

DEUSANILDE DE JESUS SILVA

**IMPACTO DA QUALIDADE DA MADEIRA NA DESLIGNIFICAÇÃO,
NO BRANQUEAMENTO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
MECÂNICAS DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Ciência Florestal,
para obtenção do título de “Magister
Scientiae”

Viçosa
Minas Gerais – Brasil
Novembro - 1996

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

T

S586i
1996

Silva, Deusanilde de Jesus, 1963-

Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto / Deusanilde de Jesus Silva. – Viçosa : UFV, 1996. 103p. : il.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

1. Madeira - Qualidade. 2. Polpação kraft. 3. Polpa de madeira - Branqueamento. 4. Papel - Qualidade. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

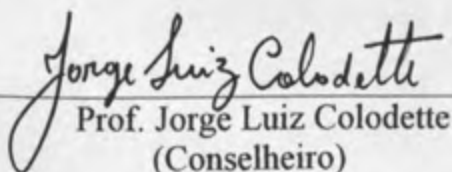
CDO. adapt. CDD. 634.9861

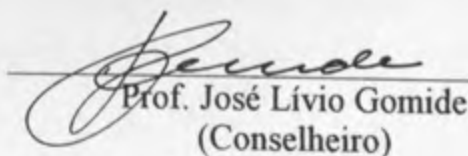
DEUSANILDE DE JESUS SILVA

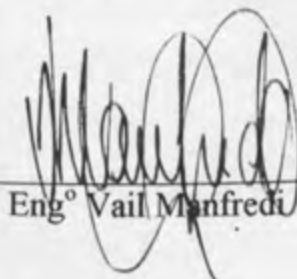
**IMPACTO DA QUALIDADE DA MADEIRA NA DESLIGNIFICAÇÃO,
NO BRANQUEAMENTO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS
DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO**

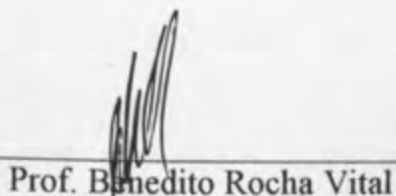
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Ciência Florestal, para obtenção do título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 29 de julho de 1996.


Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)


Prof. José Lívio Gomide
(Conselheiro)


Engº Vail Manfredi


Prof. Benedito Rocha Vital


Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTO

A Deus.

À minha família.

Aos meus amigos.

Ao meu namorado Piotr.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida.

À Veracruz Florestal Ltda., por meio do Sr. Paulo Neves Silveira, pelo fornecimento e fornecimento das madeiras para realização deste trabalho.

Aos engenheiros Vair Manfredi e Carlos Augusto A. Santos (Balsa Saldanha S/A); Francisco Gomes Júnior (Votomina Celulose e Papel S/A); Paulo Mendes (Champion Papel e Celulose Ltda.); e Anácio Schmitt (Celulose Saldanha S/A), pelas visitas técnicas às respectivas unidades feitas durante a realização deste trabalho.

À Engenheira Alfredo Mukfinski (Aracruz Celulose S/A), pela realização das análises nos laboratórios desta empresa.

AGRADECIMENTO

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação, pela motivação, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela amizade no decorrer do curso e deste trabalho.

Aos professores Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide, pela amizade, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pelas sugestões durante o curso e pela realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

À Veracruz Florestal Ltda., por meio do Sr. Paulo Neves Silveira, pelo apoio financeiro e fornecimento das madeiras para realização deste trabalho.

Aos engenheiros Vail Manfredi e Carlos Augusto A. Santos (Bahia Sul Celulose S/A); Francides Gomes Júnior (Votorantim Celulose e Papel S/A); Guido Céspedes (Champion Papel e Celulose Ltda.); e Acácio Schmitt (Celulose Catarinense S/A), pelas visitas técnicas às respectivas unidades fabris durante a fase inicial deste trabalho.

Ao engenheiro Alfredo Mokfienski (Aracruz Celulose S/A), pela realização de parte das análises nos laboratórios desta empresa.

Aos engenheiros Vail Manfredi e Cláudio Carneiro (Bahia Sul Celulose S/A), por viabilizarem a realização de parte das análises nas instalações laboratoriais desta fábrica.

Ao Fernando Estanciole (DEF - Dendrologia), pela ajuda nas análises morfológicas das madeiras.

Ao amigo e colega de curso José Mauro de Almeida, pela imensurável contribuição.

Aos colegas de pós-graduação, pela convivência e amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela ajuda e amizade.

Aos funcionários da Biblioteca Central Flora Monteiro, Ricardo Nunes e Luciano Pereira, pela ajuda nas fases de levantamento bibliográfico e normalização das referências bibliográficas.

A todas as pessoas amigas que, direta ou indiretamente, sempre prontas e solidárias, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

DEUSANILDE DE JESUS SILVA, filha de Deijaniro Jonas da Silva e Terezinha Cardoso da Silva, nasceu em 28 de junho de 1963, em Lagarto-SE.

Em 1982, ingressou no Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, graduando-se em fevereiro de 1987.

Em setembro de 1987, iniciou o II Curso Latino-Americano de Especialização em Celulose e Papel no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo - CTCP - USP - São Paulo, concluindo-o em maio de 1988.

De maio de 1988 a setembro de 1989, trabalhou na Copene Energética S/A (COPENER S/A) como engenheira de um projeto de fábrica de celulose em Salvador - BA e, de setembro de 1989 a dezembro de 1991, trabalhou na Nordeste Celulose S/A (NORCELL S/A) como engenheira assistente da coordenação de projeto na área de tratamento de água de processo e de alimentação de caldeiras de alta pressão e efluentes, em Guaíba - RS.

Em agosto de 1993, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de "Magister Scientiae" e defendendo tese em 29 de julho de 1996.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Qualidade da madeira.....	4
2.1.1. Influência das características da madeira nas propriedades do papel.....	6
2.1.1.1. Anatômicas.....	6
2.1.1.1.1. Espessura da parede celular.....	7
2.1.1.1.2. Número de fibras por grama de polpa e “coarseness”.....	7
2.1.1.2. Características físicas.....	8
2.1.1.3. Composição química.....	10
2.2. Qualidade da polpa para produção de papel.....	12
2.2.1. Qualidade da polpa não-branqueada.....	13
2.2.2. Qualidade da polpa após deslignificação com oxigênio.....	16
2.2.3. Qualidade da polpa após branqueamento.....	19
2.2.4. Refino.....	23

	Página
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Métodos.....	26
3.2.1. Características anatômicas da madeira.....	26
3.2.2. Procedimentos analíticos.....	26
3.2.3. Polpação.....	28
3.2.4. Deslignificação com oxigênio (O)	29
3.2.5. Branqueamento das polpas.....	30
3.2.5.1. Estádio de dioxidação (D) - seqüência ECF.....	31
3.2.5.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop) - seqüência ECF.....	33
3.2.5.3. Estádio de ozonização (Z) - seqüência TCF.....	34
3.2.5.4. Superquelação - seqüência TCF.....	37
3.2.5.5. Estádio de peróxido de hidrogênio pressurizado (PO) - seqüência TCF.....	38
3.2.6. Testes físico-mecânicos e ópticos das polpas.....	38
3.2.7. Análise dos resultados.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1. Qualidade da polpa não-branqueada.....	42
4.2. Qualidade de polpa deslignificada com oxigênio.....	44
4.3. Qualidade de polpa após os branqueamentos ECF e TCF.....	47
4.3.1. Seletividade das seqüências.....	47
4.3.2. Estabilidade de alvura	48
4.3.3. Consumo de reagentes.....	49
4.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas.....	51
4.4.1. Polpas não-refinadas.....	51
4.4.2. Polpas refinadas.....	56
4.4.2.1. Índice de rasgo.....	57
4.4.2.2. Índice de arrebentamento.....	60
4.4.2.3. Módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação.....	60
4.4.2.4. Peso específico aparente e volume específico aparente.....	67
4.4.2.5. Resistência à passagem de ar.....	68
4.4.2.6. Lisura Gurley.....	72
4.4.2.7. Propriedades ópticas.....	74
4.4.2.8. Refino.....	78

5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
APÊNDICE.....	93

EXTRATO

SILVA, Dezanilde de Jesus, M.S. Universidade Federal de Viçosa, novembro de 1996. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto. Professor Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Professores Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

No presente trabalho foram estudadas duas madeiras de híbridos clonais de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. Foram produzidas polpas em dois níveis de deslignificação e branqueadas por seqüências ECF e TCF. A densidade básica, a composição química e as dimensões de fibras das madeiras foram determinadas. A madeira de mais fácil deslignificação (MI) no cozimento apresenta menor consumo de reagentes e maiores rendimentos de puridade. A eficiência e a seletividade de deslignificação com oxigênio foram superiores para a polpa de madeira de mais difícil deslignificação (MD), embora para o mesmo tipo de madeira as seletividades tendam a ser iguais. A seqüência TCF causou acentuada redução da viscosidade da polpa. Contudo, não houve convergência das viscosidades com a utilização da seqüência ECF. Esse efeito é atribuído à ação de branqueamento e não à qualidade da madeira. De forma geral, as polpas não-refinadas de madeira MI apresentaram melhores valores de propriedades de resistência, maiores propriedades ópticas

EXTRATO

SILVA, Deusanilde de Jesus, M.S. Universidade Federal de Viçosa, novembro de 1996. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto.** Professor Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Professores Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

No presente trabalho foram estudadas duas madeiras de híbridos clonais de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. Foram produzidas polpas em dois níveis de deslignificação e branqueadas por seqüências ECF e TCF. A densidade básica, a composição química e as dimensões de fibras das madeiras foram determinadas. A madeira de mais fácil deslignificação (MI) no cozimento apresentou menor consumo de reagentes e maiores rendimentos depurados. A eficiência e a seletividade da deslignificação com oxigênio foram superiores para a polpa da madeira de mais difícil deslignificação (MII), embora, para o número kappa mais alto, as seletividades tendam a ser iguais. A seqüência TCF causou acentuada redução da viscosidade das polpas. Contudo, não houve comprometimento desse parâmetro com a utilização da seqüências ECF. Esse efeito é atribuído à seqüência de branqueamento e não à qualidade da madeira. De forma geral, as polpas não-refinadas da madeira MII apresentaram maiores valores de propriedades de resistência, maiores propriedades ópticas

e maiores índices de retenção de água. Quando refinadas, mostraram tendência de menor consumo de energia. Ainda, suas propriedades ópticas foram mais elevadas e pouco afetadas pelos níveis de deslignificação e pelas seqüências de branqueamento. As propriedades físico-mecânicas das polpas após refino apresentaram variações menos acentuadas do que as propriedades ópticas. A opacidade das polpas da madeira MI mostrou-se mais sensível à ação de refino. Embora a diferença entre as densidades básica das madeiras e a composição química tenham sido semelhantes, exceto o teor de extrativos em etanol-tolueno, seus comportamentos nas etapas de processamento apresentaram expressivas diferenças. Isso demonstra que apenas a composição química e a densidade básica não são parâmetros suficientes para seleção de madeiras. O número de fibras por grama de polpa influenciou acentuadamente a opacidade e as propriedades de resistência das polpas, devendo ser considerado como um fator de seleção de árvores. Considerando a madeira de mais fácil deslignificação no cozimento, o número kappa mais baixo e a seqüência ECF, em geral, os valores de propriedades físico-mecânicas e ópticas determinados apresentaram diferenças da ordem de 47%, 19% e 34% para as polpas não-refinadas e 35%, 18% e 47% para as polpas refinadas, que foram atribuídas, respectivamente, à qualidade da madeira, ao nível de deslignificação e à seqüência de branqueamento.

ABSTRACT

SILVA, Deusanilde de Jesus, MS., Universidade Federal de Viçosa, November, 1996. **Impact of wood quality on delignification, bleaching, and physico-mechanical properties of eucalyptus kraft pulp.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee members: Jorge Luiz Colodette and José Lívio Gomide.

Pulp production from the wood of two clones of a *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* hybrid was studied at two delignification levels with subsequent bleaching by either ECF or TCF sequences. Wood basic density, chemical composition, and fiber dimensions were determined previously to experiments. The wood most easily delignified during cooking (MI) consumed less chemicals and produced higher screen yields. Higher efficiency and selectivity of oxygen delignification were obtained for the wood showing harder delignification (MII). However, for higher kappa numbers, the selectivity tended to be the same for both MI and MII. TCF sequence greatly reduced pulp viscosity. Such intense reduction, not observed for ECF, was attributed to the bleaching sequence rather than to wood quality. Unrefined MII-derived pulp showed higher values for resistance properties, optical characteristics, and water retention (WRV). A trend towards lesser energy consumption during processing was observed for MII-derived pulps after refining. Also, the values for the optical

characteristics of MII-derived pulps were higher than those of MI-derived ones, being little affected by the levels of delignification and the bleaching sequences. The physical and mechanical properties of the pulps showed less variation after refining than did the optical characteristics. MI-derived pulp opacity was more sensitive to refining. Although wood basic density and chemical composition were similar, excluding the content of extractives in ethanol-toluene, MI and MII behavior during the processing steps greatly differed from each other, which demonstrates that wood density and chemical composition data are not sufficient for wood selection. The number of fibers per gram of pulp affected the opacity and the resistance of the pulps and, therefore, should be considered an important factor for tree selection. Considering MI wood, the lowest kappa number, and the ECF sequence, values for physical, mechanical and optical properties showed differences in the order of 47%, 19% and 34% for unrefined pulp, and of 35%, 18% and 47% for refined pulp that were attributed to wood quality, delignification level and bleaching sequence, respectively.

1. INTRODUÇÃO

Considerando a crescente demanda de madeira, o governo brasileiro criou, a partir de meados da década de 60, linhas de incentivos fiscais que contemplavam, entre outros, o florestamento e, ou, os reflorestamentos. Como consequência destes incentivos, uma série de plantios de *Pinus spp.* e, principalmente, *Eucalyptus spp.*, muitas vezes sem um objetivo específico, foram realizados. Em razão de seu rápido crescimento e sua grande adaptabilidade às condições edafoclimáticas brasileiras, o eucalipto passou a ser visto como fonte potencial de matéria-prima para o setor de produção de polpa e papel. A partir de então, diversos estudos foram realizados, viabilizando sua utilização. Outro fator relevante é o reconhecimento no meio celulósico-papeleiro de que as fibras de eucalipto possuem características peculiares que contribuem de forma favorável com parâmetros de qualidade de determinados tipos de papéis, tais como os de imprimir, os de escrever e os do tipo "tissue". Assim, empresas e instituições de pesquisa passaram a se dedicar ao seu melhoramento, com vistas a incrementos qualitativos e quantitativos, à adequação ambiental, à redução de custos de produção e às demandas mercadológicas. Em aproximadamente três décadas de pesquisas, os resultados são considerados realmente satisfatórios.

Atualmente são utilizadas técnicas que permitem a reprodução de árvores

com características genéticas idênticas e, ou, semelhantes às das árvores-mãe e até permitem uma manipulação do material genético de forma a contribuir, em maior ou menor proporção, com a fixação de parâmetros que hoje são comprovadamente conhecidos pelo seu favorecimento na melhoria da qualidade de determinados tipos de papéis. Esse sucesso foi alcançado porque o eucalipto possui variabilidade genética favorável ao melhoramento, ou seja, a alteração de algumas das suas características físico-químicas e anatômicas tornou-se possível por meio de sua capacidade de hibridação e herdabilidade de características positivas de seu progenitor em intensidades distintas. Entretanto, a reavaliação da qualidade dessa matéria-prima é estrategicamente necessária, considerando as recentes modificações na tecnologia dos processos de produção de polpas branqueadas e possíveis mudanças nas necessidades do mercado consumidor.

Como consequência das inovações tecnológicas houve maior preservação das características de resistência das fibras, graças ao desenvolvimento de processos de polpação mais seletivos. Outra alternativa tecnológica utilizada na indústria de polpa, para melhorias de rendimentos ou da qualidade de polpa, é a utilização de aditivos químicos. Alguns dos aditivos mais utilizados são a antraquinona e o polissulfeto. Estes aditivos favorecem as reações de deslignificação e inibem as reações de degradação dos carboidratos durante a polpação.

Depois da descoberta da polpação kraft como processo mais seletivo do que os processos existentes há mais de um século, não ocorreram modificações significativas na química do processo em si. Contudo, nas etapas subsequentes, foram introduzidos compostos menos seletivos à deslignificação e ao branqueamento, os quais degradam mais os carboidratos em relação aos compostos à base de cloro outrora utilizados.

Apesar de se verificar a influência de processo nas características das fibras de polpas, alguns estudos sobre qualidade de matéria-prima têm sido, porém, extrapolados para distintos processos, embora baseados apenas em um. As características de qualidade do produto apresentam variações que vão desde a qualidade da madeira até a etapa de acabamento. Entretanto, entre os critérios de

seleção de matéria-prima utilizados, poucos ou nenhum têm considerado os potenciais das novas modificações tecnológicas, podendo algumas destas matérias-primas até terem sido descartadas, quando poderiam apresentar maior desempenho para fabricação de determinado produto. A não-adoção desses critérios, de certa forma, é compreensível, uma vez que estudos minuciosos tornariam o processo de seleção mais oneroso. Outra dificuldade é a reprodução dessas tecnologias em escala laboratorial.

Hoje em dia, com o desenvolvimento de equipamentos mais sofisticados, é possível estudar de forma mais aprofundada algumas dessas características, o que, em épocas anteriores, era impraticável. Assim, determinações como o número de fibras por grama de polpa, "coarseness", teor de lignina guaiacil/siringil, identificação e quantificação de carboidratos, entre outras, têm contribuído na explicação do efeito das características da madeira nas propriedades do papel, bem como no seu comportamento perante as etapas do processo.

O comportamento da matéria-prima, madeira ou polpa, depende fundamentalmente de seus comportamentos nas etapas anteriores. Sendo assim, um ponto importante da seleção de árvores, após definidos o processo a ser utilizado e o tipo de produto final, é o conhecimento do seu comportamento nas diversas etapas de produção de polpa e papel.

Levando em conta essas preocupações, este trabalho tem como objetivo verificar o efeito do potencial tecnológico de duas matérias-primas, previamente melhoradas e com diferentes qualidades, na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades da polpa, considerando dois níveis de deslignificação e duas tecnologias de branqueamento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Qualidade da madeira

Na utilização da madeira para produção de polpa para fabricação de papel, dois aspectos têm sido considerados relevantes: maior rendimento com qualidade e menor teor de sólidos para o sistema de recuperação.

Por um longo período, as madeiras de folhosas, das quais faz parte o eucalipto, foram consideradas material de qualidade inferior por muitos fabricantes de papel. Contudo, essa situação já se reverteu, graças à redução da oferta de fibra longa, ao baixo custo de produção da madeira de eucalipto e, principalmente, ao desenvolvimento de tecnologias que permitem produzir polpa e papel de alta qualidade a partir de madeira de fibra curta (FOELKEL e ZVINAKEVICIUS, 1980). Além dessas vantagens, outras razões para o aumento da utilização do eucalipto para fabricação de polpa no Brasil são o seu rápido desenvolvimento e sua grande adaptabilidade às condições edafoclimáticas locais. Hoje é reconhecido que as fibras da madeira de eucalipto possuem características que favorecem a qualidade de papéis de imprimir, escrever e "tissue", para os quais esta matéria-prima vem sendo muito utilizada.

Um dos fatores típicos da madeira de eucalipto que permitiu a melhoria

de sua qualidade foi a grande variabilidade entre espécies (HILLIS, 1991; CLARKE e WESSELS, 1995). Essa amplitude de variação, aos poucos, tem possibilitado que sejam selecionadas madeiras para usos específicos (HILLIS, 1991), o que tem sido a base de sustentação de seu melhoramento genético. Associado à grande variabilidade, a capacidade de herdabilidade de características tem contribuído para o atendimento da demanda de qualidade do produto. Um dos estudos mais recentes sobre herdabilidade de características da madeira (parâmetros florestais e características químicas, morfológicas e de cozimento) foi realizado por BERTOLUCCI et al. (1992). Este estudo mostra que a densidade básica e o teor de pentosanas apresentam maiores valores de herdabilidade do que, por exemplo, o teor de lignina e extrativos.

Estudos relacionados com o melhoramento da qualidade da madeira de eucalipto e sua influência nas propriedades do papel vêm sendo realizados em muitas empresas e instituições de pesquisa em nível mundial. Desde a introdução desse gênero no Brasil, estudos com o objetivo de caracterização da madeira (BARRICHELO e BRITO, 1977; GONZAGA, 1983; SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991), para encontrar correlações entre as características físicas ou químicas da madeira e as propriedades do papel (DEMUNER et al., 1991; CARPIM et al., 1987; DE VASCONCELLOS DIAS e CLÁUDIO-DA-SILVA JR., 1985), para encontrar influência da interação genótipo x ambiente (DEMUNER e BERTOLUCCI, 1993) e genótipo x ambiente x idade de corte (BERTOLUCCI et al., 1995) e para observar o efeito do espaçamento de plantio das árvores na ocorrência de madeira de reação e nas propriedades do papel (GARLET, 1994), têm contribuído de forma significativa para a melhoria da qualidade e uniformidade da madeira.

Em um programa de melhoramento florestal objetivando a produção de polpa comercial, devem merecer especial atenção as propriedades do produto e as modificações de processos e tecnologias. Independentemente da matéria-prima, em geral, o programa deve ser concentrado em estudos de efeitos da morfologia e composição química da fibra sobre várias combinações de propriedades do papel demandadas pelo cliente (CAMPINHOS JR. e CLÁUDIO-DA-SILVA JR., 1990).

Além do conhecimento do potencial da matéria-prima para fabricação de papel e da necessidade de mercado, BERTOLUCCI et al. (1992) revelam que o sucesso da implantação de um programa de melhoramento florestal consiste, também, do empenho da área florestal e da sintonia perfeita desta área com a área industrial.

Nos últimos anos tem sido enfatizado o melhoramento da uniformidade da matéria-prima a ser utilizada nas indústrias de celulose. Isto tem por objetivo melhorias qualitativas da polpa, com intuito de atender à crescente concorrência mundial. Uma das técnicas que contribuiu para este objetivo foi a implantação de florestas clonadas. Esta técnica trouxe resultados favoráveis à uniformidade e qualidade da madeira e da polpa (BERTOLUCCI et al., 1995). Embora seja conhecida a uniformidade das florestas clonadas, originadas de matrizes selecionadas, ainda é possível verificar diferenças de comportamento desse material perante as tecnologias que vêm sendo utilizadas na conversão de madeira em polpa, pois a seleção de matéria-prima visando uniformidade e qualidade é baseada, principalmente, no fato de que algumas características anatômicas, físicas e químicas da madeira exercem efeito sobre as propriedades do papel.

2.1.1. Influência das características da madeira nas propriedades do papel

As características da madeira que possuem influência na qualidade do papel podem ser classificadas como: anatômicas, físicas e químicas. HILLIS (1972) cita a densidade básica, o comprimento de fibra, os extrativos e a permeabilidade da madeira, como critérios de qualidade considerados importantes na produção de celulose para a indústria de papel.

2.1.1.1. Anatômicas

A madeira de folhosa, como o caso do eucalipto, caracteriza-se por sua heterogeneidade e complexidade, sendo constituída de elementos celulares com funções específicas. Os principais elementos que a constituem são: as fibras, os

elementos de vasos e as células de parênquima e do raio (ESAU, 1974).

Entre as características anatômicas que vêm sendo estudadas e que exercem influência nas propriedades do papel, apresentando correlações significativas, estão: espessura da parede celular, número de fibras por grama de polpa e "coarseness".

2.1.1.1.1. Espessura da parede celular

Das características morfológicas das fibras, a espessura da parede celular tem sido considerada de grande importância na qualidade da polpa. A flexibilidade, ou melhor, a capacidade de colapsamento da fibra, aumenta com a redução da espessura da parede celular, enquanto a sua resistência mecânica diminui (PAAVILAINEN, 1994; JANG et al., 1995).

Segundo CAMPINHOS JR. e CLÁUDIO-DA-SILVA JR. (1990) fibras com maiores espessuras de parede e menores diâmetros de lúmen apresentam menores flexibilidades quando comparadas com fibras de paredes menos espessas e maiores diâmetros de lúmen. Durante a formação da folha, as fibras com maiores graus de colapsamento promovem maior número de ligações interfibras, maiores resistências à tração e ao arrebentamento e maior peso específico aparente. Por outro lado, a resistência ao rasgo, para polpas refinadas, é muito influenciada pela resistência intrínseca da fibra, logo, uma maior espessura de parede favorece essa propriedade, pois fibras mais espessas são também mais resistentes. Estudos experimentais desenvolvidos por esses autores indicam que fibras rígidas são normalmente obtidas de madeiras com maiores espessuras de paredes e maiores densidades básicas.

2.1.1.1.2. Número de fibras por grama de polpa e "coarseness"

O comprimento médio das fibras de uma determinada polpa é considerado uma propriedade importante, sendo comumente utilizado como índice de qualidade. O número de fibras por grama de polpa está relacionado com

o comprimento médio e, conseqüentemente, com o peso das fibras, sendo uma característica que influencia positivamente as propriedades ópticas do papel (coeficiente de dispersão de luz e opacidade), em razão do elevado número de espaços intercelulares, que faz com que a luz atravesse mais interfaces fibra-ar (CARPIM et al., 1987). Essa propriedade da polpa é muito importante para produção de papel para impressão e escrita. Esses autores concluíram que polpas contendo maior número de fibras por grama produzem papéis: a) com maiores coeficientes de dispersão de luz e opacidade, existindo alta correlação linear entre esse parâmetro e as propriedades ópticas do papel; b) com melhores propriedades de resistência, as quais dependem do grau de ligação interfibras; e c) com maior resistência à passagem de ar.

As propriedades de resistência de papéis são também favorecidas com o aumento do número de fibras por grama, em razão de proporcionar maior número de ligações interfibras, independentemente do seu grau de colapsamento.

O "coarseness", expresso pelo peso de fibras por unidade de comprimento, é influenciado pela espessura e densidade da parede celular das fibras. Assim, aumento na largura da fibra, ou redução do diâmetro do lúmen, pode provocar aumento de peso por unidade de comprimento e, conseqüentemente, aumento no valor de "coarseness" (CARPIM et al., 1987).

2.1.1.2. Características físicas

Embora as madeiras apresentem composições químicas diferentes, KLINE (1991) revela que essas diferenças são menos importantes do que as variações das características físicas.

A densidade básica aparente é influenciada por vários parâmetros físicos e químicos da madeira. Essa característica física é comumente determinada quando se deseja conhecer a qualidade da madeira (FOELKEL et al., 1990; SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991) e é definida pela relação entre a sua massa seca e o volume verde correspondente (VITAL, 1984). Além de fácil determinação, a densidade básica aparente correlaciona-se tanto com os

constituintes químicos da madeira quanto com as propriedades físico-mecânicas do papel e também dá indicação do comportamento da madeira perante a etapa de polpação, influenciando diretamente na produtividade do digestor. É uma característica bastante variável, principalmente quando se refere às folhosas, as quais possuem estrutura anatômica complexa quando comparadas às madeiras de coníferas. A densidade básica da madeira é bastante abrangente, podendo ser influenciada por uma série de fatores: a) tipo, quantidade e distribuição dos elementos celulares na estrutura da madeira (HILLIS, 1972), causando variações na densidade básica no sentido longitudinal e transversal do tronco (PANSHIN e ZEEUW 1980); b) dimensões anatômicas, idade e teor de madeira juvenil e adulta (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991); c) espécie (DURLO, 1991); d) teor de cerne/alburno; e e) teor de madeira de reação (PANSHIN e ZEEUW, 1980).

A densidade da madeira é fortemente influenciada pela espessura da parede celular, logo as propriedades do papel que dependem do grau de colapsamento das fibras e da sua conformabilidade na estrutura do papel serão influenciadas, como por exemplo a resistência à tração e ao arrebentamento (DEMUNER et al., 1991). Por outro lado, para papel refinado, as propriedades que se correlacionam com a resistência das fibras, individualmente, comportam-se de maneira favorável, como por exemplo a resistência ao rasgo. Os autores ainda afirmam que fibras com maiores espessuras de paredes produzem papéis com estrutura mais aberta e superfície mais irregular, com maiores volumes específicos aparentes e opacidade.

No processo de produção de polpa, a densidade básica influencia, principalmente, no rendimento do digestor, consumo volumétrico de madeira e teor de rejeitos. Segundo STOREBRATEN (1986), madeira com baixa densidade básica é um fator indesejável, pois aumenta o consumo volumétrico e reduz a capacidade de produção. Em estudo realizado por DE VASCONCELLOS DIAS e CLÁUDIO-DA-SILVA JR. (1985), em que foram estudadas árvores de híbridos naturais de *Eucalyptus grandis* de mesma idade e com densidade básica variando de 418 a 666 kg/m³, os autores revelam que o rendimento de polpação aumenta

quando a densidade básica varia de 418 a, aproximadamente, 470 kg/m³, e decresce continuamente até densidades em torno de 666 kg/m³, acompanhado de constante aumento no teor de rejeitos, embora tenha sido verificado crescente aumento da capacidade produtiva do digestor.

2.1.1.3. Composição química

Nas árvores, a fotossíntese produz glicose, que constitui as cadeias de celulose, e outros açúcares, os quais não estão incluídos na estrutura da celulose, porém localizam-se na parede celular, originando outros carboidratos: as hemiceluloses. Outro componente encontrado na parede celular é a lignina, que age como substância cimentante (KLINE, 1991). A maior parte da celulose não ocorre de forma isolada, suas cadeias dão origem às microfibrilas que, por sua vez, formam agregados com forma estrutural organizada e cristalina e alguns pontos amorfos. A organização estrutural da celulose é importante, pois a torna pouco acessível e, conseqüentemente, menos reativa. Os feixes de microfibrilas dão origem às fibrilas que se encontram dispostas em diferentes orientações nas paredes celulares. A parede da fibra é dividida, basicamente, em paredes primária (P) e secundária (S), sendo esta composta por três camadas (S1, S2 e S3). A camada S2 é a mais volumosa, representando, em geral, cerca de 68% a 78% do total da fibra. A parede primária apresenta ângulo fibrilar de, aproximadamente, 85° em relação ao eixo longitudinal da fibra, e as camadas S1, S2 e S3 apresentam 50-70°, 10-30° e 60-90°, respectivamente (PANSHIN e ZEEUW, 1980).

A celulose caracteriza-se por ser um polímero de peso molecular e grau de polimerização altos, quando comparada com as hemiceluloses. A polpa, após tratamento químico da madeira, possui fibras com cadeias de celulose suficientemente grandes, que conferem resistência necessária aos esforços aplicados na formação da folha de papel. Entretanto, as hemiceluloses constituem-se de polímeros de baixo peso molecular e com cadeias laterais, caracterizando-se como uma estrutura amorfa, acessível e reativa quando

comparadas às estruturas, quase totalmente, cristalinas da celulose, porém com a cadeia central apresentando resistências aos tratamentos alcalinos utilizados para individualização das fibras. Esses tratamentos solubilizam as cadeias laterais das estruturas das xilanas, no caso de folhosas, possibilitando sua adesão às superfícies das fibras de celulose com o aparecimento de zonas amorfas, proporcionando-lhes maior atração por água em razão da presença de maiores teores de grupos polares. Essas zonas conferem às fibras maior susceptibilidade à fibrilação interna e externa, facilitando o tratamento mecânico, com redução de energia consumida, para obter polpas com determinado grau de refino (CLARK, 1985; DEMUNER et al., 1991). Segundo GENCO et al. (1990), as hemiceluloses aumentam o rendimento da polpação, melhoram as propriedades de resistência da polpa e são importantes na determinação da interação química entre fibras, água e uma variedade de reagentes químicos utilizados no processo de fabricação de papel.

Outros constituintes da madeira que merecem atenção são os teores de ligninas e extrativos. Segundo Hillis e Brown, 1978, citados por DE VASCONCELLOS DIAS e CLÁUDIO-DA-SILVA JR. (1985), as características químicas da madeira, em particular os teores de extrativos e de lignina, são importantes, especialmente com referência ao desempenho durante a polpação e o branqueamento. A presença de compostos fenólicos tende a aumentar o consumo de produtos químicos durante o cozimento, reduzindo o rendimento e alterando as características do licor residual.

Em um trabalho de revisão bibliográfica realizado por MOUNTEER et al. (1994) foram citados os seguintes aspectos sobre lignina da madeira de fibra curta: a) existe diferença entre a relação lignina guaiacil/siringil para diferentes espécies, e esta relação varia de 20% a 60%; b) a lignina da parede secundária possui duas vezes mais grupos fenólicos livres do que a lignina da lamela média composta, e esta possui maior teor de p-hidrofetilpropano, sendo, conseqüentemente, mais condensada e menos reativa; c) as madeiras de fibras curtas normais de clima temperado contêm 20-28% de lignina, embora as tropicais possam ter teores de lignina acima de 30%; e d) mais de 2/3 das

unidades de fenilpropano da lignina são unidas por ligações éter e o restante por ligações carbono-carbono.

Segundo PEREIRA et al. (1994), existe relação entre a carga alcalina e o teor de lignina siringil na amostra de clones de eucalipto plantados no mesmo tipo de solo. Estes autores relatam que, quanto maior o teor de lignina siringil, menor a relação de lignina guaiacil/siringil e menor a carga alcalina a ser aplicada no cozimento. Segundo Chiang e Funaoka (1990) e Sarkanen (1971), citados por PEREIRA et al. (1994), a relação lignina guaiacil/siringil de diversos tipos de madeiras está relacionada proporcionalmente com a capacidade de deslignificação e ausência de condensação de lignina durante o cozimento.

2.2. Qualidade da polpa para produção de papel

A manutenção do sucesso do melhoramento florestal, objetivando maior produtividade e melhor qualidade de fibra, depende expressivamente das etapas de produção de polpas não-branqueada e branqueada, considerando as diversas tecnologias, as variáveis de processo e as flutuações de parâmetros operacionais. Sendo assim, é importante considerar que a qualidade da fibra e os processos de polpação e branqueamento da polpa afetam a produção de papel e as suas propriedades.

Quando se deseja utilizar a madeira para produção de polpa e papel, é importante considerar que a qualidade da polpa é função da matéria-prima, do tipo de processo e da interação entre estas duas variáveis.

Segundo PAAVILAINEN (1994), na prática, o potencial das fibras de madeira para a fabricação de papéis não é utilizado em sua totalidade, pois parte deste potencial é perdida durante a polpação química, especialmente a resistência intrínseca da fibra. Essa conclusão também é válida para a etapa seguinte, o branqueamento, em razão dos tipos de reações que afetam os constituintes químicos da parede celular. Esse autor explica que a composição química da parede celular e superfície da fibra, assim como o comprimento das cadeias de celulose e hemiceluloses, são modificados durante esses tratamentos. Uma linha

de pesquisa considerando a qualidade da madeira e sua utilização para produção de polpa vem sendo realizada por alguns pesquisadores, no sentido de identificar as perdas do potencial de resistência das fibras durante as diversas etapas do processo (MACLEOD, 1987; DAMLIN e AGNEUS, 1990; ALÉN et al., 1990). Segundo TIKKA et al. (1991) e MACLEOD et al. (1994), em média 25% do potencial de resistência ao rasgo e à tração é perdido entre o interior do digestor e a descarga da polpa não-branqueada de madeira de conífera. Resultados semelhantes também foram encontrados para processos de cozimento contínuos e descontínuos modificados.

KOCUREK (1994), considerando as principais áreas de operação de uma fábrica de celulose que possuem influência na resistência da polpa, concluiu que: a) as variáveis de qualidade da madeira que podem afetar a resistência da polpa são a densidade básica da madeira, as espécies e o gênero, e as fibras de coníferas produzem polpa de maior resistência do que as fibras de folhosas; b) a variação do número kappa decorrente da não-uniformidade de operação do digestor possui efeito negativo na resistência da polpa; c) a utilização de oxigênio e ozônio no branqueamento, bem como a utilização imprópria de hidróxido de sódio, podem causar redução da resistência da polpa, comprometendo sua utilização.

2.2.1. Qualidade da polpa não-branqueada

A busca por polpas alcalinas mais resistentes iniciou-se com a famosa descoberta de DAHL, nos anos setenta do século passado, com a adição do sulfeto de sódio como um ingrediente extra no licor de cozimento soda, o que permitiu cozimento mais rápido e mais seletivo para remoção de lignina. Como resultado, houve substancial aumento das propriedades de resistência da polpa (CYR et al., 1989).

Segundo GRACE et al. (1989), as condições específicas empregadas no processo kraft, combinadas com a natureza química e física próprias da madeira a ser processada, determinam a composição química e física da polpa resultante. Assim, parâmetros como rendimento da polpação, quantidade de lignina residual,

resistência da polpa e opacidade são função direta da composição da madeira e das condições de processo. Das variáveis associadas às condições de processo que estão relacionadas com a madeira, as dimensões e a uniformidade dos cavacos, bem como a impregnação dos mesmos, são relevantes. A variável de maior importância em qualquer processo químico é o tipo e a qualidade da madeira utilizada.

A permeabilidade da madeira é uma variável importante para a penetração de licor na etapa de cozimento (HILLIS, 1972). Esse parâmetro é influenciado pelo tipo, pelo tamanho, pela quantidade e pela distribuição dos elementos anatômicos que constituem a madeira. A permeabilidade também está relacionada com as condições em que se encontram essas células. Por exemplo, a presença de tiloses nos vasos impede ou dificulta a penetração de líquidos e o seu transporte entre os elementos celulares. De acordo com ROBERTSEN e LÖNNBERG (1991), uma das etapas envolvidas na impregnação da madeira é a penetração; esta é dependente do tipo de madeira, das dimensões dos cavacos, do teor de umidade, da quantidade de ar e da estrutura capilar, além das características do líquido penetrante. ROBERTSEN e LÖNNBERG (1991) também atribuem à madeira as diferenças significativas entre as curvas de difusão, sendo estas diferenças devidas às variações estruturais e químicas da madeira.

Um dos parâmetros importantes na produção de polpa é o rendimento. As principais variáveis da polpação kraft que afetam o rendimento e a qualidade da polpa são: carga de álcali aplicada, sulfidez, tempo de cozimento, temperatura de cozimento e relação licor/madeira.

Segundo RYDHOLM (1965), a composição química da polpa não-branqueada é variável de acordo com a carga de álcali aplicada. Com o aumento da carga de álcali, o teor de hemiceluloses no cozimento de madeiras de fibras curtas tende a diminuir, com conseqüente queda no rendimento em polpa. Na polpação química, três características químicas são de grande importância: graus de deslignificação, de dissolução dos carboidratos e de degradação dos carboidratos remanescentes. Além destes fatores, o grau de organização e

distribuição espacial do residual de hemiceluloses na polpa é também importante.

Em estudo laboratorial de produção de polpa branqueada de eucalipto utilizando a tecnologia ECF (livre de cloro elementar), LEITE e KIVIAHO (1994) chegaram à conclusão de que: a) o rendimento do cozimento foi fortemente afetado pelo número kappa da polpa não-branqueada, com ganhos de até 3% quando o número kappa foi aumentado de 12 para 18; b) o ganho em rendimento foi mantido na deslignificação com oxigênio, apesar de alta perda em viscosidade; c) o consumo específico de reagentes químicos no branqueamento aumentou com a redução do número kappa no cozimento, demonstrando que apenas o número kappa não pode ser utilizado como estimativa de consumo de reagentes químicos no branqueamento; e d) o aumento do número kappa no cozimento resultaria em aumentos da capacidade de processamento dos evaporadores, da caldeira de recuperação e da caustificação, o que é muito importante para o descongestionamento do sistema de recuperação e aumento da produção em plantas industriais já existentes.

Uma das vantagens citadas por RYDHOLM (1965) e GENCO et al. (1990) para polpação com níveis mais baixos de carga alcalina é a preservação dos carboidratos, principalmente as hemiceluloses. GENCO et al. (1990) observaram que, como resultado do aumento da carga de álcali na polpação, a polpa se torna mais difícil de ser refinada, em razão da perda das hemiceluloses por dissolução. A dissolução inicial das hemiceluloses, segundo Kondo e Sarkanem, citados por GENCO et al. (1990), pode ocorrer em razão da reação de despolimerização terminal, tornando-as mais disponíveis ao ataque químico. GENCO et al. (1990) mencionam vantagens econômicas e de qualidade que podem ser alcançadas se quantidades significativas de hemiceluloses forem retidas durante a polpação kraft. Estes autores afirmam, ainda, que a retenção das hemiceluloses depende em grande parte das variáveis de processo (baixa temperatura, baixo teor de álcali efetivo e reduzida espessura de cavacos) e que, quanto maior o teor de hemiceluloses na polpa, melhor a qualidade da polpa não branqueada para o refino. Eles concluíram, também, que, para o mesmo índice de tração, a polpa kraft convencional de madeira de conífera resultou em menor

índice de rasgo que a produzida por processo de cozimento modificado.

2.2.2. Qualidade da polpa após deslignificação com oxigênio

Segundo GELLERSTEDT (1994), a lignina contida na parede celular das fibras, após a polpação, é menos reativa do que a lignina original da madeira. Por isso, oxidações sob condições ácidas e alcalinas são necessárias para deslignificar e branquear a polpa, gerando fragmentos de lignina mais solúveis no meio. A habilidade de oxidar a lignina, entretanto, difere para os diferentes agentes químicos utilizados no branqueamento. A formação de compostos organoclorados, considerados tóxicos, em consequência da utilização do cloro molecular, conduziu a indústria de polpa celulósica à procura de outros oxidantes cujos efluentes apresentassem baixo potencial toxicológico. A utilização de dióxido de cloro tem sido a principal alternativa hoje adotada (seqüência ECF). Estudos prosseguem, objetivando a exclusão total de compostos à base de cloro das seqüências de branqueamento (TCF - totalmente livre de cloro). O desenvolvimento destas seqüências envolve muitas dificuldades uma vez que as alternativas de compostos livre de cloro são menos seletivas. Os reagentes de branqueamento, livres de cloro elementar, predominantemente utilizados são: oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio.

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

A pouca seletividade e a dificuldade em ter uma eficiente transferência de massa são os aspectos considerados fundamentais na etapa de deslignificação com oxigênio (McDONOUGH, 1986). Segundo este autor o problema da seletividade surge da tendência natural de o oxigênio formar radicais livres de alta reatividade, que podem atacar a celulose e outros carboidratos, além da

lignina. Portanto, o conhecimento das reações das espécies derivadas do oxigênio com a lignina e com os carboidratos se faz necessário para alcançar alta seletividade. A etapa de deslignificação com oxigênio é utilizada entre a polpação e o branqueamento. Quimicamente, o oxigênio atua de preferência em estruturas fenólicas livres de lignina, provocando sua fragmentação, resultando, assim, em estruturas mais solúveis e de mais fácil remoção (SINGH, 1979). Segundo Gellerstedt e Lindfors (1984), citados por GELLERSTEDT e LINDFORS (1991), o teor de lignina fenólica livre após o cozimento é de uma para quatro unidades aromáticas, sendo, após a deslignificação com oxigênio, reduzido para uma em cada dez unidades aromáticas, demonstrando a preferência de atuação do oxigênio nas estruturas fenólicas livres da lignina. Uma importante característica da deslignificação com oxigênio é que entre seus produtos de reação existem radicais peróxido, os quais podem reagir com a lignina e com os carboidratos.

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

A eficiência na deslignificação com oxigênio em simples estágio para polpa de fibra curta encontra-se na faixa de 36% a 44%, enquanto para polpa de fibra longa a redução do teor de lignina situa-se na faixa de 40% a 52% (KIVIAHO, 1995). Resultados próximos são citados por HAAPAMAKI et al. (1994), quando relatam redução percentual de 30% a 50%, sendo típico 35% para polpa de fibra curta e 45% para polpa de fibra longa.

Segundo Markham et al. (1981), citados por PARSAD et al. (1994),

existem essencialmente dois caminhos para alcançar o objetivo da deslignificação estendida antes do branqueamento: uso da polpação kraft modificada e uso da polpação kraft seguida de deslignificação com oxigênio. Para aqueles autores, um sistema de deslignificação estendida com oxigênio, que requer a polpação para um número kappa mais elevado, seguido pela deslignificação com oxigênio, é mais seletivo do que uma deslignificação intensiva utilizando o processo de polpação kraft modificado. Da mesma forma, PIKKA et al. (1996) enfatizam o maior rendimento que pode ser alcançado com o cozimento mais a deslignificação com oxigênio do que apenas com o cozimento, para um mesmo nível de deslignificação. PARSAD et al. (1994) comentam que a maior seletividade da deslignificação com oxigênio em relação à polpação pode reduzir a carga de sólidos orgânicos para o sistema de recuperação.

Para a deslignificação com oxigênio, PARSAD et al. (1994) relatam que a eficiência da deslignificação e a alvura aumentam e a viscosidade diminui com o aumento da carga alcalina. Estes autores estudaram polpas de madeiras de coníferas com número kappa da ordem de 36.

Dos principais fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de eucalipto, COLODETTE et al. (1995 e 1996) citam, entre outros, o tipo de madeira e a respectiva polpa, o grau de deslignificação após o cozimento e a seqüência de branqueamento. Estes autores, estudando duas amostras de cavacos de eucalipto de origens diferentes e cinco clones de eucalipto, revelam que: a) a redução do número kappa durante a deslignificação com oxigênio (O) varia significativamente entre polpas produzidas a partir das amostras de cavacos de eucalipto, e as eficiências das duas amostras para número kappa 17 foram, respectivamente, 38,5% e 43,2% e correspondentes à dificuldade de deslignificação na polpação; b) as eficiências de redução de número kappa foram diferentes para os cinco clones de eucalipto de mesma espécie e idade estudadas (38,4% a 49,7%); c) o tipo de madeira e a respectiva polpa de eucalipto têm efeito significativo no branqueamento com oxigênio e peróxido, mas apenas pequena influência no branqueamento com ozônio; e d) a eficiência da deslignificação com oxigênio foi maior para números kappa mais elevados.

2.2.3. Qualidade da polpa após branqueamento

O potencial de resistência da fibra de madeira tende a não ser completamente utilizado em razão de sua redução com a etapa de cozimento e, particularmente, com a etapa de branqueamento. Isto ocorre principalmente quando se consideram as novas tecnologias de branqueamento à base de compostos derivados do oxigênio, os quais são menos seletivos para a preservação do potencial de resistência intrínseca das fibras.

Nos últimos anos, a crescente preocupação com o impacto ambiental causado por fábricas de polpa, em particular pela etapa de branqueamento, tem conduzido a grandes modificações no processo. A geração de compostos organoclorados tem sido alvo de estudos com vistas à sua redução. Uma das alternativas para minimização destes compostos é a não-utilização de reagentes como o cloro molecular e o dióxido de cloro, em seqüência de branqueamento, substituindo-os por oxidantes menos poluentes, como ozônio e peróxido de hidrogênio (MENDIRATTA e CAWLFIELD, 1994). A substituição de compostos derivados do cloro por compostos derivados do oxigênio tem sido uma alternativa viável, porém, ela trouxe, de certa forma, prejuízos à qualidade da polpa e influência em algumas variáveis de processo de fabricação do papel, como, por exemplo, dificuldade de refino.

Dos reagentes disponíveis para utilização em plantas de branqueamento com tecnologia TCF, o ozônio e o peróxido de hidrogênio são os que apresentam maior potencial. Um dos inconvenientes da utilização destes compostos é que eles são altamente sensíveis aos metais de transição presentes na polpa. Metais de transição, tais como ferro, cobre, manganês, entre outros, são fortes catalisadores da decomposição do ozônio e do peróxido de hidrogênio, desencadeando a formação de radicais livres altamente reativos, os quais provocam sensível queda de viscosidade e de rendimento, podendo reduzir a qualidade da polpa (JAYAWANT e De GRAW, 1994).

BENGTSSON et al. (1994), estudando polpas originadas de seqüências ECF e TCF, concluem que a tecnologia TCF satisfaz à demanda de mercado,

reduz os níveis de compostos organoclorados nos efluentes e facilita a recirculação dos filtrados. Contudo, as polpas TCF não apresentam níveis de alvura adequados para todas as aplicações e têm efeito negativo na demanda de energia de refino, na resistência ao desaguamento e na estabilidade de alvura.

Segundo PRYKE (1994), a tecnologia de branqueamento ECF, comparada à tecnologia TCF, produz polpas com melhores características de resistência, apesar de existirem argumentos, principalmente ambientais, desfavorecendo a utilização de seqüência ECF no branqueamento. Este autor revela, ainda, que os riscos ambientais advindos dos compostos organoclorados gerados pela utilização do dióxido de cloro em seqüência ECF são insignificantes, além de se tratar de uma tecnologia já bem estabelecida no mercado.

Segundo MALINEN et al. (1994), os processos de branqueamento TCF ainda não estão completamente entendidos, necessitando de pesquisas tanto em processo quanto em equipamentos. Estes autores compararam a qualidade de polpas TCF de altas alvuras de madeiras de coníferas e de folhosas deslignificadas com oxigênio com a das respectivas polpas ECF. Eles verificaram que: a) para a seqüência TCF, o consumo de reagentes químicos depende do número kappa inicial, e em alguns casos o número kappa inicial também tem efeito nas propriedades e na branqueabilidade da polpa; b) para número kappa inicial alto, o custo com reagentes químicos utilizando a seqüência TCF é elevado, em relação à seqüência ECF, para alcançar 90% ISO de alvura; c) as propriedades de resistência da polpa TCF são ligeiramente inferiores às da polpa ECF e dependem da espécie e do número kappa inicial da polpa; d) as polpas TCF requerem mais energia de refino do que as polpas ECF, numa mesma base de comparação; e e) o coeficiente de dispersão de luz da polpa TCF é ligeiramente inferior.

Em estudos com madeiras de coníferas, utilizando o processo de cozimento RDH (*Rapid Displacement Heating*) em três níveis de número kappa e seqüências de branqueamento ECF e TCF, SHIN e MERA (1994) concluíram, com relação à resistência da polpa, que: a) não existe correlação entre a

viscosidade da polpa branqueada e o índice de rasgo, isto é, a viscosidade não deve ser usada para avaliar índice de rasgo; e b) o índice de tração possui correlação linear com a viscosidade. Gottlieb et al. (1994), citados por SHIN e MERA (1994), revelam resultados similares quanto ao índice de tração. MACLEOD et al. (1994) relatam que a viscosidade da polpa não prediz sua resistência, mas dá idéia da degradação dos carboidratos, devido à ação dos reagentes químicos utilizados ao longo do processo. Entretanto, FUHRMANN et al. (1996), também estudando polpas kraft de madeiras de coníferas, utilizando seqüências ECF e TCF, encontraram correlação positiva entre a viscosidade e o índice de rasgo.

PARSAD et al. (1994), estudando polpas de madeiras de coníferas de vários números kappa (polpas sem tratamento com oxigênio e com simples e duplo estádios de oxigênio), revelam que: a) a perda de rendimento é maior para a seqüência TCF [Z (Eop) Z P] do que para a ECF [D(Eop)D]; b) as propriedades de resistência das polpas TCF são significativamente inferiores às das polpas ECF, e a significativa queda nas propriedades de resistência da polpa TCF em relação à polpa ECF pode ser resultante das altas dosagens de ozônio utilizadas; c) os rendimentos de branqueamento em laboratório, para vários números kappa na seqüência ECF, situam-se na faixa de 92,4% a 95,5% e, para a TCF, na faixa de 91,7% a 92,4%.

Dentre os compostos derivados do oxigênio, o ozônio é o que apresenta o maior potencial de oxidação, razão pela qual vem sendo alvo de muitos estudos visando sua aplicação na indústria de polpa. O ozônio tem sido utilizado como reagente em seqüências de multiestádios. Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de identificar as melhores condições e a posição deste reagente químico em seqüências de branqueamento, com o mínimo de perda da qualidade da polpa (LIEBERGOTT et al., 1991; COLODETTE et al., 1993; MALINEN et al., 1994).

Segundo Jacobson et al. (1991), citados por LIBERGOTT et al. (1991), as reações com ozônio são seletivas para a lignina, mas os radicais formados destas reações ou da decomposição do ozônio em água promovem o indesejável

ataque aos carboidratos. LIEBERGOTT et al. (1991) explicam que este ataque pode causar queda considerável nas propriedades de resistência da polpa. Estes autores citam ainda que diversas variáveis podem afetar o branqueamento com ozônio, quais sejam: tipo de polpa (coníferas e folhosas), processo de polpação, pré-tratamento da polpa antes da ozonização, posição do ozônio em relação a outros reagentes químicos na seqüência de branqueamento, consistência da polpa, carga e concentração do ozônio, temperatura, tempo e pH.

As alterações na qualidade dos efluentes de plantas de branqueamento têm levado à execução de diversos trabalhos, no sentido de se adaptar o processo às recentes e substanciais mudanças em toda a linha de fibra industrial.

Indagações como qual o nível de deslignificação da polpa após o cozimento e quais reagentes a serem utilizados no branqueamento, bem como suas condições e a melhor posição dentro da seqüência, vêm sendo passo-a-passo elucidadas, sempre visando melhorar a qualidade da polpa, diminuir o custo e atender às demandas de mercado. O principal objetivo do branqueamento, alcançar polpas com altas alvuras e baixo custo, tem sido atingido sem, contudo, comprometer significativamente as propriedades de resistência da polpa.

COLODETTE et al. (1994) concluíram que a branqueabilidade por seqüências ECF e TCF das polpas deslignificadas intensivamente com oxigênio (DIO), produzidas de amostras de polpas não-branqueadas de números kappa entre 13,7 e 27,2, foram similares e resultaram num mesmo consumo de reagentes químicos em uma dada alvura final.

Os resultados apresentados por COLODETTE et al. (1995 e 1996), em que foram comparadas várias seqüências de branqueamento ECF e TCF, mostraram baixa viscosidade das polpas branqueadas pela seqüência TCF, com utilização de ozônio, comparadas às polpas branqueadas pela seqüência ECF convencional. Mostraram também que, com a inclusão do ozônio nas seqüências ECF testadas, houve redução da viscosidade final das polpas.

2.2.4. Refino

O desenvolvimento de algumas propriedades específicas na fabricação do papel consiste em outro fator que de certa forma independe das características iniciais da madeira e da respectiva polpa. Alternativas como utilização de aditivos e alteração nas variáveis de operação da máquina de papel são outros meios utilizados pelos papeleiros para desenvolver, de forma favorável, algumas dessas propriedades. Segundo IFJU e McLAIN (1982), as propriedades da polpa e do papel são altamente correlacionadas com os parâmetros estruturais da madeira, mas as relações entre a estrutura da madeira e as propriedades do papel são altamente influenciadas pela intensidade de refino. O refino, ou a moagem, pode ser definido como um tratamento mecânico por meio do qual as fibras sofrem modificações estruturais que resultam numa melhoria global das propriedades do papel. Esse fator é um dos parâmetros operacionais mais importantes na fabricação de papel, sendo determinante de sua característica final. De acordo com GIERTZ (1989), o princípio básico do refino é submeter as fibras à ação de forças intensamente repetitivas quando uma lâmina metálica em movimento passa sobre outra, estacionária.

Existem várias teorias para a explicação do comportamento das fibras submetidas ao refino. Algumas observações de literatura sobre este assunto são descritas a seguir.

Segundo a teoria de Strachan, citado por NEVES (1986), a superfície e os poros das fibras absorvem água, causando inchamento interno, que é mantido pela estrutura da fibra. GIERTZ (1989) relata que o inchamento da hemicelulose interfibrilar pode ser um dos fatos que contribui para o mecanismo de afrouxamento e lubrificação da estrutura interna das fibras. Quando a fibra entra em colapso, a estrutura da folha torna-se mais consolidada, aumentando a área de contato interfibras e melhorando a lisura do papel.

PIRES et al. (1988) citam os efeitos causados pelo refino sobre as fibras como sendo: primários, que se dividem em fibrilação interna e externa, corte das fibras e formação de finos; e secundários. A fibrilação interna consiste na ruptura

das pontes de hidrogênio entre as moléculas de carboidratos (celulose e, também, hemiceluloses), provocando o inchamento da fibra à medida que o refino evolui. A água penetra dentro da fibra por causa de outros fenômenos primários que produzem arrancamento parcial ou total das camadas mais externas das fibras, reduzindo, com isto, sua rigidez (JANG et al., 1995). Esse fenômeno é considerado de grande importância no refino, pois é responsável em grande parte pelo aumento das propriedades físico-mecânicas do papel. A fibrilação externa é responsável pela desfibrilação das microfibrilas nas camadas mais externas das fibras, conferindo a estas maior superfície de contato e proporcionando maior número de ligações interfibras. O corte da fibra pode ser provocado por ações mecânicas muito drásticas, à medida que o refino prossegue, ao ponto em que a fibra absorve energia superior àquela de sua resistência intrínseca, causando o seu rompimento. Esse efeito provoca a formação de finos. Portanto, pode-se dizer que os finos são constituídos pelas paredes primária e secundária que foram rompidas no início do processo, por feixes de fibrilas que se liberam das paredes das fibras e por pedaços de fibras fragmentadas.

Segundo PIRES et al. (1988), a proporção de finos, com relação às fibras, influencia grandemente em diversos fatores importantes na qualidade e formação do papel, como na drenagem da mesa formadora, no número de ligações interfibras, na imprimibilidade do papel, etc. Os efeitos secundários são também de grande importância no que diz respeito às propriedades do papel. Um incremento no inchamento da fibra durante o refino torna-a flexível, contribuindo para maior colapsamento e melhor formação da folha de papel, melhorando suas propriedades de resistência.

No setor papeleiro, costuma-se medir a facilidade com que a fibra adquire determinadas propriedades de resistências físico-mecânicas pela quantidade de energia consumida durante o refino.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste estudo constituíram-se de duas madeiras de híbridos clonais de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, denominados madeira MI e madeira MII. As duas madeiras, provenientes do sul da Bahia, apresentavam idade de 80 meses e tiveram desenvolvimento em condições edafoclimáticas e tratamentos silviculturais semelhantes.

Para cada tipo de madeira foram utilizadas duas árvores, que foram seccionadas em toretes de aproximadamente 1 m de comprimento, nas posições correspondentes à base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial. Os toretes foram transformados em cavacos, que foram classificados manualmente, sendo selecionada a fração de cavacos que atravessou em peneira classificadora de 32 x 32mm e ficou retida em peneira de 16 x 16mm. Cavacos defeituosos, cascas, nós e cunhas foram eliminados. Os cavacos, após classificados, foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno. Após homogeneização, foram determinados os teores de umidade das amostras.

3.2. Métodos

Os métodos descritos a seguir referem-se ao conjunto de análises realizadas em condições laboratoriais, desde o processamento das madeiras até a obtenção e realização de testes físico-mecânicos da polpa.

3.2.1. Características anatômicas da madeira

Os cavacos foram manualmente reduzidos a pequenos palitos, com o auxílio de lâmina de corte. Os palitos foram submetidos à maceração com solução nítrico-acética, na proporção de 5:1, em banho-maria, por 10 horas, a aproximadamente 70°C, para individualização das fibras. As fibras individualizadas, após lavagem com água destilada em abundância, foram armazenadas em forma de suspensão fibra-água, juntamente com algumas gotas de formol.

Com o objetivo de mensurar as fibras, foram preparadas lâminas, para observação em microscópio óptico. A cada 25 fibras medidas, era calculado o coeficiente de variação, tendo sido necessário medir 100 fibras para que o coeficiente de variação se mantivesse constante. As dimensões medidas foram: comprimento, largura e diâmetro do lúmen das fibras. A espessura da parede celular da fibra foi determinada matematicamente pela metade da diferença entre a largura da fibra e o diâmetro do lúmen.

3.2.2. Procedimentos analíticos

No Quadro 1 estão apresentados os procedimentos adotados nas análises realizadas para as amostras de madeiras e de polpas e o respectivo número de repetições.

Quadro 1 - Métodos utilizados nas análises das amostras de madeiras e de polpas, com o respectivo número de repetições

Análise	Nº Repetição	Método
Densidade Básica da Madeira	4	TAPPI T 258 om-94
Extrativos Totais ¹	2	TAPPI T 264 om-88
Lignina Insolúvel em Ácido ²	2	TAPPI T 222 om-88
Lignina Solúvel em Ácido	2	GOLDSCHIMID, 1871
Teor de Pentosanas	2	TAPPI T 223 cm-84
Extrativos em Diclorometano	2	TAPPI T 204 om-88
Nº Fibras por Grama	2	TAPPI T 271 pm-91
“Coarseness” ³	2	-
Teor de Finos	2	TAPPI T 271 pm-91
Índice de Retenção de Água	3	TAPPI USEFUL METHOD 256
Nº Kappa	2	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	2	TAPPI T 230 om-89
Alvura A.D. ⁴	2	TAPPI T 525 om-92
Alvura O.D. ⁵	2	TAPPI T 525 om-92
Análise do Licor Residual ⁶	2	TAPPI T 625 cm-85

¹ Método modificado de BUSNARDO et al. (1984).

² Método modificado de GOMIDE e DEMUNER (1986).

³ Parâmetro derivado a partir do número de fibras por grama de polpa e comprimento médio de fibras, expresso em mg/100m de fibra.

⁴ Alvura A.D., ou alvura antes da reversão.

⁵ Alvura O.D., ou alvura após reversão, foi medida a alvura da folha laboratorial, confeccionada seguindo a norma CPPA E1, 1986, após envelhecimento em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, durante uma hora.

⁶ Titulação do álcali ativo e do sulfeto potenciométricamente.

3.2.3. Polpação

Para deslignificação da madeira foi utilizado o processo kraft convencional. Os reagentes foram expressos como hidróxido de sódio (NaOH), base madeira absolutamente seca. Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo laboratorial, em aço inoxidável, marca Regmed, dotado de quatro reatores com capacidade de 2 litros cada um. Realizou-se o controle de temperatura e pressão ao longo do cozimento, de forma a se manter um fator-H de 808. Foi utilizada sulfidez de 25%, relação licor:madeira de 4:1 e álcali ativo necessário para obter números kappa $16 \pm 0,5$ e $19 \pm 0,5$. Para alcançar os números kappa objetivos, foram realizados três cozimentos preliminares para cada madeira, de forma a obter a respectiva curva de deslignificação em relação ao álcali ativo aplicado. A temperatura máxima de cozimento foi de 170°C , com tempo até a temperatura máxima de 90 minutos e tempo à temperatura máxima de 45 minutos.

Após cada cozimento, a polpa foi lavada em tela de 150 mesh com água em abundância, para garantir remoção máxima do licor residual. A individualização das fibras foi realizada num "hidrapulper" laboratorial de 20 litros e a depuração da polpa, num depurador laboratorial Voith com fendas de 0,02mm de abertura. A polpa depurada foi desaguada por centrifugação, desintegrada e armazenada em sacos de polietileno.

Foram realizados nove cozimentos de cada madeira e cada nível de número kappa, a fim de obter a quantidade suficiente de polpa, para prosseguimento das etapas posteriores (deslignificação com oxigênio, branqueamento e testes físicos). Após cada cozimento, foi determinado o número kappa das polpas, além do pH e da concentração dos reagentes no licor residual. Foi determinada, também, a viscosidade da mistura de polpas das nove repetições, para cada madeira, nos dois números kappa, individualmente. Os procedimentos adotados estão citados no item 3.2.2. O rendimento depurado e o teor de rejeitos foram determinados, e o rendimento total foi calculado pela soma desses valores.

3.2.4. Deslignificação com oxigênio (O)

A deslignificação com oxigênio (O) foi realizada em autoclave rotativa, aquecida eletricamente. A autoclave possui quatro reatores em aço inox (células), com capacidade de dois litros cada um, dotados de manômetros e válvulas de carregamento com engate rápido e de válvulas para desgaseificação. Um dos reatores é dotado de termômetro, para monitoramento da temperatura de reação das células. O controle operacional de temperatura externa foi realizado por meio de um termômetro disposto no corpo da autoclave. Em razão de o equipamento possuir quatro reatores, os quatro tratamentos (duas madeiras x dois kappas) foram realizados simultaneamente, eliminando os possíveis erros sistemáticos de operação.

Para cada repetição de cada tratamento, ou seja, cada célula, foi utilizado o equivalente a 150g de polpa a.s., e a pressão aplicada foi de 5atm. As condições dessa etapa estão mostradas no Quadro 2. A polpa foi alcalinizada com solução de hidróxido de sódio, com concentração em torno de 1,0 N (40g/l titulada com HCl 0,5N). A carga de álcali aplicada foi suficiente para se obter um pH final de, aproximadamente, 11. Para preservação dos carboidratos, foi adicionado à polpa 0,5% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ em solução. Esse aditivo foi completamente misturado à polpa com 30% da água total a ser adicionada, para ajuste de consistência, sendo em seguida adicionado o álcali com o restante da água. A polpa com aditivo, água e álcali foi misturada manualmente em sacos de polietileno e determinado o seu pH (inicial).

As quatro amostras referentes aos quatro tratamentos foram transferidas de forma aleatória para as quatro células do reator, e, após ter atingido a temperatura de reação, o gás oxigênio foi injetado em cada célula. A partir de então foi iniciada a contagem do tempo de reação. Com o objetivo de determinar o rendimento após essa etapa e produzir quantidade suficiente de polpa para que fosse realizado o branqueamento, foram realizadas cinco repetições para cada tratamento.

Após a deslignificação com oxigênio, as polpas foram lavadas,

centrifugadas, desagregadas manualmente e acondicionadas em sacos de polietileno. Foram determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade da polpa, conforme procedimentos citados no item 3.2.2., além do rendimento, por diferença dos pesos a.s. inicial e final. Foi coletada amostra do licor residual após esta etapa, para determinação do pH final de reação de cada tratamento.

Para a seqüência totalmente livre de cloro (TCF), após a deslignificação com oxigênio, foi realizado, após lavagem, outro estágio de deslignificação com oxigênio em presença de peróxido de hidrogênio (OP). As condições de reação para esta etapa encontram-se no Quadro 3. Para alcançar a pressão de reação, 5 atm, foi utilizado nitrogênio. Após alcançar a temperatura de reação, 100°C, a célula foi pressurizada, permanecendo nesse estado por 30 minutos. A célula foi então despressurizada e a reação, continuada por mais 60 minutos, e o tempo total de reação foi de 90 minutos. A adição de sulfato de magnésio foi feita de acordo com o descrito anteriormente para a deslignificação com oxigênio (O).

O estágio de oxigênio e peróxido de hidrogênio (OP) foi realizado em cilindros de vidro, para minimizar a interferência de metais de transição. Decorridos os 90 minutos, a reação foi interrompida, coletada a amostra do licor residual e determinados o pH e o teor residual de peróxido de hidrogênio, de acordo com procedimento citado por KRAFT (1967). Em seguida, a polpa foi lavada com água destilada, desaguada por centrifugação e desagregada manualmente. Foi determinado o teor de umidade da polpa, sendo esta acondicionada em saco de polietileno. Para cada repetição, a polpa foi caracterizada analisando-se o número kappa, a alvura e a viscosidade, conforme normas citadas no item 3.2.2. Para cada polpa foram realizadas cinco repetições do respectivo estágio.

3.2.5. Branqueamento das polpas

Foram realizadas seqüências de branqueamento ECF (livre de cloro elementar) e TCF (totalmente livre de cloro) com as polpas provenientes das duas amostras de madeiras, em dois níveis de deslignificação (números

kappa 16 e 19) (um total de oito tratamentos).

Foram utilizadas duas seqüências de branqueamento, sendo uma ECF [O D(Eop)D] e outra TCF [O(OP)(ZQ)Q(PO)]. Para as duas seqüências, ECF e TCF, foram realizadas otimizações no consumo de reagentes químicos para os estádios de dióxido de cloro final (seqüência ECF) e peróxido pressurizado (PO) (seqüência TCF). Desse modo, o consumo de reagentes químicos se deu em função do número kappa inicial e da alvura final preestabelecida. Neste trabalho, para análise de comparação dos resultados das polpas branqueadas das duas madeiras, pelas duas seqüências, foram adotadas alvuras comerciais, sendo para a seqüência ECF de $90 \pm 0,5\%$ ISO e, para a seqüência TCF, de $89 \pm 0,5\%$ ISO.

As condições de branqueamento adotadas são as normalmente utilizadas na indústria para obtenção de polpas de mercado e estão apresentadas nos Quadros 2 e 3, para as seqüências ECF e TCF, respectivamente.

3.2.5.1. Estádio de dioxidação (D) - seqüência ECF

Os estádios de dioxidação foram realizados em banho-de-vapor, em sacos de polietileno. Foram realizadas três repetições com amostras equivalentes a 80g a.s. cada, para o primeiro estágio de dioxidação (D), e amostras equivalentes a 50g a.s. cada, para o segundo estágio (D). Inicialmente foram realizados testes preliminares para ajuste do pH inicial da reação; para tanto, foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico 4 N e hidróxido de sódio 1 N.

O ajuste da consistência foi feito com água destilada. Após adicionados os reagentes, a polpa foi misturada manualmente, aquecida até a temperatura de reação em forno de microondas e colocada em banho-de-vapor, mantendo-se em temperatura constante. O tempo de reação foi computado a partir do aquecimento em forno de microondas.

Após o tratamento, foi coletada amostra do licor residual, para determinação do pH e do residual de dióxido de cloro. As condições utilizadas nos dois estádios de dioxidação estão descritas no Quadro 2. A polpa, após o estágio de dioxidação, foi lavada com água destilada. Após o último estágio de

dioxidação, foi determinada a viscosidade e medidas as alvuras A.D. (alvura antes do envelhecimento) e O.D. (alvura após envelhecimento em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, por uma hora). Neste estágio, a polpa foi lavada, de forma que o pH se tornasse próximo à neutralidade, para se prosseguir com as etapas seguintes de refino, a formação de folhas e a determinação das propriedades físico-mecânicas e ópticas.

Quadro 2 - Condições do branqueamento utilizando a seqüência ECF

Condições	Estádios de Branqueamento ECF							
	O		D ¹		Eop		D	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Pressão de O ₂ , atm	5	5	-	-	2	2	-	-
Pressão de N ₂ , atm	-	-	-	-	3	3	-	-
Pressão de reação, atm	5	5	-	-	5	5	-	-
ClO ₂ , % Cl ₂ ativo	-	-	FK ³	FK ³	-	-	1,5 ⁵	1,5 ⁵
H ₂ O ₂ , %	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-
NaOH, %	1,5 ⁶	2,0 ⁶	-	-	1,2 ⁶	1,2 ⁶	-	-
H ₂ SO ₄ , %	-	-	0,22 ⁷	0,22 ⁷	-	-	0,065 ⁸	0,065 ⁸
MgSO ₄ .7H ₂ O, % ²	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5	-	-
Temperatura, °C	100	100	70	70	90	90	70	70
Tempo de reação, min	60	60	60	60	60 ⁴	60 ⁴	180	180

¹ - D - utilização de 100% de dióxido de cloro, expresso como cloro ativo.

² - MgSO₄.7H₂O, 0,5% de sulfato de magnésio hepta hidratado, expresso como sulfato de magnésio.

³ - FK - foi utilizado fator kappa de 0,26 no primeiro estágio de dióxido de cloro. A percentagem de dióxido como cloro ativo é igual a FK x número kappa.

⁴ - 60 minutos- quinze minutos pressurizado e quarenta e cinco minutos despressurizado.

⁵ - Cargas otimizadas para 90 % ISO de alvura.

⁶ - Carga otimizada para pH final entre 11-12.

⁷ - Carga otimizada para pH final entre 2,5-3,0.

⁸ - Carga otimizada para pH final de 3,5.

K-16 e K-19 - números kappa das polpas não-branqueadas.

A solução de dióxido de cloro utilizada foi preparada em laboratório pelo gotejamento de ácido sulfúrico 4N em solução de clorito de sódio a 20%, sendo o gás de dióxido de cloro gerado absorvido em água a zero grau centígrado. A solução foi conservada à temperatura de 4°C. A solução de dióxido de cloro

produzida em laboratório apresentava concentração média de 20g/L como cloro ativo. A concentração da solução e seus residuais foram determinados por iodometria, de acordo com procedimentos descritos por KRAFT (1967).

Quadro 3 - Condições de branqueamento utilizando a seqüência TCF

Condições	Estádios de Branqueamento TCF ¹									
	(OP)		A		Z		Q e Q		(PO)	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
Consistência, %	10	10	2	2	41-46	41-46	10	10	10	10
Pressão de O ₂ , atm	2	2	-	-	-	-	-	-	2	2
Pressão de N ₂ , atm	3	3	-	-	-	-	-	-	3	3
Pressão de reação, atm	5	5	-	-	-	-	-	-	5	5
H ₂ O ₂ , %	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	1,5	Var. ⁶
NaOH, %	1,4 ⁷	1,4 ⁷	-	-	-	-	-	-	1,4 ⁸	1,3 ⁹
O ₃ , %	-	-	-	-	0,60	0,74	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ , %	-	-	1,5 ⁸	1,5 ⁸	-	-	-	-	-	-
EDTA, %	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, % ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura, °C	100	100	Amb. ⁴	Amb. ⁴	Amb. ⁴	Amb. ⁴	70	70	110	110
Tempo de reação, min	90 ³	90 ³	5	5	Var. ⁵	Var. ⁵	60	60	120	120

1 - Branqueamento TCF - pré-branqueamento com oxigênio-foram utilizadas as mesmas condições do Quadro 2-Branqueamento ECF.

2 - MgSO₄.7H₂O - 0,5% de sulfato de magnésio hepta hidratado como sulfato de magnésio.

3 - 90 minutos- trinta minutos pressurizado e sessenta minutos despressurizado.

4 - Amb. - Temperatura ambiente.

5 - Var. - Tempo de reação variável de acordo com o ozônio aplicado e a vazão mássica do gás.

6 - Var. - para a polpa do tratamento de número kappa 19 foi aplicado 1,3% para a polpa da madeira MI e 1,4% para a polpa da madeira MII.

7 - Carga otimizada para pH final 11-12.

8 - Carga otimizada para pH 2,5.

9 - Carga otimizada para pH final 9,5-10.

K-16 e K-19 - números kappa das polpas não-branqueadas

3.2.5.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio

(Eop) - seqüência ECF

A extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop) foi realizada em autoclave rotativa, como descrito mais detalhadamente no item

3.2.4. A quantidade de amostra utilizada por célula foi o equivalente a 70g a.s., nas condições apresentadas no Quadro 2. Inicialmente, o sulfato de magnésio foi adicionado à polpa juntamente com 30% da água total adicionada. Posteriormente, foram adicionados os outros reagentes químicos: peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e o restante da água para ajuste da consistência. Em seguida, a polpa foi misturada, manualmente, e colocada dentro dos cilindros de vidro, e estes inseridos nas células do reator. Quando a temperatura de reação foi atingida, o gás oxigênio foi injetado até uma pressão de 5 atm, controlada pelo manômetro do cilindro de oxigênio. O sistema permaneceu nessas condições durante 15 minutos. Em seguida, as células foram despressurizadas por meio das válvulas desgaseificadoras, prosseguindo-se a reação por mais 45 minutos. Alcançado o tempo de reação, foram coletadas amostras dos licores residuais, para determinação do pH e do residual de peróxido de hidrogênio, de acordo com procedimento citado por KRAFT (1967). A polpa foi então lavada e determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade, conforme procedimentos citados no item 3.2.2., bem como o teor a.s. Foram realizadas três repetições para cada tratamento.

Foi utilizado o peróxido de hidrogênio comercial com concentração aproximada de 50%. Para utilização desse reagente nos estádios de branqueamento, essa solução foi diluída para aproximadamente 5%. A concentração da solução a ser utilizada foi determinada por meio de titulação iodométrica, seguindo procedimento descrito por KRAFT (1967).

3.2.5.3. Estádio de ozonização (Z) - seqüência TCF

O gás ozônio foi produzido a uma concentração de 10 - 14%, por meio de gerador Sumitomo, modelo SG 014, a partir de gás oxigênio comercial. Inicialmente, a polpa sofreu um pré-tratamento com ácido, objetivando ajustar o pH para 2,5. A acidificação da polpa foi realizada em sacos de polietileno, com ácido sulfúrico 4N a 2,0 % de consistência e temperatura ambiente (Quadro 3).

Testes preliminares foram realizados para determinar a quantidade de ácido sulfúrico necessária para alcançar o pH desejado. Posteriormente, a polpa foi lavada com água destilada, desaguada por centrifugação e seca a uma consistência de, aproximadamente, 40%. Para cada polpa foi determinado, preliminarmente, um tempo de centrifugação, para obtenção de consistência próxima à desejada após a sua acidificação. Após a centrifugação, a polpa passou por uma etapa de afofamento. Esta etapa aumenta a superfície específica da polpa, fazendo com que o contato do gás (mistura de ozônio com oxigênio) com as fibras seja o mais homogêneo e eficiente possível. Em seguida, foi determinado o teor de umidade da polpa com cinco repetições, retiradas em pontos distintos da polpa afofada. Inicialmente, as amostras para determinação da umidade foram secas em forno de microondas até peso constante. Posteriormente, as amostras foram deixadas por duas horas em estufa com temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e 0% de umidade relativa. Entre a centrifugação da polpa e o início da ozonização há uma perda de umidade de 3-4% com a etapa de afofamento.

A ozonização foi realizada em um reator de vidro hermeticamente fechado, com capacidade de três litros (roto evaporador). Inicialmente, o aparelho para geração do ozônio foi ligado, regulado e estabilizado por, aproximadamente, 30 minutos. Em seguida, foi determinada a vazão mássica da mistura de gás (oxigênio e ozônio), por meio de uma amostra em branco, deixando esta mistura passar por uma solução de iodeto de potássio acidificada a 0,5% por, aproximadamente, 30 segundos. A amostra em branco foi realizada em duplicata, e a vazão mássica foi determinada de acordo com a Equação 1.

$$O = [V_1 * N_1 * Eq-g / V_2] * 2 \quad \text{[Equação 1]}$$

em que O - vazão mássica do ozônio, g/min; V_1 - volume de tiosulfato de sódio a 0,1000N gasto na titulação, ml; N_1 - normalidade do tiosulfato de sódio; Eq-g - equivalente-grama do ozônio, 24; V_2 - volume da alíquota de iodeto de potássio acidificada, 1.000 ml; e 2 - fator para transformação do tempo de segundos para minuto.

Conhecendo-se a vazão mássica do ozônio na mistura de gás, pesou-se para cada repetição o equivalente a 25g de polpa a.s. O primeiro passo para a ozonização foi a retirada do ar do sistema aplicando-se vácuo. A partir da quantidade de ozônio a ser aplicada, calculou-se o tempo de aplicação do gás correspondente à carga desejada, considerando a vazão mássica do ozônio já conhecida. O tempo de passagem do gás pelo sistema, o qual coincide com o tempo de reação, foi cronometrado. O residual de ozônio na mistura foi coletado numa solução de iodeto de potássio acidificada a 0,5% e foi determinado por meio de titulação iodométrica (Equação 2).

$$OR = [V_1 * N_1 * Eq-g / V_2] \quad \text{[Equação 2]}$$

em que OR - massa do ozônio, g; V_1 - volume de tiosulfato de sódio a 0,1000N gasto na titulação, ml; N_1 - normalidade do tiosulfato de sódio; Eq-g - equivalente-grama do ozônio, 24; e V_2 - volume da alíquota de iodeto de potássio acidificada, 500 ml.

Após o término da reação, a mistura de gases remanescente também foi absorvida em solução de iodeto potássio acidificada a 0,5%, por meio de passagem de ar pelo sistema. Essa determinação tem como objetivo calcular a quantidade de ozônio consumido.

Foram ozonizados 300g de polpa para cada tratamento, e, a cada quatro ozonólises de 25g, as polpas foram misturadas, formando uma repetição de 100g, para dar prosseguimento à etapa seguinte, ou seja, a quelação. Esse procedimento foi feito três vezes para cada tratamento, do total de quatro tratamentos. O ozônio consumido foi calculado pela diferença entre o aplicado e o residual (Equação 3).

$$OC = [(OA - OR) / OA] * 100 \quad \text{[Equação 3]}$$

em que OC - quantidade de ozônio consumido na reação, %; OA - massa de ozônio aplicado, g; e OR - massa do ozônio residual, g.

As condições do estágio de ozonização adotadas encontram-se no Quadro 3. A quantidade de ozônio aplicado por unidade de peso de polpa foi adotada considerando os seguintes fatores: eficiência quando aplicado em polpa de eucalipto, características iniciais da polpa como número kappa e viscosidade e quantidade de ozônio consumido pela polpa.

Foi considerada uma eficiência de 95% na utilização do ozônio. Portanto, o tempo de reação calculado a partir da vazão mássica do ozônio na mistura foi dividido por 0,95 e determinado o tempo de reação efetivo. O ozônio não consumido em reação foi determinado segundo a Equação 2, a partir de uma alíquota de 500 ml de solução de iodeto de potássio acidificada (V_2).

3.2.5.4. Superquelação - seqüência TCF

A superquelação da polpa foi realizada em duas etapas semelhantes, com aplicação de 0,2% do quelante em cada etapa. A primeira etapa foi realizada em três repetições, com o equivalente a 100g a.s. para cada tratamento; a segunda foi realizada com toda a polpa de cada tratamento, 300g a.s. A quelação foi realizada em sacos de polietileno nas condições apresentadas no Quadro 3.

Considerando as condições de quelação, o quelante sal tetrassódico do ácido etileno diamino tetracético (EDTA) foi adicionado em forma de solução, com concentração de 8g/l juntamente com água, para ajuste da consistência. Para ajuste do pH, foi adicionado ácido sulfúrico 4N. A quantidade de ácido necessária foi determinada a partir de testes preliminares em cada polpa. Alcançado o tempo de quelação, a polpa foi lavada com água destilada, com objetivo de remover os metais sequestrados. Esse procedimento foi realizado para as duas etapas de quelação. Após a primeira etapa de quelação, foram determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade para cada repetição, segundo procedimentos citados no item 3.2.2. Após a segunda etapa, foi determinada a alvura da polpa.

3.2.5.5. Estádio de peróxido de hidrogênio pressurizado (PO) - seqüência TCF

Foi realizado em autoclave rotativa, com detalhes já descritos no item 3.2.4. O tratamento foi realizado com o equivalente a 60g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 3. O sulfato de magnésio foi adicionado a um pH próximo à neutralidade, com aproximadamente 30% do total de água. A polpa foi bem misturada, e, após, foi adicionado à temperatura ambiente o licor de branqueamento, composto por peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e água (ajuste de consistência). Posteriormente, a polpa e os reagentes foram misturados, medido o pH e alocados em cilindros de vidro, e estes foram introduzidos nas células do reator. O conjunto foi aquecido até alcançar a temperatura de reação, quando então foi pressurizado e computado o tempo de reação. As células foram pressurizadas com 2 atm de oxigênio e 3 de nitrogênio num total de 5 atm.

Após o término da reação, foram extraídas amostras de licores, para determinação do pH e do residual de peróxido de hidrogênio, seguindo procedimento de KRAFT (1967). A polpa foi lavada com água destilada até pH próximo à neutralidade e determinadas as alvuras A.D. (alvura antes do envelhecimento) e O.D. (alvura após o envelhecimento) e a viscosidade, de acordo com procedimentos citados no item 3.2.2., bem como o teor a.s. Foram realizadas otimizações das cargas de peróxido de hidrogênio, para atingir a alvura desejada.

3.2.6. Testes físico-mecânicos e ópticos das polpas

Foram realizadas curvas de refino para as polpas branqueadas considerando quatro níveis de revoluções (0, 500, 2.000 e 6.000) do moinho para o desenvolvimento das propriedades das polpas. O refino das polpas branqueadas foi realizado em moinho laboratorial PFI, possibilitando o tratamento equivalente a 30g a.s., a 10% de consistência. A intensidade de refino da polpa foi expressa em graus Schopper-Riegler (°SR), seguindo norma da ABCP C10/73.

Objetivando evitar os efeitos do potencial iônico da suspensão de fibras, o refino foi realizado a um pH em torno da neutralidade, a uma temperatura inicial de, aproximadamente, 23°C, sendo assim necessária uma preparação prévia da polpa. Inicialmente, a polpa foi desagregada a uma consistência de 1,5% por 30.000 rotações, num desagregador laboratorial tipo Regmed. Alcançado o número de rotações, o pH da polpa era ajustado para $7 \pm 0,5$. O ajuste de pH foi realizado com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio a 4,0 e 1,0N, respectivamente. Após o ajuste de pH, a polpa era desaguada, com conseqüente formação de uma manta, a qual teve sua consistência reduzida para 10% (peso da manta 300g = 30g polpa a.s. + 270 g de água). Para cada tratamento (4 ECF e 4 TCF), foram preparadas quatro mantas, com consistência e pH ajustados.

Para a polpa sem refino, a desagregação foi realizada a uma consistência de 0,8% e 40.000 rotações no mesmo tipo de desagregador, e o ajuste de pH ocorreu de forma semelhante à descrita anteriormente. As mantas com consistência e pH ajustados tiveram sua temperatura ajustada para 23°C em sala climatizada, onde foram deixadas por, no mínimo, 24 horas, anteriormente à execução da etapa de refino. No procedimento de refino, o moinho era previamente ajustado para o número de revoluções desejado (500, 2.000 e 6.000), a polpa uniformemente distribuída na câmara e, após devidamente fechada, dava-se início ao refino, em temperatura ambiente.

Após o refino, a polpa era desagregada por mais 10.000 rotações, a uma consistência de 1,5%, e transferida para um homogeneizador laboratorial, tendo sua consistência ajustada para 0,2%, seguida da confecção de folhas laboratoriais. Foram confeccionadas 11 folhas para as polpas não-refinadas (1 para determinação de propriedades ópticas e 10 para testes físico-mecânicos). Para as polpas refinadas, foram confeccionadas 14 folhas (2 para propriedades ópticas e 12 para testes físico-mecânicos). Para cada nível de refino foram retiradas amostras para determinação do grau Schopper Riegler, com uma repetição para o nível zero de refino e duas repetições para os outros níveis.

As folhas foram confeccionadas em formadora tipo Tappi, segundo metodologia TAPPI T205 om-88, objetivando gramatura em torno de 60 g/m². Em seguida, elas foram submetidas à climatização em sala apropriada, com temperatura controlada de 23±1°C e teor de umidade relativa de 50±2%, para secagem, acondicionamento e realização dos testes físico-mecânicos, seguindo procedimentos citados no Quadro 4.

Quadro 4 - Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos e ópticos da polpa

Teste	Procedimento
Gramatura	TAPPI T410 om-88
Espessura	TAPPI T411 om-89
Índice de Rasgo	TAPPI T414 om-82
Índice de Arrebetamento	TAPPI T403 om-85
Índice de Tração, Módulo de Elasticidade Específico, Alongamento e Energia de Deformação	TAPPI T494 om-81
Resistência à Passagem de Ar	TAPPI T460 om-88
Volume Específico Aparente	TAPPI T500 om-90
Peso Específico Aparente	TAPPI T220 om-88
Lisura Gurley	ABTCP P35/76
Opacidade e Coeficiente de Dispersão de Luz	TAPPI T519 om-91

3.2.7. Análise dos resultados

A análise dos resultados para as duas madeiras estudadas foi realizada por meio de comparação de comportamentos nas etapas de cozimento, de deslignificação com oxigênio, de branqueamento e de testes físico-mecânicos e ópticos.

Na etapa de cozimento os parâmetros avaliados foram: rendimento depurado, viscosidade e teor de pentosanas. Na etapa de deslignificação com oxigênio as polpas foram avaliadas de acordo com a eficiência (percentual de redução de número kappa), a seletividade (relação entre as diferenças percentuais de redução de número kappa e viscosidade), o rendimento e o ganho de alvura.

As polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF das duas madeiras foram avaliadas de acordo com a sua seletividade (queda de viscosidade), a estabilidade de alvura, o consumo e o custo de reagentes no branqueamento.

As polpas branqueadas não-refinadas foram avaliadas de acordo com o índice de retenção de água e os resultados de testes físico-mecânicos e ópticos. As polpas refinadas foram avaliadas, com maior ênfase, a um índice de tração (IT) fixo de 80N.m/g, considerando a evolução das propriedades físicas, mecânicas e ópticas, assim como o número de revoluções do moinho necessário para alcançar o valor de IT de 80N.m/g.

As médias entre os resultados, considerando os parâmetros analisados em cada etapa, cozimento, deslignificação com oxigênio e branqueamento, foram comparadas por meio de teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os resultados de propriedades das polpas sem refino foram comparados por meio de teste *t* para observações pareadas, a 5% de probabilidade.

As equações que originaram as curvas para cada propriedade foram geradas a partir de 40 observações de cada polpa branqueada, com o auxílio do software SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Qualidade da polpa não-branqueada

As características físicas e químicas das madeiras utilizadas neste estudo estão apresentadas no Quadro 5. Neste quadro pode ser observado que as duas madeiras não apresentaram diferenças significativas entre si, exceto para o teor de extrativos solúveis em etanol-tolueno e para a densidade básica. A diferença entre as densidades básicas das duas madeiras foi de cerca de 6%. O teor mais elevado de extrativos da madeira MII (Quadro 5) explica, pelo menos em parte, a maior exigência de álcali para polpação dessa madeira (Quadro 6). Resultados de estudos apresentados por Hillis e Brown (1978), citados por DEVASCONCELLOS DIAS e CLÁUDIO-DA-SILVA JR. (1985), revelaram essa mesma tendência.

Os resultados de números kappa, rendimentos depurados, viscosidades e teores de pentosanas das polpas não-branqueadas, bem como as cargas de álcali ativo utilizadas na deslignificação das madeiras, estão também apresentados no Quadro 6.

Um dos parâmetros de cozimento que afeta significativamente a qualidade da polpa produzida é a carga de álcali aplicada. No processo kraft

convencional, a aplicação da carga total de álcali no início do cozimento torna o processo ainda menos seletivo. Segundo TIKKA e KOVASIN (1994), altas concentrações de íons hidroxilas, em contato com a madeira no início do cozimento, parecem ser responsáveis pela degradação e perda de resistência da fibra.

Quadro 5 - Densidade básica e análises químicas das madeiras MI e MII

Madeira	Densidade Básica, kg/m ³	Lignina Total, %	Teor de Pentosanas, %	Extrativos Etanol/Tolueno, %	Extrativos Diclorometano, %
MI	513 ^a	24,93 ^a	13,08 ^a	1,05 ^a	0,30 ^a
MII	482 ^b	25,48 ^a	13,07 ^a	2,98 ^b	0,34 ^a

As médias, comparadas em coluna, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Quadro 6 - Resultados dos cozimentos das madeiras MI e MII para os níveis de número kappa 16 e 19

Madeira	Álcali Ativo, %		Número kappa		Rendimento Depurado, %		Viscosidade, mPa.s		Teor de Pentosanas, %	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	20,5 ^a	17,9 ^a	16,3 ^a	18,7 ^a	53,9 ^a	55,2 ^a	60,4 ^a	64,3 ^a	14,8 ^a	15,1 ^a
MII	25,0 ^b	20,5 ^b	15,9 ^a	19,2 ^a	50,7 ^b	52,0 ^b	37,5 ^b	56,5 ^b	13,3 ^b	13,6 ^b

Não houve rejeito. As médias, comparadas em colunas, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A degradação dos carboidratos estruturais das fibras, causada pela aplicação de altas cargas de álcali, resulta em queda da viscosidade da polpa, em virtude do maior grau de agressão química. A maior demanda de álcali para deslignificação da madeira MII deve estar relacionada com a natureza química de sua lignina e com seu teor mais elevado de extrativos.

O rendimento da polpação, a viscosidade e o teor de pentosanas da polpa, obtidos para a madeira de mais fácil deslignificação (madeira MI), foram

superiores aos da polpa obtida da madeira de mais difícil deslignificação (madeira MII), para ambos os níveis de número kappa. A maior diferença entre as viscosidades das polpas originadas das duas madeiras foi observada para o nível mais baixo de número kappa. As cargas mais elevadas de álcali utilizadas para deslignificar a madeira MII resultaram em maior degradação dos carboidratos, o que explica os melhores resultados obtidos da deslignificação da madeira MI.

4.2. Qualidade da polpa deslignificada com oxigênio

Os processos de deslignificação que dão origem às polpas não-branqueadas são importantes nas etapas posteriores de processamento (TIKKA e KOVASIN, 1994; COLODETTE et al., 1995 e 1996), pois podem gerar polpas com diferentes qualidades de ligninas residuais.

Nos Quadros 7 e 8 estão apresentados os resultados da deslignificação com oxigênio para as polpas obtidas das duas madeiras estudadas nos dois níveis de número kappa.

Quadro 7 - Características das polpas após a deslignificação com oxigênio

Madeira	número kappa		viscosidade, mPa.s		alvura, %ISO	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	10,2 ^a	11,4 ^a	35,3 ^a	44,6 ^a	54,1 ^a	53,5 ^a
MII	9,4 ^b	11,2 ^a	24,4 ^b	36,8 ^b	53,2 ^a	50,7 ^b

As médias, comparadas em colunas, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os resultados de eficiência da deslignificação com oxigênio, encontrados para as polpas obtidas de ambas as madeiras nos dois níveis de número kappa, estão dentro da faixa observada em literatura para polpas de eucalipto: entre 30% e 50% (HAAPAMAKI et al., 1994) e entre 36% e 44% (KIVIAHO, 1995).

Quadro 8 - Eficiência, seletividade, ganho de alvura e rendimento na etapa de deslignificação com oxigênio

Madeira	Eficiência		Seletividade		Ganho Alvura, %ISO		Rendimento, %	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
M I	36,6 ^a	39,0 ^a	0,88 ^a	1,28 ^a	19,3 ^a	20,2 ^a	97,0 ^a	97,1 ^a
M II	40,6 ^b	42,2 ^b	1,16 ^b	1,21 ^a	23,2 ^b	22,2 ^b	97,6 ^a	96,6 ^a

As médias, comparadas em colunas, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As maiores reduções percentuais do teor de lignina na polpa kraft em razão da deslignificação com oxigênio (eficiência, %) foram observadas para as polpas de maiores números kappa iniciais, independentemente da qualidade da madeira (Quadro 8). Nesse caso, a remoção de lignina da polpa foi diretamente proporcional à sua quantidade inicial na polpa não-branqueada. COLODETTE et al. (1995 e 1996) observaram a mesma tendência. Outro fator que pode ter favorecido às maiores eficiências de deslignificação com oxigênio para as polpas kraft com número kappa 19 foi o maior teor de álcali utilizado nessa etapa (Quadro 3), o que pode ter contribuído para maior inchamento das fibras, com remoção de maiores quantidades de fragmentos de ligninas. Por outro lado, considerando as eficiências da deslignificação com oxigênio das polpas entre madeiras, observa-se que a madeira menos sensível à deslignificação na etapa de cozimento (M II) resultou em valores de eficiência maiores para ambos os níveis de número kappa (16 e 19) (Quadro 8). Portanto, pode-se deduzir que esses resultados tenham sido favorecidos pelas maiores drasticidades dos tratamentos para a madeira MII durante a etapa de cozimento, para ambos os níveis de número kappa, conferindo às fibras das polpas desta madeira capacidades de inchamento e, conseqüentemente, acessibilidades possivelmente maiores. Tratamentos químicos mais drásticos aumentam o número de pontos amorfos e de áreas desorganizadas nas paredes das fibras (TIKKA e KOVASIN, 1994), aumentando também a sua polaridade, ou seja, o número de hidroxilas expostas dos carboidratos. Com isto, acredita-se que a capacidade de inchamento possa, em parte, ter contribuído para maior acessibilidade do oxigênio às estruturas de

ligninas residuais. A acessibilidade pode ter sido favorecida também pela maior perda proporcional de pentosanas da polpa originada da madeira MII no cozimento, consequência da utilização da maior carga de álcali no processamento desta madeira. Isto pode ser verificado pelos valores de teores de pentosanas na polpa após o cozimento (Quadro 6). Esse fato também pode ser observado com a maior diferença entre as eficiências de deslignificação durante a etapa com oxigênio, para as polpas das duas madeiras estudadas, no nível de número kappa mais baixo, em que os teores de álcali aplicados na polpação foram maiores.

A literatura cita que polpas kraft provenientes de madeiras de eucalipto de difícil deslignificação respondem com dificuldade à deslignificação com oxigênio (COLODETTE et al., 1995 e 1996). Isto demonstra que a variabilidade da madeira de eucalipto causa comportamentos diferenciados.

Os comportamentos de eficiência de remoção da lignina para os tratamentos refletiram nos resultados de ganho de alvura, em pontos, em que pode ser observada tendência similar (Quadro 8). Para o nível de número kappa mais baixo, a seletividade na deslignificação com oxigênio foi maior para a madeira MII (medida pela razão entre a redução percentual de número kappa e a redução percentual da viscosidade). O oposto ocorreu para o nível de número kappa maior (Quadro 8). No nível de kappa mais baixo, a maior seletividade para a madeira MII pode ter sido favorecida pelos seguintes fatores: acessibilidade do oxigênio às estruturas de ligninas residuais e teor de lignina fenólica livre. Entretanto, embora estatisticamente não se tenham constatado diferenças, observou-se que, para o nível de número kappa mais alto, a possível influência dos fatores citados anteriormente, poderia ter sido menor do que a influência da alcalinidade do meio. As condições de pH inicial, temperatura, pressão e presença de radicais livres podem ter favorecido as reações de degradação dos carboidratos.

4.3. Qualidade da polpa após os branqueamentos ECF e TCF

4.3.1. Seletividade das seqüências

A Figura 1 mostra os resultados de viscosidade das polpas durante as etapas de processamento das madeiras, para os dois níveis de deslignificação, nas duas seqüências de branqueamento.

Considerando as polpas branqueadas pela seqüência ECF, observa-se que, para os quatro tratamentos, as viscosidades das polpas apresentaram valores comercialmente aceitáveis. Neste caso, utilizando a tecnologia de branqueamento livre de cloro elementar (ECF), a qualidade da madeira não foi o parâmetro limitante de influência significativa prática na qualidade da polpa branqueada, embora tenha permanecido a tendência de menores valores de viscosidade para as polpas que foram originadas da madeira de mais difícil deslignificação na etapa de cozimento (MII). Portanto, é razoável considerar que, além das características iniciais da madeira, a etapa de polpação utilizada seja responsável, em grande parte, pelo resultado de qualidade nas etapas posteriores, sendo esta etapa de importância relevante quando se pretende utilizar compostos derivados do oxigênio durante o branqueamento. Pode-se então assim dizer que, para a utilização desses compostos, seja necessária a utilização de processos de cozimento mais seletivos.

Pode-se observar para ambos os níveis de deslignificação inicial, tanto para a seqüência ECF quanto para TCF, que as polpas da madeira MII (difícil deslignificação na polpação) apresentaram viscosidades finais inferiores.

Quando se analisam as viscosidades finais das polpas branqueadas com a seqüência TCF, observa-se que há queda expressiva desse parâmetro durante o branqueamento (Figura 1), para ambas as madeiras, nos dois níveis de número kappa estudados. Neste caso, em se tratando da madeira MI, a qual se comportou melhor perante o cozimento obtendo altos valores de viscosidades, sua qualidade não foi suficiente para originar polpas branqueadas com viscosidades acima da faixa industrialmente aceitável ($>10\text{mPa.s}$). Observa-se que, para os quatro

tratamentos TCF, todas as viscosidades finais foram abaixo de 10 mPa.s, sendo os valores mais críticos para as polpas da madeira MII, em ambos os níveis de número kappa.

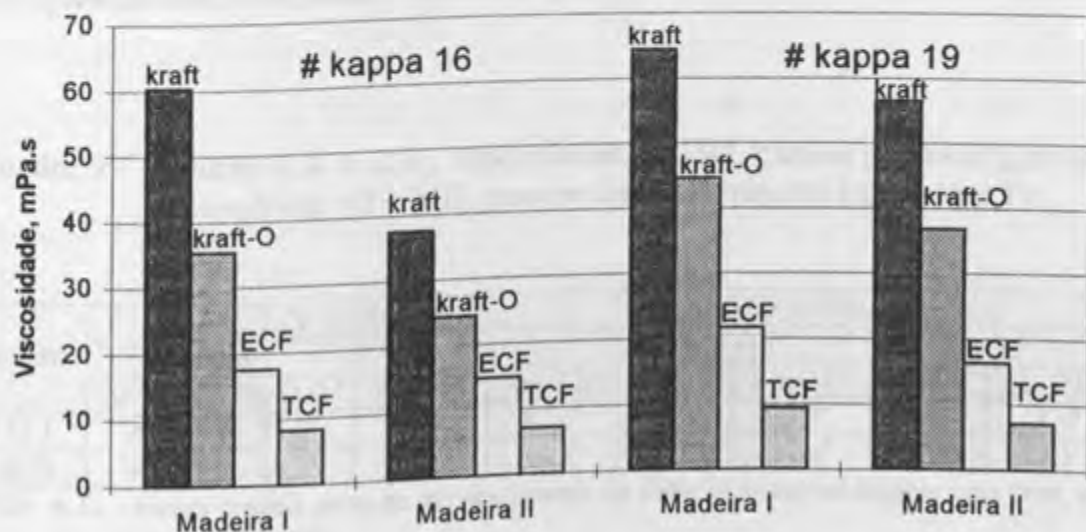


Figura 1 - Viscosidades das polpas kraft antes e após branqueamento ECF e TCF. A análise estatística realizada entre as médias para as polpas das madeiras MI e MII, para um mesmo nível de kappa e seqüência de branqueamento, mostram que elas foram diferentes entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

4.3.2. Estabilidade de alvura

O Quadro 9 apresenta os resultados de alvura A.D. (alvura antes do envelhecimento) e alvura O.D. (alvura após envelhecimento), para as polpas originadas das madeiras MI e MII, em dois níveis de deslignificação.

Como pode ser observado no Quadro 9, tanto para a seqüência ECF quanto para a seqüência TCF, os resultados de alvura O.D. foram similares para as duas polpas, nos dois níveis de número kappa. Pode ser observado, também, que para a seqüência ECF a estabilidade de alvura foi menor em relação à seqüência TCF. Isto pode ser em razão de o último estágio da seqüência ECF

tenha sido ácido (D), enquanto o da seqüência TCF foi alcalino (PO), podendo ter favorecido a eliminação dos possíveis grupos carbonilas formados durante o estágio de ozônio. Pode ser observado que as alvuras O.D., para as polpas branqueadas originadas das duas madeiras nos dois níveis de deslignificação, foram semelhantes, com a tendência de maiores valores para as polpas branqueadas com a seqüência TCF.

Quadro 9 - Alvuras A.D. e O.D., expressas em % ISO, para as polpas originadas das madeiras MI e MII, para os níveis de número kappa 16 e 19

Madeira	ECF [D(Eop)D]				TCF [(OP)(ZQ)Q(PO)]			
	K-16		K-19		K-16		K-19	
	Alv.A.D. ¹	Alv.O.D. ²	Alv.A.D.	Alv.O.D.	Alv.A.D.	Alv.O.D.	Alv.A.D.	Alv.O.D.
MI	90,2 ^a	87,0 ^a	90,5 ^a	87,4 ^a	88,6 ^a	87,4 ^a	89,4 ^a	88,0 ^a
MII	90,2 ^a	87,2 ^a	90,1 ^a	86,8 ^a	88,7 ^a	87,6 ^a	89,0 ^a	87,3 ^a

¹ Alv. A.D. - alvura medida antes do envelhecimento da folha laboratorial durante uma hora, em estufa a 105±3°C.

² Alv. O.D. - alvura envelhecida.

As médias, comparadas em colunas, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

4.3.3. Consumo de reagentes

O Quadro 10 mostra os resultados de cargas e custos de reagentes químicos utilizados no branqueamento das polpas marrons originadas das madeiras MI e MII, para os dois níveis de número kappa e para as seqüências de branqueamento ECF e TCF.

Como pode ser verificado no Quadro 10, seqüência ECF, as cargas de reagentes aplicadas foram similares para ambas as polpas não-branqueadas nos dois níveis de deslignificação, embora no nível de número kappa mais baixo tenha favorecido a polpa da madeira MII, quanto ao consumo de dióxido de cloro. Isto sugere que pode haver geração de menores quantidades de organoclorados no efluente do branqueamento desta polpa. Esse resultado foi

conseqüência da maior eficiência na deslignificação com oxigênio para as polpas dessa madeira (Quadro 8).

Observando o custo total com reagentes (Quadro 10), o nível de número kappa mais baixo favoreceu as polpas da madeira MII tanto na seqüência ECF quanto na TCF. Contudo, em nível de número kappa 19, as polpas da madeira MI, branqueadas pelas duas seqüências, foram favorecidas quanto ao custo total com reagentes. Embora em nível de número kappa mais alto os custos com o branqueamento tenham sido maiores em relação aos de número kappa mais baixo, para as duas seqüências, os ganhos de produção em celulose para as madeiras MI e MII foram de 6,3% e 6,2%, respectivamente, comparando os rendimentos depurados na polpação para os números kappa 16 e 19 (Quadro 6), fator interessante, considerando a economia no consumo de madeira. A tendência de maior facilidade de remoção de lignina residual e, ou, modificação de grupos cromóforos para as polpas da madeira MII pode ser verificada pelos seus menores custos por tonelada de polpa por ponto de ganho de alvura, a partir da polpa não-branqueada, em relação às polpas da madeira MI, em todas as situações, sugerindo maior branqueabilidade para as polpas da madeira MII.

Quadro 10 - Cargas aplicadas e custos de branqueamentos ECF e TCF para as polpas das duas madeiras

Reagente kg/TOD	ECF [D(Eop)D]				TCF [(OP)(ZQ)Q(PO)]			
	K-16		K-19		K-16		K-19	
	MI	MII	MI	MII	MI	MII	MI	MII
O ₂	19,66	19,66	19,59	19,68	20,49	20,47	20,31	20,4
NaOH	11,97	11,97	11,93	11,99	28,13	28,09	31,86	32
ClO ₂	15,7	14,9	16,8	16,7	-	-	-	-
H ₂ O ₂	4,99	4,99	4,97	4,99	20,9	20,07	17,92	19
O ₃	-	-	-	-	6,06	6,02	7,34	7,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	4,99	4,99	4,97	4,99	10,05	10,03	9,96	10
EDTA	-	-	-	-	4,02	4,01	3,98	4
H ₂ SO ₄	2,84	2,84	2,83	2,85	15,07	15,05	14,93	15
Custo Total*	28,25	27,42	29,27	30,23	52,52	50,70	52,55	53,88
Custo/%ISO**	0,51	0,46	0,52	0,49	0,97	0,86	0,94	0,89

*Custo total em US\$/tonelada de polpa a.s. cujos valores dos reagentes estão baseados no Quadro 8A do Apêndice.

** Custo por tonelada a.s de polpa por ponto de ganho de alvura, a partir da polpa não-branqueada.

4.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas

Um dos fatores importantes que influencia as propriedades das polpas é a operação de refino; assim sendo, procedeu-se à análise das polpas não-refinadas e das polpas refinadas discutidas com maior ênfase em uma base comum, ou seja, a um valor fixo de índice de tração (IT), 80N.m/g.

4.4.1. Polpas não-refinadas

Para os papéis "tissue", onde se deseja usufruir ao máximo de algumas características inerentes às fibras da madeira, o refino não é uma operação desejada, pois causaria redução das características das fibras potencialmente interessantes. Segundo MARTINS et al. (1995), o que se deseja nestes papéis é que as fibras, embora não-refinadas, apresentem boa resistência mecânica, principalmente a úmido, capacidade de absorção de água e produzam papéis com boa maciez.

O Quadro 11 mostra os resultados de propriedades físico-mecânicas e ópticas para as polpas sem refino.

Como pode ser verificado no Quadro 11, os valores de °SR - Graus Schopper Riegler - das polpas foram praticamente iguais, com tendência de as polpas branqueadas originadas da madeira MII apresentarem ligeira superioridade, independentemente da seqüência ou do nível de deslignificação inicial da polpa. Vários aspectos podem ter sido responsáveis por esses resultados, dentre eles: número específico de elementos celulares, flexibilidade das fibras, teor de finos e degradação das fibras durante o processamento. Maiores valores de °SR podem dar indicação de uma possível menor drenabilidade de água no processo de formação da folha.

Pode ser observado no Quadro 11, para as polpas não-refinadas, que houve um efeito da qualidade da madeira e do número kappa final da polpa não-branqueada nos resultados das propriedades que dependem do número de ligações interfibras e forças destas ligações. O índice de tração, a resistência à

passagem de ar e, em menores proporções, o índice de rasgo e o índice de arrebatamento foram favorecidos pelas características da polpa originada da madeira MII em relação à da madeira MI, branqueadas pela seqüência ECF, uma vez que a maioria dos resultados foi relativamente maior, embora estatisticamente, em alguns casos, não apresentassem diferenças entre si.

No Quadro 12 estão mostrados os resultados da análise morfológica das fibras das madeiras, realizada com auxílio de microscópio óptico de projeção, e os resultados da análise das fibras das polpas branqueadas, com o auxílio do aparelho Kajaani.

Embora os resultados das análises das fibras sugiram que as polpas branqueadas provenientes da madeira MII possuem características favoráveis, como por exemplo maior número de fibras por grama (Quadro 12), pode ser verificado, pelos resultados (Quadro 11), que houve efeito favorável do maior número kappa final da polpa não-branqueada. Do Quadro 11, seqüência ECF, também pode ser interpretado que as diferenças entre os resultados, comparando as duas madeiras, na maioria das propriedades das polpas, tendem a se reduzir quando são desdesignadas em nível de número kappa mais elevado (kappa 19).

Embora os resultados da análise morfológica, mostrados no Quadro 12, indicassem que a madeira MII originaria polpa com fibras menos flexíveis em relação à polpa da madeira MI (pois possuem em média menores valores de largura da fibra e diâmetro do lúmen), os resultados de número de fibras por grama e o tratamento químico mais drástico que a madeira MII sofreu durante o cozimento podem ter lhe proporcionado uma resistência relativa maior. Essa flexibilidade pode ser verificada na tendência de as polpas originadas da madeira MII, em relação às polpas da madeira MI, apresentarem menores resultados de volume específico aparente (VEA) e maiores de peso específico aparente (PEA).

Mesmo mostrando tendência de menores valores de VEA para as polpas da madeira MII, os resultados de propriedades ópticas (coeficiente de espalhamento de luz e opacidade), para os dois níveis de número kappa, para a seqüência ECF, foram maiores para estas polpas. Estes resultados foram favorecidos pelo maior número de fibras por grama de polpa (menor valor de

Quadro 11 - Testes físico-mecânicos e ópticos das polpas sem refino

PROPRIEDADE	Madeira	SEQÜÊNCIA ECF		SEQÜÊNCIA TCF	
		K-16	K-19	K-16	K-19
°SR *	M I	14,8	15,0	16,0	16,0
	M II	16,0	17,0	17,5	17,5
Índice de Tração N.m/g	M I	19,13 ^a	21,46 ^a	23,01 ^a	25,37 ^a
	M II	24,44 ^b	25,72 ^b	28,45 ^b	25,01 ^a
Índice de Rasgo mN.m ² /g	M I	3,33 ^a	3,49 ^a	4,19 ^a	4,46 ^a
	M II	3,48 ^a	3,99 ^a	4,36 ^a	3,67 ^a
Índice Arrebetamento kPa.m ² /g	M I	0,97 ^a	1,22 ^a	1,24 ^a	1,38 ^a
	M II	1,25 ^a	1,26 ^a	1,39 ^a	1,34 ^a
Peso Específico Aparente kg/m ³	M I	433,7 ^a	438,1 ^a	457,9 ^a	468,9 ^a
	M II	471,5 ^b	471,2 ^a	465,9 ^a	417,4 ^b
Volume Específico Aparente cm ³ /g	M I	2,307 ^a	2,286 ^a	2,185 ^a	2,134 ^a
	M II	2,122 ^b	2,123 ^a	2,146 ^a	2,394 ^b
Módulo Elasticidade Específico MN.m/kg	M I	3,50 ^a	3,71 ^a	3,60 ^a	3,84 ^a
	M II	4,20 ^b	4,32 ^b	4,46 ^b	3,78 ^a
Alongamento %	M I	0,98 ^a	1,10 ^a	1,36 ^a	1,51 ^a
	M II	1,12 ^a	1,18 ^a	1,3 ^a	1,37 ^a
Energia de Deformação J/m ²	M I	8,09 ^a	10,48 ^a	14,08 ^a	17,39 ^a
	M II	12,33 ^a	13,39 ^a	16,67 ^a	15,48 ^a
Coeficiente Dispersão Luz* m ² /kg	M I	38,4	38,7	36,9	36,9
	M II	42,9	41,3	43,3	44,0
Opacidade* %	M I	77,2	76,7	75,3	74,7
	M II	79,0	78,0	78,7	78,7
Resistência Passagem de Ar s/100cm ³	M I	0,228 ^a	0,251 ^a	0,262 ^a	0,287 ^a
	M II	0,468 ^b	0,497 ^b	0,527 ^b	0,404 ^b

As médias sobrescritas pelas mesmas letras, comparados em colunas os valores de MI com o de MII, são iguais entre si pelo teste *t* para observações pareadas, em nível de significância de 5% de probabilidade. *Não foi possível realizar análise estatística em razão de o número de graus de liberdade não ser adequado.

Quadro 12 - Análise morfológica das fibras da madeira e análise das fibras das polpas branqueadas em Kajaani

Análise morfológica das fibras das madeiras			Análise das fibras das polpas branqueadas em Kajaani					
			Parâmetro	Madeira	ECF		TCF	
					K-16	K-19	K-16	K-19
Parâmetro	MI	MII	Parâmetro	Madeira	K-16	K-19	K-16	K-19
Comprimento médio, mm	1,17 ^a	1,18 ^a	Comp.médio, mm	MI	0,87 ^a	0,84 ^a	0,84 ^a	0,84 ^a
				MII	0,74 ^b	0,74 ^b	0,74 ^b	0,72 ^b
Largura, μm	21,34 ^a	19,89 ^b	Nº fibras/g, milhões	MI	14,17 ^a	14,64 ^a	14,34 ^a	14,67 ^a
				MII	21,80 ^b	21,65 ^b	22,72 ^b	22,07 ^b
Diâmetro Lúmen, μm	11,07 ^a	9,45 ^b	"Coarseness", mg/100m	MI	9,6 ^a	9,55 ^a	9,75 ^a	9,60 ^a
				MII	7,4 ^b	7,45 ^b	7,10 ^b	7,55 ^b
Espessura de parede, μm	5,13 ^a	5,22 ^a	Finos, %	MI	3,46 ^a	3,71 ^a	3,67 ^a	3,75 ^a
				MII	4,34 ^b	4,18 ^b	4,53 ^b	4,61 ^b

As médias, comparadas em colunas, entre os valores de MI e MII, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

"coarseness") das polpas branqueadas (Quadro 12). Esse fato está de acordo com Giertz (1965), citado por CARPIM et al. (1987), quando relata que a dispersão da luz em um corpo não-homogêneo como o papel é proporcional ao número de interfaces fibra-ar que a luz incidente tem que atravessar em sua estrutura. Assim, polpas com maior número de fibras por grama contribuem com o aumento do coeficiente de espalhamento de luz e opacidade do papel.

O módulo de elasticidade específico (MOE), o alongamento e a energia de deformação (TEA) também sofreram efeito da qualidade da madeira e do número kappa da polpa kraft. Maiores resultados de MOE, TEA e Alongamento puderam ser observados para a polpa da madeira MII em nível de kappa mais elevado, utilizando a seqüência ECF, em relação à polpa obtida da madeira MI. Estes resultados podem estar relacionados com o número de ligações interfibras, forças destas ligações e flexibilidade das fibras sem refino, indicando ter sido, possivelmente, maior para as polpas da madeira MII.

Quando se analisam os resultados das propriedades, para as polpas originadas das madeiras MI e MII branqueadas pela seqüência TCF, observa-se que, para o nível de kappa mais elevado, os resultados das propriedades de

resistências mecânicas tendem a se inverter (Quadro 11 - índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebentamento, módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação). Neste caso, pode-se verificar que a madeira de difícil deslignificação no cozimento (MII) foi prejudicada pela utilização de reagentes menos seletivos na seqüência de branqueamento TCF, em relação aos reagentes do licor kraft de cozimento, quando comparada com a madeira de mais fácil deslignificação no cozimento (MI), para uma mesma alvura objetivada. Por outro lado, o VEA para a polpa branqueada originada da madeira MII foi maior em nível de número kappa mais alto, em relação ao resultado obtido pela polpa branqueada da madeira MI. Maiores valores de VEA são importantes, já que a sensação de maciez de papéis "tissue" está indiretamente relacionada com esta propriedade. As propriedades ópticas, para a seqüência TCF, obtidas pelas polpas originadas da madeira MII, foram superiores, apresentando a mesma tendência de resultados obtidos pela seqüência ECF. A mesma tendência pode ser verificada para os resultados de resistência à passagem de ar. Resultados de literatura (CARPIM et al., 1987) também mostram a tendência de polpas com maior número de fibras por grama apresentarem maiores resultados de resistência à passagem de ar. Os resultados de resistência à passagem de ar apresentados para as polpas branqueadas da madeira MII também podem ter sido favorecidos pelos seus maiores teores de finos (Quadro 12).

Outra propriedade considerada importante nos papéis "tissue" é a capacidade de absorção de água pela polpa, neste estudo medido pelo índice de retenção de água (WRV). O Quadro 13 mostra os resultados de WRV para as polpas originadas das madeiras MI e MII, nos níveis de número kappa 16 e 19, branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

Como pode ser verificado no Quadro 13, os maiores valores de índices de retenção de água foram apresentados pelas polpas originadas da madeira de maior dificuldade de deslignificação no cozimento (MII), em ambas as seqüências e em ambos os números kappa.

De acordo com os resultados, pode ser observado que o branqueamento TCF, em relação ao ECF, favorece o aumento, embora pequeno, do índice de

retenção de água, independente do nível de número kappa inicial da polpa e da qualidade da madeira. O efeito da qualidade da madeira diminui quando se passa de nível de número kappa da polpa inicial de 16 para 19, independente da seqüência de branqueamento. Embora os tratamentos químicos mais drásticos confirmem às fibras menores resistências individuais e maiores vulnerabilidades, eles aumentam o número de pontos amorfos e de áreas desorganizadas nas paredes das fibras (TIKKA e KOVASIN, 1994), aumentando também o número de sítios de adsorção de água. Os maiores valores de WRV para as polpas branqueadas obtidas das duas madeiras foram apresentados para o nível de número kappa maior, coincidindo com os maiores valores de retenção de pentosanas nas polpas. Por outro lado, vale sugerir que polpas com maiores índices de retenção de água também podem consumir mais energia quando da operação de secagem.

Quadro 13 - Índice de retenção de água (WRV) das polpas branqueadas (%)

Madeira	SEQÜÊNCIA ECF		SEQÜÊNCIA TCF	
	K-16	K-19	K-16	K-19
M I	145,6 ^a	148,0 ^a	149,3 ^a	158,0 ^a
M II	155,5 ^b	153,2 ^a	158,1 ^b	163,9 ^b
Δ % MII/MI ¹	+6,8	+3,5	+5,9	+3,7

¹Diferença percentual entre as madeiras com relação à madeira MI. As médias, comparadas em colunas, sobrescritas pelas mesmas letras, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

4.4.2. Polpas refinadas

Os resultados obtidos para uma série de propriedades estão apresentados a seguir em forma gráfica. Embora a discussão dos resultados tenha sido enfatizada a um determinado valor fixo de índice de tração, 80 N.m/g, são também observadas nas figuras as tendências das propriedades analisadas.

As equações que geraram as curvas de tendências das propriedades, a partir dos pontos observados, para cada tratamento, estão dispostas no Apêndice (Quadro 1A).

4.4.2.1. Índice de rasgo

A Figura 2 mostra o comportamento do índice de rasgo em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino, para as polpas obtidas das madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também, para as polpas originadas das duas madeiras, os valores estimados do índice de rasgo a um IT de 80N.m/g.

Pode ser observado que houve tendência de maiores valores de índices de rasgo para as polpas originadas da madeira de mais fácil deslignificação no cozimento (MI), independente da seqüência e do nível de número kappa utilizado. O índice de rasgo é uma propriedade que é influenciada pelo número de ligações interfibras e pela resistência intrínseca da fibra. Em geral, fibras de paredes mais espessas tendem a apresentar maiores resultados de índice de rasgo após o refino. Entretanto, os maiores valores de índices de rasgo para as polpas branqueadas da madeira MI não se deveram a esse fato, pois, como pode ser verificado no Quadro 12, as espessuras médias das paredes celulares das fibras das duas madeiras estudadas não apresentaram diferenças significativas. Por outro lado, os maiores valores de “coarseness” apresentados pelas polpas branqueadas da madeira MI podem, em grande parte, explicar esse comportamento.

Considerando que seria esperada queda no índice de rasgo com o aumento da carga alcalina e a conseqüente redução na viscosidade (Figura 1), pode-se observar, entretanto, na Figura 2, seqüência ECF, que esta tendência não se concretizou com relação à madeira MII. Isto mostra que a viscosidade, neste caso, não influenciou no resultado de índice de rasgo. Tal fato poderia ser atribuído, então, a um aumento da flexibilidade das fibras originadas desta

madeira, com o aumento da carga alcalina na polpação de 20,5% (kappa 19) para 25,0% (kappa 16) de álcali ativo como NaOH, aumentando a quantidade de pontos amorfos na parede celular distribuídos aleatoriamente.

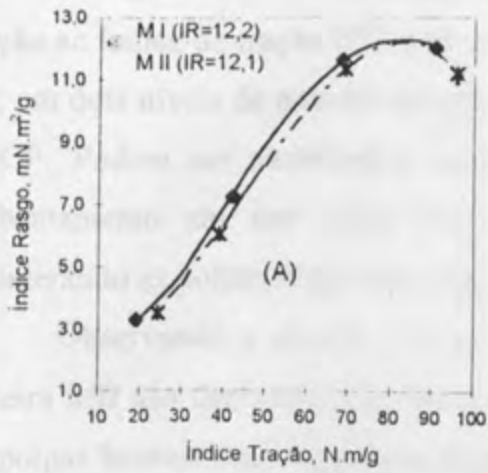
Embora os resultados de viscosidade das polpas branqueadas pela seqüência ECF, para as madeiras MI e MII, em ambos os níveis de número kappa, tenham sido bem maiores do que os resultados obtidos com o branqueamento TCF, pode ser observado que esta situação não causou grande influência nos resultados de índice de rasgo.

Ainda na Figura 2, também pode ser observado que a utilização da seqüência à base de reagentes totalmente livre de cloro (TCF) resultou em menores valores de índice de rasgo, independente da qualidade da madeira ou do número kappa da polpa não-branqueada, para um índice de tração de 80 N.m/g. Isto pode ter sido em razão da utilização de reagentes oxidantes de branqueamento menos seletivos, como por exemplo o ozônio, ocasionando a fibrilação da parede celular por via química. Observa-se também que os valores de máximos de índices de rasgo obtidos com o branqueamento TCF, para ambas as polpas e ambos os níveis de kappa, foram para o índice de tração de 80 N.m/g. Deste ponto em diante há um efeito negativo do refino destas polpas sobre o índice de rasgo, quando a resistência intrínseca das fibras é prejudicada.

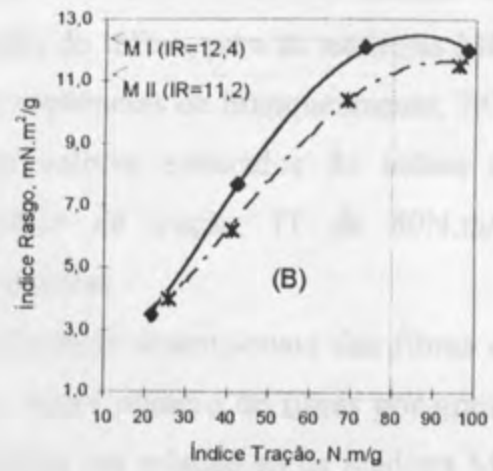
Um dos parâmetros que possivelmente esteja relacionado com a resistência individual da fibra é a medida da viscosidade do fluído contendo suas cadeias de celulose individualizadas. Embora este parâmetro isoladamente seja um indicativo do grau de degradação das cadeias de celulose, não necessariamente deve ser utilizado como indicativo da qualidade da polpa com relação às propriedades físicas do papel confeccionado a partir destas fibras. Segundo MACLEOD et al. (1994), a viscosidade da polpa não prediz sua resistência, mas dá idéia da degradação dos carboidratos, em razão da ação de reagentes químicos utilizados, ao longo do processamento.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

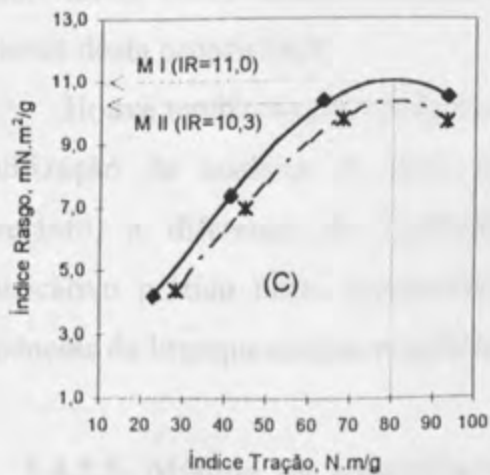


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

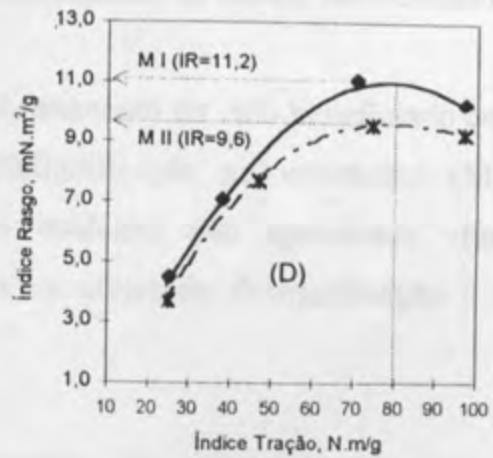


Figura 2 - Efeito da qualidade da madeira no índice de rasgo das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

4.4.2.2. Índice de arrebatamento

O índice de arrebatamento é influenciado em maior intensidade pelo número de ligações interfibras e pelas forças destas ligações. O grau de colapsamento das fibras e o número de elementos celulares por grama de amostra de polpa são características que favorecem o número e as forças destas ligações e, conseqüentemente, o aumento do índice de arrebatamento.

A Figura 3 mostra o comportamento do índice de arrebatamento em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino, para as madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os valores estimados do índice de arrebatamento em um valor fixo de índice de tração, IT de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras.

Observando o Quadro 12, as características dimensionais das fibras da madeira MII são desfavoráveis; entretanto, o maior número de fibras por grama das polpas branqueadas originadas desta madeira, em relação ao da madeira MI, é, sem dúvida, favorável a uma melhor performance nesta propriedade, embora as diferenças entre os resultados, para este índice, não se mostrassem significativas (Figura 3). O refino possui influência positiva no índice de arrebatamento, pois confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, favorecendo o aumento desta propriedade.

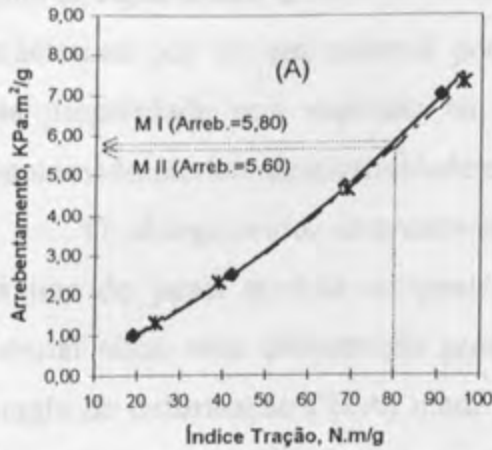
Houve tendência de o índice de arrebatamento ter sido beneficiado com a utilização da madeira de mais fácil deslignificação no cozimento (MI). Entretanto, a diferença de qualidade das madeiras não apresentou efeito significativo prático nesta propriedade para os níveis de deslignificação e as seqüências de branqueamento estudadas.

4.4.2.3. Módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação

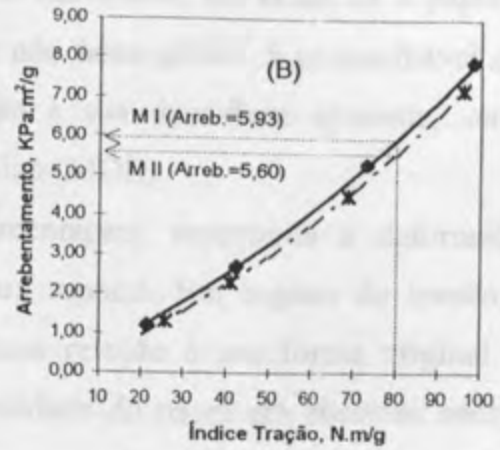
O papel, quando submetido a um esforço contínuo, em geral, descreve

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

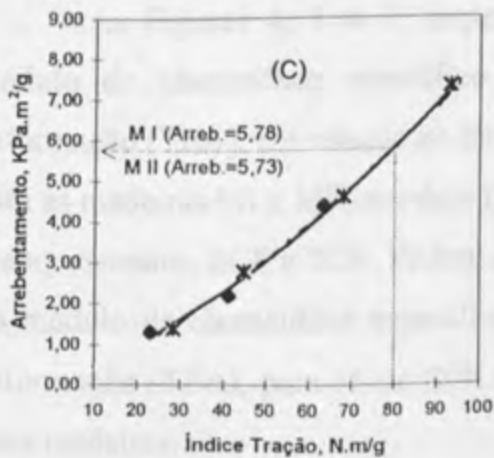


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

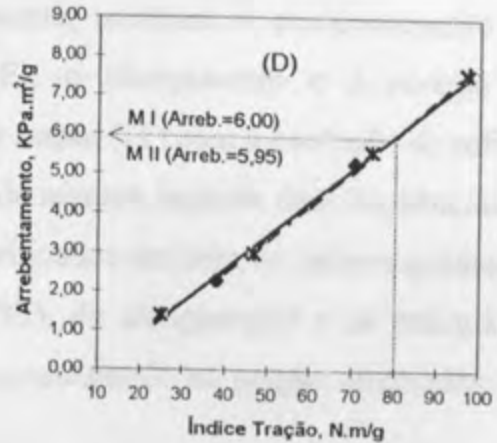


Figura 3 - Efeito da qualidade da madeira no índice de arrebatamento das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

uma curva inicialmente linear (região elástica), e, após ultrapassado o limite de elasticidade e, conseqüentemente, o de proporcionalidade, ele, em termos práticos, passa a ter um comportamento plástico (região plástica), até alcançar a carga máxima que pode absorver, chegando finalmente ao seu rompimento.

O módulo de elasticidade é calculado pela inclinação da curva de tensão versus deformação do material, na faixa linear elástica, ou seja, dentro do limite de proporcionalidade. Essa propriedade expressa a habilidade do material em resistir a uma força sobre ele aplicada, ou seja, materiais mais rígidos possuem maiores capacidades de não se deformarem. Entretanto, em razão de o papel se caracterizar por ser um material poroso e não homogêneo, é aconselhável que esta propriedade seja expressa em relação à sua densidade aparente, sendo denominado módulo de elasticidade específico (MOE).

O alongamento, expresso em percentagem, representa a deformação máxima do papel medida ao ponto de sua ruptura. Em regime de tensão, o material sofre uma deformação positiva com relação à sua forma original. A energia de deformação (TEA) mede a habilidade do papel em absorver energia sob condições de aplicação de carga. Esta propriedade mecânica indica o trabalho realizado pelo material quando submetido a variações crescentes de tensão, até a sua ruptura. Este trabalho é representado pela área sob a curva de tensão versus deformação correspondente às regiões elástica e plástica.

As Figuras 4, 5 e 6, respectivamente, mostram o comportamento do módulo de elasticidade específico (MOE), o alongamento e a energia de deformação (TEA), em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino, para as madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os valores estimados do módulo de elasticidade específico (MOE), do alongamento e da energia de deformação (TEA), para IT de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras.

Na Figura 4, observa-se que a ligeira redução do MOE com o aumento do nível de número kappa inicial das polpas branqueadas, tanto pela seqüência de branqueamento ECF quanto pela TCF, sugere maiores habilidades, para polpas

branqueadas a partir do nível de deslignificação maior, em possuir maiores resistências à deformação quando submetidas a forças de tensão. Este fato é considerado relevante na produção de papel, pois mostra que, quando as madeiras forem deslignificadas a um número kappa menor, há tendência de maior absorção de variações de forças de tensão na fabricação ou utilização de papéis envolvendo aplicações de forças. Pode ser observado também, na Figura 4, que a polpa da madeira MI apresentou resultados de MOE ligeiramente inferiores quando comparados aos da polpa da madeira MII, ou seja, as polpas branqueadas originadas desta madeira possuem maiores habilidades em resistir a forças de tensões quando comparadas às polpas branqueadas da madeira MI. Este comportamento pode ter sido em razão de que as polpas branqueadas originadas da madeira MII possuem áreas de contato interfibras maiores, o que pode ser verificado pelos seus maiores valores de números de fibras por grama (Quadro 12), gerando folhas com maiores potenciais de rigidez em regime de tração.

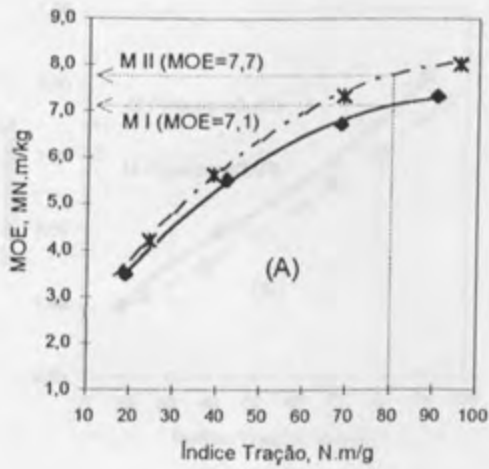
Pode ser observado, na Figura 5, que as polpas branqueadas, originadas da madeira MII, apresentaram menores valores de alongamentos ao ponto de ruptura, em relação às polpas branqueadas originadas da madeira MI. O alongamento ao ponto de ruptura comportou-se de forma oposta à redução da carga de álcali utilizada no cozimento, para ambas as seqüências de branqueamento, e apresentou maiores resultados com a utilização da seqüência de branqueamento TCF, para ambas as madeiras estudadas, mostrando menor rigidez de tração pela utilização de reagentes químicos menos seletivos.

Os menores valores de alongamento para as polpas originadas da madeira MII, em relação às da madeira MI, podem ser em razão dos possíveis maiores valores de números de pontos de ligações e forças das ligações interfibras para as polpas branqueadas da madeira MII.

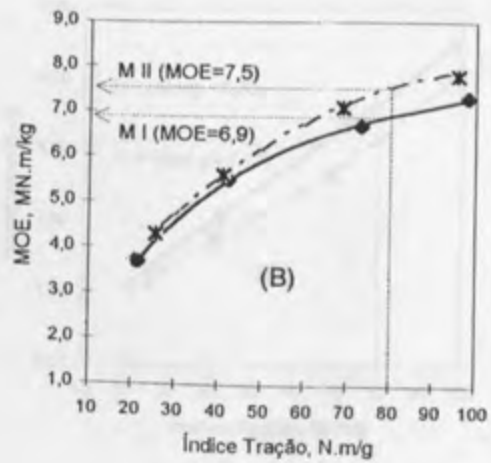
Embora as polpas branqueadas originadas da madeira MII tenham apresentado maiores valores de módulo de elasticidade específico, as áreas totais sob as curvas de tensão versus deformação destas polpas foram menores do que as correspondentes apresentadas pelas polpas branqueadas originadas da madeira MI. Isto mostra as maiores habilidades destas polpas (madeira MI) em absorver

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

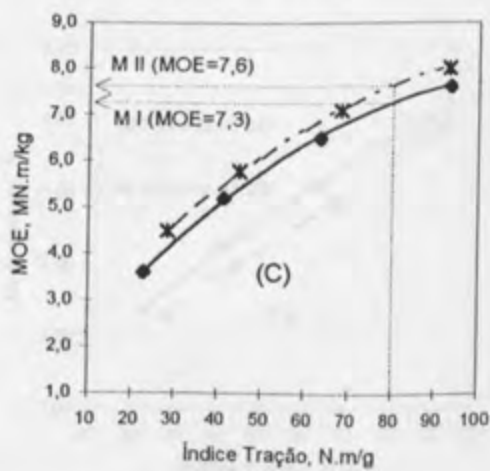


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

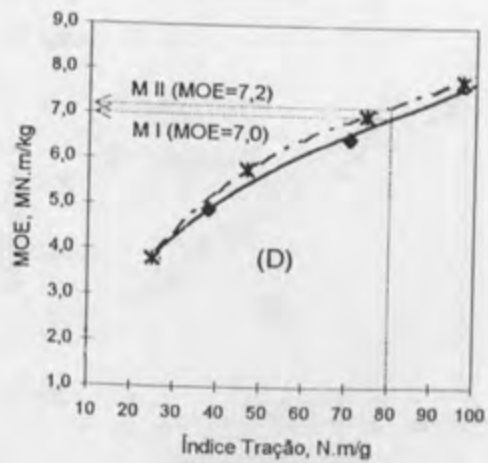
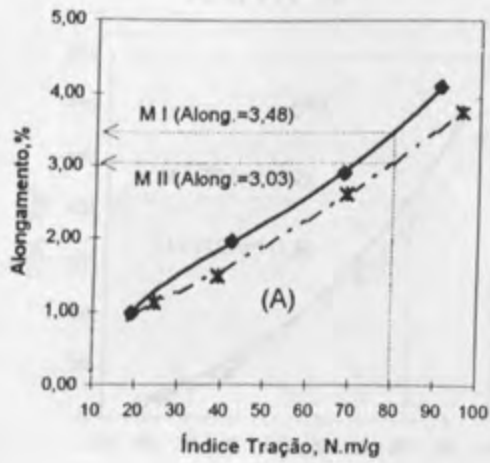


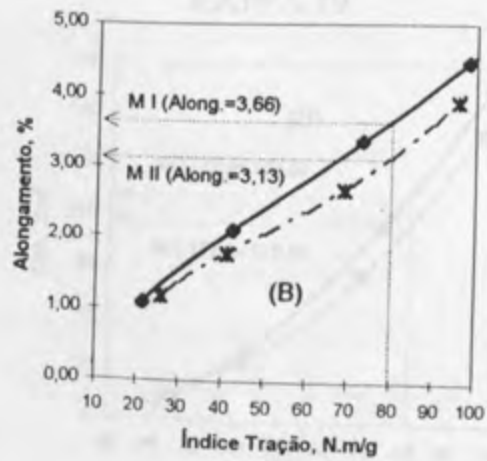
Figura 4 - Efeito da qualidade da madeira no módulo de elasticidade específico das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

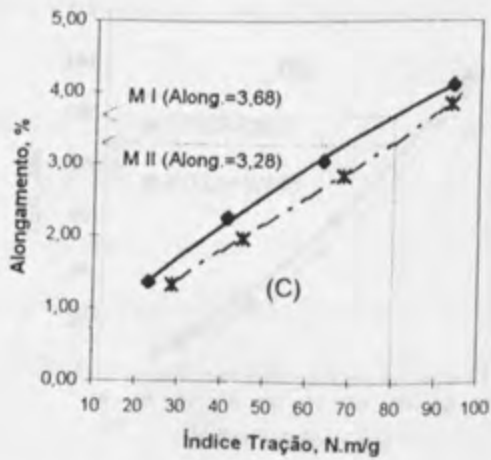


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

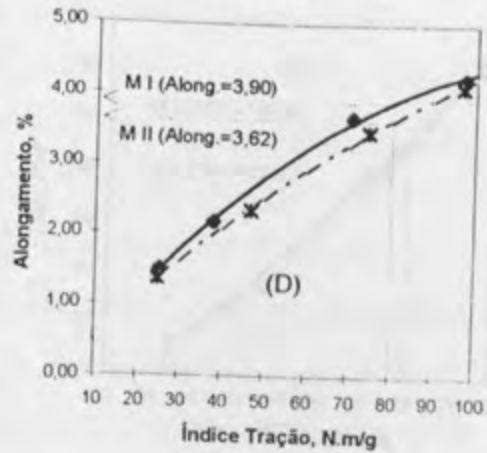
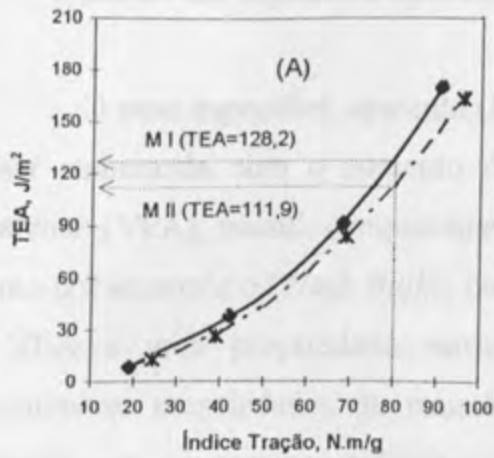


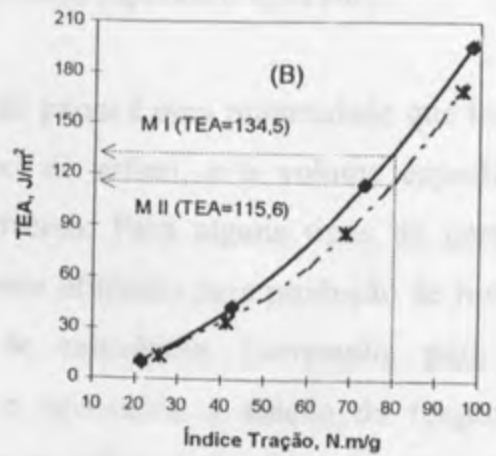
Figura 5 - Efeito da qualidade da madeira no alongamento das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

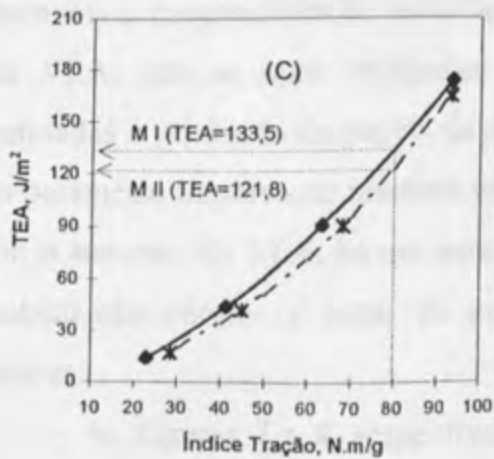


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

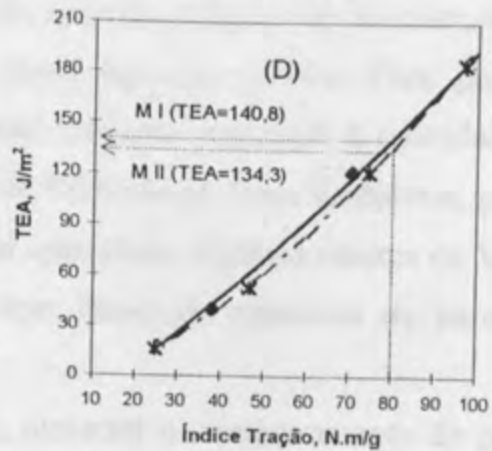


Figura 6 - Efeito da qualidade da madeira na energia de deformação das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

energia sob condições de aplicação de carga, demonstrando maiores potenciais de realização de trabalho. Observando as Figuras 5 e 6, pode-se verificar ainda o efeito positivo da utilização de madeira de fácil deslignificação no cozimento, bem como o maior nível de número kappa inicial das polpas branqueadas pela seqüência de branqueamento TCF, quando são desejadas polpas com fibras que possuam maiores habilidades em se deformar, ou seja, menor rigidez (alongamento = 3,9 % e TEA = 140,8 J/m², para IT = 80 N.m/g).

4.4.2.4. Peso específico aparente e volume específico aparente

O peso específico aparente (PEA) do papel é uma propriedade que tende a ser aumentada com o aumento do nível de refino, e o volume específico aparente (VEA) possui comportamento inverso. Para alguns tipos de papéis, como por exemplo o "*High Bulk*", comumente utilizado para produção de livros, o VEA é uma propriedade estrutural de relevância. Entretanto, para se desenvolver propriedades de resistência, é necessária a adição de reagentes químicos ou, comumente, submeter a polpa ao refino, reduzindo, no entanto, o VEA. Com o tratamento mecânico, o grau de colapsamento das fibras é aumentado, melhorando sua conformação na estrutura do papel e, conseqüentemente, reduzindo o VEA. Fibras com maiores habilidades em desenvolver propriedades de resistência, sem, contudo, reduzir significativamente seu VEA, são as mais indicadas para esses tipos de papéis. Para polpas destinadas à produção de papéis de impressão e escrita, nos quais a opacidade é um parâmetro importante, maiores valores de VEA são às vezes desejáveis, pois, com o aumento do VEA, há um aumento da opacidade. Maiores valores de VEA também são obtidos a partir de polpas com fibras de espessura de paredes maiores.

As Figuras 7 e 8, respectivamente, mostram o comportamento do peso específico aparente (PEA) e volume específico aparente (VEA) com a evolução do refino, para as madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os

valores estimados do peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) para um índice de tração de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras.

Não foram verificadas diferenças práticas para os resultados de PEA e VEA, considerando-se os dois níveis de número kappa e as seqüências de branqueamento, para as polpas obtidas das duas madeiras (Figuras 7 e 8, respectivamente). Os efeitos das características morfológicas das fibras, do nível de deslignificação e da seqüência de branqueamento não foram verificados nestas propriedades, quando comparados ao índice de tração fixo de 80 N.m/g.

4.4.2.5. Resistência à passagem de ar

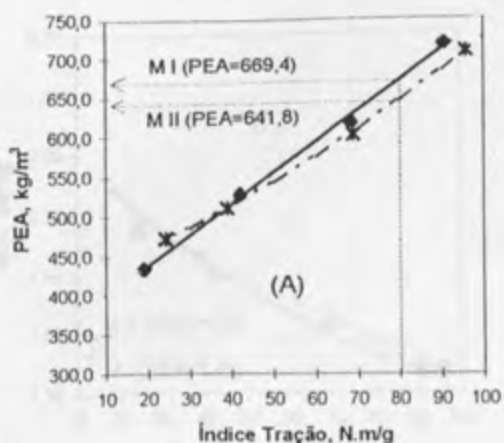
A resistência à passagem de ar (RPA) de papéis é uma propriedade que tem seu comportamento diretamente proporcional ao refino de sua polpa. Esta propriedade é também influenciada pelas dimensões anatômicas das fibras, especialmente a espessura da parede celular relacionada com o grau de colapsamento da fibra, e pelo número de elementos celulares específicos presente na polpa. Polpas com maiores números de fibras por grama tendem a aumentar a RPA do papel; entretanto, o refino é um parâmetro que possui forte influência no desenvolvimento desta propriedade, podendo inverter os resultados, dependendo das características iniciais da polpa. A RPA é uma propriedade importante quando se deseja produzir papéis revestidos. A quantidade de revestimento gasta é proporcional à porosidade interna do papel e à sua rugosidade de superfície.

A Figura 9 mostra o comportamento da resistência à passagem de ar (RPA) em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino, para as polpas obtidas das madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os valores estimados da resistência à passagem de ar para o IT fixo de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras.

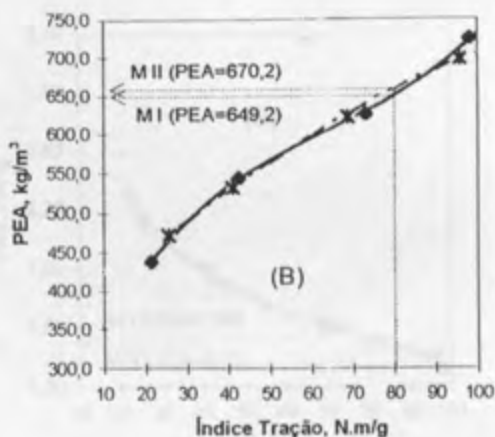
Os resultados de RPA maiores para as polpas branqueadas originadas da madeira MI, em relação às da madeira MII, para os dois níveis de número kappa

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

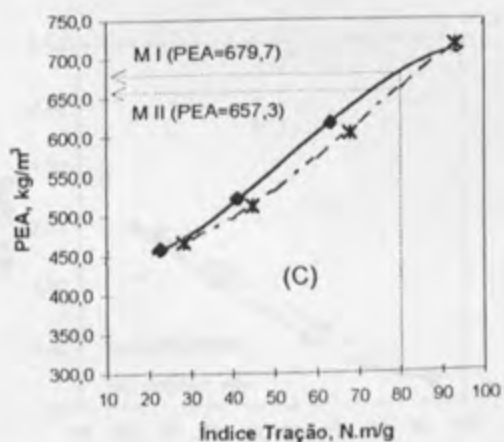


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

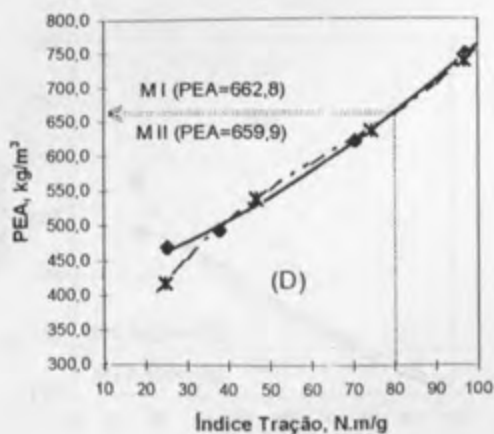
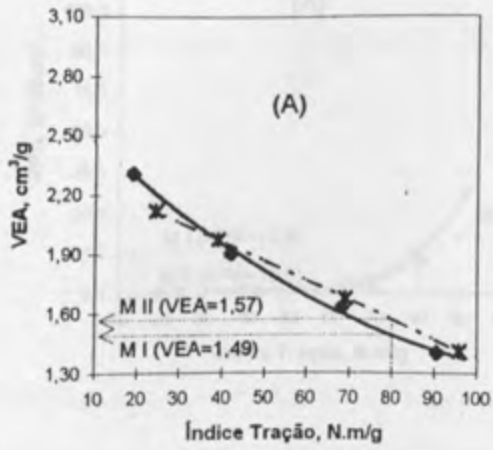


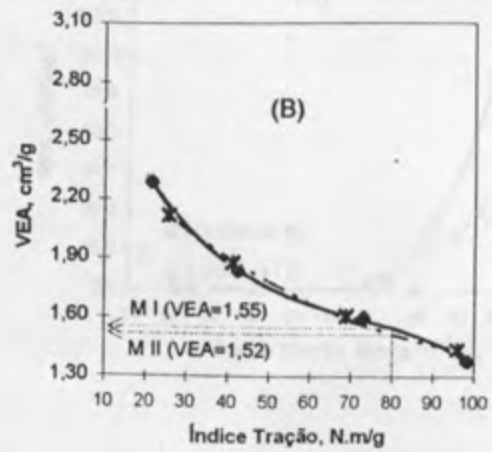
Figura 7 - Efeito da qualidade da madeira no peso específico aparente das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

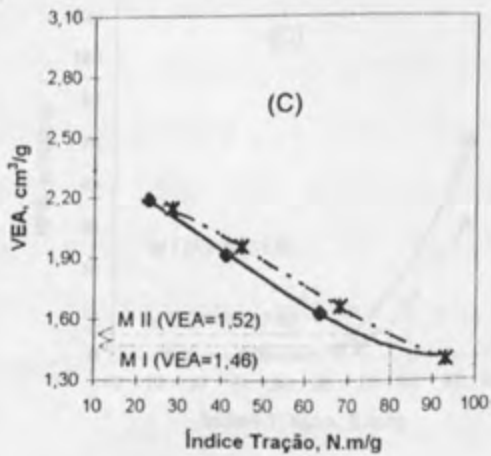


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

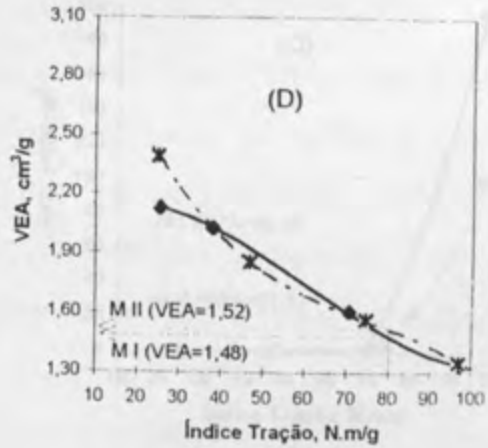
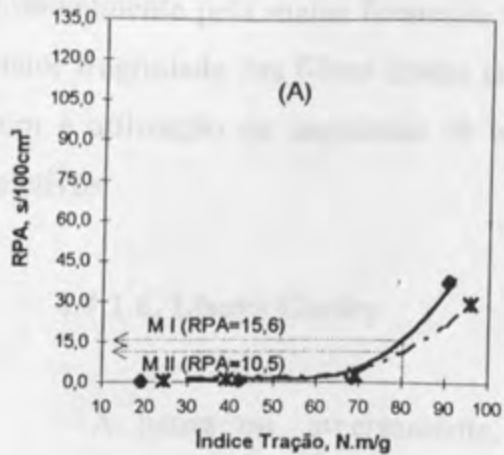


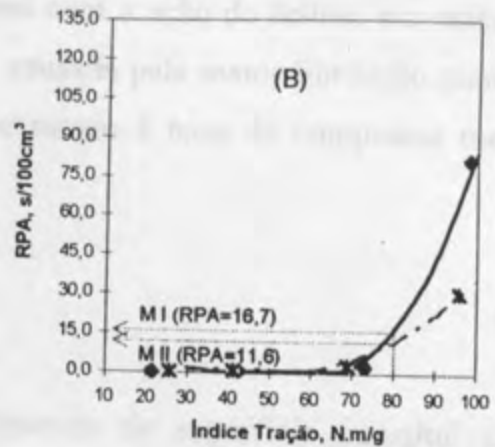
Figura 8 - Efeito da qualidade da madeira no volume específico aparente das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

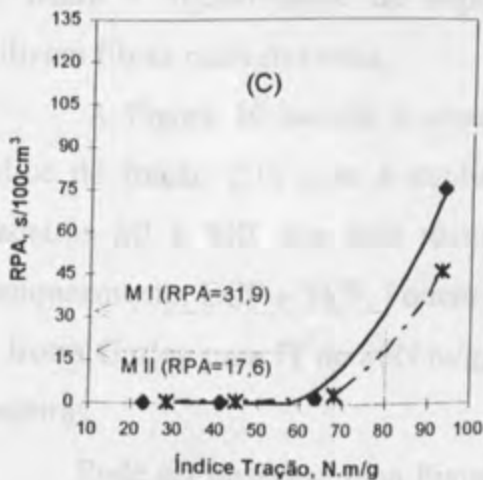


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

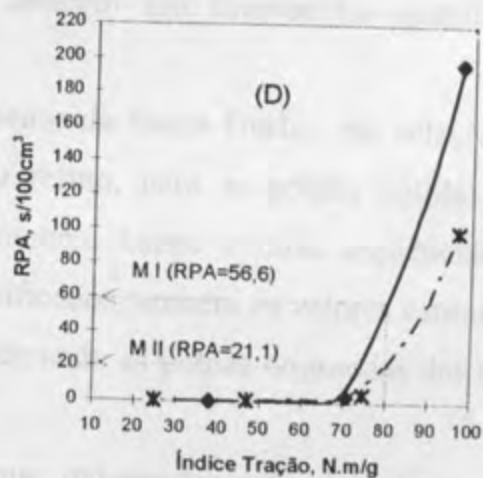


Figura 9 - Efeito da qualidade da madeira na resistência à passagem de ar das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

e as seqüências de branqueamento, podem ser em razão de as fibras das polpas da madeira MI serem mais susceptíveis à formação de finos com a moagem, o que pode ser verificado no Quadro 12, pelos seus maiores valores de "coarseness".

A habilidade de uma folha de papel em resistir à passagem de ar está relacionada com a quantidade de espaços vazios de sua estrutura. Os maiores valores de RPA para as polpas branqueadas pela seqüência TCF, de ambas as madeiras e ambos os níveis de deslignificação, podem ser explicados possivelmente pela maior formação de finos com a ação do refino, em razão da maior fragilidade das fibras destas polpas, causada pela maior fibrilação química com a utilização da seqüência de branqueamento à base de compostos menos seletivos.

4.4.2.6. Lisura Gurley

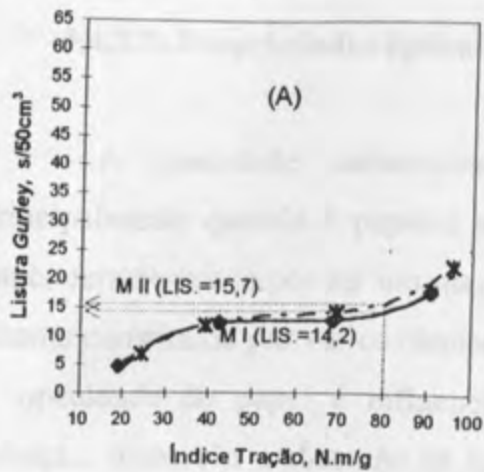
A lisura ou, inversamente, a aspereza de superfície constitui uma propriedade importante, quando o objetivo é a utilização dos papéis para imprimir e revestir. Papéis com superfície mais lisas e uniformes resultam em papéis com melhores qualidades de impressão, além de consumir menor quantidade de produtos químicos (impressão e revestimento). As características de lisura e uniformidade de superfície também são favorecidas quando se utilizam fibras mais flexíveis.

A Figura 10 mostra o comportamento da lisura Gurley em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino, para as polpas obtidas das madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os valores estimados da lisura Gurley para IT de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras.

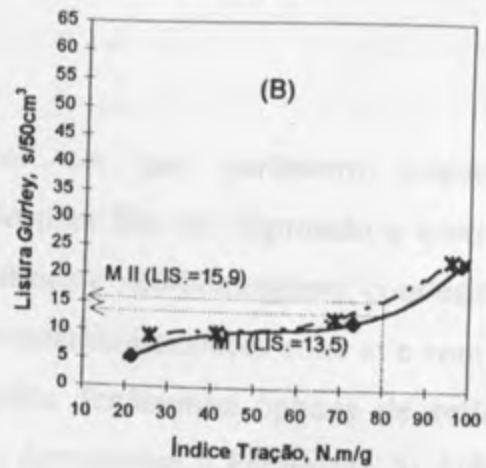
Pode ser observado, na Figura 10, que, independente do nível de número kappa e da seqüência de branqueamento, os maiores resultados foram apresentados para as polpas originadas da madeira MII, sendo os maiores valores para as polpas branqueadas com a seqüência TCF. Esses resultados podem ter

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

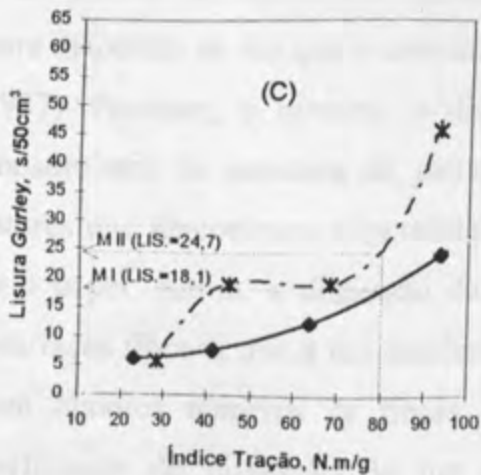


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

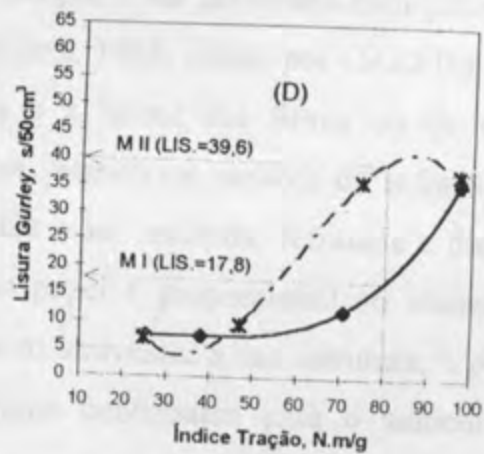


Figura 10 - Efeito da qualidade da madeira na lisura Gurley das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

sido conseqüência dos maiores valores de número de fibras por grama para as polpas branqueadas da madeira MII (menores "coarseness") (Quadro 12). Pode ser observado ainda que houve desenvolvimento maior dessa propriedade, utilizando a seqüência TCF, para níveis de refino mais elevados. Este tratamento pode ter conferido às fibras das polpas branqueadas originadas das duas madeiras maiores drasticidades, aumentando, conseqüentemente, o número de fibras por grama e os teores de finos, resultando em superfícies de papéis mais uniformes.

4.4.2.7. Propriedades ópticas

A opacidade caracteriza-se por ser um parâmetro importante, principalmente quando o papel é utilizado para fins de impressão e escrita. O papel caracteriza-se por ser um material poroso e não-homogêneo, com estrutura interna constituída por vários elementos, formando interfaces entre si e com o ar. A opacidade do papel é influenciada pelos fenômenos ópticos de reflexão, refração, dispersão e absorção da luz, que determinam a habilidade da folha de papel em obstruir a passagem da luz.

As grandes diferenças entre as opacidades de vários tipos de papéis são principalmente em virtude das diferenças nas quantidades de ligações interfibras e do número de superfícies ópticas de refração e de partículas com potenciais para dispersão de luz que o constituem (Giertz, 1965, citado por CARPIM et al., 1987). Portanto, o número, a dimensão e a forma das fibras ou de outros constituintes da estrutura do papel e seus respectivos índices de refração são fatores que determinam a quantidade de luz a ser refletida, refratada e dispersa pelo papel. Assim, a dispersão da luz no papel é proporcional ao número de interfaces fibra-ar que a luz incidente tem ao atravessar a sua estrutura; e polpas com maiores números de fibras por grama contribuem para o aumento do coeficiente de dispersão de luz e, conseqüentemente, para o aumento da opacidade do papel.

As Figuras 11 e 12, respectivamente, mostram o comportamento da opacidade e do coeficiente de dispersão de luz (CEL) em relação ao índice de

tração (IT) com a evolução do refino, para as polpas obtidas das madeiras MI e MII, em dois níveis de número kappa e duas seqüências de branqueamento, ECF e TCF. Podem ser verificados também os valores estimados da opacidade e do CEL para o índice de tração de 80N.m/g, considerando as polpas originadas das duas madeiras. Pode ser observado na Figura 11 que, independente do nível de deslignificação e da seqüência de branqueamento, as polpas originadas da madeira MII apresentaram maiores valores de opacidades. Esses resultados podem ter sido em razão de as polpas branqueadas originadas da madeira MII terem apresentado maiores resultados de número de fibras por grama e teores de finos, contribuindo com os maiores valores de coeficiente de dispersão de luz (Figura 12), quando comparadas com as polpas branqueadas originadas da madeira MI (Quadro 12). Comportamento semelhante pode ser verificado por CARPIM et al. (1987), quando os autores observaram a contribuição positiva do número de fibras por grama das polpas em relação às suas opacidades.

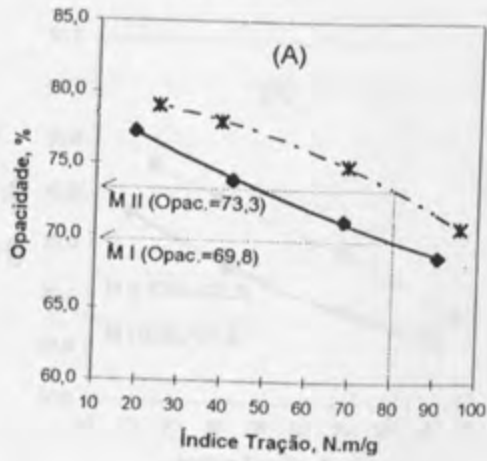
Quadro 14 -Redução da opacidade, %, com o refino a 6.000 revoluções no PFI para as polpas das madeiras MI e MII, nos níveis de número kappa 16 e 19, em seqüências de branqueamento ECF e TCF

Madeira	SEQÜÊNCIA ECF		SEQÜÊNCIA TCF	
	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	11,0	15,9	9,2	13,5
MI I	10,6	7,9	9,1	10,8

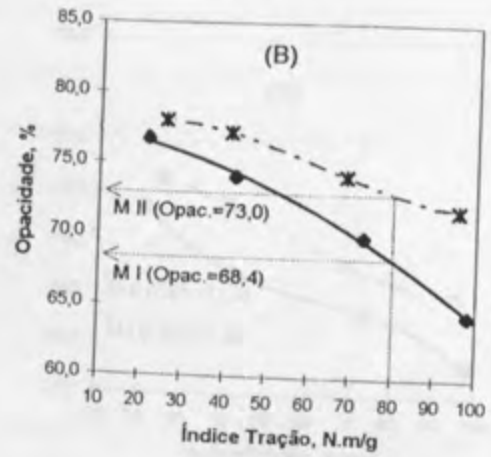
Para as polpas originadas da madeira MII, o nível de deslignificação e a seqüência de branqueamento não demonstraram afetar a opacidade do papel (Figura 11); entretanto, para as polpas originadas da madeira MI, houve tendência de redução dessa propriedade para o nível de número kappa mais elevado e com o branqueamento utilizando a seqüência TCF. Esse fato pode ter ocorrido em razão da maior conformação das suas fibras na estrutura do papel para o nível de índice de tração estudado: 80N.m/g. Pode também ser observado,

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

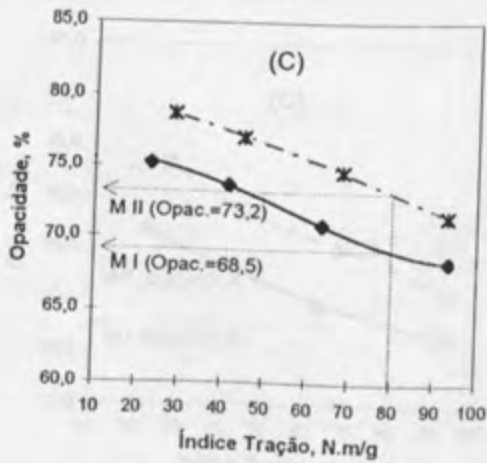


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

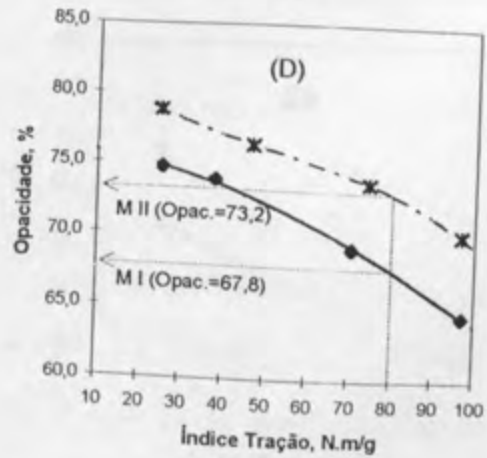


Figura 11 - Efeito da qualidade da madeira na opacidade das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

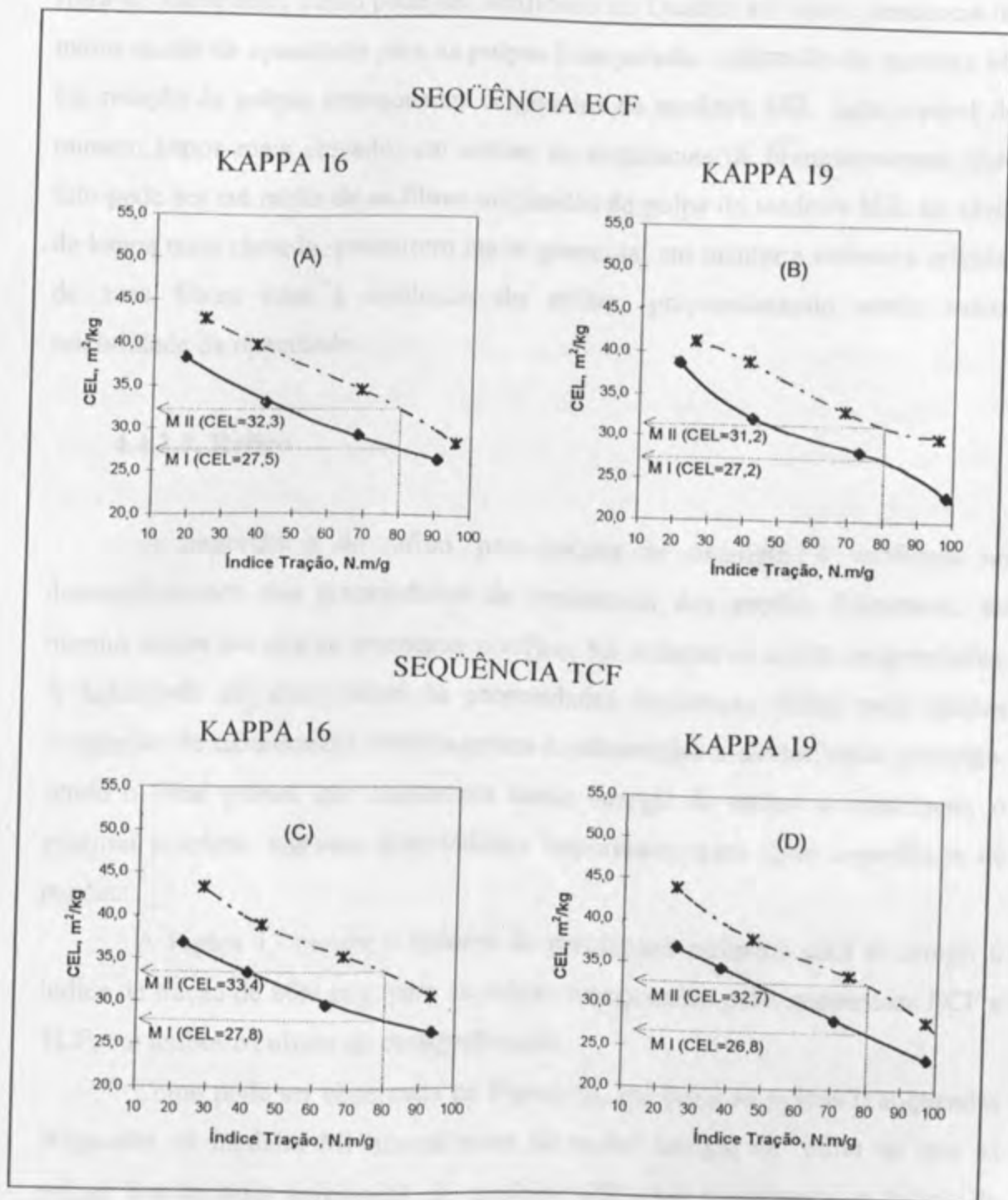


Figura 12 - Efeito da qualidade da madeira no coeficiente de dispersão de luz das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

na Figura 11, que a operação de refino exerceu efeito negativo nas opacidades das polpas, sendo mostrada tendência de redução desta propriedade à medida que se evolui este tratamento, fato que pode ser explicado pelo aumento de compactação da estrutura da folha de teste, reduzindo-se o número de interfaces fibra-ar. Entretanto, como pode ser verificado no Quadro 14, houve tendência de maior queda da opacidade para as polpas branqueadas originadas da madeira MI em relação às polpas branqueadas originadas da madeira MII, para o nível de número kappa mais elevado, em ambas as seqüências de branqueamento. Este fato pode ser em razão de as fibras originadas da polpa da madeira MII, no nível de kappa mais elevado, possuírem maior potencial em manter a estrutura original de suas fibras com a evolução do refino, proporcionando assim maior estabilidade da opacidade.

4.4.2.8. Refino

A importância do refino, para polpas de eucalipto, é verificada no desenvolvimento das propriedades de resistência dos papéis. Entretanto, ao mesmo tempo em que se prossegue o refino, há redução de outras propriedades. A habilidade em desenvolver as propriedades mecânicas difere entre polpas originadas de determinada matéria-prima e submetidas a determinado processo, sendo o ideal polpas que consomem baixa energia de refino e conservem, o máximo possível, algumas propriedades importantes para tipos específicos de papéis.

A Figura 13 mostra o número de revoluções estimado para se atingir o índice de tração de 80N.m/g, para as polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF, em ambos os níveis de deslignificação.

Como pode ser observado na Figura 13, em geral as polpas branqueadas originadas da madeira MI necessitaram de maior energia de refino do que as polpas branqueadas originadas da madeira MII para alcançarem o índice de tração fixo de 80N.m/g (demandaram entre 6,1 e 16% a mais em número de revoluções). Contudo, houve inversão de comportamento para a madeira MI,

seqüência ECF, no nível de número kappa maior (21,3% a menos em número de revoluções). Esta polpa apresentou maior habilidade em desenvolver propriedades à medida que se evolui a operação de refino.

A demanda energética para se atingir um nível desejado de determinada propriedade é fator de elevado interesse para os fabricantes de papel, uma vez que se torna um parâmetro importante de custo operacional. Pela Figura 13, pode ser verificada a tendência de as polpas branqueadas pela seqüência TCF necessitarem de mais energia de refino do que as polpas ECF, para índice de tração de 80N.m/g, independente da qualidade da madeira e do nível de deslignificação, com exceção da polpa TCF originada da madeira MII no nível de kappa mais alto. Esses resultados podem ter sido influenciados pelos mais baixos teores de pentosanas apresentados por estas polpas (TCF) (Quadro 15), embora tenham apresentado maiores índices de retenção de água (Quadro 13). Comportamento semelhante acerca da maior necessidade de energia de refino para polpas TCF tem sido inferido pela literatura (MALINEN et al., 1994). Conforme pode ser verificado pela comparação entre as Figura 13 e 14, há uma correspondência entre a menor demanda de energia no refino e o grau de refino correspondente ($^{\circ}$ SR), com exceção para o nível de kappa mais baixo da seqüência ECF. Para um mesmo nível de índice de tração, o maior número de revoluções no PFI resultou em maiores valores de $^{\circ}$ SR, e m razão dos possíveis

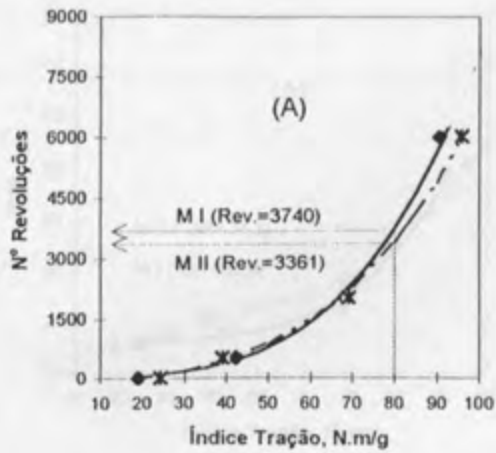
Quadro 15 - Teores de pentosanas das polpas branqueadas das madeiras MI e MII, utilizando as seqüências ECF e TCF, para ambos os níveis de número kappa

Madeira	ECF [D(Eop)D]		TCF [(OP)(ZQ)Q(PO)]	
	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	11,7 ^a	11,9 ^a	11,0 ^a	10,9 ^a
MII	10,3 ^b	10,5 ^b	9,7 ^b	9,4 ^b

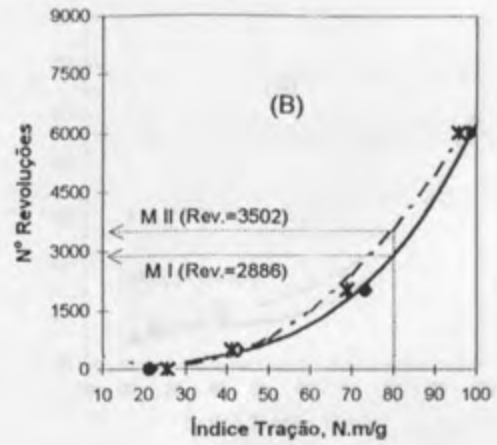
As médias sobrescritas pelas mesmas letras, analisadas em colunas, são iguais entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

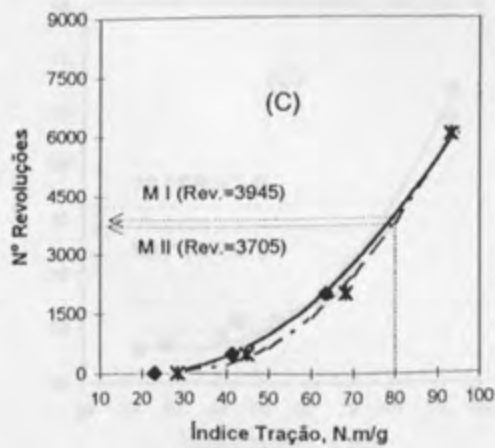


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

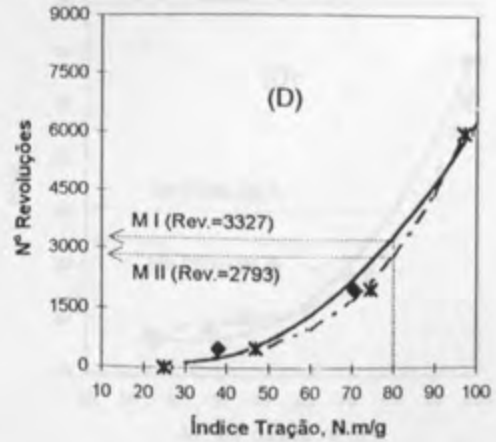
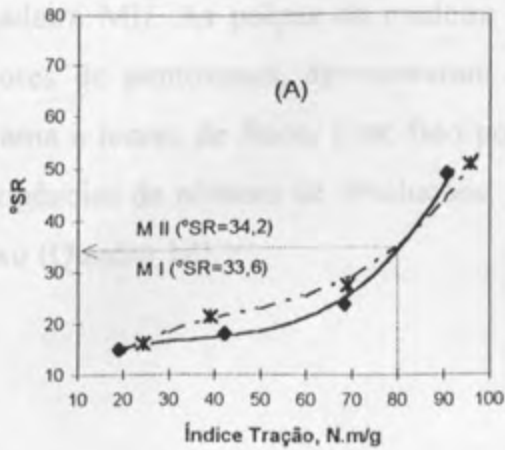


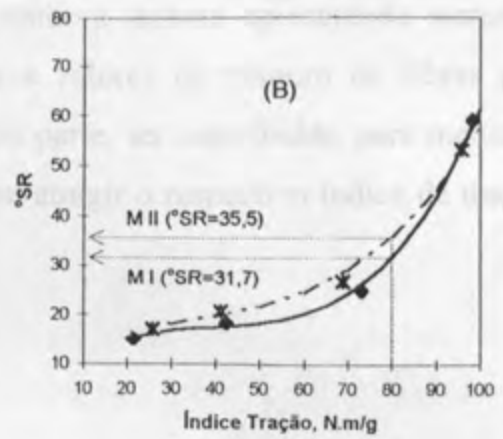
Figura 13 - Efeito da qualidade da madeira no número de revoluções no PFI das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

SEQÜÊNCIA ECF

KAPPA 16

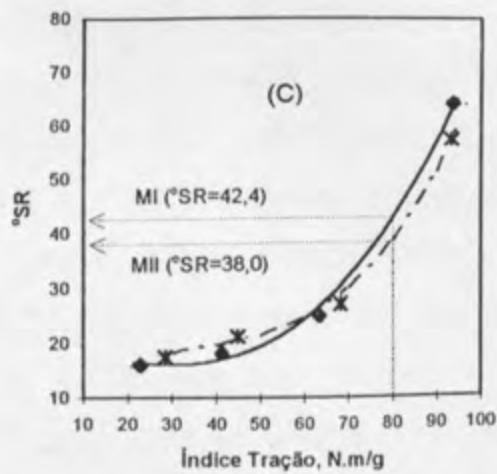


KAPPA 19



SEQÜÊNCIA TCF

KAPPA 16



KAPPA 19

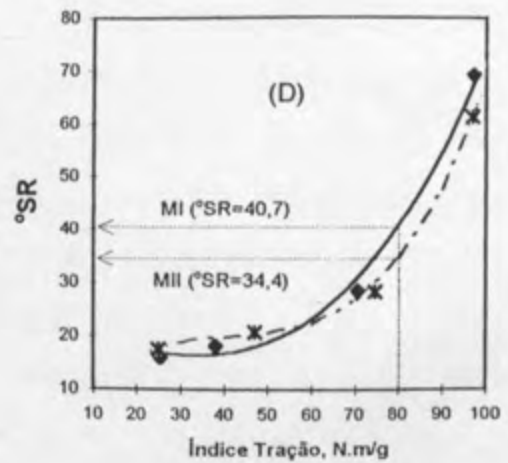


Figura 14 - Efeito da qualidade da madeira no grau Schopper Riegler das polpas branqueadas pelas seqüências ECF e TCF.

maiores teores de finos formados. No caso de inversão de comportamento da polpa da madeira MII no nível de kappa mais baixo e na seqüência ECF, o maior número de fibras por grama pode ter prevalecido.

Apesar de as polpas originadas da madeira MI, branqueadas pelas seqüências ECF e TCF, terem apresentado maiores teores de pentosanas do que as polpas branqueadas originadas da madeiras MII (Quadro 15), foi observada uma demanda menor de energia de refino para se obter o índice de tração fixo de 80N.m/g (exceto para ECF e número kappa 19), para as polpas originadas da madeira MII. As polpas da madeira MII, embora tenham apresentado menores teores de pentosanas, apresentaram maiores valores de número de fibras por grama e teores de finos. Esse fato pode, em parte, ter contribuído para menores exigências de número de revoluções, para se atingir o respectivo índice de tração fixo (Quadro 12).

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo, utilizando-se madeiras de dois clones de eucalipto com 80 meses de idade, provenientes do sul do Estado da Bahia, foram produzidas polpas em dois níveis de deslignificação (números kappa 16 e 19). As polpas foram deslignificadas com oxigênio e branqueadas em duas seqüências: ECF [D (Eop) D] e TCF [(OP)(ZQ)Q(PO)]. As madeiras foram caracterizadas com relação à densidade básica, à composição química e às dimensões das fibras. Foram determinados os rendimentos depurados, as viscosidades e os teores de pentosanas. Na deslignificação com oxigênio foram determinados o rendimento, a eficiência de redução de lignina e a seletividade. As polpas branqueadas foram avaliadas quanto a seletividade da seqüência, estabilidade de alvura e carga e custo de reagentes utilizados, bem como teor de pentosanas e índice de retenção de água. As polpas branqueadas foram submetidas a diferentes níveis de refino e, posteriormente, a testes físico-mecânicos e ópticos.

Com base nos resultados obtidos para as madeiras dos dois clones de eucalipto estudados, pode-se concluir que:

- Embora a composição química das duas madeiras estudadas tenha sido semelhante, exceto para o teor de extrativos em etanol-tolueno, e a diferença entre densidades tenha sido pequena, seus comportamentos nas diversas etapas

- de processamento apresentaram expressivas diferenças. Isto indica que apenas a composição química e a densidade básica não são parâmetros suficientes para seleção de clones.
- O número de fibras por grama mostrou ser um parâmetro de grande influência na opacidade e nas propriedades de resistência das polpas, devendo ser considerado como um fator de seleção de árvores para produção de polpa, para papel.
 - A exigência de álcali para a polpação influenciou o rendimento, a viscosidade e o teor de pentosanas da polpa.
 - O nível de dificuldade de deslignificação das madeiras afeta a qualidade final da celulose branqueada.
 - A eficiência na deslignificação com oxigênio mostrou-se maior para as polpas de madeira de mais difícil deslignificação no cozimento.
 - As polpas branqueadas pela seqüência TCF apresentaram maiores estabilidades de alvura do que as polpas branqueadas pela seqüência ECF.
 - As polpas branqueadas pela seqüência TCF apresentaram maiores capacidades de retenção de água do que as polpas branqueadas pela seqüência ECF, especialmente no nível de número kappa mais alto.
 - A dificuldade de deslignificação da madeira causa efeito negativo na polpa branqueada, isto é, à medida que se utiliza madeira de mais difícil deslignificação, haverá como consequência produção de polpas branqueadas (ECF e TCF) com menores valores de viscosidades.
 - As polpas branqueadas pela seqüência TCF necessitam de mais energia de refino do que as polpas branqueadas pela seqüência ECF, para atingir um índice de tração fixo de 80N.m/g, independente da qualidade da madeira e do nível de deslignificação, exceto para a polpa TCF da madeira MII no nível de número kappa 19.
 - Existe efeito na qualidade da polpa, com relação ao comportamento diferenciado de madeiras na polpação, sobre as propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis, causado por variações da qualidade da madeira.

- Considerando a madeira de mais fácil deslignificação no cozimento, o número kappa mais baixo e a seqüência ECF, em geral, os valores de propriedades físico-mecânicas e ópticas determinados apresentaram diferenças da ordem de 47%, 19% e 34%, para as polpas não-refinadas, e 35%, 18% e 47%, para as polpas refinadas, que foram atribuídas, respectivamente, à qualidade da madeira, ao nível de deslignificação e à seqüência de branqueamento.

BIBLIOGRAFIAS

- ALÉN, B., MAKELA, A., SJÖSTRÖM, E. et al. Analysis of lignin degradation products as a new tool for wood pulping, the kraft pulping process. In: PULPING CONFERENCE, 1993, Toronto, Canada. Toronto: TAPPI, 1993. v.1, p.54-60.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP - Normas técnicas ABTCP. São Paulo, 1974. 1v.
- BARRICHELO, L. E. C., BRAGA, M. Variáveis das características de madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com o produto de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 10, 1977, São Paulo - Brazil. São Paulo: ABTCP, 1977. p.41-46.
- BENGTSSON, G., BRINNEVIG, J. J., MÅNDELIN, E. Quality and ecological effects of BCF and TCF sulphite pulp production. *Paper*, v.48, n.104, p.VII-VI2, Oct. 1994.
- BERTOLUCCI, F. L. G., DEANER, B. J., TORRES, S. M. Comparação de parâmetros tradicionais e tecnológicos para caracterização de madeira e pulpa de eucalipto. In: ENCONTRO NACIONAL DA TECNOLOGIA, 13, 1992, Brasília de Brasília. Brasília: Fundação de Amparo à Pesquisa em Ciências e Tecnologia, 1992. p.1-17 (Resumo).
- BERTOLUCCI, F. L. G., DEANER, B. J., GARCIA, S. R., et al. Influence of fiber yield and quality of *Eucalyptus* on CMC FOR TEMPERATE HARDWOOD FORESTRY - IDRO, 1993, Hobart, Austrália. Hobart: ICTH/INIFRO, 1993. p.31-34.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÉN, R., MÄKELÄ, A., SJÖSTRÖM, E. et al. Analysis of lignin degradation products as a new tool for monitoring the kraft pulping process. In: PULPING CONFERENCE, 1990, Toronto. *Anais...* Toronto:TAPPI, 1990. v.1, p.55-60.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. **Normas técnicas ABTCP.** São Paulo, 1974. 1v.
- BARRICHELO, L.E.G., BRITO, J.O. Variações das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 10, 1977, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1977. p.41-46.
- BENGTSSON, G., BRUNSVIK, J.J., MANSSON, E. Quality and ecological effects of ECF and TCF sulphate pulp production. *Papier*, v.48, n.10A, p.V11-V19, Oct. 1994.
- BERTOLUCCI, F.L.G., DEMUNER, B.J., TORRA, S.M. Estimativas de parâmetros genéticos e fenotípicos para características de madeira e polpa de eucalipto. In: ENCONTRO NACIONAL DA TECNICELPA, 13, 1992, Figueira da Foz. *Anais...* [Figueira da Foz]:s.n.,[1992].p.1-17. (Fax)(Mimeogr.).
- BERTOLUCCI, F.L.G., DEMUNER, B.J., GARCIA, S.L.R., et al. Increasing fiber yield and quality at Aracruz. In: CRC FOR TEMPERATE HARDWOOD FORESTRY - IUFRO, 1995, Hobart. *Anais...* Hobart: CRCTHF-IUFRO, 1995. p.31-34.

- BUSNARDO, C.A., BENITES, E.P., GONZAGA, J.V. et al. Estudos visando a substituição alternativa do benzeno nos procedimentos de extração para a obtenção de material livre de extrativos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 17, 1984, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1984. v.1, p.359-84.
- CAMPINHOS Jr., E., CLÁUDIO-DA-SILVA Jr., E. Development of the *Eucalyptus* tree of the future. In: SPRING CONFERENCE - ESPRA, 1990, Seville. *Anais...* Seville: ESPRA, 1990. p.01-22.
- CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION - CPPA. **Technical section:** Standard test methods. Montreal, 1986. 1v.
- CARPIM, M.A., BARRICHELO, L.E.G., CLÁUDIO-DA-SILVA Jr., E. et al. A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20, 1987, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1987. p.183-205.
- CLARK, J. d'A. **Pulp technology and treatment for paper.** 2. ed. San Francisco, 1985. 878p.
- CLARKE, C.R.E., WESSELS, A.M. Variation and measurement of pulp properties in eucalyptus. In: CRC FOR TEMPERATE HARDWOOD FORESTRY - IUFRO, 1995, Hobart. *Anais...* Hobart: CRCTHF-IUFRO, 1995. p.93-100.
- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D.V.C.; BRITO, A.S.C.H. e OLIVEIRA FILHO, A.C. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar rendimento da linha de fibra. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 27, São Paulo, 7-11 Novembro, 1994. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1994. p.77-92.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C. et al. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. *Anais...* Orlando: TAPPI, 1996. p.1-20.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C. et al. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft com oxidantes derivados do oxigênio. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 28, 1995, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1995. p.49-67.
- COLODETTE, J.L., OLIVEIRA, R.C., GOMIDE, J.L. et al. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 26, 1993, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1993. p.71-90.
- CYR, M.E.; EMBLEY, D.F. e MACLEOD, J.M. Stronger kraft softwoow pulp - achieved! *Tappi Journal*, v.72, n.10, p 157, oct., 1989.

- DAMLIN, S.A., AGNEUS, L. On-line kappa number analysis. In: EUCEPA CONFERENCE, 24, 1990, Stockholm. *Anais...* Stockholm: SPCI, 1990. p.234-241.
- 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 DA ABTCP, 26, 1993, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1993. p.411-423.
- DEMUNER, B.J., VIANA DÓRIA, E.L., CLÁUDIO-DA-SILVA Jr., E. et al. As propriedades do papel e as características das fibras de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, 1991, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1991. p.621-640.
- DE VASCONCELLOS DIAS, R.L., CLÁUDIO-DA-SILVA Jr., E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos da *E.grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18, 1985, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1985. p.31-56.
- DURLO, M.A. **Tecnologia da madeira: peso específico.** Santa Maria, SM: UFSM, CEPEF, FATEC, 1991. 29p. (Série técnica, 8).
- ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes.** São Paulo: Edgard Blcher, 1974. 294p.
- EARL, P.F., NYUYEN, X.T. High brightness chlorine-free bleaching without oxygen delignification. In: NON CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1993, Hilton Head. *Anais...* Hilton Head: TAPPI, 1993. p.1-11.
- FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C. Hardwood pulping in Brazil. *Tappi*, v.63, n.3, p. 39-42, Mar. 1980.
- FOELKEL, C.E.B., MORA, E., MEMOCHELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6, 1990, Campos do Jordão. *Anais...* Campos do Jordão: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1990. p.719-728.
- FUHRMANN, A., LI, X.L., RAUTONEN, R. Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington D.C. *Anais...* Washington D.C.: TAPPI, 1996. p.71-79.

- GARLET, V.N. Influência do espaçamento das árvores de *Eucalyptus grandis* na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica kraft. Viçosa, MG: UFV, 1994, 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1994.
- GELLERSTEDT, G. The structure of residual lignin in pulps. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, 1994, Vitória, ES. *Anais...* Vitória: ABTCP, 1994. p.89-101.
- GELLERSTEDT, G., LINDFORS, E.L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibers. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. *Proceedings...* Stockholm: TAPPI, 1991. p.73-98.
- GENCO, J.M., BUSAYASAKUL, N., MEDHORA, H.K. et al. Hemicellulose retention during kraft pulping. *Tappi*, v.73, n.4, p. 223, Apr. 1990.
- GIERTZ, H.W. A influência da moagem sobre as fibras individuais e seus efeitos sobre as propriedades do papel. *O Papel*, v.50, n.1, p.62-66, jan. 1989.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V., LUDWIG, C.H. (Ed.) *Lignins*. New York: Wiley Interscience, 1971. p.241-66.
- GOMIDE, J.L., DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. *O Papel*, v.47, n.8, p.36-38, ago. 1986.
- GONZAGA, J.V. Qualidade da Madeira e da Celulose Kraft de Treze Espécies de *Eucalyptus*. Viçosa, MG: UFV, 1983, 119p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1983.
- GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E.W. et al. Process variables. In: _____ (Ed). *Pulp and paper manufacture*. 3. ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, 1989. v.5, cap.5, p.74-128.
- HAAPAMAKI, P., REEVES, R., STEFFES, F. et al. Extending oxygen delignification. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, Amalia Island. *Anais...* Amalia Island: TAPPI, 1994. p.1-13.
- HILLIS, W.E. Eucalyptus: chemistry, uses. *Appita*, v.44, n.4, p.239-244, Jul. 1991.
- HILLIS, W.E. Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry. *Appita*, v.26, n.9, p.113-122, Sep. 1972.
- IFJU, G., McLAIN, T.E. Quantitative wood anatomy based on stereological methods and its use for predicting paper properties. In: TAPPI CONFERENCE. 1982, s.l. *Proceedings...* s.l.: [TAPPI], 1982. p.15-28. (Mimeogr.).

- JANG, H.F., AWIRI, R., SETH, R.S et al. Fibre characterization using confocal microscopy - collapse behaviour of mechanical pulp fibres. In: ANNUAL MEETING CPPA, TECHNICAL SECTION, 81, 1995, Montreal. *Anais...* Montreal: CPPA, 1995. p.B147-B155.
- JAYAWANT, M.D., De GRAW, E.J. Practical implications of metals management in totally chlorine-free (TCF) pulp production. In: INTERNATIONAL NBCTM CONFERENCE, 1994, Amalia Island. *Anais...* Amalia Island: TAPPI, 1994. p.1-15.
- KIVIAHO, I. Optimizing oxygen delignification. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1995, Raleigh. *Anais...* Raleigh: TAPPI, 1995. p.1-12.
- KLINE, J.E. (Ed.) **Paper and paperboard: manufacturing and converting fundamentals**. 2.ed. San Francisco: Miller Freeman Publications, 1991. p.245.
- KOCUREK, M. Strength variations. In: KRAFT PULPING SHORT COURSE, 1994, Savannah. *Anais...* Savannah: TAPPI, 1994. p.1-46.
- KRAFT, F. Bleaching of the pulps. In: MacDonald, R.G. (ed.) **Pulps and paper manufacture**. 3. ed. New York: McGRAW-HILL, 1967. v. 1, p.769, p.628-725.
- LEITE, M.M., KIVIAHO, I. Cooking to different kappa numbers: the impact on bleaching chemical consumption and recovery cycle. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, 1994, Vitória. *Anais...* Vitória: ABTCP, 1994. p.33-44.
- LIEBERGOTT, N., LIEROP, B.van, SKOTHOS, A. The use of ozone in bleaching pulps. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1991, Orlando. *Anais...* Orlando: TAPPI, 1991. p.1-23.
- MACLEOD, J.M. The physical properties of kraft pulp along a brownstock line *Tappi Journal*, v.70, n.7, p.135, Jul. 1987.
- MACLEOD, J.M., KINGSLAND, K.A., O'HAGAN, T.J. et al. Pulp strength delivery along complete kraft mill fibre lines. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. *Anais...* San Diego: TAPPI, 1994. p.183-191.
- MALINEN, R., RANTANEN, T., RANTONEN, R. et al. TCF bleaching to high brightness-bleaching sequences and pulp properties. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. *Anais...* Vancouver: TAPPI, 1994. p.187-194.

- MARTINS, M., KILPP, S., FREITAS, J., ABDALLAH, M. Atendimento ao cliente e tendências de mercado para celulose de eucalipto. *O Papel*, v.56, n.7, p.27-34, jul. 1995.
- McDONOUGH, T.J. Oxygen bleaching processes. *Tappi Journal*, v.69, n.6, p. 46-52, Jun. 1986.
- MENDIRATTA, S.K., CAWLFIELD, D.W. Low AOX process for bleaching high kappa pulps; O1 delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. *Anais...* San Diego: TAPPI, 1994. p.821-829.
- MOUNTEER, A., COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L. Introdução a biossítese, ocorrência, estrutura e reações da lignina. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, 1994, Vitória. *Anais...* Vitória: ABTCP, 1994. p.1-20.
- NEVES, J.M. Refinação da pasta celulósica-fatores que influenciam no processo e que são afetados por esta etapa da preparação de massa. *O Papel*, v.47, n.5, p.35-40, mai. 1986.
- PAAVILAINEN, L.M. Influence of fibre morphology and processing on the paper making potential of softwood sulphate pulp fibres. IN: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. *Anais...* San Diego: TAPPI, 1994. v.2, p.857-867.
- PANSHIN, A. J., ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 404p.
- PARSAD, B., GRATZL, J., KIRKMAN, A. et al. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. *Tappi Journal*, v.77, n.11, p.135-147, nov. 1994.
- PEREIRA, D.E.D., DEMUNER, B.J., BERTOLUCCI, F.L.G. et al. A relação guaiacil/siringil como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, 1994, Vitória. *Anais...* Vitória: ABTCP, 1994. p.21-31.
- PIKKA, O., VILPPONEN, A., VEHMAA, J. The two-stage oxygen delignification process and recent experiences. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington D.C.. *Anais...* Washington D.C.: TAPPI, 1996. p.105-113.
- PIRES, F.S., KNAN, G.S.S., BENAZZI, R.C. et al. Preparação da massa/ Refinação. In: _____, **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1988. v.2, p.588-614.

- PRYKE, D.C. Chlorine dioxide: strong performer, bright future. *Pap. Age*, v.110, n.4, p.18-19, Apr. 1994.
- ROBERTSEN, L., LÖNNBERG, B. Diffusion in wood. *Paperi ja Puu*, v.73, n.6, p.523-535, jun. 1991.
- RYDHOLM, A. S. **Pulping processes**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.
- SHIMOYAMA, V.R.S., BARRICHELO, L.E.G. Influências de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus spp*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, 1991, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1991. p.23-36.
- SHIN, N.H., MERA, F. The impact of RDH extended delignification on ECF and TCF bleaching. IN: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. *Anais...* San Diego: TAPPI, 1994. v.1, p.167-175.
- SINGH, R.P. Oxygen bleaching. In: _____ . **The bleaching of pulp**. 3.ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. cap.7, p.159-209.
- STOREBRATEN, S. Raw material has great importance in the sulphate process. *Skogindustri*, v.40, n.9, p.11-19, sep. 1986.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Test methods**. Atlanta, 1994. 1v.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Usefull methods**. Atlanta, 1991. 1v.
- TIKKA, P.O., KOVASIN, K.K. Understandins kraft cooking kinetics - A new concept of extended delignification. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1, 1994, Vitória. *Anais...* Vitória: ABTCP, 1994. p.139-152.
- TIKKA, P.O., MACLEOD, J.M., KOVASIN, K.K. Chemical and physical performance of kraft cooking: the impact of process alternatives. *Tappi Journal*, v.74, n.1, p.137, Jan. 1991.
- VITAL, B.R. **Métodos de determinação da densidade na madeira**. Viçosa:SIF, 1984. 21p. (Boletim técnico nº 1).

APÊNDICE

Quadro 1A- Equações desenvolvidas para análises dos resultados

Figuras	Equações	R ²
2	(A)-M I IR=34.6554-17.6301*IT**0.5+3.06117*IT-0.1532*IT**1.5	93.94
	M II IR=1.92707-0.0465026*IT+0.00550496*IT**2-0.0000417*IT**3	95.69
	(B)-M I IR=21.3536-11.5462*IT*0.5+2.17835*IT-0.111767*IT**1.5	94.65
	M II IR=26.9404-12.8633*IT*0.5+2.16906*IT-0.103674*IT**1.5	92.25
	(C)-M I IR=19.8031-10.3738*IT**0.5+1.98826*IT-0.104929*IT**1.5	92.90
	M II IR=0.840153+0.0726311*IT+0.00255198*IT**2-0.000024765*IT**3	87.69
	(D)-M I IR=8.98632-6.19008*IT**0.5+1.47167*IT-0.0842888*IT**1.5	98.75
	M II IR=-4.76165+0.430849*IT-0.00401819*IT**2+0.00001102*IT**3	95.34
3	(A)-M I ARREB=0.0386546+0.041251*IT+0.000384777*IT**2	99.74
	M II ARREB=0.0263679+0.0435456*IT+0.000326288*IT**2	99.56
	(B)-M I ARREB=0.0433326+0.0489698*IT+0.000306934*IT**2	99.45
	M II ARREB=-0.0516896+0.042547*IT+0.000338832*IT**2	99.59
	(C)-M I ARREB=-0.0555351+0.0445213*IT+0.000355014*IT**2	98.87
	M II ARREB=-0.365559+0.0553279*IT+0.000261432*IT**2	99.02
	(D)-M I ARREB=-0.858411+0.0857825*IT	99.72
	M II ARREB=-0.461952+0.0663736*IT+0.000172208*IT**2	98.85
4	(A)-M I MOE=1.44554+0.120439*IT-0.000619613*IT**2	99.11
	M II MOE=1.42922+0.130329*IT-0.0006419*IT**2	99.33
	(B)-M I MOE=0.735046+0.171684*IT-0.001669*IT**2+0.000006086*IT**3	98.98
	M II MOE=1.66005+0.11787*IT-0.000558*IT**2	98.44
	(C)-M I MOE=1.1768+0.118015*IT-0.000525261*IT**2	99.34
	M II MOE=1.72447+0.109275*IT-0.000446246*IT**2	99.29
	(D)-M I MOE=0.711217+0.15793*IT-0.0014949*IT**2+0.000006199*IT**3	98.75
5	(A)-M I ALONG=-4.36117+2.24798*IT**0.5-0.31219*IT+0.017763*IT**1.5	98.11
	M II ALONG=0.530454+0.0196231*IT+0.0001448*IT**2	98.79
	(B)-M I ALONG=-2.68155+1.2341*IT**0.5-0.12416*IT+0.0073126*IT**1.5	98.83
	M II ALONG=-6.32373+2.94463*IT**0.5-0.391885*IT+0.02022*IT**1.5	98.84
	(C)-M I ALONG=0.186946+0.0546194*IT-0.000136588*IT**2	98.06
	M II ALONG=-0.234898+0.0673*IT-0.0005247*IT**2+0.0000029*IT**3	99.11
	(D)-M I ALONG=-0.232285+0.0756085*IT-0.000300189*IT**2	96.82
	M II ALONG=0.0254533+0.0569932*IT-0.000151138*IT**2	97.99
6	(A)-M I TEA=-192.024+99.6264*IT**0.5-17.2543*IT+1.1313*IT**1.5	99.26
	M II TEA=6.75014-0.264459*IT+0.0197332*IT**2	99.69
	(B)-M I TEA=-7.11436+0.483282*IT+0.0160921*IT**2	99.50
	M II TEA=-246.120+114.932*IT**0.5-18.1668*IT+1.10001*IT**1.5	99.77

Continua...

Quadro 1A, Cont.

	(C)-M I	$TEA = -12.9174 + 0.901095 * IT + 0.0116156 * IT^{**2}$	99.33
	(D)-M I	$TEA = -34.1268 + 1.86192 * IT + 0.00406542 * IT^{**2}$	98.59
	M II	$TEA = -16.4645 + 0.965511 * IT + 0.0114803 * IT^{**2}$	99.16
7	(A)-M I	$PEA = 362.980 + 3.7255 * IT + 0.00131328 * IT^{**2}$	98.20
	M II	$PEA = 421.699 + 1.7188 * IT + 0.0129077 * IT^{**2}$	98.98
	(B)-M I	$PEA = 252.292 + 11.2449 * IT - 0.133643 * IT^{**2} + 0.00068875 * IT^{**3}$	98.66
	M II	$PEA = 518.926 - 74.9641 * IT^{**0.5} + 16.6269 * IT - 0.72863 * IT^{**1.5}$	99.47
	(C)-M I	$PEA = 453.752 - 2.2524 * IT + 0.122504 * IT^{**2} - 0.000738067 * IT^{**3}$	99.56
	M II	$PEA = 473.711 - 2.63431 * IT + 0.095413 * IT^{**2} - 0.000422512 * IT^{**3}$	99.23
	(D)-M I	$PEA = 407.883 + 1.74278 * IT + 0.01805 * IT^{**2}$	99.02
	M II	$PEA = 183.731 + 12.2605 * IT - 0.131872 * IT^{**2} + 0.000662732 * IT^{**3}$	99.41
8	(A)-M I	$VEA = 2.68702 - 0.0217463 * IT + 0.0000844383 * IT^{**2}$	98.25
	M II	$VEA = 2.35536 - 0.009858 * IT$	98.61
	(B)-M I	$VEA = 3.1673 - 0.0542229 * IT + 0.00067597 * IT^{**2} - 0.000003136 * IT^{**3}$	98.16
	M II	$VEA = 2.58783 - 0.0205982 * IT + 0.000089963 * IT^{**2}$	99.26
	(C)-M I	$VEA = 2.41985 - 0.0065451 * IT - 0.000194576 * IT^{**2} + 0.0000016 * IT^{**3}$	99.51
	M II	$VEA = 2.29227 + 0.00057046 * IT - 0.0002413 * IT^{**2} + 0.00000142 * IT^{**3}$	99.34
	(D)-M I	$VEA = 2.06938 + 0.0117871 * IT - 0.000423589 * IT^{**2} + 0.0000023 * IT^{**3}$	99.54
	M II	$VEA = 3.6089 - 0.0655591 * IT + 0.000759773 * IT^{**2} - 0.00000333 * IT^{**3}$	99.58
9		RPA - Interpolação Gráfica	
10	(A)-M I	$LISURA = -15.24 + 1.48156 * IT - 0.0259698 * IT^{**2} + 0.000150649 * IT^{**3}$	97.18
	M II	$LISURA = -16.882 + 1.4982 * IT - 0.0250706 * IT^{**2} + 0.000142938 * IT^{**3}$	97.74
	(B)-M I	$LISURA = -9.10666 + 1.00982 * IT - 0.018198 * IT^{**2} + 0.00011386 * IT^{**3}$	98.52
	M II	$LISURA = -59.0331 + 32.7873 * IT^{**0.5} - 5.22768 * IT + 0.279337 * IT^{**1.5}$	95.79
	(C)-M I	$LISURA = 7.10282 - 0.111598 * IT + 0.00311953 * IT^{**2}$	97.87
	M II	$LISURA = -99.8619 + 6.376 * IT^{**2} - 0.112119 * IT^{**2} + 0.0006486 * IT^{**3}$	99.99
	(D)-M I	$LISURA = 2.15291 + 0.47422 * IT - 0.0135616 * IT^{**2} + 0.0001259 * IT^{**3}$	99.97
	M II	$LISURA = 66.728 - 4.430012 * IT + 0.0885729 * IT^{**2} - 0.00048782 * IT^{**3}$	99.98
11	(A)-M I	$OPAC = 80.0041 - 0.157125 * IT + 0.000366349 * IT^{**2}$	98.18
	M II	$OPAC = 79.6901 - 0.00765067 * IT - 0.000901621 * IT^{**2}$	99.93
	(B)-M I	$OPAC = 77.8212 - 0.0422207 * IT - 0.00093939 * IT^{**2}$	95.74
	M II	$OPAC = 76.3732 + 0.162068 * IT - 0.00445034 * IT^{**2} + 0.0000236 * IT^{**3}$	99.03
	(C)-M I	$OPAC = 74.91 + 0.098652 * IT - 0.00412047 * IT^{**2} + 0.000024761 * IT^{**3}$	98.60
	M II	$OPAC = 80.9709 - 0.0714825 * IT - 0.000321649 * IT^{**2}$	99.47
	(D)-M I	$OPAC = 76.238 - 0.0352229 * IT - 0.000872316 * IT^{**2}$	98.75
	M II	$OPAC = 83.9395 - 0.284066 * IT + 0.00371283 * IT^{**2} - 0.00002303 * IT^{**3}$	99.66
12	(A)-M I	$CEL = 43.4697 - 0.290587 * IT + 0.00113725 * IT^{**2}$	98.71
	M II	$CEL = 50.0124 - 0.36467 * IT + 0.00352741 * IT^{**2} - 0.00002169 * IT^{**3}$	99.91
	(B)-M I	$CEL = 53.0595 - 0.905841 * IT + 0.0124557 * IT^{**2} - 0.0000646124 * IT^{**3}$	98.02
	M II	$CEL = 41.0724 + 0.157004 * IT - 0.00683196 * IT^{**2} + 0.000041557 * IT^{**3}$	99.36

Continua...

Quadro 1A, Cont.

	(C)-M I	$CEL=42.0497-0.242523*IT+0.000804898*IT^{**2}$	99.98
	M II	$CEL=58.7189-0.781015*IT+98.6824*IT^{**2}-0.0000507648*IT^{**3}$	99.49
	(D)-M I	$CEL=41.4871-0.183794*IT$	99.42
	M II	$CEL=58.6409-0.819915*IT+0.0108108*IT^{**2}-0.0000576615*IT^{**3}$	99.27
13	ECF-K16-M I	$NREV=-371.485+32.44*IT-0.90672*IT^{**2}+0.0142957*IT^{**3}$	96.35
	M II	$NREV=-417.023+23.82*IT-0.422822*IT^{**2}+0.00894203*IT^{**3}$	97.97
	ECF-K19-M I	$NREV=-576.629+43.6828*IT-0.994593*IT^{**2}+0.0123709*IT^{**3}$	97.99
	M II	$NREV=857.247-60.7472*IT+1.17263*IT^{**2}$	97.28
	TCF-K16-M I	$NREV=404.598-42.941*IT+1.0899*IT^{**2}$	98.95
	M II	$NREV=1331.98-86.4808*IT+1.45484*IT^{**2}$	98.21
	TCF-K19-M I	$NREV=1066.28-66.8311*IT+1.1886*IT^{**2}$	97.32
	M II	$NREV=-1012.49+73.4236*IT-1.72952*IT^{**2}+0.01758*IT^{**3}$	98.14
14	ECF-K16-M I	$^{\circ}SR=7.29578+0.663543*IT-0.0167722*IT^{**2}+0.000157429*IT^{**3}$	95.20
	M II	$^{\circ}SR=0.388304+1.02098*IT-0.184468*IT^{**2}+0.000137093*IT^{**3}$	97.49
	ECF-K19-M I	$^{\circ}SR=3.62465+0.923105*IT-0.0216843*IT^{**2}+0.000181703*IT^{**3}$	96.97
	M II	$^{\circ}SR=10.3792+0.443566*IT-0.00899805*IT^{**2}+0.00009232*IT^{**3}$	96.40
	TCF-K16-M I	$^{\circ}SR=19.3570-0.148438*IT-0.00110676*IT^{**2}+0.0000819876*IT^{**3}$	97.87
	M II	$^{\circ}SR=3.84751+0.930165*IT-0.0204665*IT^{**2}+0.000177188*IT^{**3}$	96.94
	TCF-K19-M I	$^{\circ}SR=22.0135-0.254348*IT+0.0000540013*IT^{**2}+0.00007554*IT^{**3}$	96.46
	M II	$^{\circ}SR=0.0896301+1.27863*IT-0.0286814*IT^{**2}+0.000225681*IT^{**3}$	97.40

Em que IR=Índice de Rasgo, $mN.m^2/g$; ARREB.=Índice de Arrebetamento, $KPa.m^2/g$; PEA= Peso Específico Aparente, kg/m^3 ; VEA=Volume Específico Aparente, cm^3/g ; MOE= Módulo de Elasticidade Específico, $MN.m/kg$; Along.=Alongamento, %; TEA=Energia de Deformação, J/m^2 ; CEL=Coeficiente de Dispersão de Luz, m^2/kg ; Opac.=Opacidade, %; LISURA=Lisura Gurley, $s/50cm^3$; RPA=Resistência à Passagem do Ar, $s/100cm^3$, NREV.=número de revoluções no PFI; e $^{\circ}SR$ - Grau Schopper Riegler.

Quadro 2A - Resultados dos cozimentos das madeiras MI e MII para os níveis de números kappa 16 e 19

Madeira	Teor de Pentosanas, %		Rend. Depurado, %		Nº Kappa		Viscosidade, mPa.s		Alvura %ISO	
	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	14,8	15,1	53,9	54,9	16,7	19,3	59,7	65,5	35,2	33,1
	14,8	15,1	53,8	55,2	17,2	19,5	61,4	63,1	34,2	33,7
	-	-	53,7	55,2	16,5	18,9	-	-	-	-
	-	-	53,6	54,9	16,0	20,3	-	-	-	-
	-	-	53,8	54,9	16,9	20,5	-	-	-	-
	-	-	54,0	55,1	16,9	19,7	-	-	-	-
	-	-	54,0	55,5	16,1	18,9	-	-	-	-
	-	-	54,1	55,6	16,8	19,2	-	-	-	-
	-	-	54,2	55,6	16,9	19,3	-	-	-	-
Média	14,8	15,1	53,9	55,2	16,3	18,7	60,4	64,3	34,7	33,4
MII	13,2	13,6	50,5	52,0	16,5	19,7	37,0	57,6	29,9	29,0
	13,4	13,6	50,1	52,0	17,4	20,6	38,0	55,4	30,1	28,6
	-	-	50,6	51,8	16,8	19,4	-	-	-	-
	-	-	50,6	51,7	15,9	19,4	-	-	-	-
	-	-	50,7	52,2	16,7	20,3	-	-	-	-
	-	-	51,4	52,0	16,8	20,1	-	-	-	-
	-	-	50,5	52,1	15,2	19,4	-	-	-	-
	-	-	50,7	51,9	15,6	19,1	-	-	-	-
	-	-	51,0	52,3	15,9	20,2	-	-	-	-
Média	13,3	13,6	50,7	52,0	15,9	19,2	37,5	56,5	30,0	28,8

Quadro 3A - Densidade básica e análises químicas das duas madeiras: MI e MII

Madeira	Db, kg/m ³	Lig. Total, %	Pentosanas, %	Extrativos Etanol/Tolueno, %	Extrativos DCM, %
MI	514	25,13	13,06	1,11	0,291
	517	24,74	13,10	1,00	0,300
	508	-	-	-	-
	512	-	-	-	-
Média	513	24,93	13,08	1,05	0,30
MII	478	25,43	13,06	3,07	0,360
	489	25,53	13,08	2,88	0,320
	474	-	-	-	-
	486	-	-	-	-
Média	482	25,48	13,07	2,98	0,34

Quadro 4A - Características das polpas obtidas das madeiras MI e MII após a deslignificação com oxigênio

Madeira	Nº kappa		viscosidade, mPa.s		alvura, %ISO	
	K 16	K 19	K 16	K 19	K 16	K 19
MI	10,6	11,5	34,4	44,4	54,8	54,9
	9,9	10,9	35,8	45,2	56,5	56,3
	11,0	12,2	36,1	42,9	52,7	52,0
	9,9	11,2	34,5	44,8	53,7	53,0
	10,3	11,6	35,9	45,8	52,3	51,6
	Média	10,2	11,4	35,3	44,6	54,1
MII	9,4	11,5	23,6	37,1	54,4	51,6
	9,1	11,0	24,6	37,5	55,9	53,0
	9,9	11,6	25,4	38,1	52,0	48,3
	9,1	10,1	23,7	34,7	52,7	52,2
	9,7	11,3	24,6	36,6	51,2	49,9
	Média	9,4	11,2	24,4	36,8	53,2

Quadro 5A - Índice de retenção de água, %, das polpas branqueadas obtidas das madeiras MI e MII

Madeira	SEQUÊNCIA ECF		SEQUÊNCIA TCF	
	K 16	K 19	K 16	K 19
M I	146,7	148,9	150,8	158,2
	144,5	147,3	148,5	157,0
	146,9	147,9	148,5	158,9
Média	145,6	148,0	149,3	158,0
M II	149,7	151,5	157,6	163,6
	156,9	152,1	157,1	164,3
	159,8	155,9	159,5	163,7
Média	155,5	153,2	158,1	163,9

Quadro 6A - Viscosidade, expressa em mPa.s, das polpas das madeiras MI e MII, para os níveis de números kappa 16 e 19

Madeira	SEQUÊNCIA ECF		SEQUÊNCIA TCF	
	K-16	K-19	K-16	K-19
M I	17,38	21,41	8,20	9,23
	17,85	22,60	8,31	9,64
Média	17,6	22,0	8,3	9,4
M II	13,94	15,93	7,02	7,05
	14,00	16,05	7,15	7,34
Média	14,0	16,0	7,1	7,2

Quadro 7A - Alvuras A.D. e O.D., expressas em %ISO, das polpas das madeiras MI e MII, para os níveis de números kappa 16 e 19

Madeira	SEQUÊNCIA ECF				SEQUÊNCIA TCF			
	K-16		K-19		K-16		K-19	
	Alvura	Reversão	Alvura	Reversão	Alvura	Reversão	Alvura	Reversão
M I	90,4	86,3	90,6	86,6	88,5	88,2	89,7	88,0
	89,8	86,6	90,4	87,7	89,1	87,5	89,3	88,3
	90,5	88,1	90,6	88,0	88,3	86,7	89,1	87,9
Média	90,2	87,0	90,5	87,4	88,6	87,4	89,4	88,0
M II	90,5	86,6	90,4	86,3	89,0	88,3	89,4	86,7
	90,0	87,6	90,0	87,2	88,7	87,5	88,9	87,8
	90,1	87,3	89,9	86,8	88,5	87,2	88,6	87,2
Média	90,2	87,2	90,1	86,8	88,7	87,6	89,0	87,3

Quadro 8A - Custo de reagentes, US\$/kg¹

Reagentes								
	O ₂	ClO ₂	O ₃	H ₂ O ₂	NaOH	H ₂ SO ₄	Na ₄ EDTA	MgSO ₄ .7H ₂ O
Custo	0,08	1,00	1,50	1,05	0,35	0,06	1,60	0,27

¹ EARL e NYUYEN, 1993.

Quadro 9A - Teores de pentosanas das polpas das madeiras MI e MII, utilizando as sequências ECF e TCF, para ambos os níveis de números kappa

Madeira	SEQUÊNCIA ECF		SEQUÊNCIA TCF	
	K-16	K-19	K-16	K-19
MI	11,76	11,90	10,96	10,93
	11,61	11,98	11,04	10,92
Média	11,7	11,9	11,0	10,9
MII	10,25	10,48	9,67	9,39
	10,33	10,48	9,64	9,31
Média	10,3	10,5	9,7	9,4

Quadro 10A - Testes físico-mecânicos para os níveis de refino estudados - Sequência ECF - N° kappa 16

Propriedade	0		500		2000		6000	
	MI	MII	MI	MII	MI	MII	MI	MII
Índice Tração N.m/g	média	19,13	24,4	39,13	68,42	69,11	90,7	95,88
	CV, %	6,76	3,38	4,28	3,68	6,66	3,53	3,32
Índice Rasgo mN.m ² /g	média	3,3	3,5	6,0	11,3	11,6	12,0	11,2
	CV, %	15,4	9,3	10,8	11,5	11,5	6,0	5,5
Índice Arrebentamento KPa.m ² /g	média	0,97	1,26	2,31	4,7	4,59	7,0	7,28
	CV, %	3,3	6,26	6,4	3,5	4,6	1,5	2,3
Módulo Elasticidade Específico, MN.m/kg	média	3,5	4,2	5,60	6,74	7,33	7,28	8,02
	CV, %	3,94	3,1	4,08	2,74	2,47	1,92	1,15
Alongamento %	média	0,98	1,12	1,48	2,9	2,6	4,08	3,74
	CV, %	12,75	10,58	12,23	13,19	5,05	4,38	4,95
Energia Deformação J/m ²	média	8,1	12,33	26,24	91,22	83,16	169,7	162,8
	CV, %	21,79	16,68	17,65	18,66	7,86	7,21	7,88
Peso Específico Aparente kg/m ³	média	434	471	509	615	599	717	707
	CV, %	2,59	2,33	1,24	0,71	1,40	0,54	0,95
Volume Espec. Aparente cm ³ /g	média	2,31	2,12	1,97	1,63	1,67	1,40	1,42
	CV, %	2,69	2,35	1,25	0,71	1,39	0,54	0,96
Resistência Passagem Ar s/100cm ³	média	0,229	0,468	0,937	1,905	2,649	36,973	29,140
	CV, %	2,56	4,17	1,67	7,39	7,18	6,0	4,63
Lisura Gurley s/50cm ³	média	4,6	6,8	11,9	12,8	14,1	17,9	22,3
	CV, %	2,4	1,5	10,6	8,5	1,6	3,0	5,5
Opacidade %	média	77,2	79	77,95	71,15	74,9	68,7	70,65
	CV, %	-	-	0,09	0,50	0,00	1,24	0,10
Coeficiente Dispersão Luz, m ² /kg	média	38,4	42,9	39,85	29,1	34,5	26,4	28,35
	CV, %	-	-	0,53	2,43	0,00	3,21	0,75

CV, % - Coeficiente de variação.

Quadro 11A - Testes físico-mecânicos para os níveis de refino estudados - Sequência ECF - N° kappa 19

Propriedade	0		500		2000		6000	
	MI	MII	MI	MII	MI	MII	MI	MII
Índice Tração N.m/g	média	21,46	25,72	41,2	73,23	68,85	98,34	95,93
	CV, %	5,53	2,41	3,58	3,19	5,23	2,91	3,91
Índice Rasgo mN.m ² /g	média	3,5	4	6,2	12,1	10,3	12	11,5
	CV, %	10,6	8,5	13,7	10,9	12,9	4,2	5,5
Índice Arrebentamento KPa.m ² /g	média	1,23	1,28	2,3	5,29	4,53	7,9	7,21
	CV, %	12,6	6,8	2,7	4,8	4,5	3,2	2,9
Módulo Elasticidade Específico, MN.m/kg	média	3,71	4,32	5,48	6,73	7,12	7,27	7,83
	CV, %	4,69	3,44	4,5	3,62	2,01	2,14	2,43
Alongamento %	média	1,09	1,18	2,11	1,77	2,69	4,47	3,91
	CV, %	10,11	7,56	7,16	11,31	6,26	7,54	5,57
Energia Deformação J/m ²	média	10,48	13,39	42,87	33,8	114,8	195,8	169,8
	CV, %	15,18	11	10,93	15,6	8,99	7,73	10,9
Peso Especifico Aparente kg/m ³	média	438	471	543	531	626	724	697
	CV, %	3,61	1,15	1,12	1,00	0,84	0,59	0,67
Volume Espec. Aparente cm ³ /g	média	2,29	2,12	1,84	1,88	1,60	1,38	1,43
	CV, %	3,70	1,13	1,12	0,99	0,84	0,59	0,67
Resistência Passagem Ar s/100cm ³	média	0,251	0,497	0,599	0,968	2,509	81,208	30,488
	CV, %	7,95	3,76	3,57	4,66	9,28	11,49	4,88
Lisura Gurley s/50cm ³	média	5,3	9,2	9,7	9,9	12	22,5	23
	CV, %	2,4	7,9	8,5	16,1	6,3	5,1	6,5
Opacidade %	média	76,7	78	74,05	77,15	69,95	64,5	71,85
	CV, %	-	-	2,96	0,46	0,10	0,44	0,49
Coeficiente Dispersão Luz, m ² /kg	média	38,7	41,3	32,1	38,85	28,15	23	29,95
	CV, %	-	-	5,29	2,00	0,25	1,22	0,24

CV, % - Coeficiente de variação.

Quadro 12A - Testes físico-mecânicos para os níveis de refino estudados - Sequência TCF - N° kappa 16

Propriedade	0			500			2000			6000		
	MI	MII		MI	MII		MI	MII		MI	MII	
Índice Tração	23,01	28,45		41,32	44,93		63,51	68,15		93,58		MI I
N.m/g	3,54	3,28		2,17	2,49		2,29	3,74		3,28		MII
Índice Rasgo	4,2	4,4		7,4	7		10,4	9,8		10,5		
mN.m ² /g	11,3	13,9		11,1	17		8,5	8,3		2,7		
Índice Arrebatamento	1,25	1,4		2,2	2,75		4,4	4,6		7,25		
KPa.m ² /g	0,9	0,8		5,8	5,1		3,2	2,7		5,2		
Módulo Elasticidade	3,6	4,4		5,18	5,76		6,54	7,06		7,61		
Específico, MN.m/kg	2,23	4,89		1,98	2,26		1,78	2,55		2,97		
Alongamento	1,36	1,32		2,26	1,98		3,06	2,86		4,11		
%	6,25	3,97		6,73	5,94		6,69	5,09		5,03		
Energia Deformação	14,08	16,38		44,16	42,09		91	90,39		173,3		
J/m ²	11,23	6,13		9,44	9,53		9	8,22		6,71		
Peso Especifico Aparente	458	469		520	511		614	602		712		
kg/m ³	1,55	0,79		1,33	1,06		0,81	0,52		4,18		
Volume Espec. Aparente	2,18	2,15		1,92	1,96		1,63	1,66		1,40		
cm ³ /g	1,53	0,78		1,34	1,06		0,80	0,52		0,58		
Resistência Passagem Ar	0,262	0,527		0,509	0,836		2,354	3,178		74,913		
s/100cm ³	2,07	5,33		4,39	2,84		6,45	7,07		8,23		
Lisura Gurley	6,2	5,8		7,8	19,1		12,6	19,2		24		
s/50cm ³	8,2	-		4,5	-		17,2	-		1,2		
Opacidade	75,3	78,7		73,7	77,05		70,9	74,65		68,35		
%	-	-		0,19	0,46		0,60	0,28		0,72		
Coefficiente Dispersão	36,9	43,3		33,4	38,95		29,6	35,25		26,4		
Luz, m ² /kg	-	-		0,00	1,63		1,43	1,00		0,54		
CV, % - Coeficiente de variação.												

Quadro 13A - Testes físico-mecânicos para os níveis de refino estudados - Sequência TCF - N° kappa 19

Propriedade	0		500		2000		6000	
	MI	MII	MI	MII	MI	MII	MI	MII
Índice Tração N.m/g	média	25,37	25	47	70,7	74,59	97,3	96,97
	CV, %	3,02	2,66	2,18	2,41	2,28	2,81	3,89
Índice Rasgo mN.m ² /g	média	3,3	4,5	7,2	7,1	11,6	12	10,3
	CV, %	15,4	5,1	15,1	12,2	11,5	9,9	2,8
Índice Arrebentamento KPa.m ² /g	média	1,39	1,36	2,34	2,97	5,29	5,59	7,63
	CV, %	-	1,6	3,6	2,7	1,8	4,3	3
Módulo Elasticidade Específico, MN.m/kg	média	3,8	3,78	4,9	5,76	6,54	7,67	7,84
	CV, %	3,17	1,75	2,21	1,13	1,7	1,57	3,01
Alongamento %	média	1,51	1,37	2,18	2,34	3,67	4,24	4,11
	CV, %	10,23	7,45	8,83	8,92	4,91	5,18	8,53
Energia Deformação J/m ²	média	17,39	15,48	39,76	52,94	121,1	183,7	184,3
	CV, %	14,25	11,16	11,76	11,73	7,36	7,87	11,31
Peso Específico Aparente kg/m ³	média	469	418	493	538	622	74,8	739
	CV, %	1,61	0,6	0,7	0,87	1	0,66	0,76
Volume Espec. Aparente cm ³ /g	média	2,13	2,39	2,03	1,86	1,61	1,34	1,35
	CV, %	1,59	0,6	0,7	0,87	0,97	0,66	0,76
Resistência Passagem Ar s/100cm ³	média	0,287	0,405	0,438	1,054	3,478	194,6	100,37
	CV, %	4,55	2,94	3,5	5,06	4,48	5,08	15,46
Lisura Gurley s/50cm ³	média	7,5	7	7,5	9,6	12,4	35,9	37,8
	CV, %	2,0	-	2,9	-	-	-	-
Opacidade %	média	74,7	78,8	73,85	76,4	69,25	64,6	70,3
	CV, %	-	-	0,67	0,19	0,71	0,11	0,40
Coeficiente Dispersão Luz, m ² /kg	média	36,9	44	34,45	38	28,35	23,7	28,2
	CV, %	-	-	1,85	2,61	2,24	1,79	0,50

CV, % - Coeficiente de variação.