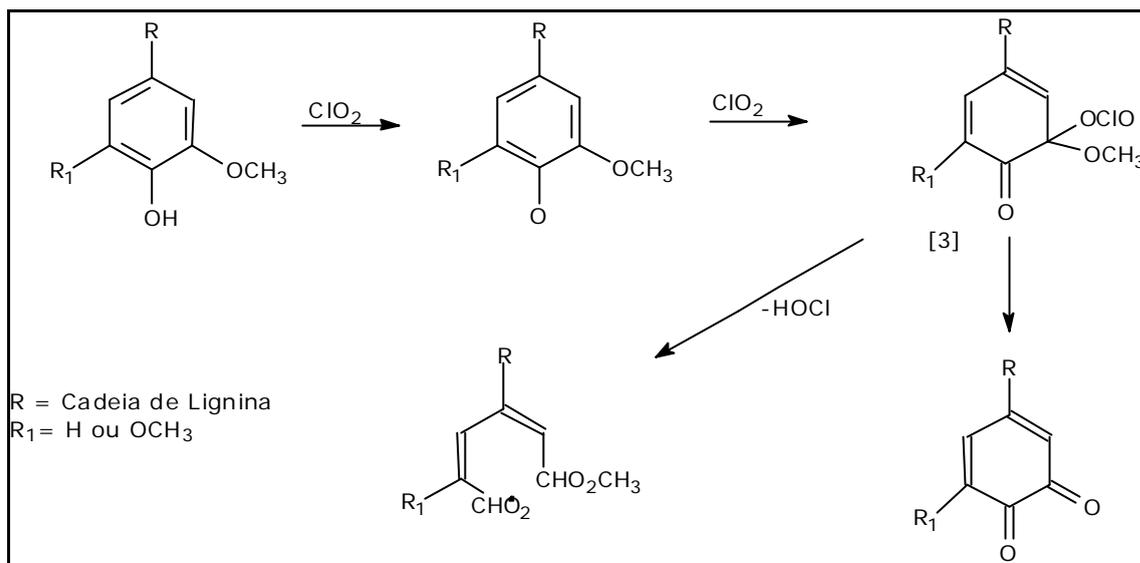


Figura 2 – Mecanismos de reação do dióxido de cloro com a polpa acompanhada da geração de intermediários (NI et al., 1993).

O dióxido de cloro é um agente eletrofílico que ataca preferencialmente os anéis aromáticos da estrutura da lignina, porém degrada uma fração dos ácidos hexenurônicos presentes, gerando certos ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados. VOURINEN et al. (1996) citam que os principais compostos de degradação formados durante a reação do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos são os ácidos tetrárico e pentárico, ácidos 2-cloro-2-deoxipentárico e

3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxihexárico. Os ácidos hexenurônicos não reagem diretamente com dióxido de cloro. Há a degradação dos ácidos hexenurônicos, com a formação de intermediários do dióxido de cloro. A quantidade destes compostos formados corresponde, estequiometricamente, à quantidade de ácidos hexenurônicos que foi consumida pelo dióxido de cloro (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997).

A Figura 3 mostra os principais produtos formados durante a degradação dos ácidos hexenurônicos pelos intermediários do dióxido de cloro.

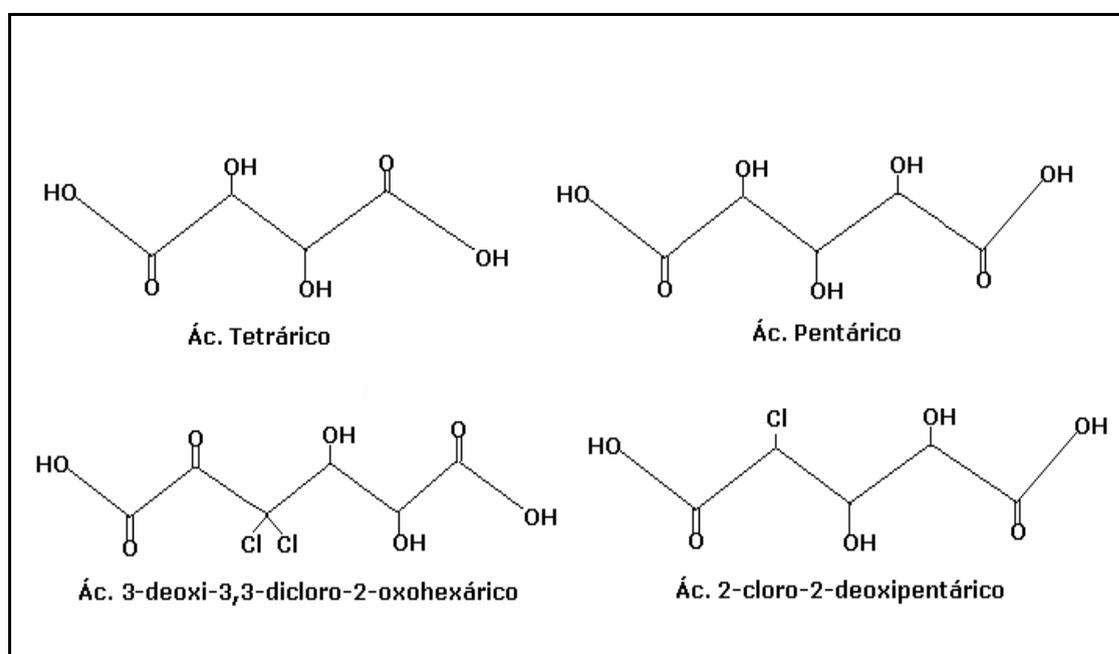


Figura 3 – Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997).

A formação dos ácidos dicarboxílicos é observada, em sua maioria, em pH abaixo de 4,0. Esta faixa de pH é própria do primeiro estágio de dioxidação (D_0). Com o aumento do pH nos estágios subseqüentes de dioxidação (D_1 e D_2), pode ser observado um decréscimo na proporção destes subprodutos gerados (VUORINEN et al., 1996).

2.4.3. Extração alcalina (E)

Quando a polpa é submetida a tratamentos oxidativos, como cloração, dioxidação e ozonólise, ela deve ser tratada com álcali para dissolução e hidrólise da lignina que foi oxidada. Todavia, a celulose que sofreu oxidação também sofre ação do álcali.

A extração é considerada como um complemento essencial nos estágios oxidativos de branqueamento, pois remove ligninas cloradas e oxidadas, resinas e ácidos graxos, além de estabilizar a alvura da polpa por meio da eliminação de carbonilas formadas nos estágios oxidativos. De modo geral, a extração promove uma limpeza da polpa. No caso de polpas para dissolução, a extração alcalina tem a função de purificar a celulose porque atua removendo as hemiceluloses presentes no meio.

A eficiência da extração alcalina pode ser melhorada pelo uso de oxidantes, como hipoclorito, oxigênio, peróxido de hidrogênio ou a combinação do oxigênio com o peróxido. Desta forma, realizam-se dois estágios em um.

2.4.4. Peróxido de hidrogênio (P)

O peróxido de hidrogênio é um reagente nucleofílico que não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa. No entanto, em meio alcalino, o peróxido se decompõe, gerando radicais livres que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa. A decomposição do peróxido gera reações que escurecem a polpa, especialmente quando há consumo total do peróxido, deixando um excesso de álcali no meio. Por isto, o controle do pH neste estágio deve ser bem rigoroso.

O peróxido remove a lignina parcialmente e transforma os grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores, tendo, desta forma, as funções de deslignificação e alveamento. Em geral, o

peróxido possui caráter mais alvejante, sendo colocado em uma posição mais estratégica na seqüência de branqueamento, mais especificadamente ao final da seqüência.

A espécie ativa no branqueamento com peróxido é o íon peridroxila (HOO^-). Este íon reage com a lignina através de reações de adição às estruturas de enonas, particularmente estruturas quinóides, produzindo hidroperóxido e, subseqüentemente, intermediários instáveis de oxirano, que podem sofrer degradação, produzindo produtos do tipo ácido carboxílico (Figura 4) (GIERER, 1982).

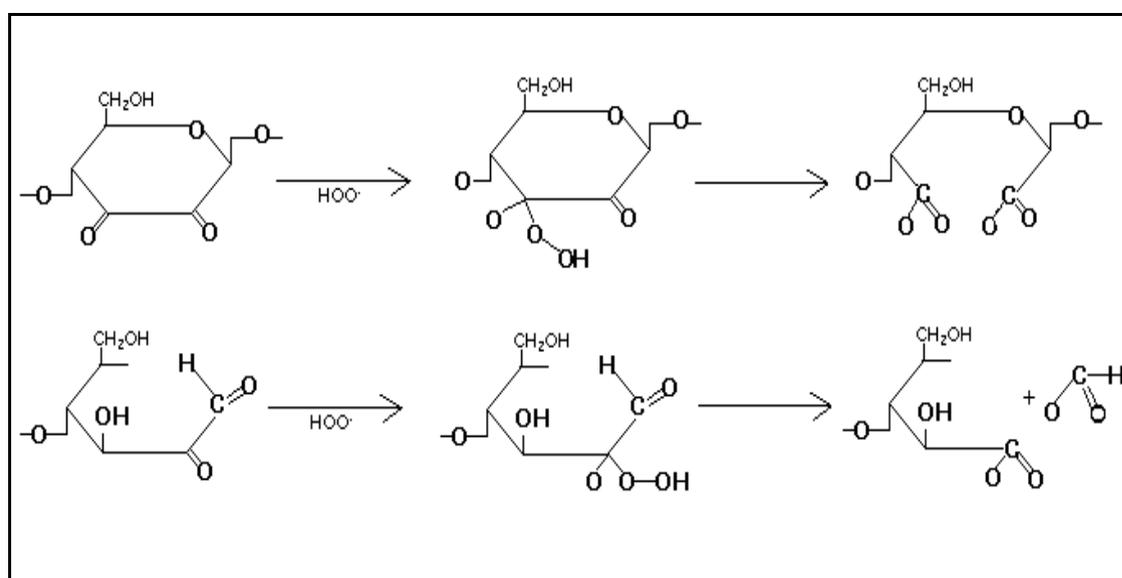


Figura 4 – Degradação dos carboidratos da polpa pela ação do peróxido de hidrogênio (GIERER, 1982).

O peróxido de hidrogênio é facilmente degradado no meio pela alcalinidade, presença de metais, temperatura etc. (COLODETTE, 1990).

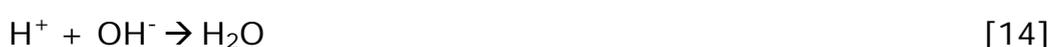
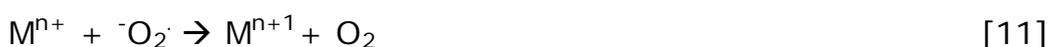
Segundo PRESLEY (1998), a decomposição do peróxido é máxima quando o pH do meio situa-se entre 11 e 11,5. Para favorecer a formação do íon HOO^- , que é a principal espécie de alvejamento, a temperatura e o pH devem ser bem controlados. A taxa de ionização é aumentada com a elevação da temperatura e, se

o pH for mantido na faixa de 10,5, uma pequena fração (< 10%) do total de peróxido encontra-se na forma do íon HOO^- . Quando o pH aumenta para 12,5 a maior parte do peróxido é ionizada.

Uma das principais causas da baixa eficiência do estágio de branqueamento com peróxido se deve à presença de íons metálicos contidos na polpa. Segundo SOINI et al. (1998), quantidades menores que 1 ppm de metais de transição são suficientes para provocar a decomposição do peróxido.

Os metais afetam significativamente o estágio de branqueamento com peróxido. A decomposição do peróxido é, primeiramente, induzida por íons de metais de transição; em seguida, é catalisado por formas insolúveis do ferro, manganês e, em menor extensão, pelo cobre (COLODETTE e DENCE, 1988). Os íons metálicos causam diminuição da concentração de peróxido disponível no meio, inibindo as reações de branqueamento.

Dentre os reagentes de branqueamento de polpa, o peróxido de hidrogênio é o mais afetado pela ação dos metais. Os componentes metálicos decompõem o peróxido catalicamente, seguido da diminuição das espécies ativas do branqueamento (COLODETTE et al., 1994). As equações, a seguir, ilustram as reações de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por metais (Colodette et al., 1988). Pode se constatar que a concentração da espécie ativa do branqueamento (HOO^-) tende a diminuir (eq. [9]–[11]).



2.5. Reversão de alvura da polpa branqueada

2.5.1. Alvura

A alvura da polpa branqueada é um importante parâmetro na indústria de celulose, principalmente quando a polpa é empregada para fabricar papéis de imprimir e escrever, impressão gráfica e para papéis especiais. Alguns grupos funcionais, gerados na polpa no processo de branqueamento, podem se tornar reativos sob a ação da luz, da umidade e do calor, provocando amarelecimento e envelhecimento do papel. De modo geral, a perda de alvura da polpa por reversão pode ser influenciada por três fatores: o tipo de matéria-prima, o processo de fabricação e o tempo de estocagem.

CHIRAT et al. (1997) mencionaram que a seqüência de branqueamento utilizada no processo exerce influência significativa no grau de amarelecimento da polpa.

O processo de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto ainda não está bem elucidado, sendo considerado um mecanismo complexo. Anteriormente, estudos atribuíam à lignina a causa da reversão de alvura de polpas branqueadas de eucalipto. Entretanto, em processos ECF, praticamente toda lignina residual da polpa é removida durante o branqueamento. BOUCHARD et al. (2000) relataram que o processo de reversão de alvura em polpas químicas é acelerado pela presença de grupos carbonilas e carboxilas, extrativos, íons metálicos e hemiceluloses oxidadas.

PEREIRA e NEVES (1997) relataram que os grupos carbonilas, quando expostos ao calor ou à luz, contribuem significativamente para o processo de reversão de alvura, e sugeriram que a interação entre alguns grupos funcionais da polpa com os fatores ambientais promove o aparecimento de precursores que dão origem a grupamentos cromóforos responsáveis pela cor na polpa.

2.5.2. Efeito dos metais

Os íons metálicos podem formar complexos coloridos em meio aquoso ou quando combinados com outros componentes presentes na polpa, como os ácidos hexenurônicos ou os extrativos, o que compromete a alvura da polpa. De modo geral, o íon Fe^{3+} é o que mais influencia o processo de reversão, porque, além de ser de difícil remoção da polpa, sua forma oxidada apresenta coloração intensa.

A madeira é a principal fonte de metais no processo. A quantidade de metais presentes na madeira varia com a espécie, a região geográfica, a idade da planta, o tipo de solo e com o beneficiamento da madeira, desde o corte da árvore até a sua transformação em cavacos (BASTA et al., 1998).

COLODETTE et al. (2000) reportaram que a presença de metais na polpa afeta significativamente a branqueabilidade e o consumo dos reagentes alvejantes, principalmente quando o branqueamento é realizado com reagentes derivados do oxigênio.

2.5.3. Efeito dos ácidos hexenurônicos

Durante o processo de polpação kraft, o grupo ácidos 4-O-metil-glucurônico presentes nas cadeias das xilanas são parcialmente convertidos em ácidos hexenurônicos. O conteúdo destes ácidos na polpa depende do tipo de madeira e das condições de cozimento, como concentração do álcali, temperatura e tempo de cozimento. As madeiras de folhosas apresentam maior teor de xilanas que as coníferas, portanto, quando submetidas ao cozimento kraft, resultam em polpas com maiores teores de ácidos hexenurônicos. Os ácidos urônicos presentes nas cadeias laterais das xilanas, durante a polpação alcalina, podem ser convertidos em ácidos hexenurônicos, via eliminação de metanol, como pode ser visto na Figura 5 (GELLERSTEDT e JIEBING, 1996).

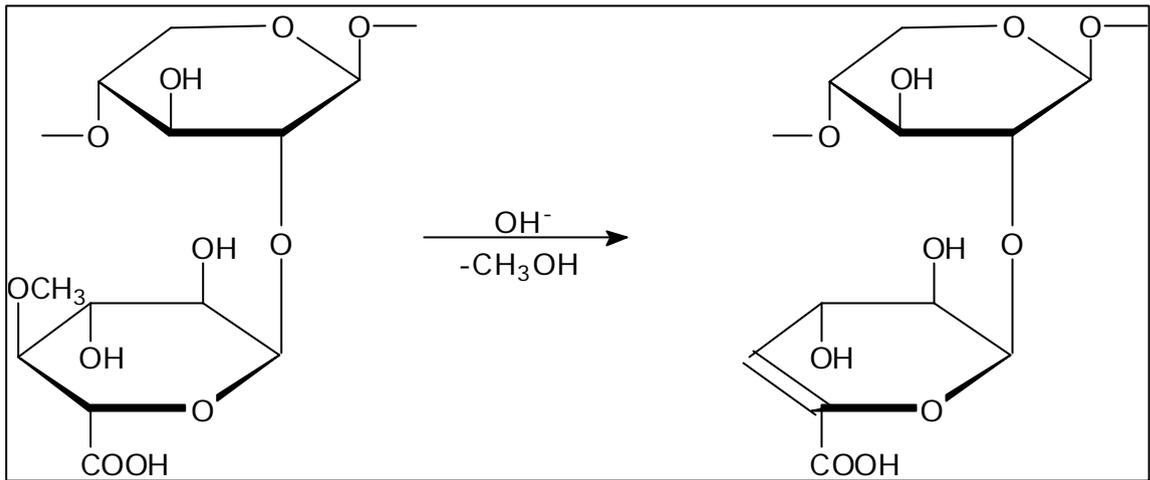


Figura 5 – Formação dos ácidos hexenurônicos via β -eliminação de metanol (GELLERSTEDT e JIEBING, 1996).

Em temperaturas entre 110 e 150 °C, pH de 12 a 13 e tempo de reação entre 1 e 3 horas, a reação de β -eliminação é bastante provável (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997).

COLODETTE et al. (2001) relataram que polpas kraft provenientes de cozimentos com alto teor de álcali efetivo residual apresentam menor conteúdo de xilanas e de ácidos hexenurônicos que as produzidas com baixo álcali efetivo residual.

Por causa de sua ligação dupla, os ácidos hexenurônicos reagem com os agentes eletrofílicos do branqueamento, como o dióxido de cloro, o cloro, o ozônio e os perácidos, resultando em maior consumo de reagentes. Entretanto, estes ácidos não reagem com o oxigênio e nem com peróxido de hidrogênio em condições alcalinas (VUORINEN et al., 1999). JIANG et al. (2000), relataram que o consumo de dióxido de cloro pelos ácidos hexenurônicos é bastante representativo. A Figura 6 mostra os grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos. Estes grupos influenciam a sua reatividade e estabilidade. (JIANG et al., 2000).

DEVENYNS e CHAUVEHEID (1997) demonstraram que os ácidos hexenurônicos contribuem em cerca de 1 a 5 unidades para o valor do número kappa de polpas de fibra curta, pois o permanganato de

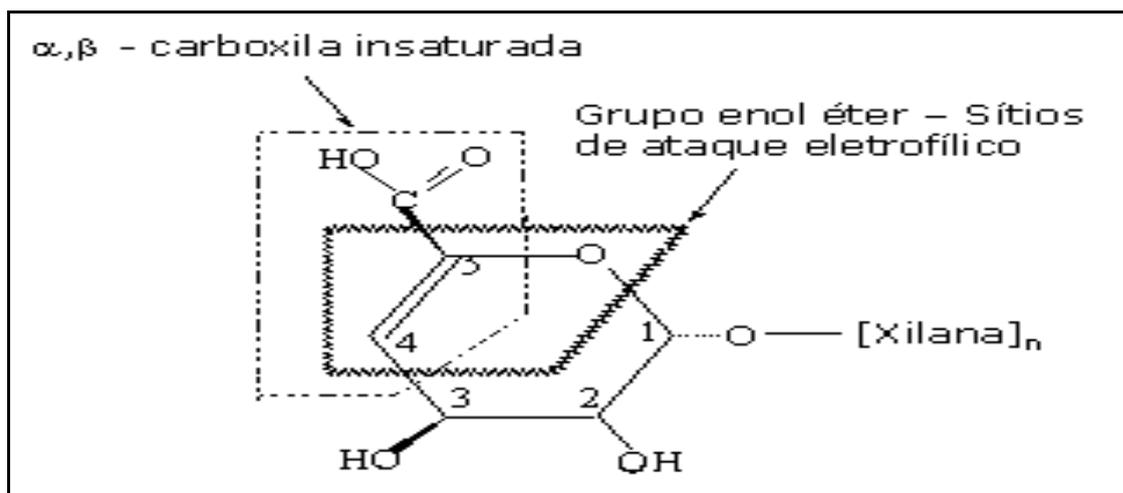


Figura 6 – Grupos funcionais dos ácidos hexenurônicos (JIANG et al., 2000).

potássio é consumido por estruturas insaturadas presentes na polpa, como é o caso dos ácidos hexenurônicos. Desta forma, o resultado do número kappa não representa somente o grau de degradação da lignina, mas também uma fração dos ácidos hexenurônicos presentes (VUORINEN et al., 1996).

Os ácidos hexenurônicos retêm metais na polpa e, por isto, contribuem para aumentar a reversão de alvura. BUCHERT et al. (1997) relataram que a tendência ao amarelecimento da polpa é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos presentes no meio. Polpas branqueadas por agentes eletrofílicos apresentam maior estabilidade de alvura porque estes agentes reagem com os ácidos hexenurônicos, reduzindo a formação de grupos carboxílicos que afetam a estabilidade da alvura.

COSTA e COLODETTE (2001) mencionaram que os ácidos hexenurônicos podem formar ligações covalentes com a lignina, consumir cerca de 50% dos reagentes eletrofílicos de branqueamento, reter metais na polpa e favorecer o processo de reversão de alvura, e quando oxidados durante o processo de branqueamento resultam na formação do ácido oxálico, que, juntamente com o Ca^{2+} , é o principal precursor das incrustações de oxalato de cálcio no processo.

2.5.4. Efeito dos grupos carbonilas e carboxilas

Durante o processo de branqueamento, principalmente com oxidantes derivados do oxigênio, há um intenso ataque à lignina, porém de forma não-seletiva, havendo ligeiro ataque aos carboidratos. Desta forma, novos grupos funcionais são introduzidos na polpa, como os grupos carbonilas e os grupos carboxílicos. Portanto, o uso de reagentes pouco seletivos e as condições inadequadas, aliados à imperfeita remoção de ácidos urônicos da polpa durante o branqueamento, resulta em um produto que contém excesso de grupos carbonila e carboxila. Os grupos carboxílicos também podem ser provenientes de ácidos hexenurônicos, como ilustrado pela Figura 5.

As hemiceluloses são as principais fontes de grupos carboxílicos, pois oxidam mais facilmente que a celulose, além de conter os ácidos urônicos da polpa (4-O-metilglucurônico e hexenurônicos). DE LA CHAPELLE et al. (1999) reportaram que o uso do peróxido de hidrogênio após o estágio com ozônio acarretou a formação de novos grupos carboxílicos.

ANDERSON e AMINI (1996) reportaram que o uso do peróxido de hidrogênio como estágio final estabiliza a alvura de polpas. Os autores sugerem que o peróxido de hidrogênio atua efetivamente na eliminação de grupos carbonilas da polpa.

2.5.5. Efeito dos extrativos

Os extrativos da madeira são considerados por alguns autores como componentes não-estruturais. BROWING (1963) denominou os extrativos da madeira como componentes estranhos, porque estes não fazem parte da parede das fibras. Uma pequena fração das madeiras de fibra curta é constituída por extrativos, cerca de 2 a 4% (D'ALMEIDA, 1988).

Os extrativos desempenham diversas funções na madeira, como proteção, material de reserva ou como hormônios vegetais. Compreendem os grupos das gorduras, óleos e ceras, ácidos graxos e resinosos. Uma parte dos extrativos pode ser saponificável, sendo removida pelos agentes da polpação, e outra fração é não-saponificável, que fica retida na polpa.

Os extrativos da madeira, embora se apresentem em quantidades pequenas, podem exercer influência negativa durante o processo de produção de polpa e papel. Um problema é o consumo de álcali durante a polpação da madeira. Por apresentarem características ácidas e fenólicas, os extrativos consomem parte do hidróxido de sódio necessário para deslignificação. ALMEIDA e SILVA (2001), estudando o efeito da quantidade de extrativos sobre a polpação kraft de eucalipto, concluíram que o consumo de álcali causado pelos extrativos depende da quantidade e da qualidade destes. PERISSOTTO et al. (2000) destacaram os extrativos como sendo uma mistura complexa de componentes, podendo ter ligninas ligadas a sua estrutura. Portanto, a remoção da maior quantidade possível desses constituintes da madeira na etapa de polpação é muito favorável ao processo como um todo, inclusive para minimizar o problema de "pitch" (ALMEIDA e SILVA, 2001).

COSTA et al. (1998) relataram que uma fração significativa de extrativos insaponificáveis pode ficar retida na polpa marrom. São, em geral, hidrocarbonetos de cadeia longa, esteróides e fenóis, os quais afetam a etapa de branqueamento da polpa, prejudicando a qualidade final do produto. Por possuir grupos oxidáveis, os extrativos reagem com o permanganato de potássio, contribuindo para o número kappa da polpa, conseqüentemente afetando o consumo de reagentes.

A influência dos extrativos para reversão de alvura em polpas químicas é muito baixa, uma vez que grande parte dos extrativos presentes na madeira já foi removida durante a polpação (CASEY,

1980). BOUCHARD et al. (1999) reportaram que os extrativos, extraíveis em acetona, não contribuíram significativamente para reversão de alvura de polpas kraft.

COSTA (2001) verificou que os extrativos são responsáveis por 1,3 ponto do número kappa de polpas kraft de eucalipto após o estágio de deslignificação com oxigênio. Estes extrativos, segundo VALENTIN (2002), no processo produtivo, contribuem de forma negativa sobre a reversão de alvura, uma vez que estas estruturas podem conter metais em sua superfície.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Utilizaram-se, neste estudo, 26 amostras de madeiras de eucalipto com 5,5 anos de idade, provenientes da região de Belo Oriente-MG. O número kappa das polpas após o cozimento variou de 16,0 a 17,5. Os valores da densidade básica da madeira, do álcali efetivo utilizado na polpação e do rendimento depurado das polpas variaram na faixa de 398 a 558 kg/m³, 14,1 a 18,0 % como NaOH e 51,2 a 54,9 %, respectivamente.

3.2. Plano de trabalho

Após seleção das 26 amostras de madeira, foram realizados vários cozimentos kraft convencionais, para obter as polpas com número kappa desejado (16,0 a 17,5). Numa primeira fase do estudo, foi avaliada a capacidade de deslignificação das 26 polpas com oxigênio (pré-O₂) e com dióxido de cloro (DE). Na segunda fase, foram avaliadas a branqueabilidade e a estabilidade de alvura de 14 amostras selecionadas, utilizando-se as seqüências ODEDD e ODEDP.

Fase 1: Todas as polpas foram deslignificadas com oxigênio (pré-O₂), sob condições fixas, e o desempenho das amostras foi avaliado quanto ao ganho de alvura (% ISO), a eficiência de deslignificação (%) e à seletividade (Ud. kappa/Ud. viscosidade). Posteriormente, estas amostras foram submetidas à deslignificação com dióxido de cloro (D), seguida de extração alcalina simples (E), também sob condições fixas. O desempenho do tratamento DE foi avaliado seguindo os mesmos critérios da pré-O₂. Os critérios adotados para seleção das 14 amostras utilizadas nos estudos de branqueamento (Fase 2) foram o melhor e, ou, o pior ganho de alvura, a eficiência de deslignificação e a seletividade na pré-O₂ e no tratamento DE. As condições gerais da pré-O₂ e no tratamento DE estão apresentadas no Quadro 1A, do Apêndice.

Fase 2: O estudo consistiu na avaliação da branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas selecionados. As 14 amostras selecionadas foram branqueadas até a alvura $90,0 \pm 1,0$ ISO, sob condições fixas, exceto pelas dosagens de reagentes. As condições gerais do branqueamento estão apresentadas no Quadro 1A, do Apêndice.

3.3. Métodos

3.3.1. Polpação kraft convencional

Os cozimentos kraft convencionais foram realizados em digestor rotativo de 20 litros, aquecido eletricamente e dotado de tampa com quatro células cilíndricas de 2 litros cada uma, possibilitando a realização de quatro cozimentos simultâneos. Em cada célula, era acoplado um reator, também cilíndrico, com capacidade de 1,2 litro, contendo válvula de alívio de pressão. Em um dos reatores foi adaptado um termômetro para controle de temperatura do

cozimento. Os cozimentos foram realizados com seis repetições, para atender à demanda de polpa. Foram utilizadas condições fixas de cozimento conforme mostrado no Quadro 1, exceto pela dosagem de álcali efetivo, que variou dentre as madeiras para alcançar número kappa 16,0 a 17,5.

Quadro 1 – Condições utilizadas para os cozimentos convencionais

Cavacos	300 g
Sulfidez	25 %
Relação licor/madeira	4/1
Temperatura máxima	168 °C
Tempo até a temperatura máxima	60 min
Tempo à temperatura máxima	90 min

3.3.2. Métodos de branqueamento

3.3.2.1. Deslignificação com oxigênio (O)

A etapa de deslignificação com oxigênio (O) foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras equivalentes a 280 g a.s. (absolutamente secas) de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 1A, do Apêndice. A polpa foi inserida no reator com consistência adequada e, então, aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de hidróxido de sódio (NaOH) e oxigênio ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo estabelecido, sob agitação intermitente, e depois de completada a reação a pressão foi aliviada e foram extraídas amostras de licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.3.2.2. Deslignificação com dióxido de cloro (D₀)

A etapa de deslignificação com dióxido de cloro foi realizada em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 250 g a.s (absolutamente secas) de polpa, sob as condições descritas no Quadro 1A, do Apêndice. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ foi adicionado à polpa, em temperatura ambiente. Após a mistura manual o material foi aquecido em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. A etapa de deslignificação com dióxido foi efetuada em duplicata.

3.3.2.3. Extração alcalina simples (E)

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 240 g a.s. (absolutamente secas) de polpa. As condições estão descritas no Quadro 1A, do Apêndice. Foi adicionada água à polpa, para o ajuste da consistência, e em seguida NaOH, para o ajuste do pH. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. A extração alcalina das amostras foi realizada em duplicata.

3.3.2.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D₁ e D₂)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 200 g a.s de polpa para o estágio D₁ e de, aproximadamente, 150 g a.s (absolutamente secas) de polpa para o estágio D₂. As condições estão apresentadas no Quadro 1A, do Apêndice. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O e H₂SO₄ ou NaOH foi adicionado à polpa, em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH ou H₂SO₄ para controle de pH foi estabelecido em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor, com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. As etapas do branqueamento com dióxido de cloro foram efetuadas em duplicata.

3.3.2.5. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 150 g a.s (absolutamente secas) de polpa. As condições do experimento estão descritas Quadro 1A, do Apêndice. O licor de branqueamento contendo H₂O₂, NaOH e água foi adicionado à polpa, em temperatura ambiente. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para

simular a lavagem industrial. As etapas do branqueamento com peróxido de hidrogênio foram efetuadas em duplicata.

3.4. Métodos de análise da polpa

3.4.1. Procedimentos analíticos

As análises da polpa foram efetuadas, seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI, CPPA, ISO e SCAN, conforme descrito a seguir. Todas as análises foram efetuadas em duplicata. Os procedimentos analíticos estão destacados no Quadro 2.

Quadro 2 – Procedimentos analíticos

Parâmetros Analisados	Metodologia
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Alvura	TAPPI T525 om-86
Densidade básica da madeira	TAPPI T258 om-85
Número kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Ácidos hexenurônicos	VOURINEN et al. (1999).
Teor de metais	SCAN-CM 38:96
Grupos carbonilas (número de cobre)	TAPPI T430 om-94
Grupos carboxilas na polpa	TAPPI T237 om-88
Teor de extrativos (%)	ISO – 624
Lignina solúvel em ácido	GOLDSCHIMID (1971).
Número de permanganato	CPPA G-17H
Número de cor posterior	Tappi TIS 017-10
Reversão de alvura	TAPPI UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0% U.R.)
Titulação de soluções e residuais, ClO ₂ e H ₂ O ₂	KRAFT (1967).

3.5. Análise estatística

Para avaliar o grau de associação entre as variáveis foram estimados e testados os coeficientes de correlações. O valor de p se

refere ao nível de significância, enquanto r significa coeficiente de correlação.

3.6. Cálculo do ganho de alvura, eficiência da deslignificação, seletividade (pré-O₂ e tratamento DE) e reversão de alvura

Os valores encontrados para o ganho de alvura [eq. 15], a eficiência da deslignificação [eq. 16] e a seletividade [eq. 17], nas etapas de pré-O₂ e DE, e também a reversão de alvura [eq. 18] das 14 polpas selecionadas foram determinados por meio das equações descritas a seguir.

$$GA(\%) = \frac{(A_2 - A_1)}{(A_2)} \times 100 \quad [15]$$

em que

GA = ganho de alvura, %;

A₁ = alvura inicial, % ISO; e

A₂ = alvura final, % ISO.

$$E(\%) = \frac{(K_i - K_f)}{(K_i)} \times 100 \quad [16]$$

em que

E = eficiência de deslignificação, %;

K_i = kappa inicial; e

K_f = kappa final.

$$S = \frac{(\Delta K)}{(\Delta V)} \quad [17]$$

em que

S = seletividade, cP⁻¹;

ΔK = unidades removidas do número kappa; e

ΔV = unidades removidas da viscosidade, cP.

$$\Delta R_{457} = AD - OD$$

[18]

em que

ΔR_{457} = reversão de alvura, % ISO;

AD = alvura medida antes do envelhecimento, % ISO; e

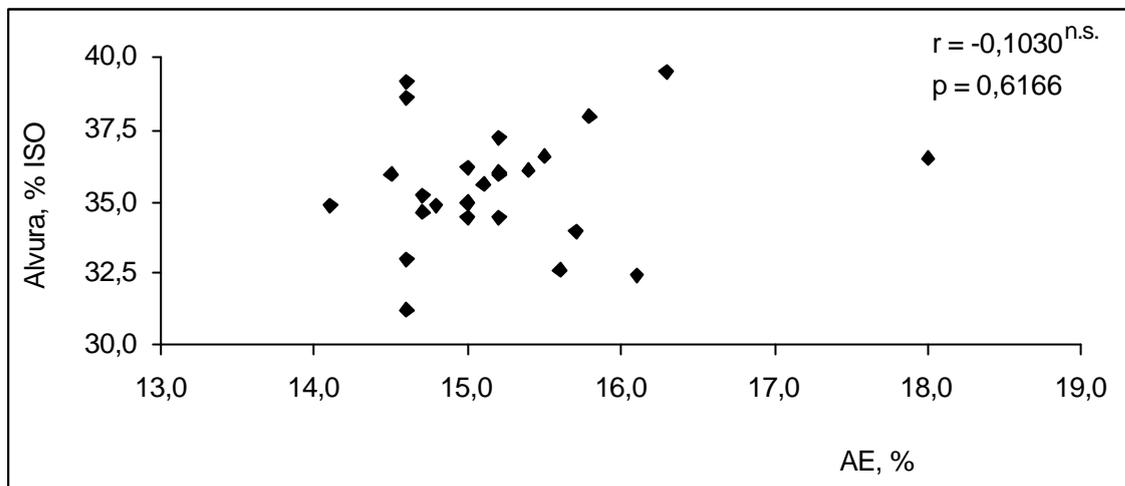
OD = alvura medida após envelhecimento, % ISO.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Desempenho dos 26 clones na polpação

O álcali efetivo variou de 14,1 a 18,0% como NaOH, para se obter um número kappa na faixa de 16,0 a 17,5. Nesses níveis de álcali efetivo foram obtidas polpas marrons com rendimento, viscosidade e alvura na faixa de 51,2 a 54,5%, 31,2 a 75,5 cP e 29,8 a 39,5 % ISO, respectivamente (Quadro 1 do Apêndice). Verifica-se que o álcali efetivo não teve efeito significativo, a 5% de significância, na alvura das polpas marrons (Figura 7). Entretanto, o álcali efetivo se correlacionou, negativa e significativamente, com as viscosidades das polpas marrons e com o rendimento depurado (Figuras 8 e 9), ou seja, cozimentos com maiores níveis de álcali efetivo resultam em polpas com menores valores de viscosidade e rendimento depurado, a 5% de significância.

A densidade básica da madeira, neste estudo, variou entre 398 e 558 kg/m³. Os resultados deste estudo não evidenciaram correlação significativa entre a densidade básica e a demanda de álcali efetivo, a 5% de significância (Figura 10). Esta falta de correlação pode estar relacionada ao número limitado de amostras utilizadas. Também não



r = grau de associação; * = significativo, a 5%; n.s. = não-significativo, a 5%; e p = nível de significância.

Figura 7 – Efeito do álcali efetivo do cozimento nas alvuras das polpas marrons.

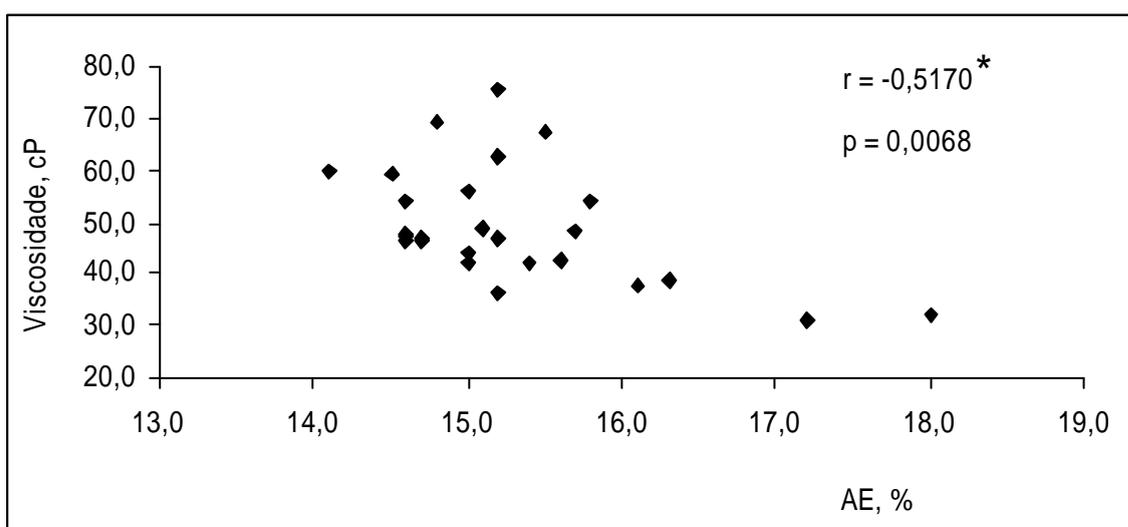


Figura 8 – Efeito do álcali efetivo do cozimento nas viscosidades das polpas marrons.

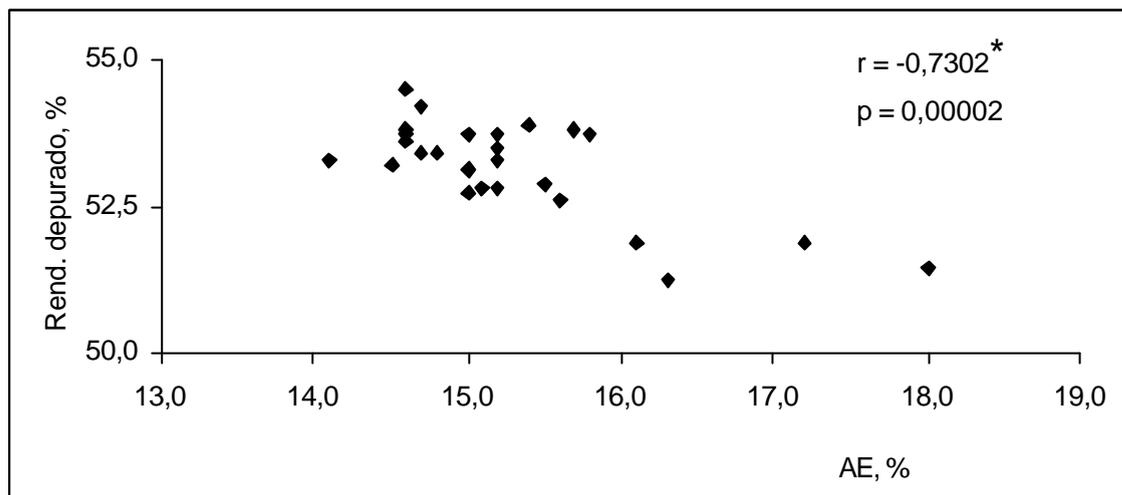


Figura 9 – Efeito do álcali efetivo do cozimento no rendimento depurado das polpas marrons.

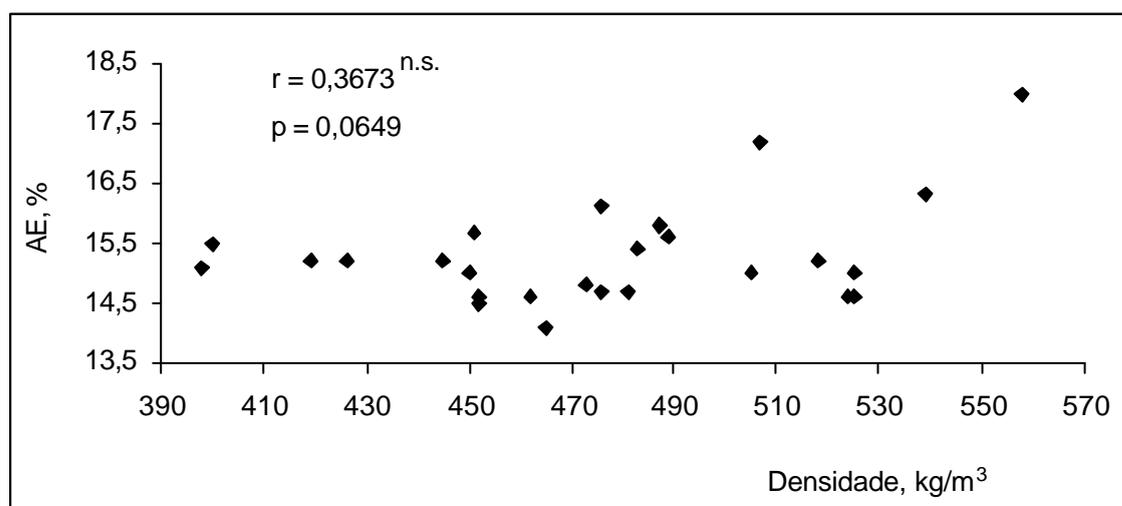


Figura 10 – Efeito da densidade básica da madeira na demanda de álcali efetivo utilizado no cozimento.

foi verificada correlação significativa da densidade básica da madeira com o rendimento depurado (Figura 11) e com a alvura das polpas marrons (Figura 12). Entretanto, a densidade básica se correlacionou negativa e significativamente com a viscosidade das polpas marrons (Figura 13).

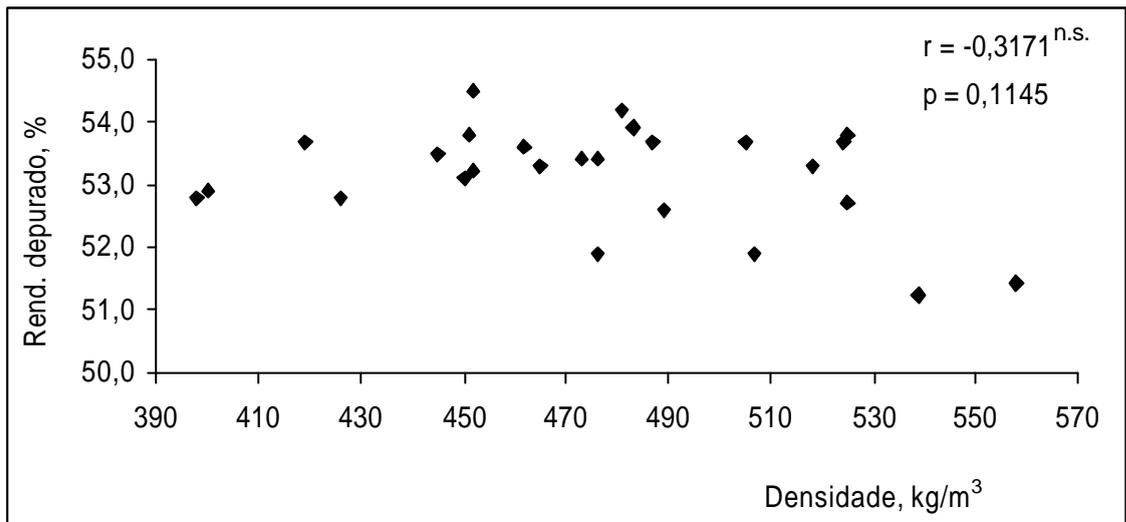


Figura 11 – Efeito da densidade básica da madeira no rendimento depurado das polpas marrons.

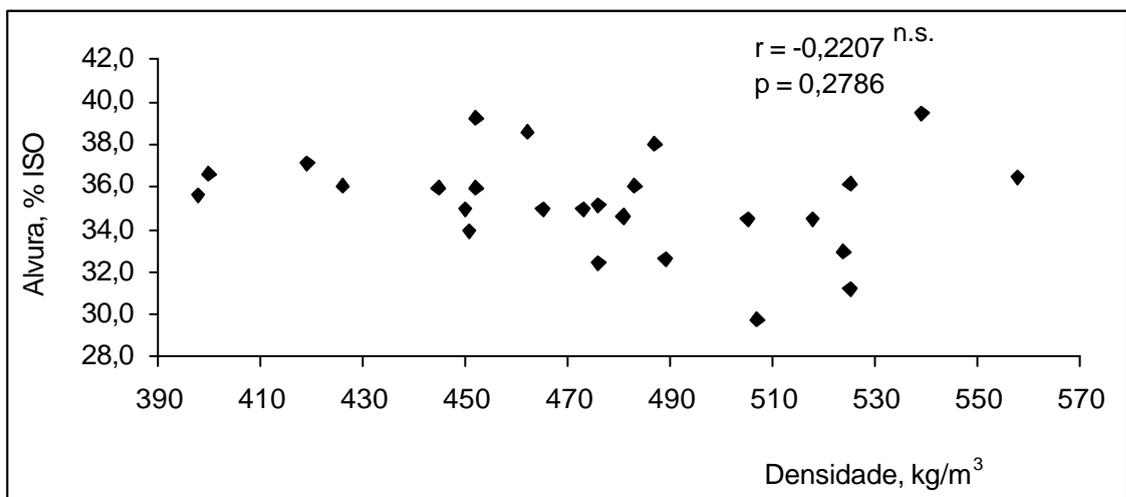


Figura 12 – Efeito da densidade básica da madeira na alvura das polpas marrons.

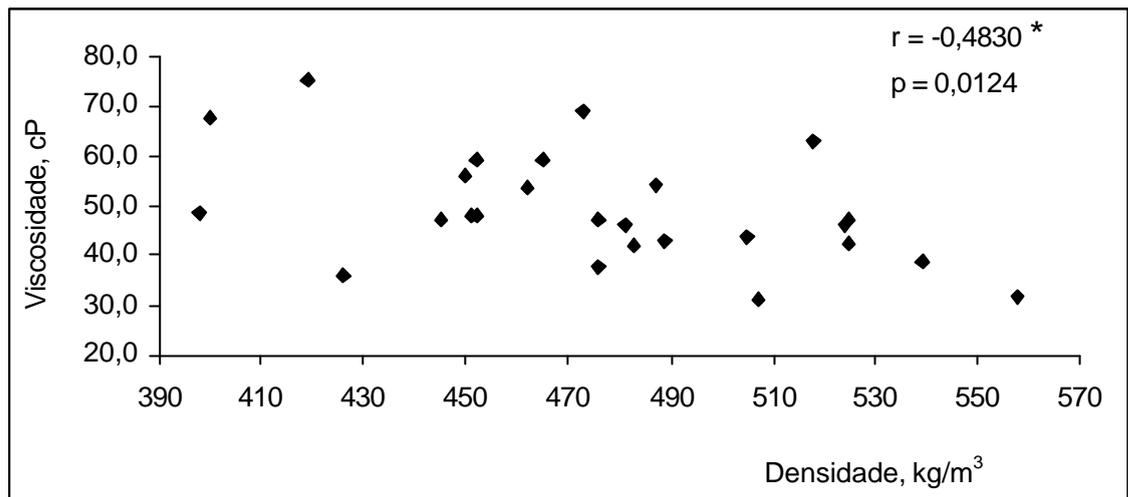


Figura 13 – Efeito da densidade básica da madeira nas viscosidades das polpas marrons.

O rendimento depurado de polpa é um parâmetro de extrema importância em uma fábrica de celulose, porque causa maior impacto na capacidade e no custo de produção (FONSECA et al., 1996). O rendimento depurado de polpa, neste estudo, variou entre 51,2 e 54,5%, mas não se correlacionou significativamente com a alvura das polpas marrons (Figura 14). Entretanto, o rendimento depurado influenciou positiva e significativamente a viscosidade das polpas marrons (Figura 15), a 5% de significância.

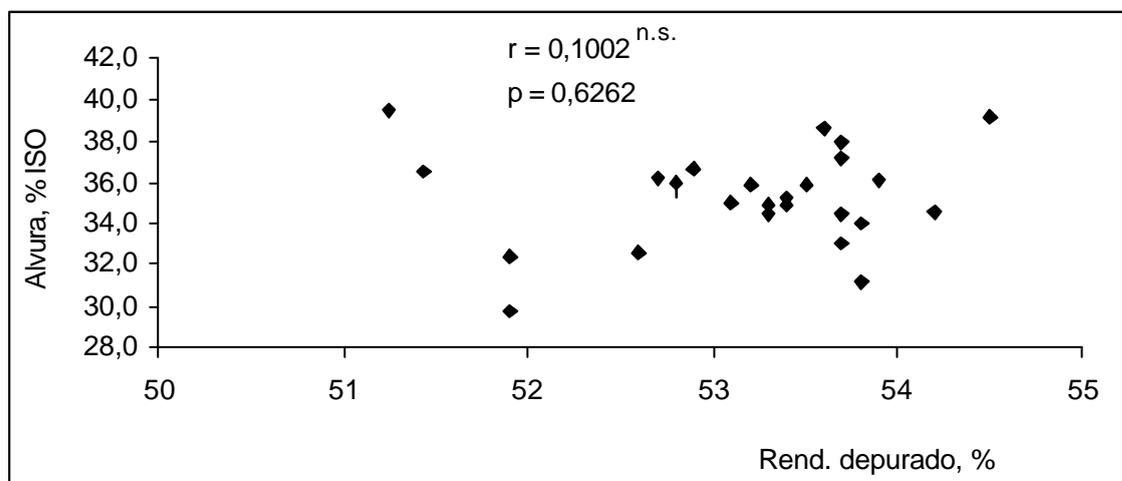


Figura 14 – Efeito do rendimento depurado na alvura das polpas marrons.

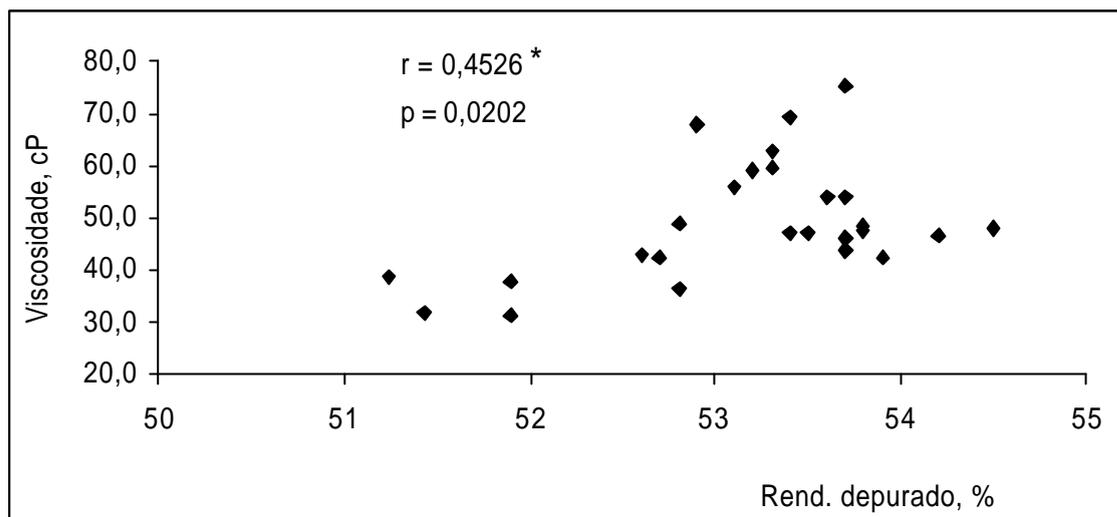


Figura 15 – Efeito do rendimento depurado na viscosidade das polpas marrons.

4.2. Desempenho dos 26 clones na deslignificação com oxigênio (pré-O₂) e com dióxido de cloro (tratamento DE)

O desempenho das polpas provenientes dos 26 clones diante da pré-O₂ está apresentado nas Figuras 16 a 18 e nos Quadros 3A e 5A, do Apêndice.

O ganho percentual de alvura das polpas na pré-O₂ variou de 15,5 a 31,3%. Os clones que apresentaram maior ganho de alvura (%) foram os de número 96, 10, 97 e 36, com ganhos de 31,3, 27,9, 27,7 e 27,1, respectivamente. Já os clones de número 51, 21, 99 e 20 apresentaram os menores ganhos (%), com valores de 18,7, 17,7, 16,1% e 15,5, respectivamente, conforme ilustrado pela Figura 16.

Os valores encontrados para a eficiência de deslignificação das polpas na pré-O₂ situaram-se na faixa de 28,0 a 41,0% (Figura 17). Os clones que mais se destacaram foram os de número 04 e 48, com eficiências de deslignificação de 40,8 e 40,2%, respectivamente. Apesar das altas eficiências, estes clones não apresentaram os maiores ganhos percentuais de alvura, contrariando os resultados apresentados na Figura 19, onde se nota que houve correlação

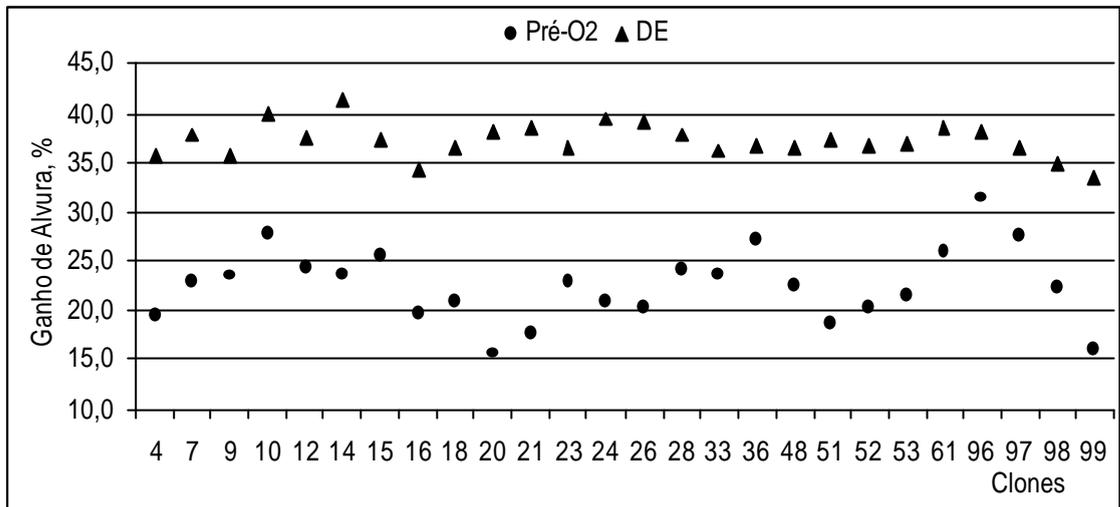


Figura 16 – Comportamento dos ganhos de alvura das polpas na pré-O₂ e na designificação com dióxido de cloro.

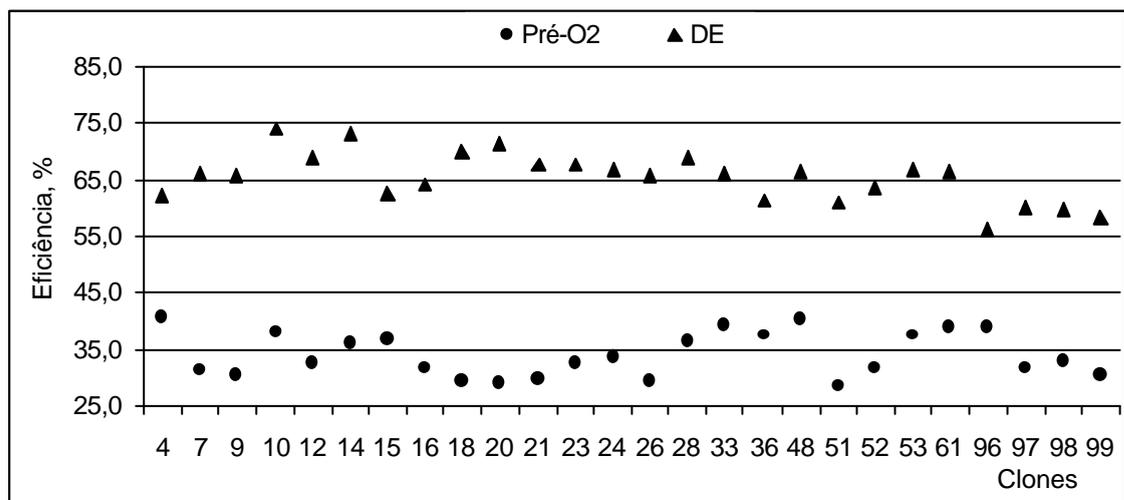


Figura 17 – Comportamento das eficiências de designificação das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

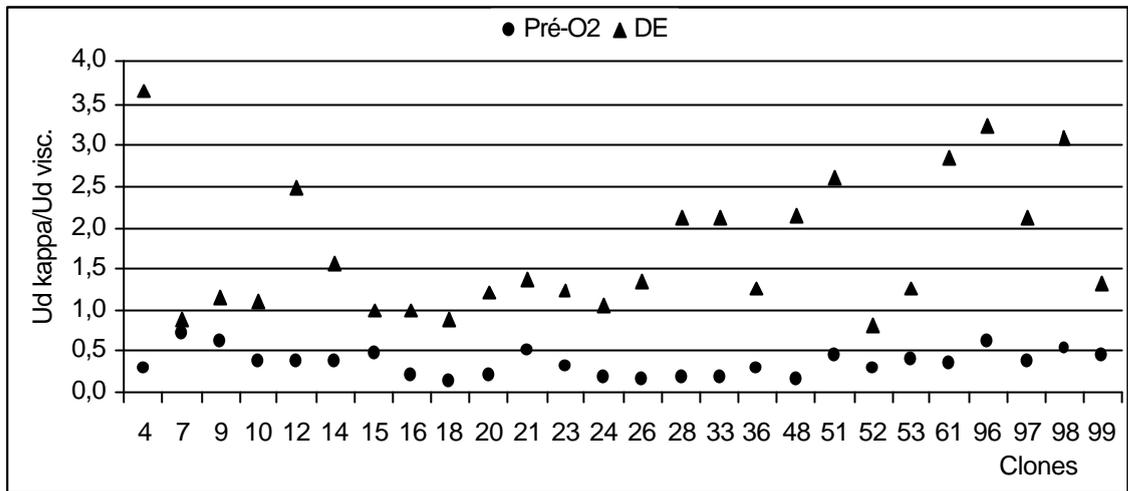


Figura 18 – Comportamento das seletividades na pré-O₂ e no tratamento DE.

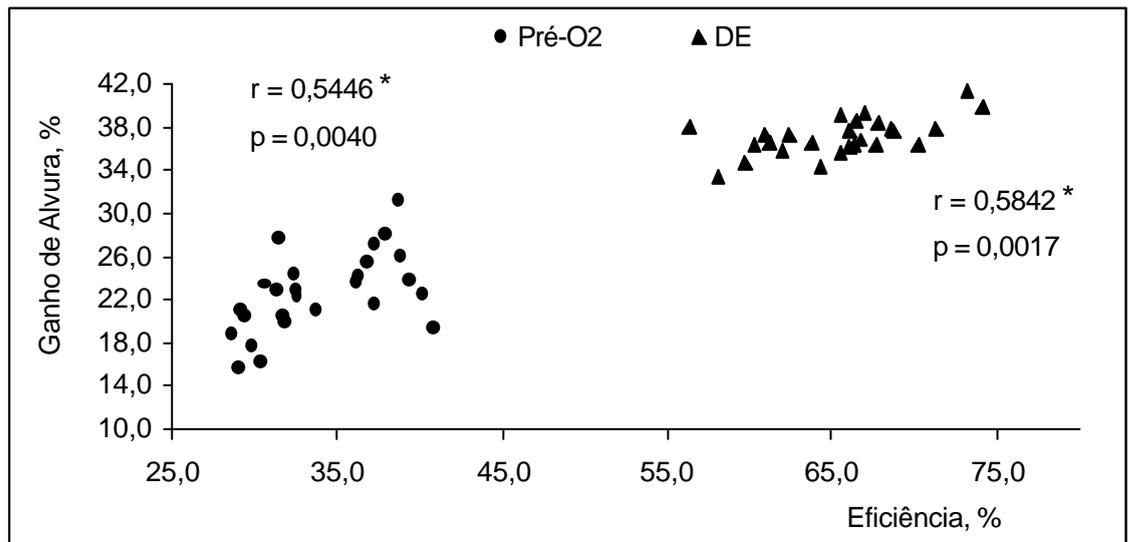


Figura 19 – Efeito da eficiência de deslignificação com oxigênio (pré-O₂) e com dióxido de cloro (tratamento DE) no ganho de alvura das polpas.

positiva e significativa, a 5% de significância, entre a eficiência de deslignificação na pré-O₂ e o ganho de alvura das polpas. Uma maior remoção de lignina está diretamente relacionada com a eficiência de deslignificação, o que implica uma resposta direta no ganho de alvura das polpas. Por outro lado, os clones que menos se destacaram quanto à eficiência foram os de número 20 e 51, com eficiências de 28,6 e 29,0%.

Um dos fatores que afetam a eficiência da pré-O₂ é a química da polpa, especialmente no que se refere à composição do seu número kappa. Tem sido relatado (EIRAS, 2003) que polpas com alto teor de ácidos hexenurônicos apresentam baixa eficiência na pré-O₂, já que esses ácidos não reagem com o oxigênio. Os resultados apresentados na Figura 20 não mostram correlação significativa entre o conteúdo de ácidos hexenurônicos da polpa marrom e a eficiência de deslignificação na pré-O₂. Deve-se ressaltar que o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa variou apenas de 45,8 a 57,7 mmol/kg, o que pode ter sido insuficiente para mostrar efeitos significativos.

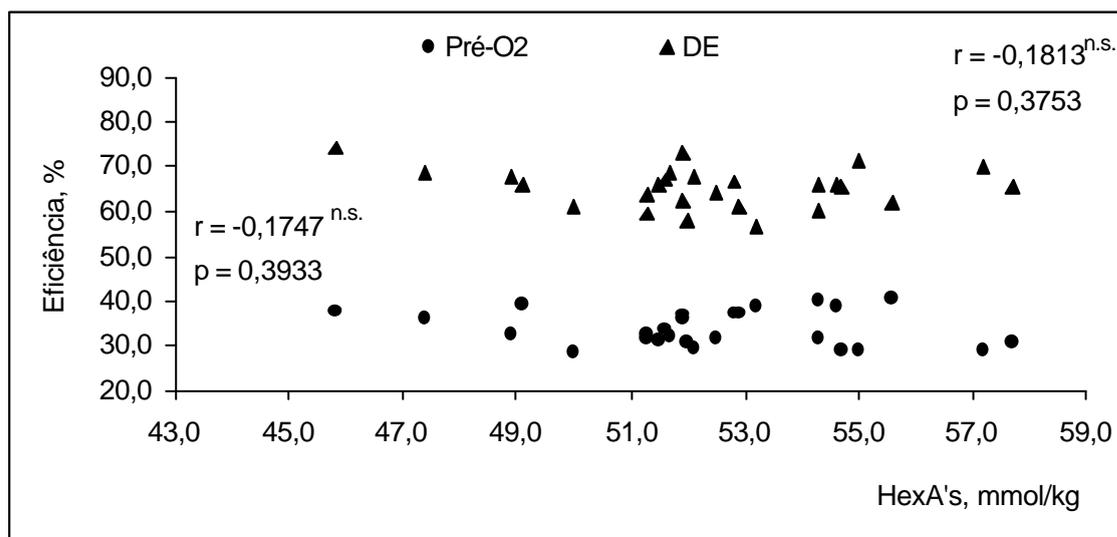


Figura 20 – Efeito do teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom nas eficiências de deslignificação na pré-O₂ e tratamento DE.

Os valores de seletividade na pré-O₂ foram, em geral, muito baixos (Figura 18), variando de 0,1 a 0,7 (Ud. kappa/Ud. viscosidade). Os clones de número 07, 09 e 96 apresentaram as maiores seletividades, enquanto os clones de número 18, 16 e 20 apresentaram as menores. O estágio de deslignificação com oxigênio, apesar de ser uma etapa de branqueamento bem estabelecida, apresenta certas limitações. Uma delas é a baixa seletividade, quando comparado, por exemplo, com o estágio de dióxido de cloro. Quando o oxigênio reage com a polpa, há formação de radicais livres de alta reatividade e estes atacam os carboidratos, resultando baixa seletividade neste estágio.

O desempenho das polpas no estágio de deslignificação com dióxido de cloro (tratamento DE) também está ilustrado nas Figuras 16 a 18 e nos Quadros 6A e 8A, do Apêndice.

O ganho de alvura das polpas no tratamento DE variou de 33,4 a 41,3%. Os clones de número 14 e 10 destacaram-se em relação ao ganho de alvura (%), obtendo ganhos de 41,3 e 39,9, respectivamente. Por outro lado, os clones que menos se destacaram em relação ao ganho de alvura (%) foram os de número 99 e 16, com ganhos de 33,4% e 34,3%, respectivamente (Figura 16). Nota-se que os ganhos de alvura no tratamento DE foram superiores aos da pré-O₂, fato que pode ser explicado pela alta capacidade alvejante do dióxido de cloro em relação ao oxigênio, que, em geral, só atua eletrofilicamente.

A deslignificação com dióxido resultou eficiências de deslignificação na ordem 56,3 a 74,1% (Figura 17). Os clones que apresentaram maior eficiência de deslignificação foram os de número 10, 14 e 20, com eficiências de 74,1, 73,1 e 71,3%, respectivamente. Os clones que apresentaram menores eficiências foram os de número 96, 51 e 99, com eficiências de 56,3, 57,4 e 58,0%, respectivamente.

O ataque do dióxido ocorre nos fenóis livres da estrutura da lignina, fragmentando-a. As reações causam severa oxidação e

fragmentação da estrutura da lignina. A lavagem posterior consegue remover somente cerca de 40 a 60% da lignina oxidada, sendo necessária a extração alcalina subsequente. Deve-se ressaltar que intermediários formados durante a reação do dióxido de cloro com a lignina degradam também os ácidos hexenurônicos presentes no meio. Portanto, os valores de eficiência reportados na Figura 20 levam em conta também a remoção de ácidos hexenurônicos, além da lignina. Os maiores valores de eficiência de deslignificação no tratamento DE em relação à pré-O₂ são explicados ao considerar que os intermediários do dióxido de cloro reagem também com os ácidos hexenurônicos, além da lignina. Por outro lado, o oxigênio e seus intermediários não reagem com os ácidos hexenurônicos.

Com relação à seletividade da deslignificação com dióxido, verificaram-se maiores valores em comparação com a seletividade da pré-O₂ (Figura 18). Os valores variaram de 0,8 a 3,6 (Ud. kappa/Ud. viscosidade), o que ocorreu porque o dióxido de cloro é um reagente altamente seletivo, ou seja, é mais específico para atacar as estruturas da lignina e dos ácidos hexenurônicos, desde que as condições de pH sejam bem controladas. Desta forma, é esperado que neste estágio de branqueamento a seletividade seja maior que no estágio de deslignificação com oxigênio, conforme foi observado. Os clones que atingiram maior seletividade na deslignificação com dióxido de cloro foram os de número 04, 96 e 98, com valores de 3,6, 3,2 e 3,1 (Ud. kappa/Ud. viscosidade), respectivamente. Os que apresentaram menores valores de seletividade foram os de número 52, 07 e 18, com valores de 0,8, 0,9 e 0,9, respectivamente. Quando se observa a Figura 19, também se verifica correlação positiva e significativa, a 5% de significância, entre a eficiência de deslignificação no tratamento DE com o ganho de alvura das polpas.

Ao analisar a Figura 20, nota-se que o efeito dos ácidos hexenurônicos, a 5% de significância, não foi significativo na eficiência de deslignificação com dióxido. Ao remover a lignina, o

dióxido de cloro remove também uma fração dos ácidos hexenurônicos, e esta remoção não teve efeito em sua eficiência de deslignificação, uma vez que não houve correlação significativa.

4.3. Correlação entre os parâmetros do cozimento e o desempenho das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE

4.3.1. Efeito do álcali efetivo (AE)

Os ganhos de alvura na pré-O₂ e no tratamento DE das polpas marrons são muito significativos, pois permanecem no decorrer do branqueamento, isto é, altos ganhos de alvura nestas duas etapas implicam redução da demanda de reagentes na fase final do branqueamento. Os resultados da Figura 21 indicam que a demanda de álcali efetivo no cozimento teve correlação negativa e significativa, a 5% de significância, com o ganho de alvura das polpas no tratamento DE. Por outro lado, ela não se correlacionou com o ganho de alvura na pré-O₂ (Figura 21).

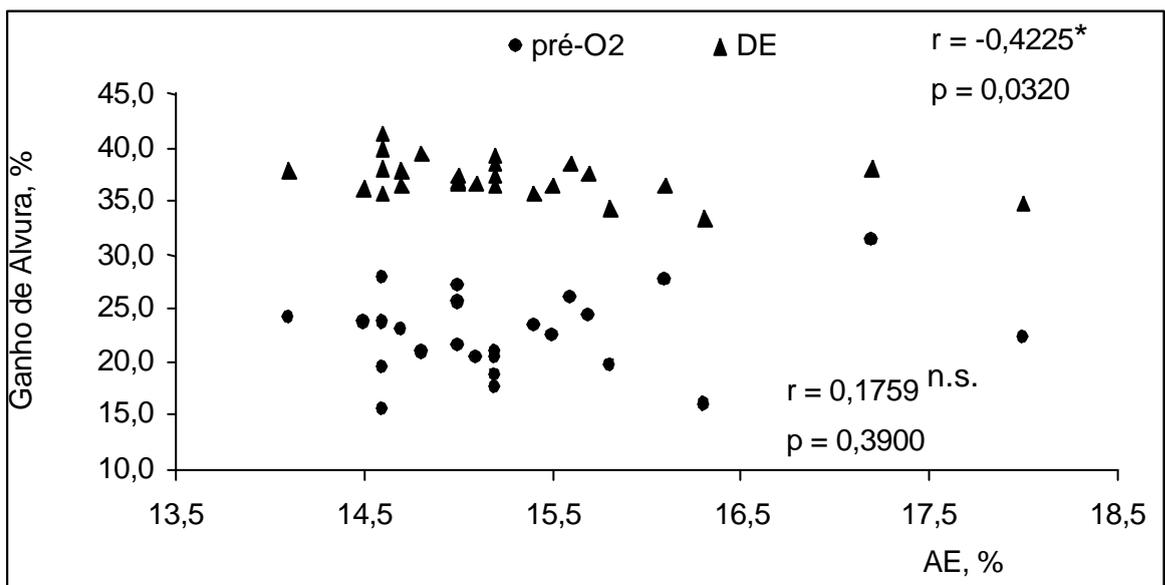


Figura 21 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento no ganho de alvura das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

A demanda de álcali efetivo também se correlacionou de maneira negativa e significativa (Figura 22), a 5% de significância, com a eficiência de deslignificação das polpas no tratamento DE, fenômeno este de difícil explicação. Por outro lado, tem sido demonstrado que polpas kraft, obtidas com diferentes dosagens de álcali efetivo, apresentam diferentes níveis de lignina lixiviável e, conseqüentemente, diferentes eficiências na pré-O₂ (Colodette et al., Tappi 2001). Entretanto, neste estudo, as polpas utilizadas foram lavadas com excesso de água, o que tende a mascarar os possíveis efeitos da lignina lixiviável. Talvez, por isto, a carga de álcali efetivo não mostrou correlação significativa com a eficiência na pré-O₂ (Figura 22).

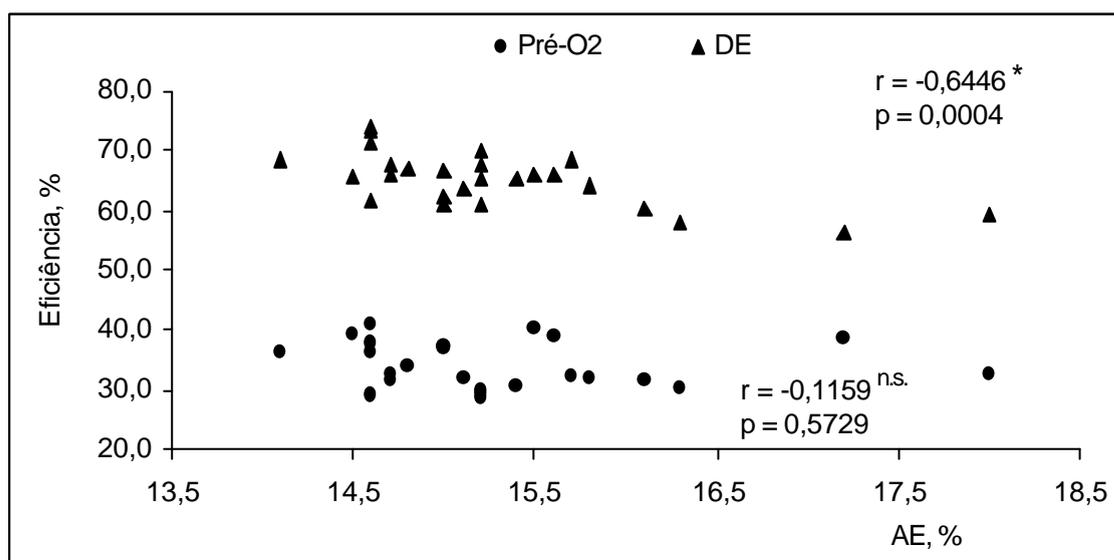


Figura 22 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na eficiência de deslignificação das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

As seletividades tiveram correlação positiva e significativa com a demanda álcali efetivo do cozimento, a 5% de significância, tanto para a pré-O₂ como no tratamento DE (Figura 23). A tendência na pré-O₂ pode ser explicada pelos maiores valores iniciais das viscosidades das polpas cozidas com menor demanda de álcali

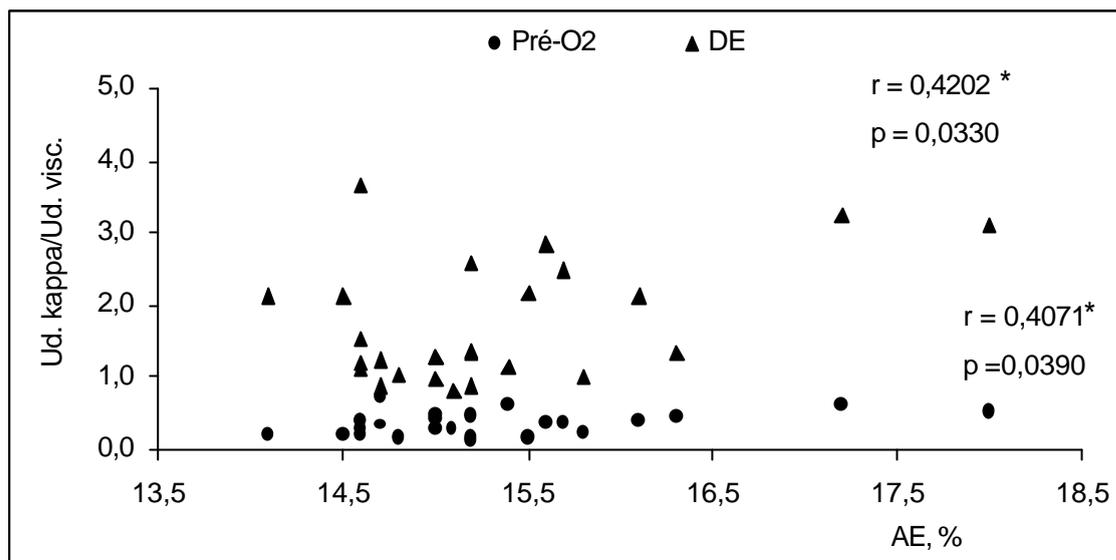


Figura 23 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na seletividade da pré-O₂ e no tratamento DE.

efetivo. Polpas com maiores viscosidades perdem mais durante tratamentos oxidativos, isto é, quem tem mais perde mais. Havendo menor perda de viscosidade nos tratamentos de pré-O₂ e DE, aumenta-se a seletividade desses processos.

4.3.2. Efeito da densidade básica da madeira (DB)

O ganho de alvura e a eficiência de deslignificação, na pré-O₂ e no tratamento DE, não apresentaram correlação significativa, a 5% de significância, com a densidade básica da madeira (Figuras 24 e 25). Esta falta de correlação também é evidente para a seletividade no tratamento DE. No entanto, houve correlação significativa da densidade básica da madeira com a seletividade na pré-O₂ (Figura 26). Deve ser notado que o ganho de alvura, a eficiência de deslignificação e a seletividade dos tratamentos oxidativos são afetados, especialmente, pelo teor de lignina e de ácidos hexenurônicos da polpa. As amostras deste estudo apresentaram teores de lignina e de ácidos hexenurônicos similares (Quadro 1A, do Apêndice), o que justifica os resultados obtidos.

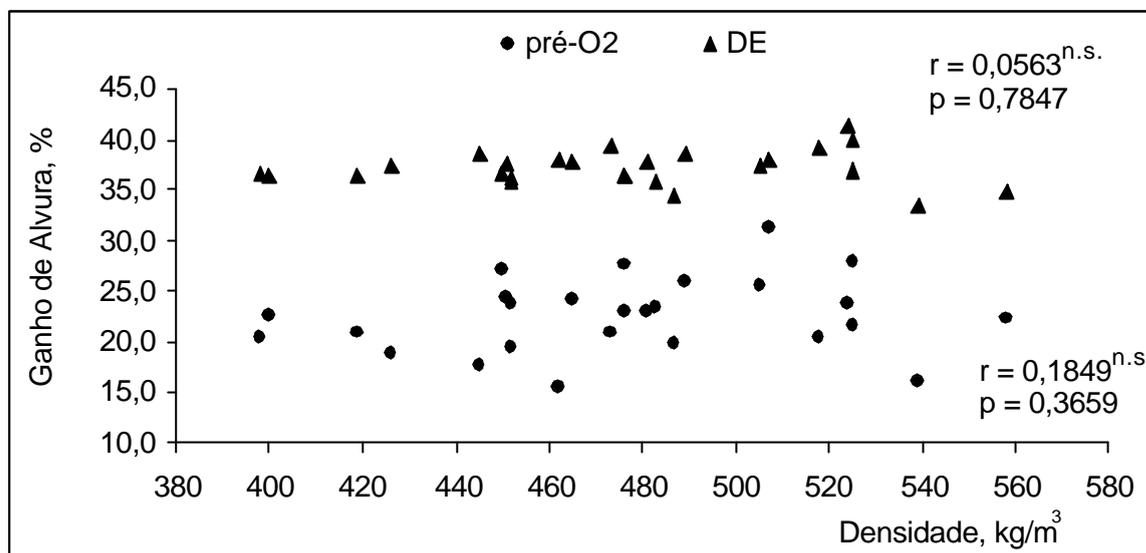


Figura 24 – Efeito da densidade básica da madeira no ganho de alvura das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

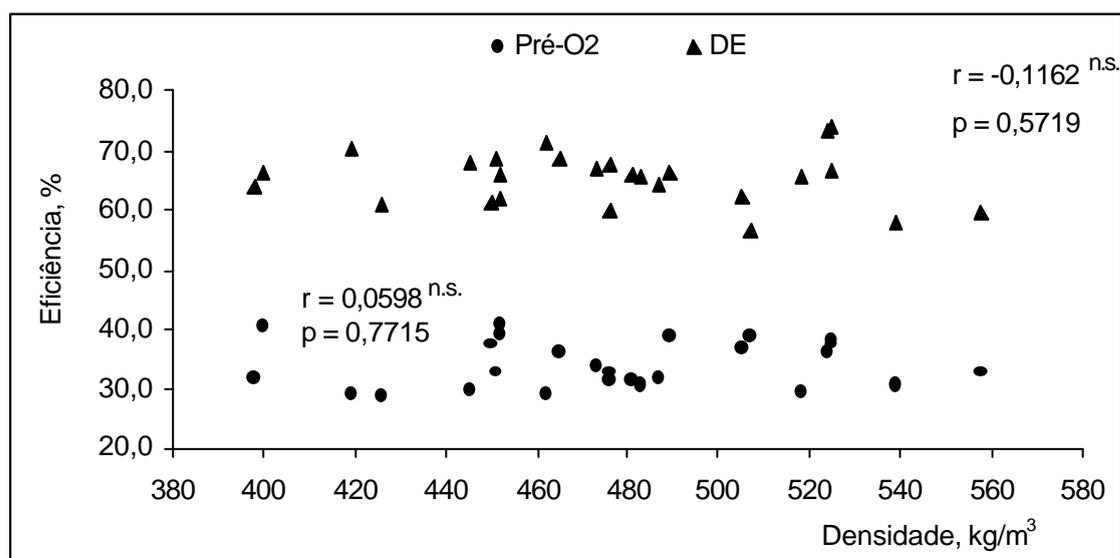


Figura 25 – Efeito da densidade básica da madeira na eficiência de deslignificação das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

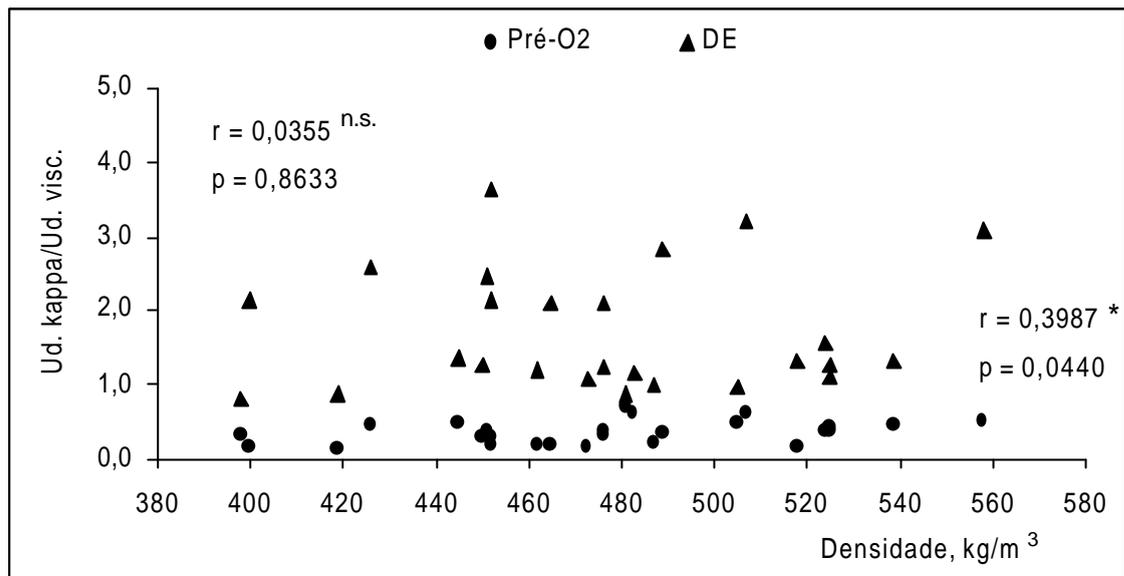


Figura 26 – Efeito da densidade básica da madeira na seletividade da pré-O₂ e no tratamento DE.

4.3.3. Efeito do rendimento depurado (RD)

O rendimento depurado não teve correlação significativa com o ganho de alvura, a eficiência de deslignificação e a seletividade na pré-O₂, a 5% de significância (Figuras 27, 28 e 29). Do mesmo modo, não se correlacionou com o ganho de alvura e a seletividade no tratamento DE (Figuras 27 e 29); no entanto correlacionou-se positiva e significativamente com a eficiência de deslignificação no tratamento DE (Figura 28). Em polpas de eucalipto, o aumento de rendimento está, em muitos casos, associado à maior retenção de hemiceluloses. Estas hemiceluloses têm sido consideradas negativas ao processo de branqueamento, especialmente à deslignificação com oxigênio, porque carregam consigo os ácidos hexenurônicos. Entretanto, a falta de correlação ou a correlação positiva entre o rendimento depurado e a eficiência de deslignificação das polpas, na pré-O₂ e no tratamento DE, respectivamente, neste estudo, pode estar relacionada ao fato de que as polpas com maiores rendimentos não necessariamente contenham altos teores de hemiceluloses. A

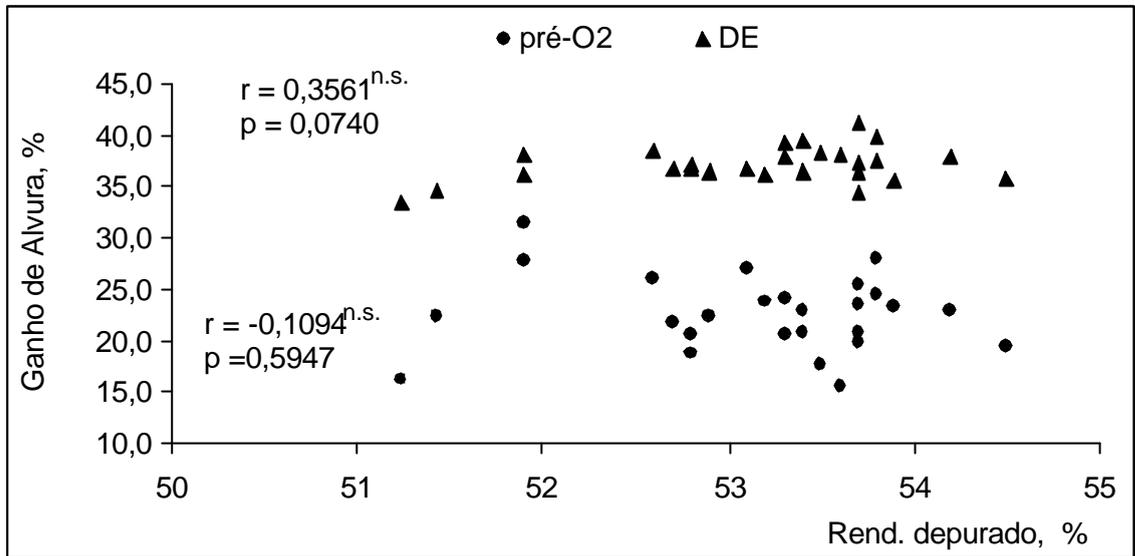


Figura 27 – Efeito do rendimento depurado no ganho de alvura das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

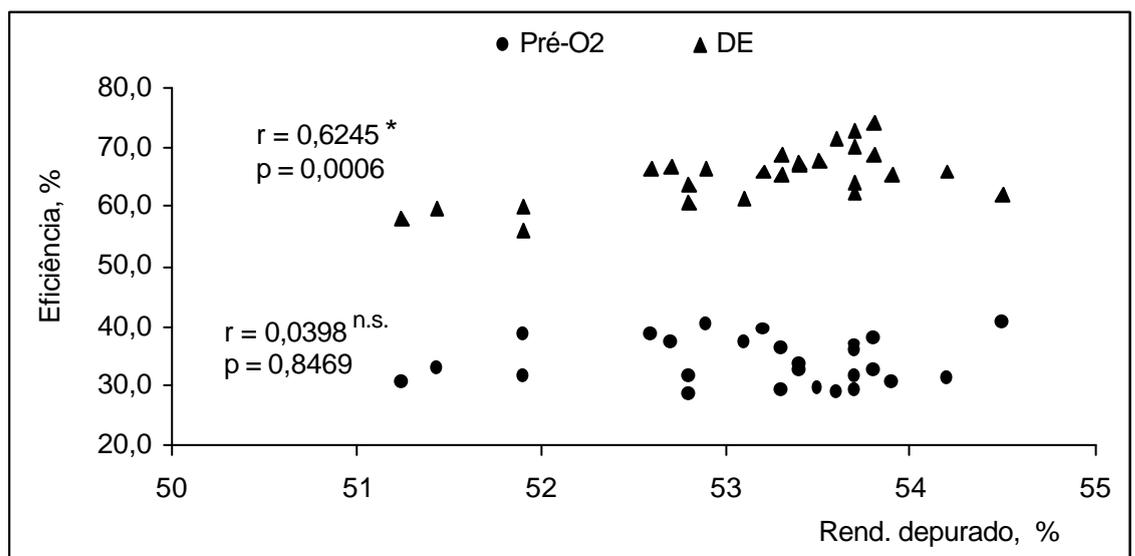


Figura 28 – Efeito do rendimento depurado na eficiência de designificação das polpas na pré-O₂ e no tratamento DE.

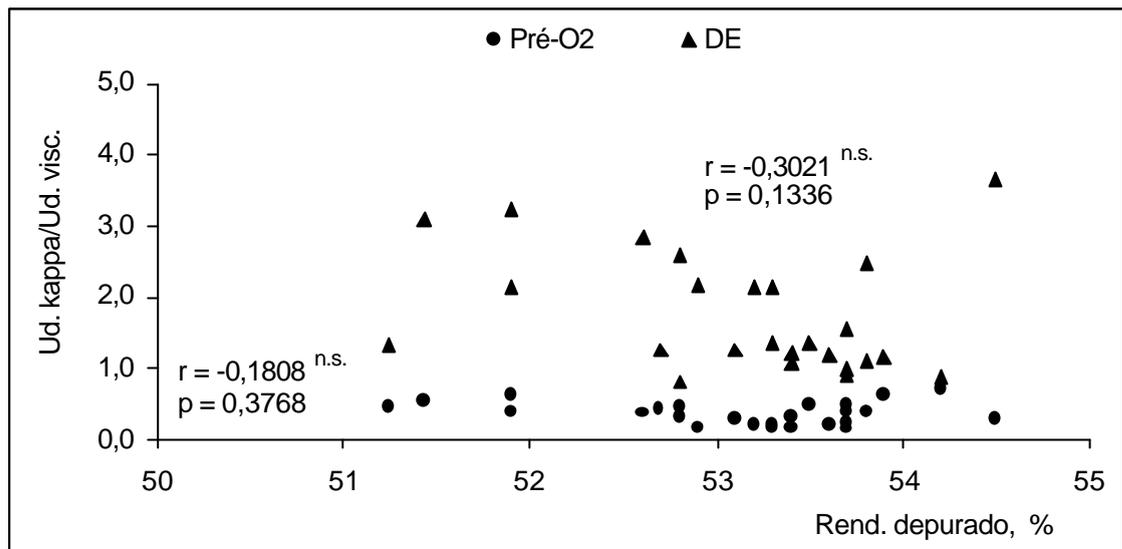


Figura 29 – Efeito do rendimento depurado na seletividade da pré-O₂ e no tratamento DE.

pequena variação nos conteúdos de ácidos hexenurônicos entre as polpas (Quadro 1A, do Apêndice), de certa forma, corrobora com esta hipótese.

4.4. Seleção das amostras de polpa para o branqueamento ODEDD e ODEDP

Com base nos resultados apresentados e discutidos nos itens 4.1. a 4.3., procedeu-se à escolha das 14 amostras de polpa marrom que foram branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP até a alvura $90,0 \pm 1,0$ % ISO.

Foram selecionadas amostras de polpa que apresentaram desempenhos extremos de ganho de alvura, eficiência de deslignificação e seletividade na pré-O₂ e no tratamento DE. Foram selecionadas seis amostras que apresentaram baixo desempenho, seis com alto desempenho e duas com desempenho médio, no que se refere aos parâmetros citados. Os valores de tais parâmetros para o universo de 26 clones investigados estão apresentados nos Quadros 3

Quadro 3 – Desempenho das amostras de polpa na pré-O₂

Clones	Ganho de alvura, %	Eficiência de deslignificação, %	Seletividade
04 *	19,5	40,8	0,3
07 *	22,9	31,3	0,7
09	23,4	30,7	0,6
10	27,9	37,9	0,4
12	24,4	32,4	0,4
14	23,6	36,1	0,4
15	25,5	36,9	0,5
16	19,8	31,9	0,2
18 **	20,9	29,2	0,1
20 **	15,5	29,0	0,2
21	17,7	29,9	0,5
23	23,0	32,5	0,3
24	20,9	33,7	0,2
26	20,5	29,4	0,2
28	24,1	36,3	0,2
33	23,8	39,4	0,2
36	27,1	37,2	0,3
48	22,5	40,2	0,2
51 **	18,7	28,6	0,4
52	20,5	31,8	0,3
53	21,6	37,2	0,4
61	26,1	38,9	0,4
96 *	31,3	38,7	0,6
97	27,7	31,5	0,4
98	22,3	32,7	0,5
99	16,1	30,4	0,5
Máximo	31,3	40,8	0,7
Mínimo	15,5	28,6	0,1
Desvio- Padrão	3,7	3,9	0,2
CV (%)	16,4	11,5	44,5

* Melhor desempenho; e ** pior desempenho.

$$\text{Seletividade} = \frac{(\text{unidades removidas do número kappa})}{(\text{unidades removidas da viscosidade})}$$

e 4, para os tratamentos de pré-O₂ e DE, respectivamente. No Quadro 5 estão as amostras selecionadas, com seus respectivos desempenhos, na pré-O₂ e no tratamento DE. Verifica-se que o clone 04 apresentou melhor desempenho na eficiência de deslignificação com oxigênio (pré-O₂) e, também, maior valor de seletividade no tratamento DE. Para evitar duplicidade de amostras, o clone com desempenho mais próximo, em termos de seletividade no tratamento DE, foi selecionado (clone 98). A mesma providência foi tomada para o clone de número 96, que apresentou melhor desempenho no ganho de alvura na pré-O₂ e o pior desempenho na eficiência de deslignificação no tratamento DE. Por isto, foi escolhido seu antecessor mais próximo, no que se refere ao pior desempenho na eficiência no tratamento DE (clone 97).

4.5. Branqueamento ODEDD e ODEDP

As amostras selecionadas foram submetidas ao branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP até a alvura $90,0 \pm 1,0$ % ISO. Os resultados obtidos, estágio por estágio do branqueamento, estão apresentados no Quadro 10A, do Apêndice. O desempenho das várias amostras no branqueamento foi monitorado, utilizando-se os parâmetros de reversão de alvura, branqueabilidade e seletividade do branqueamento.

Nota-se, na Figura 30, que os valores de reversão de alvura foram mais baixos para as polpas branqueadas com a seqüência ODEDP em relação à ODEDD. O peróxido de hidrogênio é efetivo na eliminação de grupos carbonilas e, quando empregado no final de seqüências de branqueamento, ele minimiza a reversão de alvura. Este fato foi demonstrado no branqueamento TCF (Lachenal, 1993, citado por DENCE e REEVE, 1996) e nos branqueamentos convencional e ECF, pelas seqüências C/DEoDP e DEoDP, respectivamente (SÜSS et al., 2000). Nota-se que houve considerável variação entre

Quadro 4 – Desempenho das amostras de polpa no tratamento DE

Clones	Ganho de alvura, %	Eficiência de deslignificação, %	Seletividade
04 *	35,8	62,0	3,6
07	37,8	66,1	0,9
09	35,7	65,5	1,2
10 *	39,9	74,1	1,1
12	37,7	68,7	2,5
14 *	41,3	73,1	1,5
15	37,3	62,4	1,0
16	34,3	64,2	1,0
18	36,4	70,2	0,9
20	38,0	71,3	1,2
21	38,4	67,8	1,4
23	36,4	67,6	1,2
24	39,4	67,0	1,1
26	39,3	65,5	1,3
28	37,9	68,6	2,1
33	36,2	66,0	2,1
36	36,7	61,2	1,3
48	36,4	66,3	2,2
51	37,3	60,9	2,6
52 **	36,7	63,8	0,8
53	36,8	66,7	1,3
61	38,6	66,4	2,8
96 **	38,1	56,3	3,2
97	36,4	60,2	2,1
98	34,7	59,6	3,1
99 **	33,4	58,0	1,3
Máximo	41,3	74,1	3,6
Mínimo	33,4	56,3	0,8
Desvio-Padrão	1,8	4,4	0,8
CV (%)	4,7	6,8	47,7

* Melhor desempenho; e ** pior desempenho.

$$\text{Seletividade} = \frac{(\text{unidades removidas do número kappa})}{(\text{unidades removidas da viscosidade})}$$

Quadro 5 – Amostras de polpas selecionadas de acordo com seu desempenho na pré-O₂ e no tratamento DE

Clones	Ganho de alvura, %		Eficiência deslignificação, %		Seletividade	
	pré-O ₂	DE	pré-O ₂	DE	pré-O ₂	DE
04	19,5	35,8	40,8	62,0	0,3	3,6
07	22,9	37,8	31,3	66,1	0,7	0,9
10	27,9	39,9	37,9	74,1	0,4	1,1
12 *	24,4	41,3	36,1	73,1	0,4	1,5
14	23,6	37,7	32,4	68,7	0,4	2,5
18	20,9	36,4	29,2	70,2	0,1	0,9
20	15,5	38,0	29,0	71,3	0,2	1,2
48 **	22,5	36,4	40,2	66,3	0,2	2,2
51	18,7	37,3	28,6	60,9	0,4	2,6
52	20,5	36,7	31,8	63,8	0,3	0,8
96	31,3	38,1	38,7	56,3	0,6	3,2
97 ***	27,7	36,4	31,5	60,2	0,4	2,1
98 ***	22,3	34,7	32,7	59,6	0,5	3,1
99	16,1	33,4	30,4	58,0	0,5	1,3

* Desempenho intermediário na pré-O₂.

** Desempenho intermediário no tratamento DE.

*** Amostras selecionadas para evitar duplicidade.

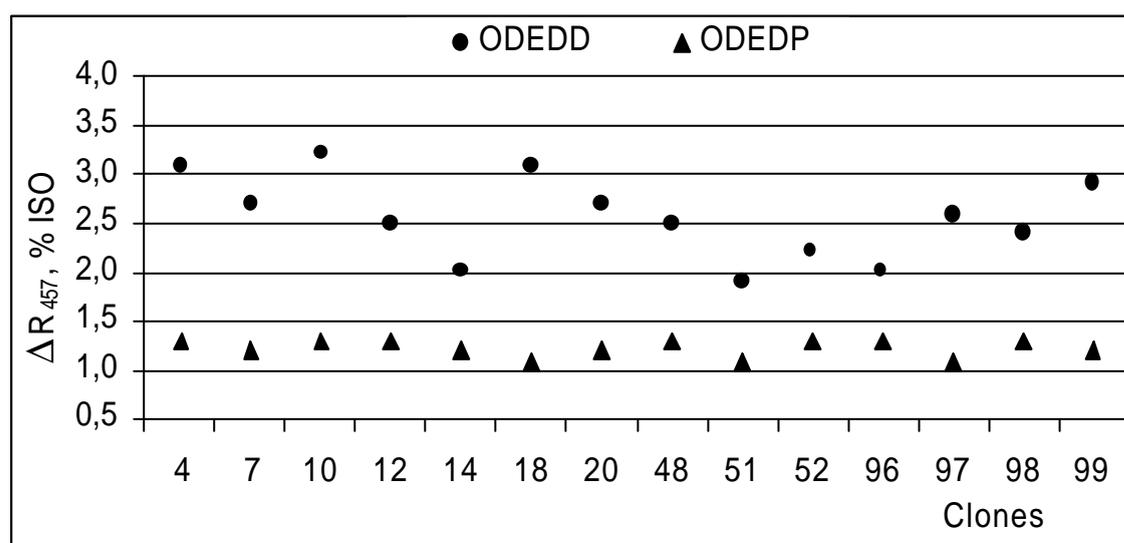


Figura 30 – Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

os valores de reversão de alvura para as várias amostras, independentemente da seqüência de branqueamento, com valor máximo de 3,2 % ISO e valor mínimo 1,1 % ISO para as amostras de número 10 e 51, respectivamente.

A branqueabilidade das polpas está demonstrada na Figura 31. As amostras de polpa de número 48 e 51 se destacaram por apresentar os maiores e menores valores de branqueabilidade (unidades do número kappa removidas/kg de cloro ativo) dentre todas, por ambas as seqüências de branqueamento. Tais resultados são interessantes, pois indicam a existência de significativa variabilidade entre as amostras estudadas, sendo esta consistente, independentemente do processo de branqueamento. Isto pode ser muito favorável em um programa de seleção de clones. As amostras que consomem menos cloro ativo são mais interessantes não só no aspecto econômico, mas também ambiental.

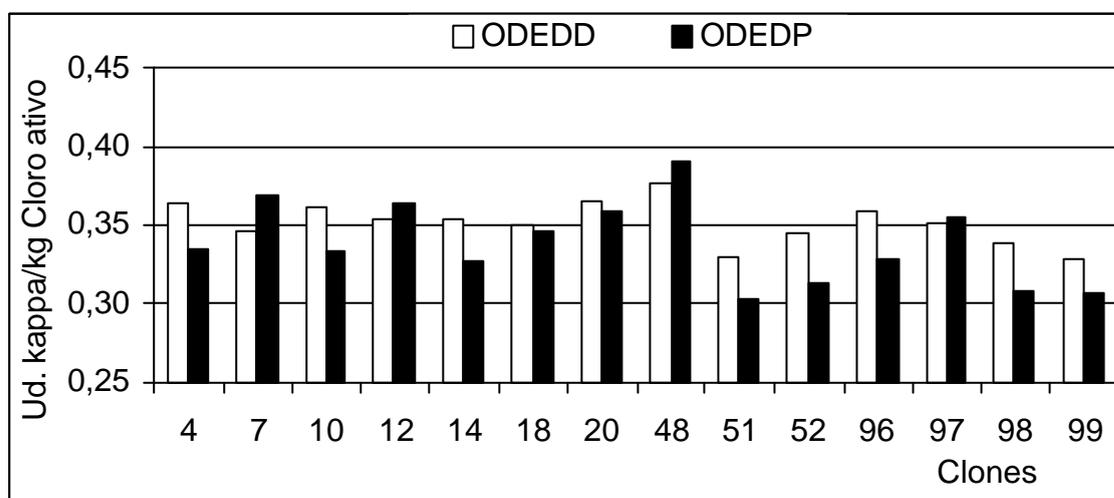


Figura 31 – Branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

Em geral, os consumos específicos de cloro ativo foram menores para as amostras branqueadas pela seqüência ODEDD, em relação à ODEDP. Deve ser observado que nesta última seqüência o peróxido de hidrogênio foi incluído no cálculo do cloro ativo total, considerando-se que 1 kg de H_2O_2 substitui 2,09 kg de cloro ativo.

Os valores de seletividade do branqueamento estão destacados pela Figura 32. Os clones de número 51, 96 e 98 apresentaram maiores valores de seletividade, independentemente da seqüência de branqueamento utilizada.

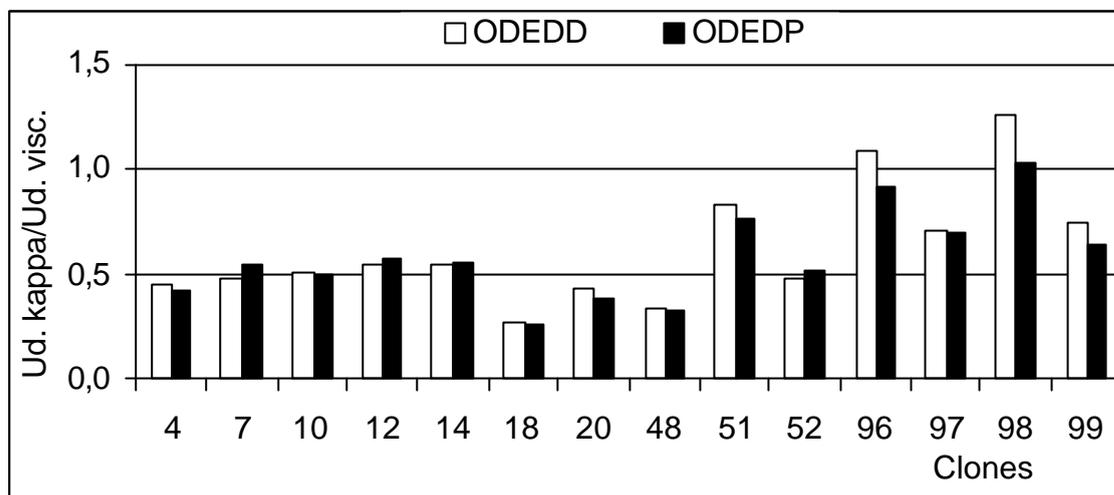


Figura 32 – Seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

4.6. Correlação entre os parâmetros da polpação e o branqueamento ODEDD e ODEDP

A Figura 33 indica que a demanda de álcali efetivo utilizado durante a polpação kraft das amostras de polpa não se correlacionou significativamente, a 5% de significância, com a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP. Tampouco, foi detectada correlação significativa entre a demanda de álcali efetivo no cozimento com a branqueabilidade das polpas branqueadas por ambas as seqüências (Figura 34). No entanto, a demanda de álcali efetivo teve correlação positiva e significativa com a seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP (Figura 35). Esse resultado é explicado pelos menores valores de viscosidade inicial das polpas produzidas com maior carga de álcali efetivo, as quais tendem a perder menos durante o branqueamento.

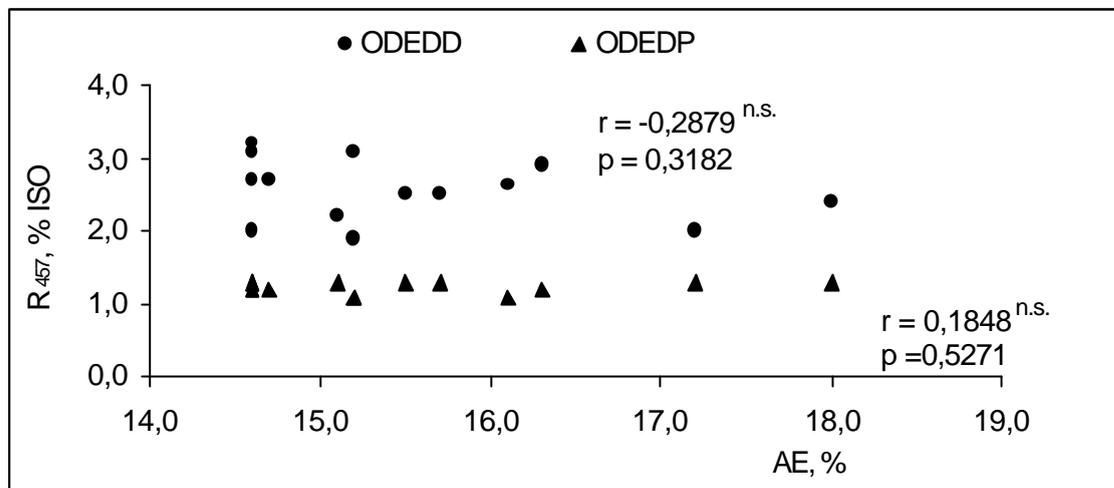
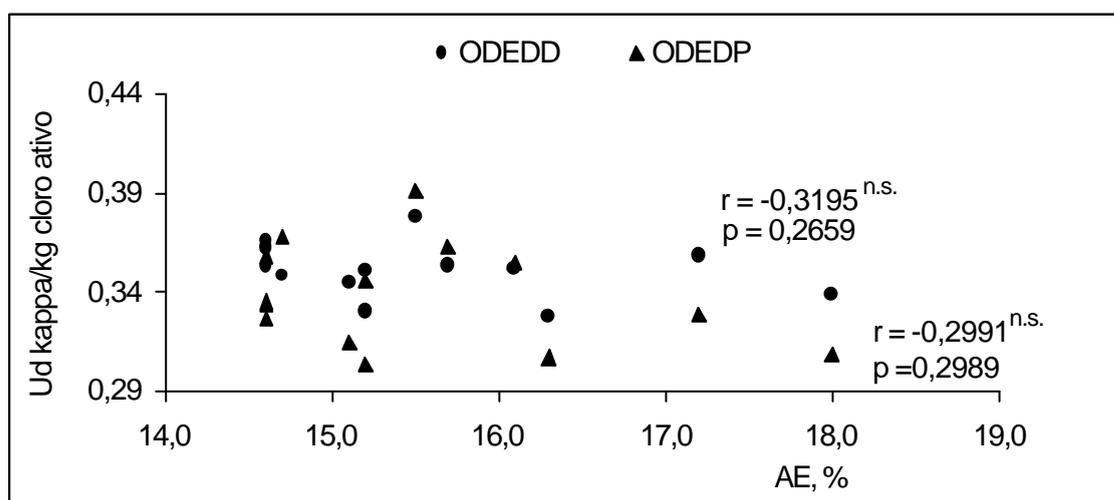


Figura 33 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.



r = grau de associação; * = significativo, a 5%; n.s. = não-significativo, a 5%; e p = nível de significância.

Figura 34 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

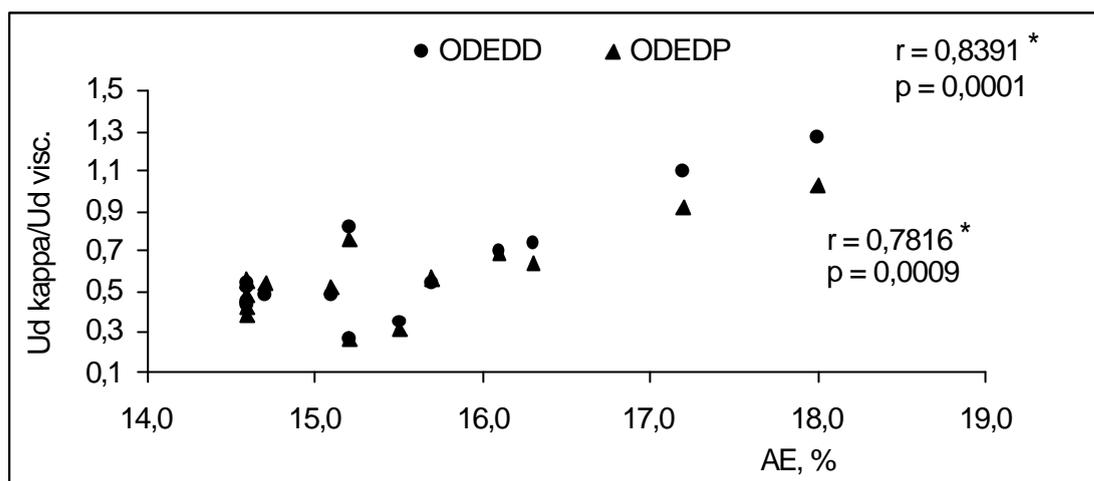


Figura 35 – Efeito da demanda de álcali efetivo do cozimento na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

O rendimento depurado não teve correlação significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura e branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP (Figuras 36 e 37), como também não se correlacionou com a seletividade das polpas branqueadas pela seqüência ODEDP. No entanto, correlacionou-se, negativa e significativamente, com a seletividade das polpas branqueadas pela seqüência ODEDD (Figura 38).

A densidade básica da madeira não teve correlação significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura e nem com a branqueabilidade das polpas pelas duas seqüências de branqueamento (Figuras 39 e 40), porém correlacionou-se positiva e significativamente com a seletividade para ambas as seqüências (Figura 41).

4.7. Estudos de reversão de alvura

O mecanismo da reversão de alvura de polpas kraft branqueada é complexo, sendo as causas da reversão ainda controvertidas. Os conteúdos de ácidos hexenurônicos, os grupos carbonilas e

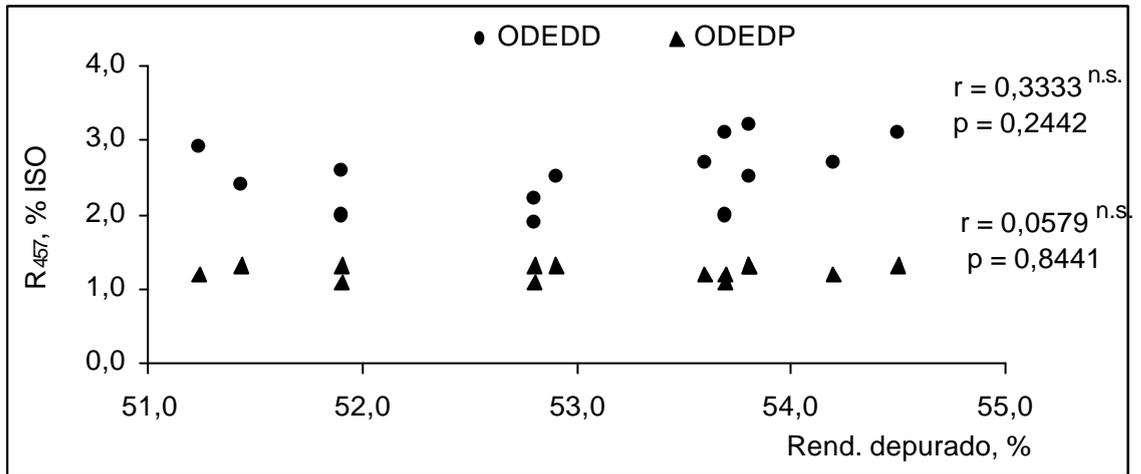


Figura 36 – Efeito do rendimento depurado de polpa na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

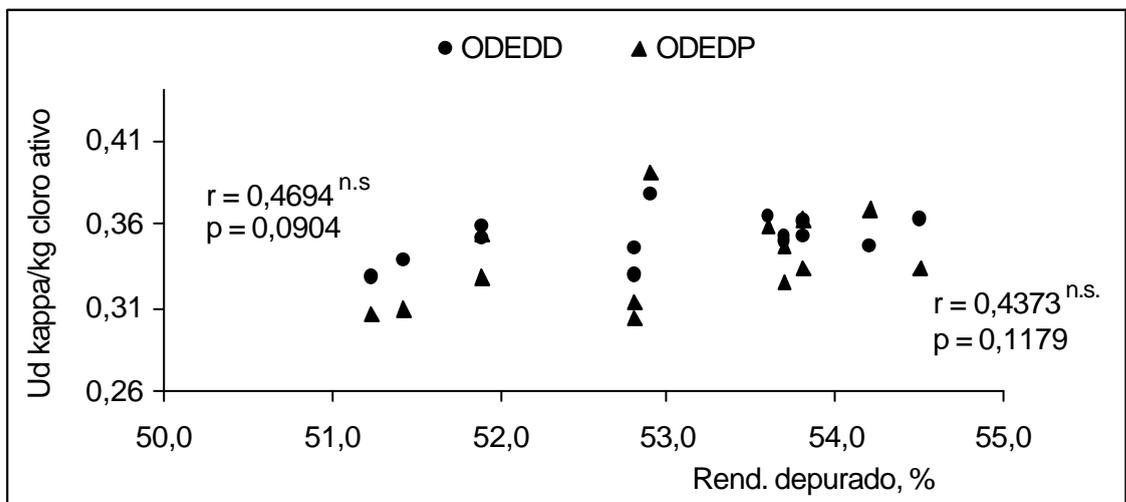


Figura 37 – Efeito do rendimento depurado de polpa na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

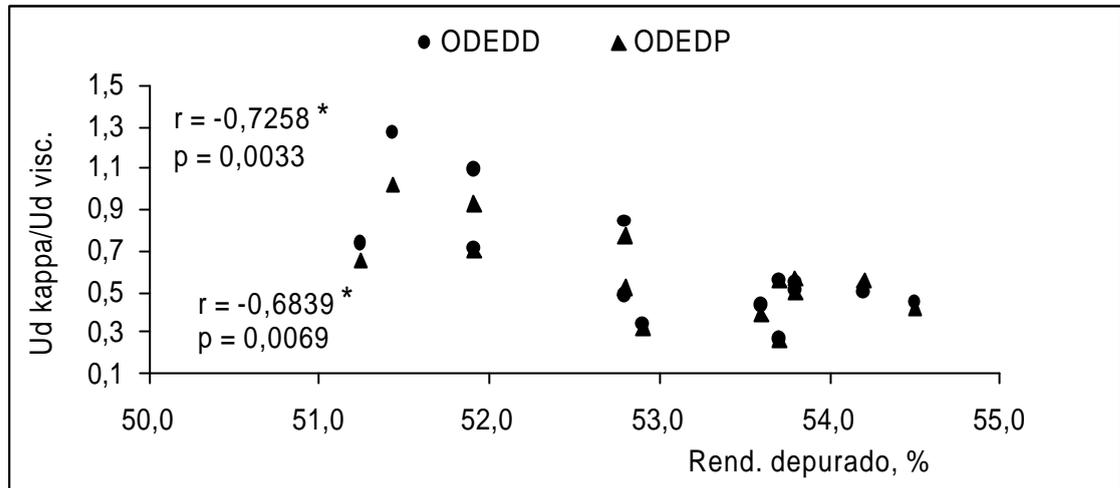


Figura 38 – Efeito do rendimento depurado de polpa na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

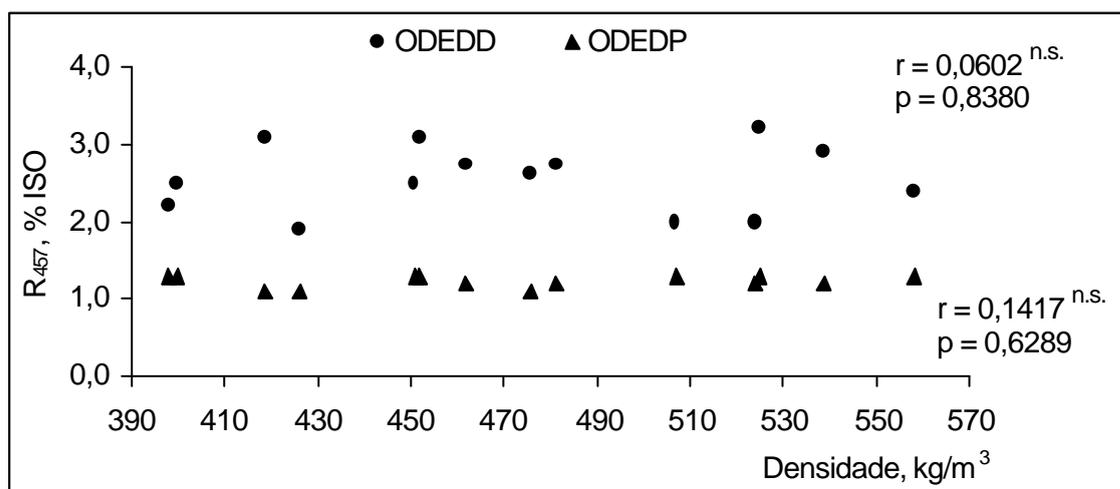


Figura 39 – Efeito da densidade básica da madeira na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

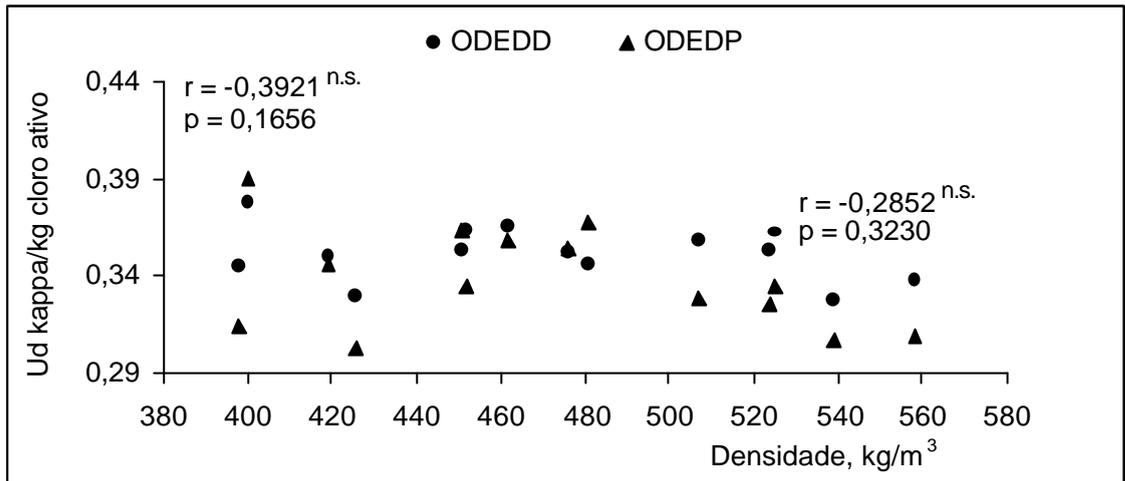


Figura 40 – Efeito da densidade básica da madeira na branqueabilidade das polpas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

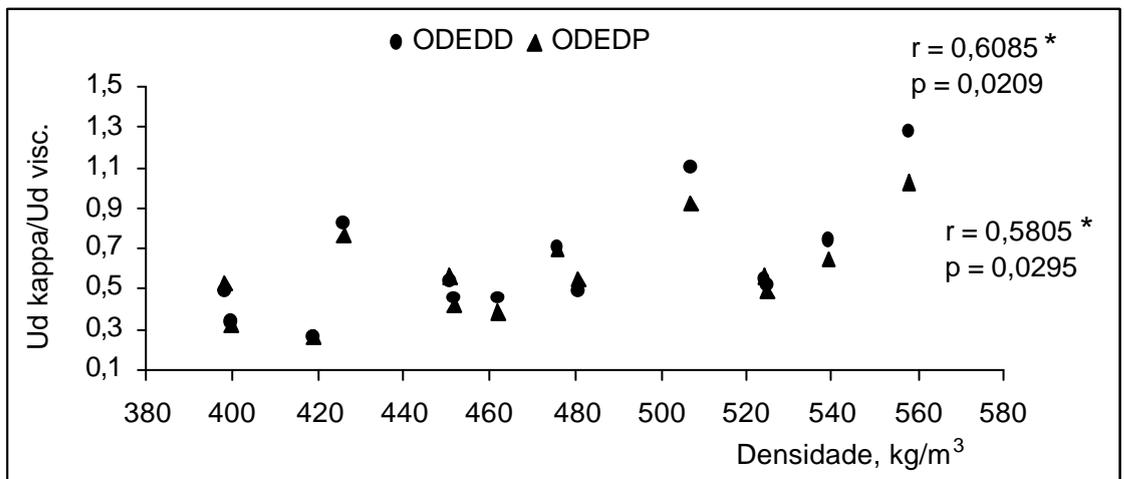


Figura 41 – Efeito da densidade básica da madeira na seletividade do branqueamento pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

carboxilas e os teores de extrativos e metais da polpa têm sido considerados causas potenciais.

Como proposto, um estudo mais detalhado para investigar as possíveis causas da instabilidade de alvura foi realizado. As amostras de polpa utilizadas para este fim foram as selecionadas no item 4.4. Os resultados gerais do branqueamento, bem como os resultados das análises de reversão de alvura, estão sumariados no Quadro 10A, do Apêndice.

O conteúdo de ácidos hexenurônicos ao final do branqueamento variou de 0,14 a 0,27 mmol/kg e 0,15 a 0,32 mmol/kg, para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. Não houve correlação significativa entre o teor de ácidos hexenurônicos e a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, a 5% de significância (Figura 42). Deve ser mencionado que o teor residual desses ácidos nas várias amostras foi extremamente baixo e, talvez, insuficiente para influenciar o processo de reversão de alvura. O impacto negativo dos ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura tem sido demonstrado em outros estudos (VUORINEN et al. 1996; BUCHERT et al., 1997).

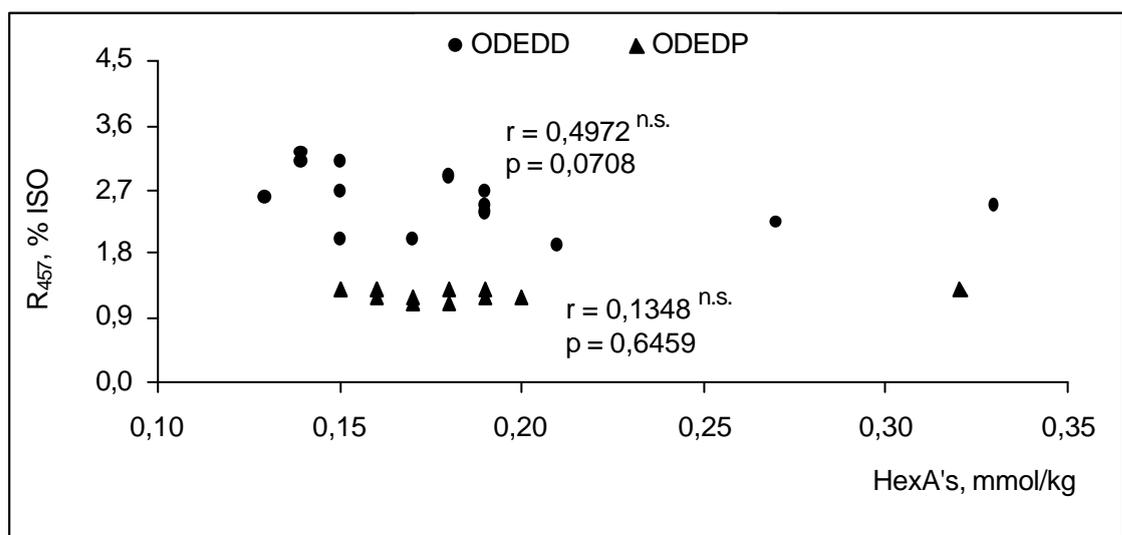


Figura 42 – Efeito dos ácidos hexenurônicos na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

O teor final de extrativos, em DCM, das amostras de polpa variou de 0,10 a 0,45% e 0,14 a 0,28% para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. Surpreendentemente, houve correlação negativa e significativa entre os extrativos em DCM e a reversão de alvura das polpas branqueadas pela seqüência ODEDD (Figura 43). Este comportamento também contraria alguns estudos prévios (FORSSKÅHL, 2000), e merece estudos mais aprofundados.

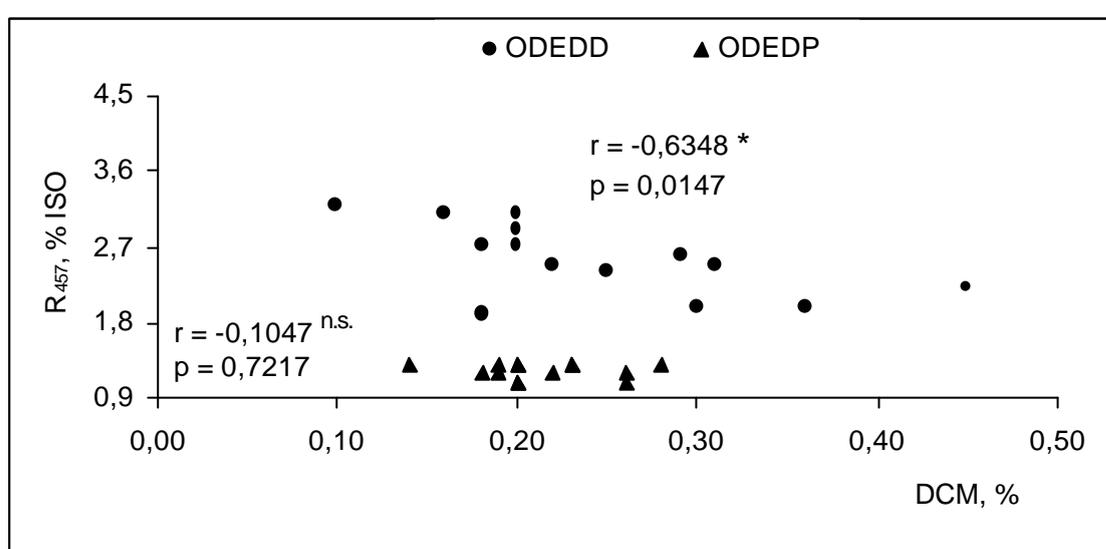


Figura 43 – Efeito do teor de extrativos na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

Dentre os metais da madeira, o ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e o cobre são os componentes inorgânicos que mais afetam a estabilidade de alvura das polpas kraft (JANSON e FORSSKÅHL, 1989). O teor residual de ferro nas polpas branqueadas variou de 10,4 a 14,0 mg/kg e 8,4 a 14,4 mg/kg para as seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. Neste estudo, não foi verificada correlação significativa, a 5% de significância, entre o teor residual de ferro nas polpas branqueadas com a sua reversão de alvura (Figura 44).

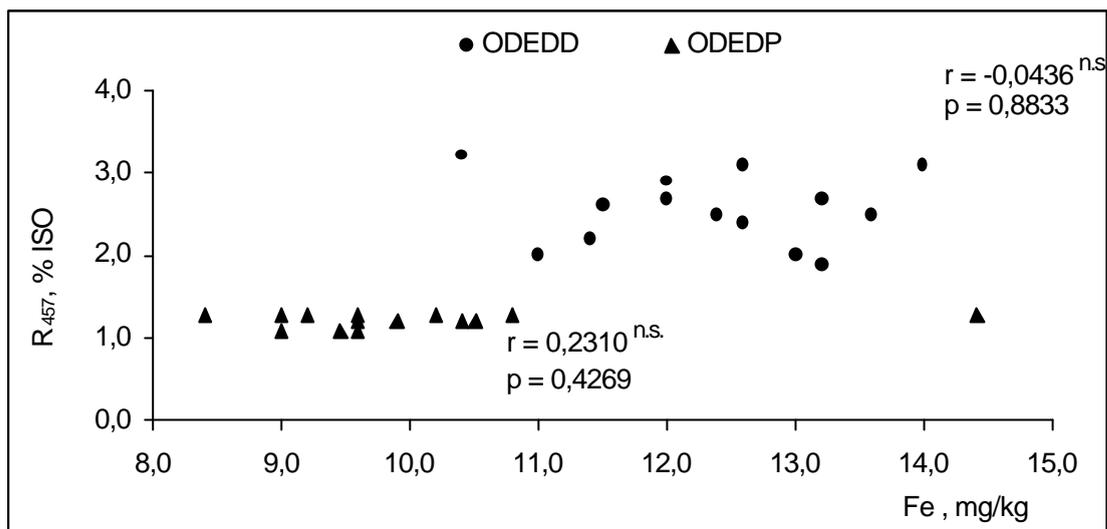


Figura 44 – Efeito do teor de ferro na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

O teor residual de lignina, solúvel em ácido, variou de 0,06 a 0,18% e 0,05 a 0,22% para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. Embora a lignina da polpa tenha sido removida quase totalmente durante o processo de branqueamento, um pequeno remanescente de lignina solúvel em ácido foi detectado em todas as amostras. Essa lignina foi medida no filtrado da hidrólise ácida da polpa pela técnica de ultravioleta. Porém, o conteúdo desta lignina não apresentou correlação significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP (Figura 45). Aparentemente, não houve uma possível participação de fenóis no processo de reversão de alvura das polpas branqueadas.

O número de permanganato das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP variou de 0,4 a 0,9 e 0,5 a 0,8, respectivamente. Na literatura existem alguns estudos (COSTA, 2001) que mostram que o permanganato de potássio utilizado para quantificar a lignina também quantifica outros componentes presentes, passíveis de oxidação. Por isso, VUORINEN (1996) relatou

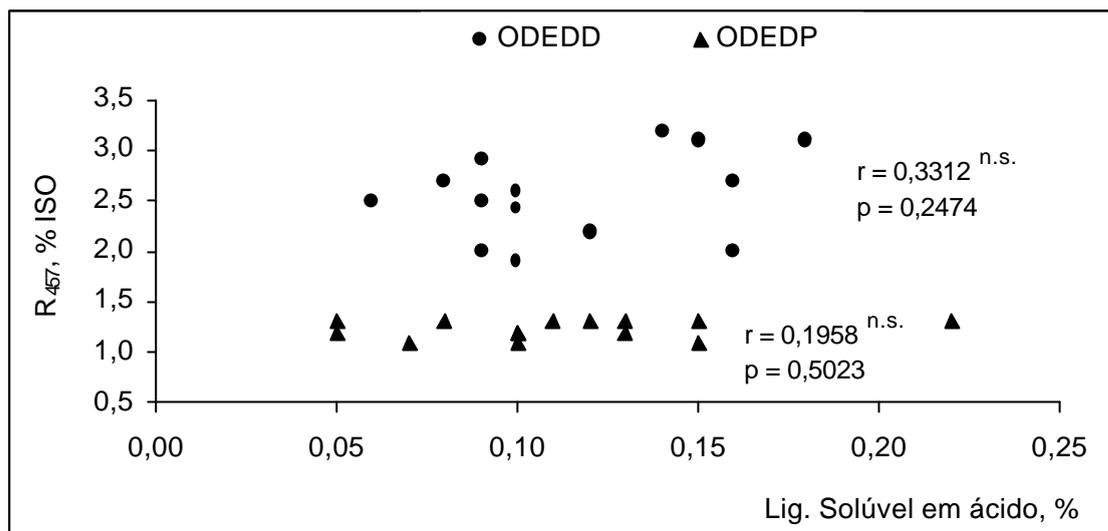


Figura 45 – Efeito da lignina solúvel em ácido na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

que o número de permanganato não é uma técnica muito aceitável para quantificar o teor residual de lignina. Nota-se, na Figura 46, que o número de permanganato, utilizado para quantificar substâncias oxidáveis da polpa, teve correlação positiva e significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD. No entanto, não houve correlação significativa com as polpas branqueadas pela seqüência ODEDP.

O impacto negativo de grupos de carbonilas na reversão de alvura das polpas é bem documentado na literatura (SJÖSTRÖM, 1968; RAPSON e SPINNER, 1979). O teor de grupos carbonilas na polpa variou de 0,28 a 0,39 g Cu₂O/100 g e 0,17 a 0,26 g Cu₂O/100 g para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. O teor de grupos carbonilas das polpas branqueadas pela seqüência ODEDD mostrou correlação positiva e significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura (Figura 47). Já as amostras de polpa branqueadas pela seqüência ODEDP não apresentaram correlação significativa com a reversão de alvura. O peróxido de hidrogênio degrada os grupos carbonilas presentes na

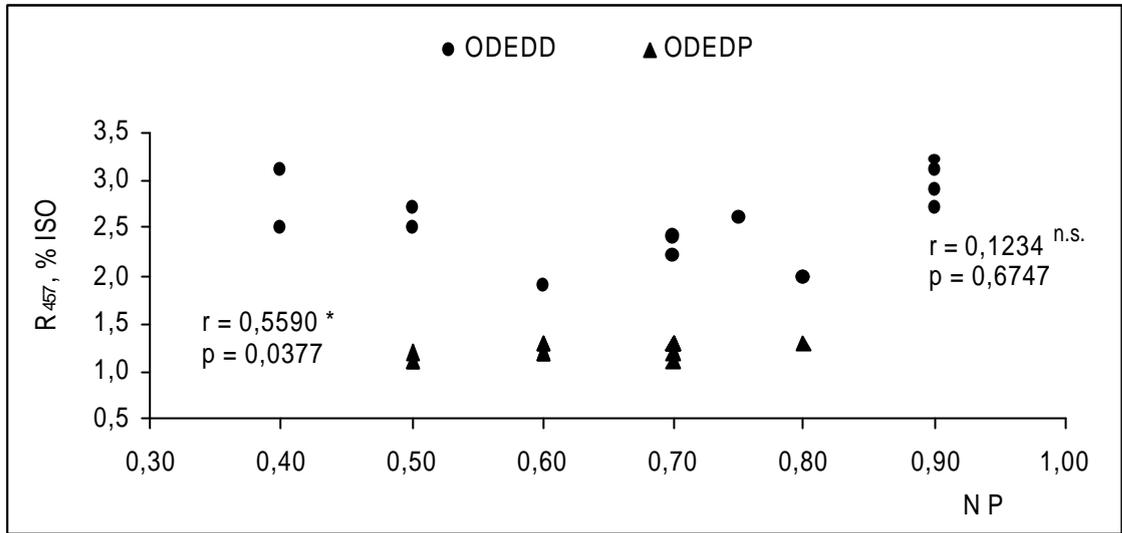


Figura 46 – Efeito do número de permanganato na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

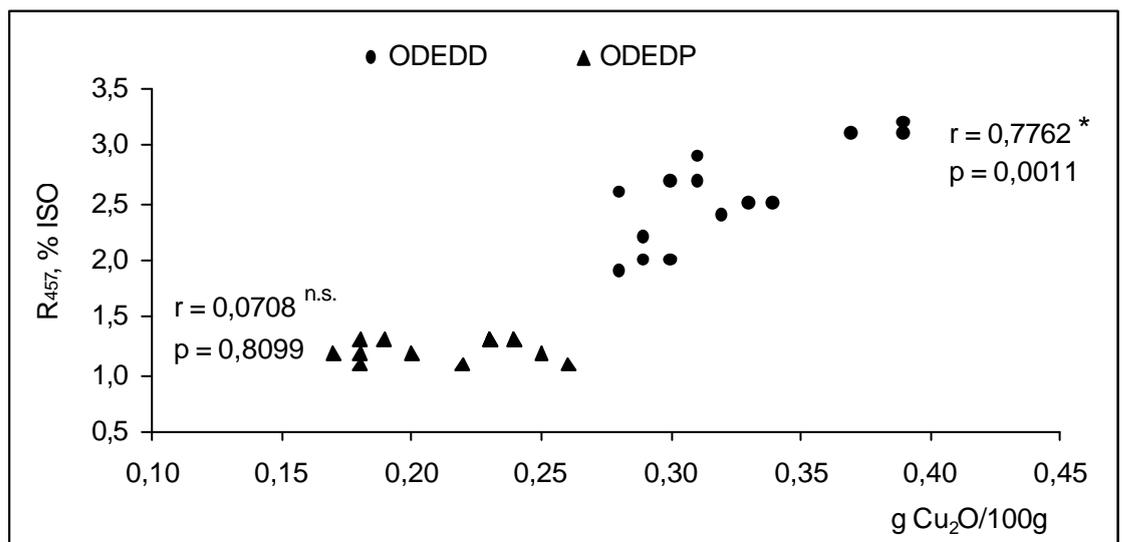


Figura 47 – Efeito dos grupos carbonila na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

polpa (ANDERSON & AMINI, 1996), o que talvez tenha contribuído para esta não-correlação entre os teores de grupos carbonilas e a reversão de alvura das polpas branqueadas pela seqüência ODEDP.

Os teores de grupos carboxilas variaram de 5,2 a 6,9 meq/100 g e 6,9 a 7,9 meq/100 g para as polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP, respectivamente. O conteúdo de grupos carboxilas nas polpas branqueadas por estas duas seqüências mostrou correlação positiva e significativa, a 5% de significância, com a reversão de alvura (Figura 48).

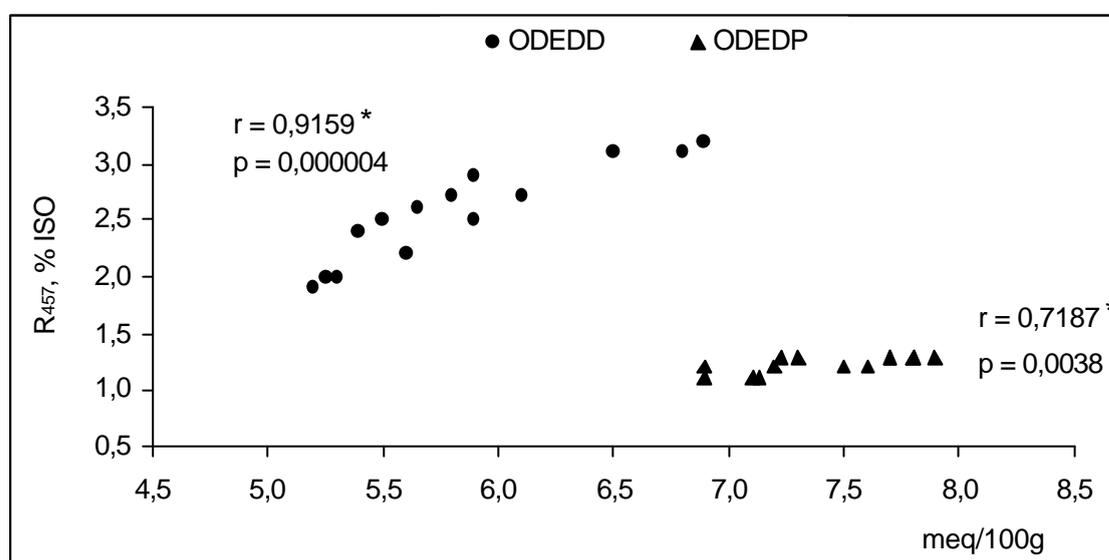


Figura 48 – Efeito dos grupos carboxila na reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- A viscosidade das polpas marrons foi o parâmetro afetado, de maneira significativa, a 5% de significância, pela demanda de álcali efetivo, pela densidade básica da madeira e pelo rendimento depurado de polpa.

- O desempenho das polpas kraft na pré-O₂, no tratamento DE e nos branqueamentos ODEDD e ODEDP é bastante influenciado pelo tipo de madeira.

- O ganho de alvura das polpas variou de 15,5 a 31,3% ISO e 33,4 a 41,3% ISO na pré-O₂ e no tratamento DE, respectivamente. A eficiência de deslignificação variou de 28,0 a 41,0% (pré-O₂) e 56,3 a 74,1% (tratamento DE). A seletividade variou de 0,1 a 0,7 Ud. kappa/Ud. viscosidade (pré-O₂) e de 0,8 a 3,6 (tratamento DE).

- O ganho de alvura e a eficiência de deslignificação no tratamento DE correlacionaram-se negativa e significativamente, a 5% de significância, com a demanda de álcali efetivo do cozimento.

- A seletividade da Pré-O₂ correlacionou-se positiva e significativamente com a densidade básica da madeira, a 5% de significância.

- A eficiência de deslignificação do tratamento DE correlacionou-se positiva e significativamente, a 5% de significância, com o rendimento depurado de polpa.

- A demanda de álcali efetivo do cozimento e a densidade básica da madeira correlacionaram-se, positiva e significativamente, com as seletividades das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

- O rendimento depurado correlacionou-se, negativa e significativamente, com a seletividade das polpas branqueadas pela seqüência ODEDD e ODEDP, a 5% de significância.

- Os valores de reversão de alvura foram mais baixos para as polpas branqueadas com a seqüência ODEDP em relação à ODEDD.

- A reversão de alvura também é influenciada pelo tipo de madeira.

- A reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências ODEDD e ODEDP foi influenciada significativamente pelos seus teores de grupos carboxilas e de oxidáveis em KMnO_4 . No caso da seqüência ODEDD, o teor de grupos carbonilas da polpa tem papel importante na reversão de alvura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Efeito da quantidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001.

ANDERSON, J. R.; AMINI, B. In: DENCE, C. W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching** - Principle and practices. (Ed.) Atlanta-USA: Tappi Press, 1996. p. 411-442,

BASTA, J.; WANE, G.; HERSTAD-SVARD, S.; LUNDGREN, P.; JOHANSSON, N.; EDWARDS, L.; GU, Y. Parcial closure in modern bleaching sequences. **Tappi Journal**, v. 81, n. 4, p.136-140, 1998.

BERTOLUCCI, F. L. G.; DEMUNER, B. J.; GARCIA, S. L. R. et al. Increasing fiber yield and quality at Aracruz. In: CRC FOR TEMPERATURE HARDWOOD FORESTRY – IUFRO, 1995, Hobart. **Anais...** Hobart: CRCTHF -IUFRO, 1995. p. 31-34.

BOUCHARD, J. et al. Brightness reversion and brightness loss in fully bleached kraft pulp: a case study. In: 85th ANNUAL MEETING, 1999, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Pulp and Paper Association of Canada, 2 vols., 1999, p. 26-29.

BOUCHARD, J.; POLVERARI, M.; MORELLI, E.; GAGNON, P.; PICOTTE, R. Brightness reversion and brightness loss in fully bleached kraft pulp: a case study. **Pulp and Paper Canada**, Montreal, v. 101, n. 8, p. T232-T236, 2000.

BRACELPA. **Relatório Técnico**. São Paulo, Brasil, Abril/2003. Disponível em: www.bracelpa.com.br.

BROWING, B. L. Extraneous Components of wood. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. p. 314-367.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v. 80, n. 6, p. 165-170, 1997.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. **Technical Section Standard Test Methods**. Montreal, 1986.

CARDONA-BARRAU, D.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Origin of cellulose degradation during oxygen bleaching. In: 2th CTP FORUM. ASSOCIATE MEMBERS. 11-12 February, 1997, **Proceedings...** Grenoble: 1997.

CARPIM, M. A.; SOUZA, V. R.; BARRICHELO, L. E. G. Comparação das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* de diferentes procedências. In: XVIII CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, São Paulo, SP. 1985. p. 67-75.

CASEY, J. P. Color reversion. In: LORAS, V. **Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology**, 2. ed. New York, 1980, v. 1, p. 710-722.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE, V.; GARNIER, N.; MARY, G. Yellowing of bleached chemical pulps. Basic aspects. In: 2th CTP FORUM. ASSOCIATE MEMBERS. 11-12 February, 1997, **Proceedings...** Grenoble: 1997.

COLODETTE, J. L. A estabilidade do Peróxido de Hidrogênio durante o branqueamento da polpa. Parte I: Na ausência de silicato de sódio. **O Papel**, p. 80-112, Nov. 1990.

COLODETTE, J. L. **Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps**. 1986. 273 f. Thesis (Ph.D.) – State University of New York, 1986, Syracuse.

COLODETTE, J. L.; DE OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; GHOSH, A. K.; SINGH, U. P.; SINGH, R. P. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 55, n. 2, p. 25-35, 1994.

COLODETTE, J. L.; DENCE, W. C. Mecanismo de decomposição e de estabilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas mecânicas. 21^º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP. São Paulo, Brasil, 21-25 Nov. 1988.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on Eucalyptus kraft pulp yield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, August, 2001. p. 1-8.

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

COSTA, M. M. **Influência dos ácidos hexenurônicos na branqueabilidade de polpa kraft-O₂ de eucalipto**. Viçosa, MG: UFV, 2001. 182 f. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O₂ na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34, São Paulo, 2001. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 2001, Sessão Técnica II.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Aspectos básicos na produção de polpa solúvel – I: O efeito dos extrativos da madeira. **O Papel**, p. 60-65, 1998.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Vol. 1. 2. ed. 1988.

DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; GARNIER, N.; MARY, G. Ways to reduce heat induced yellowing of bleached chemical pulps. In: 4th FORUM. ASSOCIATE MEMBERS. 11-12 February, 1999, **Proceedings...** Grenoble: 1999.

DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. Seleção florestal: uma nova abordagem a partir de estimativas de parâmetros genéticos e fenotípicos para características da madeira e polpa de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 26, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993, p. 411-423.

DENCE, C.; REEVE, D. Reactions of chlorine with lignin. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, section IV, chapter 2. 1996. p. 243-259.

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. Uronic acid and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montreal. **Proceedings...** PAPTAC (Oral presentation, M5-1 – M5-4), Montreal, 1997. Não paginado.

EIRAS, K. M. M.; MOUNTEER, A. H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efecto del contenido de HexasY de lignina lixiviabile en la performancia de la fase-O de una pasta. **El Papel**, Espanha/Portugal, n. 107, p. 54-58, 2003.

FLORES, D. M. M.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B.; CARDOSO, G. V.; ROSA, C. A. B. Considerações acerca do tamanho da amostra e número de repetições para avaliação de dados dendrométricos em povoamento clonal de *Eucalyptus saligna*. In: **ABTCP**, São Paulo, 2000.

FOELKEL, C. E. B. Madeira do eucalipto: da floresta ao digestor, In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 11, 1978. Piracicaba-SP: IPEF. **Boletim informativo**, v. 6. n. 20, p. 1-25. 1978.

FOELKEL, C. E. B.; ASSIS, T. F. New pulping technology and *Eucalyptus* wood: the role of soil fertility, plant nutrition and wood ion content. In: CRC FOR TEMPERATE HARDWOOD FORESTRY, 1995, Hobart. **Anais...** Hobart: CRC, 487, p.10-14, 1995.

FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade Básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6, Campos do Jordão, **Anais...** Campos do Jordão: 1990. p. 719-728.

FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVEIRA, P. N. Seleção da árvore industrial – procedimentos, riscos, custos e benefícios. **Revista Árvore**, v. 20, n. 1, p. 69-85, 1996.

FORSSKÅHL, I. **Papermaking science and technology**. In: Gullichsen, J.; Paulapuro, H. (Ed.) Atlanta-USA: Tappi Press, 2000. p. 277-350.

GELLERSTEDT, G.; JIEBING, L. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydrate Research**, v. 294, p. 41-51, 1996.

GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept: Part II. *Holzforschung*, v.36, n.1, p.43-51, 1982.

GIERER, J.; YANG, E. Peroxide bleaching of (chemi) mechanical pulps. In: Dence, C. W; Reeve, D. W. (Ed.) **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, section V, chapter 1. 1996. p.459-491.

GOMIDE, J. L; COLODETTE, J. L. Avaliação estatística da otimização de parâmetros da polpação kraft de eucalipto. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1983, v.1, p.317-327.

GRACE, T. M.; LEOPOLD, B.; MALCOLM, E. W. Process variables. In: Pulp and Paper Manufacture. 3. ed., 1989, Atlanta. **Anais...** Atlanta: TAPPI, v. 5, cap. 5, 1989, p.74-128.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra: In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

JANSON, J. & FORSSKÅHL, I. **Nordic Pulp Paper Res. J.**, v. 4, n. 3, p. 197, 1989.

JIANG, Z.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

KIBBLEWHITE, R. P. & RIDDELL, M. J. C. Wood and kraft fibre property variation within and among nine trees of *Eucalyptus nitens*. **APPITA**, v. 53, n. 3, p. 237-244, 2000.

KRAFT, P. In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (Ed.), 2. ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 1967, p.628-725.

LACHENAL, D. The technology of chemical pulp bleaching: Hydrogen peroxide as a delignifying agent. In: Dence, C. W. & Reeve, D. W. (Ed.) **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta, Tappi Press, section IV, chapter 6. 1996. p. 290-347.

LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Helsinki, 1998. **Anais...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p. 95-98.

MIRANDA, C. R.; PASSINI, R.; SILVA JUNIOR, F. G.; MENOCELLI, S. Estratégia para aumento de rendimento na produção de polpa de *Pinus sp* – Polpação e deslignificação com oxigênio. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 34, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p.161-177.

MIRANDA, I.; ALMEIDA, M. H.; PEREIRA, H. Provenance and site variation of wood density in *Eucalyptus globulus* Labill. at harvest age and its relation to a non-destructive early assessment. **Forest Ecology Management**, v. 149, p. 235-240. 2001. Centro de Estudos Florestais - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2000. p.1-6.

NUNN, J. R., LINDE, J. V. D. The protective action of magnesium in oxygen bleaching of pulp. In: GRATZL, J. S., NAKANO, J., SINGH, R. P. (Ed.). **Chemistry of delignification with oxygen, ozone and peroxides**, Tokyo: Uni Pubi, 1980. p. 79-88.

PEREIRA, R. S.; NEVES, J. M. Um método simples para determinação de envelhecimento fotoquímico de papéis. **O Papel**, São Paulo, v. 58, n. 8, p. 77-83, 1997.

PERISSOTTO, D. O.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Estudo dos extrativos da polpa kraft de Eucalyptus. **O Papel**, São Paulo, n. 8, p. 69-72, 2000.

PRESLEY, J. R. Mechanical pulp bleaching (brightening) with hydrogen peroxide. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, book 3, 25-29 October 1998, **Proceedings...** Montreal, QC: 1998, p. 1203-1216.

RAPSON, H. W.; SPINNER, H. W. Brightness reversion in bleached pulps. In: SINGH, R. P. (Ed.) **The bleaching of pulp**. 3. ed. Atlanta: Standard Press, Inc., 1979. 685 p.

SINGH, R. P.; DILLNER, B. C. Oxygen bleaching. In: **The bleaching of pulp**. 3. ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. p. 159-210.

SJÖSTRÖM, E. & ERIKSSON, E. Reaction between lignin and oxygen. **Tappi Journal**, v. 51, n.1, p. 16, 1993.

SOINI, P.; JÄKÄRÄ, J.; KOLJONEN, J.; GULLICHSEN, J. Effect of transition metals on oxygen delignification and peroxide bleaching. **Paperi Ja PUU – Paper and Timber**, v. 80, n. 2, p. 116-121, 1998.

SÜSS, H. U.; SCHMIDT, K.; DEL GROSSO, M.; MAHAGAONKAR. Peroxide application in ECF sequences: a description of the state-of-art. **Appita Journal**, Victoria, v. 53, n. 2, p. 116-121, 2000.

SYBERG, O.; SWANEY, J.; VICE, K.; RUSSEL, W. Water reduction strategies for existing bleach plants. **Pulp and Paper Canada**, v. 88. n. 7, p. 80-83, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. 1998-1999. Atlanta: Tappi Press, 1999.

TÖRNGREN, A. & GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF – bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9, 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: 1997. (Oral presentation, M2-1 – M2-4).

VALENTIN C. S. Estudo do controle da resina da madeira na fabricação do papel. **O Papel**, São Paulo, n. 1, p. 83-100, 2002.

VASCONCELOS DIAS, R. L.; SILVA JR., C. E. A Influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 18, 1985. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1985. p. 31-56.

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

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Anais...** Washington, Tappi, 1996, p. 43-51.

WEHR, T. R.; BARRICHELO, L. E. G. Cozimento kraft com Madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 25, 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1992. p.161-177.

YOKOYAMA, T.; MATSUMOTO, Y.; MESHITSUKA, G. The role of peroxide species in carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part III: The effect of metal ions on the reaction selectivity between lignin and carbohydrate model compounds. **Journal of Pulp and Paper Science**, Lewiston, NY, v. 25, n. 2, p. 42-46, 1999.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Quadro 1A – Densidade da madeira e resultados dos cozimentos dos
26 clones

Clones	DB, kg/m ³	AE,% NaOH	RD, %	Kappa inicial	Visc., cP	Alv.,% ISO	HexA's, mmol/kg	Metais, ppm				
								Ca	Mg	Mn	Fe	Cu
4	452	14,6	54,5	16,9	47,9	39,2	55,6	2901	442	14,2	345	4,3
7	481	14,7	54,2	16,3	46,3	34,6	51,5	3120	515	6,3	203	2,6
9	483	15,4	53,9	16,3	42,1	36,1	57,7	2879	460	8,2	128	2,9
10	525	14,6	53,8	17,4	47,3	31,2	45,8	2749	485	7,6	132	2,3
12	451	15,7	53,8	17,0	48,2	34,0	51,7	3050	482	6,3	169	2,3
14	524	14,6	53,7	16,9	46,2	33,0	51,9	2922	486	16,2	213	2,0
15	505	15,0	53,7	16,0	43,9	34,5	52,3	2986	498	9,6	325	2,3
16	487	15,8	53,7	16,0	54,0	38,0	56,6	3015	501	8,5	248	1,9
18	419	15,2	53,7	16,1	75,5	37,2	57,2	3252	543	7,0	181	2,0
20	462	14,6	53,6	16,2	53,9	38,6	55,0	2960	463	10,1	201	2,8
21	445	15,2	53,5	16,4	47,1	35,9	52,1	3139	523	22,7	308	1,9
23	476	14,7	53,4	16,0	47,0	35,2	48,9	2856	497	10,2	268	2,8
24	473	14,8	53,4	16,9	69,4	34,9	51,6	3084	479	8,0	124	3,5
26	518	15,2	53,3	16,0	62,9	34,5	54,2	2986	500	8,9	185	3,4
28	465	14,1	53,3	16,0	59,6	34,9	52,6	3001	452	9,1	265	3,1
33	452	14,5	53,2	16,0	59,2	35,9	54,3	2953	542	11,2	296	2,9
36	450	15,0	53,1	16,4	56,0	35,0	52,9	3315	516	15,3	293	3,6
48	400	15,5	52,9	17,4	67,7	36,6	54,3	3142	468	11,5	209	3,2
51	426	15,2	52,8	16,1	36,1	36,0	54,6	3075	469	10,6	325	2,9
52	398	15,1	52,8	17,0	48,7	35,6	50,0	2998	486	11,1	191	2,8
53	525	15,0	52,7	17,2	42,3	36,2	51,3	3012	498	8,9	193	3,3
61	489	15,6	52,6	17,5	42,8	32,6	54,0	3178	384	12,9	228	2,5
96	507	17,2	51,9	16,8	31,2	29,8	53,2	3268	468	10,5	259	2,9
97	476	16,1	51,9	16,5	37,7	32,4	54,3	2898	581	11,6	196	3,1
98	558	18,0	51,4	16,2	31,8	36,5	51,3	3169	469	8,6	206	3,5
99	539	16,3	51,2	16,1	38,7	39,5	52,0	3001	473	9,6	152	2,8
Máx.	558	18,0	54,5	17,5	75,5	39,5	57,7	3315	581	22,7	345	4,3
Mín.	398	14,1	51,2	16,0	31,2	29,8	45,8	2749	384	6,3	124	1,9

Quadro 2A – Condições gerais do branqueamento

Condições	Estágios de branqueamento					
	O	D ₀	E	D ₁	D ₂	P
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	60	70	70	70	90
Tempo, min	40	30	60	180	180	120
Pressão, KPa	400	-	-	-	-	-
pH final	11,5 – 11,8	2,5 – 3,0	11,9	4,0	4,8	10,5 – 10,7
O ₂ , kg/t.a.s	18	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t.a.s	18	-	10	2,5	**	**
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s	-	-	-	-	-	*
ClO ₂ , kg/t.a.s	-	Fk=0,20	-	20,0	*	-

* Dosagem otimizada para obter alvura de $90 \pm 1,0$ % ISO.

** Dosagem otimizada para ajuste de pH.

Quadro 3A – Ganho de alvura na pré-O₂

Clones	Alvura Inicial, % ISO	Alvura Pré-O ₂ , % ISO	Ganho de alvura, (%)
04	39,2	48,7	19,5
07	34,6	44,9	22,9
09	36,1	47,1	23,4
10	31,2	43,3	27,9
12	34,0	45,0	24,4
14	33,0	43,2	23,6
15	34,5	46,3	25,5
16	38,0	47,4	19,8
18	37,2	47,0	20,9
20	38,6	45,7	15,5
21	35,9	43,6	17,7
23	35,2	45,7	23,0
24	34,9	44,1	20,9
26	34,5	43,4	20,5
28	34,9	46,0	24,1
33	35,9	47,1	23,8
36	35,0	48,0	27,1
48	36,6	47,2	22,5
51	36,0	44,3	18,7
52	35,6	44,8	20,5
53	36,2	46,2	21,6
61	32,6	44,1	26,1
96	29,8	43,4	31,3
97	32,4	44,8	27,7
98	36,5	47,0	22,3
99	39,5	47,1	16,1
Máximo	39,5	48,7	31,3
Mínimo	29,8	43,2	15,5
Desvio- Padrão	2,3	1,6	3,7
CV, %	6,5	3,6	16,4

Quadro 4A – Eficiência de deslignificação na pré-O₂

Clones	Kappa Inicial	Kappa pré-O₂	Eficiência, %
04	16,9	10,0	40,8
07	16,3	11,2	31,3
09	16,3	11,3	30,7
10	17,4	10,8	37,9
12	17,0	11,5	32,4
14	16,9	10,8	36,1
15	16,0	10,1	36,9
16	16,0	10,9	31,9
18	16,1	11,4	29,2
20	16,2	11,5	29,0
21	16,4	11,5	29,9
23	16,0	10,8	32,5
24	16,9	11,2	33,7
26	16,0	11,3	29,4
28	16,0	10,2	36,3
33	16,0	9,7	39,4
36	16,4	10,3	37,2
48	17,4	10,4	40,2
51	16,1	11,5	28,6
52	17,0	11,6	31,8
53	17,2	10,8	37,2
61	17,5	10,7	38,9
96	16,8	10,3	38,7
97	16,5	11,3	31,5
98	16,2	10,9	32,7
99	16,1	11,2	30,4
Máximo	17,5	11,6	40,8
Mínimo	16,0	9,7	28,6
Desvio- Padrão	0,5	0,5	3,9
CV, %	3,1	5,0	11,5

Quadro 5A – Seletividade da pré-O₂

Clones	Kappa Inicial	Kappa pré-O₂	Visc. Inicial	Visc. pré-O₂	Seletividade
04	16,9	10,0	47,9	23,9	0,3
07	16,3	11,2	46,3	39,2	0,7
09	16,3	11,3	42,1	34,1	0,6
10	17,4	10,8	47,3	29,8	0,4
12	17,0	11,5	48,2	33,5	0,4
14	16,9	10,8	46,2	30,5	0,4
15	16,0	10,1	43,9	31,8	0,5
16	16,0	10,9	54,0	30,9	0,2
18	16,1	11,4	75,5	40,2	0,1
20	16,2	11,5	53,9	30,8	0,2
21	16,4	11,5	47,1	37,3	0,5
23	16,0	10,8	47,0	30,5	0,3
24	16,9	11,2	69,4	36,8	0,2
26	16,0	11,3	62,9	34,9	0,2
28	16,0	10,2	59,6	28,1	0,2
33	16,0	9,7	59,2	24,2	0,2
36	16,4	10,3	56,0	35,6	0,3
48	17,4	10,4	67,7	25,0	0,2
51	16,1	11,5	36,1	25,8	0,4
52	17,0	11,6	48,7	31,2	0,3
53	17,2	10,8	42,3	26,7	0,4
61	17,5	10,7	42,8	24,0	0,4
96	16,8	10,3	31,2	20,8	0,6
97	16,5	11,3	37,7	24,2	0,4
98	16,2	10,9	31,8	21,9	0,5
99	16,1	11,2	38,7	27,9	0,5
Máximo	17,5	11,6	75,5	40,2	0,7
Mínimo	16,0	9,7	31,2	20,8	0,1
Desvio-Padrão	0,5	0,5	11,3	5,4	0,2
CV, %	3,1	5,0	22,8	18,0	44,5

Quadro 6A – Ganho de alvura no tratamento DE

Clones	Alvura Pré-O₂, % ISO	Alvura DE, % ISO	Ganho de alvura, %
04	48,7	75,8	35,8
07	44,9	72,2	37,8
09	47,1	73,2	35,7
10	43,3	72,0	39,9
12	45,0	72,2	37,7
14	43,2	73,6	41,3
15	46,3	73,9	37,3
16	47,4	72,2	34,3
18	47,0	73,9	36,4
20	45,7	73,7	38,0
21	43,6	70,8	38,4
23	45,7	71,9	36,4
24	44,1	72,8	39,4
26	43,4	71,5	39,3
28	46,0	74,1	37,9
33	47,1	73,8	36,2
36	48,0	75,8	36,7
48	47,2	74,2	36,4
51	44,3	70,6	37,3
52	44,8	70,8	36,7
53	46,2	73,1	36,8
61	44,1	71,8	38,6
96	43,4	70,1	38,1
97	44,8	70,4	36,4
98	47,0	72,0	34,7
99	47,1	70,7	33,4
Máximo	48,7	75,8	41,3
Mínimo	43,2	70,1	33,4
Desvio-Padrão	1,6	1,6	1,8
CV, %	3,6	2,2	4,7

Quadro 7A – Eficiência de deslignificação no tratamento DE

Clones	Kappa Pré-O₂	Kappa ODE	Eficiência, %
04	10,0	3,8	62,0
07	11,2	3,8	66,1
09	11,3	3,9	65,5
10	10,8	2,8	74,1
12	11,5	3,6	68,7
14	10,8	2,9	73,1
15	10,1	3,8	62,4
16	10,9	3,9	64,2
18	11,4	3,4	70,2
20	11,5	3,3	71,3
21	11,5	3,7	67,8
23	10,8	3,5	67,6
24	11,2	3,7	67,0
26	11,3	3,9	65,5
28	10,2	3,2	68,6
33	9,7	3,3	66,0
36	10,3	4,0	61,2
48	10,4	3,5	66,3
51	11,5	4,5	60,9
52	11,6	4,2	63,8
53	10,8	3,6	66,7
61	10,7	3,6	66,4
96	10,3	4,5	56,3
97	11,3	4,5	60,2
98	10,9	4,4	59,6
99	11,2	4,7	58,0
Máximo	11,6	4,7	74,1
Mínimo	9,7	2,8	56,3
Desvio-Padrão	0,5	0,5	4,4
CV, %	5,0	13,0	6,8

Quadro 8A – Seletividade do tratamento DE

Clones	Kappa Pré-O ₂	Kappa ODE	Visc. Pré-O ₂	Visc. ODE	Seletividade
04	10,0	3,8	23,9	22,2	3,6
07	11,2	3,8	39,2	30,8	0,9
09	11,3	3,9	34,1	27,7	1,2
10	10,8	2,8	29,8	22,6	1,1
12	11,5	3,6	33,5	30,3	2,5
14	10,8	2,9	30,5	25,4	1,5
15	10,1	3,8	31,8	25,4	1,0
16	10,9	3,9	30,9	23,9	1,0
18	11,4	3,4	40,2	31,2	0,9
20	11,5	3,3	30,8	24,0	1,2
21	11,5	3,7	37,3	31,6	1,4
23	10,8	3,5	30,5	24,6	1,2
24	11,2	3,7	36,8	29,7	1,1
26	11,3	3,9	34,9	29,4	1,3
28	10,2	3,2	28,1	24,8	2,1
33	9,7	3,3	24,2	21,2	2,1
36	10,3	4,0	35,6	30,6	1,3
48	10,4	3,5	25,0	21,8	2,2
51	11,5	4,5	25,8	23,1	2,6
52	11,6	4,2	31,2	22,0	0,8
53	10,8	3,6	26,7	21,0	1,3
61	10,7	3,6	24,0	21,5	2,8
96	10,3	4,5	20,8	19,0	3,2
97	11,3	4,5	24,2	21,0	2,1
98	10,9	4,4	21,9	19,8	3,1
99	11,2	4,7	27,9	23,0	1,3
Máximo	11,6	4,7	40,2	31,6	3,6
Mínimo	9,7	2,8	20,8	19,0	0,8
Desvio-Padrão	0,5	0,5	5,4	3,9	0,8
CV, %	5,0	13,0	18,0	15,8	47,7

Quadro 9A – Resultados gerais do branqueamento das 14 amostras pelas seqüências ODEDD e ODEDP

Clones	Consumo Cl ₂ , kg/t as						Alvura, % ISO			Visc., cP	
	*D ₀	D ₁	D ₂	**P	Total ODEDD	Total ODEDP	ODED	ODEDD	ODEDP	ODEDD	ODEDP
4	20,0	20,0	4,0	8,4	44,0	48,4	87,7	90,2	90,9	12,2	9,6
7	20,4	20,0	4,0	2,2	46,4	44,6	89,0	90,6	90,8	14,8	17,7
10	21,6	20,0	4,0	8,4	45,6	50,0	87,5	90	90,7	15,1	13,3
12	23,0	20,0	4,0	2,2	47,0	45,2	87,8	90,5	90,5	17,5	19,3
14	21,6	20,0	4,0	8,4	45,6	50,0	87,0	90,1	90,3	16,9	17,0
18	22,8	20,0	2,0	2,2	44,8	45,0	87,2	90,3	90,6	17,0	16,5
20	21,0	20,0	2,0	2,2	45,0	45,2	88,2	90,8	90,7	18,2	13,8
48	20,8	20,0	4,0	2,2	44,8	43,0	88,1	90,5	90,6	17,5	15,7
51	23,0	20,0	4,0	8,4	47,0	51,4	84,9	89,8	89,7	17,4	15,8
52	23,2	20,0	4,0	8,4	47,2	51,6	85,3	90,5	90,4	15,3	17,8
96	20,6	20,0	4,0	8,4	44,6	49,0	84,3	89,0	89,5	16,6	13,7
97	22,6	20,0	2,0	2,2	44,6	44,8	87,9	90,2	90,0	15,5	14,8
98	21,8	20,0	4,0	8,4	45,8	50,2	84,7	89,1	89,7	19,6	16,7
99	22,4	20,0	4,0	8,4	46,4	50,8	85,6	89,9	90,4	18,1	14,5

* Fk = 0,20.

** Consumo como cloro ativo.

Quadro 10A – Resultados médios da polpação, deslignificação com oxigênio (pré-O₂), tratamento DE, branqueamento e reversão de alvura das amostras provenientes 14 clones de eucalipto

Resultados	4	7	10	12	14	18	20	48	51	52	96	97	98	99
Dens., Kg/m ³	452	481	525	451	524	419	462	400	426	398	507	476	558	539
AE, % NaOH	14,6	14,7	14,6	15,7	14,6	15,2	14,6	15,5	15,2	15,1	17,2	16,1	18,0	16,3
RD, %	54,5	54,2	53,8	53,8	53,7	53,7	53,6	52,9	52,8	52,8	51,9	51,9	51,4	51,2
Kappa	16,9	16,3	17,4	17,0	16,9	16,1	16,2	17,4	16,1	17,0	16,8	16,5	16,2	16,1
Alv., % ISO	39,2	34,6	31,2	34,0	33,0	37,2	38,6	36,6	36,0	35,6	29,8	32,4	36,5	39,5
Visc., cP	47,9	46,3	47,3	48,2	46,2	75,5	53,9	67,7	36,1	48,7	31,2	37,7	31,8	38,7
HexA's, mmol/kg	55,6	51,5	45,8	51,7	51,9	57,2	55,0	54,3	50,0	51,3	53,2	54,3	51,3	52,0
Ca	2901	3120	2749	3050	2922	3252	2960	3142	3075	2998	3268	2898	3169	3001
Mg	443	516	486	483	486	543	464	468	469	486	469	581	470	474
Mn	14,2	6,3	7,6	6,3	16,2	7,0	10,1	11,5	10,6	11,1	10,5	11,6	8,6	9,6
Fe	346	204	133	170	214	181	201	209	326	191	260	196	207	152
Cu	4,3	2,6	2,3	2,3	2,0	2,0	2,8	3,2	2,9	2,8	2,9	3,1	3,5	2,8
Kappa Pré-O ₂	10,0	11,2	10,8	11,5	10,8	11,4	11,5	10,4	11,5	11,6	10,3	11,3	10,9	11,2
Alv. Pré-O ₂ , % ISO	48,7	44,9	43,3	45,0	43,2	47,0	45,7	47,2	44,3	44,8	43,4	44,8	47,0	47,1
Visc. Pré-O ₂ , cP	23,9	39,2	29,8	33,5	30,5	40,2	30,8	25,0	25,8	31,2	20,8	24,2	21,9	27,9
Perda Visc., %	50,1	15,3	37,0	30,5	34,0	46,8	42,9	63,1	28,5	35,9	33,3	35,8	31,1	27,9
Eficiência Pré-O ₂ , %	40,8	31,3	37,9	32,4	36,1	29,2	29,0	40,2	28,6	31,8	38,7	31,5	32,7	30,4
Redução Kappa, Ud.	6,9	5,1	6,6	5,5	6,1	4,7	4,7	7,0	4,6	5,4	6,5	5,2	5,3	4,9
Ganho de alv., %	19,5	22,9	27,9	24,4	23,6	20,9	15,5	22,5	18,7	20,5	31,3	27,7	22,3	16,1
Seletividade Pré-O ₂	0,3	0,7	0,4	0,4	0,4	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,6	0,4	0,5	0,5
Kappa ODE	3,8	3,8	2,8	3,6	2,9	3,4	3,3	3,5	4,5	4,2	4,5	4,5	4,4	4,7
Alv. ODE, % ISO	75,8	72,2	72,0	72,2	73,6	73,9	73,7	74,2	70,6	70,8	70,1	70,4	72,0	70,7
Eficiência ODE, %	62,0	66,1	74,1	68,7	73,1	70,2	71,3	66,3	60,9	63,8	56,3	60,2	59,6	58,0
Ganho de alv., %	35,8	37,8	39,9	37,7	41,3	36,4	38,0	36,4	37,3	36,7	38,1	36,4	34,7	33,4
Visc. ODE, cP	22,2	30,8	22,6	30,3	25,4	31,2	24,0	21,8	23,1	22,0	19,0	21,0	19,8	23,0
Alv. ODED, % ISO	87,7	89,0	87,5	87,8	87,0	87,2	88,2	88,1	84,9	85,3	84,3	87,9	85,6	85,3
Alv. ODEDD, % ISO	90,2	90,6	90,0	90,5	90,1	90,3	90,8	90,5	89,8	90,5	89,0	90,2	89,9	89,8
Rev. alvura, %ISO	87,1	87,9	86,8	88,0	88,1	87,2	88,1	88,0	87,9	88,3	87,0	87,6	87,5	87,2
Δ R ₄₅₇ , % ISO	3,1	2,7	3,2	2,5	2,0	3,1	2,7	2,5	1,9	2,2	2,0	2,6	2,4	2,9
Coordenada b	2,51	2,01	2,57	1,88	2,15	1,70	2,22	1,66	1,40	2,50	1,90	2,00	2,10	2,00
Total de Cl ₂ , %	4,4	4,4	4,6	4,7	4,6	4,5	4,3	4,5	4,7	4,7	4,5	4,4	4,6	4,6
carbonilas, gCu ₂ O/100g	0,37	0,31	0,39	0,33	0,30	0,39	0,30	0,34	0,28	0,29	0,29	0,28	0,32	0,31
carboxilas, meq/100g	6,80	6,10	6,90	5,90	5,30	6,50	5,80	5,50	5,20	5,60	5,25	5,65	5,40	5,90
HexA's, mmol/kg	0,15	0,15	0,14	0,19	0,17	0,14	0,19	0,33	0,21	0,27	0,15	0,13	0,19	0,18
Num. permanganato	0,9	0,9	0,9	0,4	0,8	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9
Lignina solúvel, %	0,15	0,16	0,14	0,06	0,16	0,18	0,08	0,09	0,10	0,12	0,09	0,1	0,10	0,09
Extrativos DCM, %	0,16	0,20	0,10	0,22	0,36	0,20	0,18	0,31	0,18	0,45	0,30	0,29	0,25	0,20
Fe, mg/kg	14,0	13,2	10,4	13,6	11,0	12,6	12,0	12,4	13,2	11,4	13,0	11,5	12,6	12,0
NCP	0,46	0,35	0,45	0,28	0,43	0,38	0,34	0,32	0,29	0,30	0,28	0,27	0,30	0,35
Viscosidade ODEDD, cP	12,2	14,8	15,1	17,5	16,9	17,0	18,2	17,5	17,4	15,3	16,6	15,5	18,1	21,0
Alvura ODEDP, % ISO	90,9	90,8	90,7	90,5	90,3	90,6	90,7	90,6	89,7	90,4	89,5	90,0	90,4	90,2
Rev. de alvura, %ISO	89,6	89,6	89,4	89,2	89,1	89,5	89,5	89,3	88,6	89,1	88,2	88,9	89,1	89,0
Δ R ₄₅₇ , % ISO	1,3	1,2	1,3	1,3	1,2	1,1	1,2	1,3	1,1	1,3	1,3	1,1	1,3	1,2
Coordenada b	1,08	1,02	1,08	1,09	0,88	0,99	1,03	1,07	1,11	1,09	0,92	1,00	0,85	0,90
Total de Cl ₂ , %	4,8	4,3	5,0	4,5	5,0	4,5	4,3	4,3	5,1	5,2	4,9	4,5	5,0	5,1
carbonilas, gCu ₂ O/100g	0,19	0,20	0,23	0,18	0,17	0,18	0,25	0,23	0,26	0,24	0,23	0,22	0,24	0,18
carboxilas, meq/100g	7,90	7,60	7,80	7,70	7,50	7,10	7,20	7,80	6,90	7,70	7,30	7,13	7,23	6,90
HexA's, mmol/kg	0,32	0,20	0,19	0,15	0,16	0,17	0,19	0,15	0,17	0,16	0,16	0,18	0,18	0,17
Num. de permanganato	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5	0,8	0,7	0,7	0,7	0,5
Lignina solúvel, %	0,15	0,10	0,11	0,12	0,13	0,15	0,05	0,13	0,07	0,05	0,22	0,1	0,08	0,10
Extrativos DCM, %	0,20	0,26	0,14	0,23	0,18	0,20	0,22	0,28	0,26	0,19	0,23	0,20	0,20	0,19
Fe, mg/kg	14,4	10,4	9,0	9,6	9,9	9,0	9,6	9,2	9,6	8,4	10,8	9,5	10,2	10,5
NCP	0,15	0,14	0,20	0,16	0,14	0,13	0,14	0,15	0,09	0,11	0,14	0,13	0,12	0,16
Viscosidade ODEDP, cP	9,6	17,7	13,3	19,3	17,0	16,5	13,8	15,7	15,8	17,8	13,7	14,8	14,5	17,4