

GABRIELA LOMBARDO MARANESI

**INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL
NA QUALIDADE DA POLPA *KRAFT* DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

GABRIELA LOMBARDO MARANESI

**INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL
NA QUALIDADE DA POLPA *KRAFT* DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 09 de Julho de 2010

Prof. José Lívio Gomide
(Co-orientador)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-orientador)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

*Aos meus pais, pela educação e pelas
oportunidades que me ofereceram,
Ao meu marido André pelo apoio constante,
A todos os membros da minha família
e meus amigos pelo carinho incondicional*

AGRADECIMENTOS

À LWARCEL CELULOSE LTDA, pelo apoio na realização deste curso de pós-graduação.

Aos companheiros do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da LWARCEL, pelo empenho e ajuda na realização das análises e discussão dos resultados, sem os quais este trabalho seria impossível.

A todos os companheiros do laboratório de controle de qualidade da LWARCEL, pelo auxílio constante também na realização das análises e coleta de amostras.

À toda equipe de produção da linha de fibras da LWARCEL pelo grande apoio na coleta das amostras.

Ao diretor Ricardo Lopes e aos gerentes Pedro Stefanini e Dalton Manzi, da LWARCEL, por concordarem e apoiarem a realização do trabalho.

Ao meu orientador, Rubens Chaves de Oliveira, pelos esclarecimentos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho e para meu aprendizado. Ao co-orientador Jorge Colodette pelos ensinamentos.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Gabriela Lombardo Maranesi, filha de Davi Alfredo Maranesi e Maria Enide Lombardo Maranesi, nasceu em 19 de março de 1981, em Loanda, Paraná.

Em dezembro de 1998, concluiu o 2^o grau no Colégio Objetivo, em Uberlândia, Minas Gerais.

Em fevereiro de 1999, iniciou o curso de Engenharia Química, na Universidade Federal de São Carlos, sendo o mesmo concluído em dezembro de 2003.

Em fevereiro de 2004, passou a atuar profissionalmente em uma indústria do setor de celulose brasileiro, na qual continua em atuação, passando pelas áreas de Controle de Processo e Pesquisa e Desenvolvimento.

Em março de 2006, iniciou o curso de pós-graduação *lato sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel, pela Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em março de 2008.

Em agosto de 2008, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2010.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Os Cozimentos <i>Kraft</i> Modificados	3
2.2 Influência da Composição Química da Madeira na Polpação	4
2.3 Influência das Condições de Processo nas Características das Polpas Obtidas	5
2.4 Influência das Propriedades das Polpas nas Propriedades Desejadas dos Papéis	7
2.5 Diferenciação de Produtos a partir de Polpas Celulósicas	10
3 MATERIAS E MÉTODOS	14
3.1 Materiais	14
3.2 Métodos	15
3.2.1 Condições de Polpação Industriais Empregadas	15
3.2.2 Caracterização Inicial das Amostras	15
3.2.3 Carboidratos	15
3.2.4 Morfologia das Fibras	16
3.2.5 Refino	16
3.2.6 Testes de Resistência Mecânica	16
3.2.7 Volume Específico Aparente (<i>bulk</i>), Resistência à Passagem do Ar (Gurley) e Opacidade	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Das Condições de Polpação Industriais Utilizadas	18
4.2 Caracterização Inicial	18
4.3 Composição de Carboidratos	21
4.3.1 Resultados de Ácidos Hexenurônicos	25
4.4 Propriedades Morfológicas do Material Fibroso	26
4.5 Propriedades Físicas, Mecânicas e Ópticas	30

4.6 Resumo das Propriedades ao Longo do Processo.....	41
5 CONCLUSÕES	48
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
APÊNDICES	54
APÊNDICE A	55
APÊNDICE B.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de polpação no momento das coletas	15
Tabela 2: Resultados das análises de carboidratos ao longo do processo produtivo, bem como tratamento estatístico aplicado, para os três valores de número <i>kappa</i> de cozimento estudados	22
Tabela 3: Composição do <i>NK</i> em lignina e <i>AHex</i> 's para polpa marrom.....	26
Tabela 4: Resultados comparativos de análises morfológicas das fibras ao longo do processo produtivo, da polpa marrom (1ºLAV) ao produto acabado (PA), considerando-se os três valores de <i>kappa</i> estudados	28
Tabela 5: Resultados das propriedades físico-mecânicas com refino a 30 °SR, ao longo do processo produtivo, para os <i>kappas</i> de cozimento 21, 18 e 11	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comportamento do <i>NK</i> ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA)	19
Figura 2: Comportamento da viscosidade ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA).....	20
Figura 3: Comportamento da alvura ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA).....	20
Figura 4: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para <i>NK</i> de polpação 21	23
Figura 5: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para <i>NK</i> de polpação 18	23
Figura 6: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para <i>NK</i> de polpação 11	24
Figura 7: Resultados de ácidos hexenurônicos para a polpa semi-branqueada após último estágio de lavagem alcalina (ULTLAV) e após o primeiro estágio de branqueamento (A/D) (A/D), considerando-se os três valores de <i>NK</i> de cozimento estudados.....	25
Figura 8: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de <i>kappa</i> 21	32
Figura 9: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de <i>kappa</i> 18	32
Figura 10: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de <i>kappa</i> 11	32
Figura 11: Consumo de energia no refino das amostras de polpas ao longo do processo: tempo de refino versus °SR para todos os valores de <i>kappa</i> estudados.....	33
Figura 12: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de <i>kappa</i> 21	35
Figura 13: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de <i>kappa</i> 18	35
Figura 14: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de <i>kappa</i> 11	35
Figura 15: Comportamento do volume específico aparente (<i>bulk</i>) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de <i>kappa</i> 21	36

Figura 16: Comportamento do volume específico aparente (<i>bulk</i>) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de <i>kappa</i> 18.....	37
Figura 17: Comportamento do volume específico aparente (<i>bulk</i>) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de <i>kappa</i> 11.....	37
Figura 18: Comportamento da resistência a passagem do ar (Gurley) em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras dos três <i>kappas</i> de cozimento estudados.....	38
Figura 19: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 21	41
Figura 20: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino à 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 21	42
Figura 21: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 18	43
Figura 22: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino a 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 18	44
Figura 23: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 11	45
Figura 24: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino a 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o <i>kappa</i> de cozimento 11	46

RESUMO

MARANESI, Gabriela Lombardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Influência de variáveis do processo de produção industrial na qualidade da polpa *kraft* de eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

O presente trabalho teve como objetivo compreender o comportamento de polpas celulósicas ao longo das etapas do processo produtivo, obtidas através de diferentes condições de cozimento *kraft* industrial Lo-Solids[®] de madeira de eucalipto. Foram estudadas amostras de polpas produzidas com três números *kappa* de saída do digestor, passando pela polpa marrom após cozimento, semi-branqueada após deslignificação com oxigênio e após estágios da sequência de branqueamento ECF, até atingir o produto final na máquina secadora. As polpas foram avaliadas sob aspectos morfológicos, químicos, ópticos e físicos-mecânicos, buscando aprofundar os conhecimentos do comportamento da polpa em cada etapa do processo, a fim de poder buscar otimizações em condições operacionais, além da obtenção de uma polpa final com qualidade superior para atender os vários segmentos de fabricação de papel. Polpas provenientes de maiores *kappas* de cozimento (*kappas* 21 e 18) não apresentaram variação significativa com relação ao conteúdo de xiloses. No entanto, observou-se que ocorreu rápido desenvolvimento dos índices de resistência mecânica para as polpas marrom e semi-branqueada. No primeiro caso, atingiu-se maiores valores de opacidade e de índice de tração em menores faixas de °SR, porém com consumo de energia superior. Houve redução destes valores ao passar pelo branqueamento. Não foi verificada ao longo do processo alteração do volume específico aparente das polpas, para todos os números *kappa* avaliados. Porém, em termos de propriedades morfológicas das polpas, ocorreu uma redução do comprimento da fibra acompanhada de aumento nos teores de finos e deformações de fibra ao longo do processo, medidas através das propriedades de *curl* e *kink*. Conteúdo de vasos não sofreu alteração significativa ao longo do processo.

ABSTRACT

MARANESI, Gabriela Lombardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **The influence of industrial process conditions on the quality properties of eucalyptus kraft pulp.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and José Lívio Gomide.

This work aimed at understanding the behavior of pulps along each step of the manufacturing process, obtained from different industrial *kraft* Lo-Solids® cooking of Eucalyptus chips. Three different *kappa* numbers were applied, including brown, oxygen delignified, never dried and dried ECF bleached samples. Pulps were analyzed regarding morphological, chemical and physical aspects. The goal of this characterization was broadening knowledge on pulp quality across the fiberline, in order to promote optimizations, not only on operational conditions but also to achieve improved pulp quality for the main eucalyptus fiber applications. Higher kappa number pulps (21 and 18) showed similar xylose content across the production process. However, there was a fast refining development for brown and oxygen delignified pulps. In the first case, higher opacity and tensile index values were achieved with lower °SR numbers, although higher amount of energy was consumed. After bleaching process, a reduction on those values was detected. There was no change for bulk property along the process, regardless of the *kappa* number. Considering fiber morphological parameters, a reduction of the fiber length across the production process was verified, along with higher fines content and fiber deformations (curl and kink). No significant modification for total number of vessels was detected.

1 INTRODUÇÃO

Para o fabricante de celulose de mercado é muito importante encontrar parâmetros ideais a serem medidos em seu produto para fornecer uma boa base de avaliação e predição do comportamento no cliente, de maneira a atender suas necessidades, mesmo considerando diferentes tipos de papéis a serem manufaturados. O desafio maior é encontrar alguns parâmetros de rápida medição que forneçam um bom retrato do perfil da polpa celulósica, buscando antever seu desempenho nas máquinas de papel. A boa relação cliente-fornecedor neste caso é fundamental, estabelecendo-se objetivos em comum.

Dentre as etapas do processo de produção de papel, na etapa preliminar do preparo de massa, está um dos principais pontos de estudo e avaliação para atendimento das propriedades desejadas: a refinação. O refinador industrial apresenta um grau de complexidade infinitamente maior do que o laboratorial pode simular, com grande número de variáveis de ajuste, como distância entre discos, distância e grau de inclinação entre lâminas do disco, bem como altura e tipo de material. Por isso, no moinho laboratorial, procura-se obter uma condição padrão de refino, a fim de que a única variável realmente a ser avaliada seja o desempenho de cada polpa celulósica analisada. Dada a importância desta etapa para a fabricação de papel, fornecedores, clientes e fabricantes de equipamentos industriais realizam muitos estudos para entender o comportamento da polpa celulósica no refino, bem como a influência de possíveis variações inerentes da matéria-prima a ser processada.

Também é de fundamental importância para os fabricantes de celulose, entender o impacto de cada etapa do processo produtivo nas características do produto, a fim de se obter seu melhor desempenho, aliado à otimização das condições de processo. Com isso, vem sendo cada vez maior a ênfase no entendimento de qual a condição em que as fibras se encontram em cada etapa do processo produtivo, que são extremamente agressivas, desde o cozimento em elevadas pressões e temperaturas, até a reação com agentes de branqueamento e sucessivas operações de prensagem na máquina secadora.

No processo produtivo há sempre um objetivo em comum: a melhoria contínua da qualidade da polpa, sempre voltada para atender às demandas do cliente. O conhecimento mais profundo das características da polpa celulósica em cada etapa do

processo vem contribuir para a busca do aprimoramento tecnológico na indústria de celulose com foco em propriedades desejadas no produto final.

Apesar de a celulose ser um produto tipo *commodity*, a diferenciação de produtos vem sendo cada vez mais valorizada pelos produtores de papel, buscando características desejadas de polpas para cada aplicação. Enfim, são muitas as características da polpa celulósica a serem avaliadas e bem controladas, a fim de que esta engenharia de fibras auxilie no aprimoramento tecnológico para a produção de diferentes tipos de papel e na sua diferenciação, quer sejam papéis de imprimir e escrever, para fins sanitários, para embalagem ou papéis especiais.

De forma que o presente estudo teve como objetivo compreender o comportamento de polpas obtidas através de diferentes condições de cozimento *kraft* industrial Lo-Solids[®] de madeira de eucalipto, em diferentes etapas do processo produtivo. Os procedimentos, metodologias adotadas e resultados obtidos são apresentados no decorrer da presente dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os Cozimentos *Kraft* Modificados

Conforme citado por SILVA JÚNIOR e MCDONOUGH (2001), o processo de polpação *kraft* foi desenvolvido por Dahl em 1879 e se tornou o principal processo de polpação no mundo. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, Dahl introduziu o sulfato de sódio. O sulfato foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Posteriormente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpa mais resistente e com fibras menos degradadas.

Na década de 70, pesquisadores suecos começaram a combinar o conhecimento existente sobre química e cinética de polpação *kraft* para desenvolver modificações que pudessem maximizar a deslignificação preservando a resistência da polpa e o rendimento da reação. Este processo foi denominado de deslignificação estendida ou cozimento modificado (COURCHENE, 1998). As modificações são baseadas, principalmente, em uma melhor distribuição de carga alcalina e de temperaturas de operação durante o processo de polpação.

O processo de polpação *kraft*, que está em contínuo desenvolvimento, é mais competitivo quando comparado a processos alternativos. No entanto, as principais e polêmicas razões para se considerar a substituição deste processo de polpação são de cunho ambiental: diminuir a emissão de compostos de enxofre ou obter polpas mais deslignificadas que requerem menor carga química para branqueamento (TEDER e AXEGARD, 1995).

Nas últimas décadas, ocorreram importantes modificações na tecnologia do processo *kraft* motivadas principalmente pela necessidade de reduzir números *kappa* (NK_s) e o consumo de reagentes no branqueamento da polpa celulósica. Em algumas situações essas modificações de processo penalizaram o rendimento em polpa e prejudicaram a branqueabilidade das polpas (COLODETTE *et al.*, 2001). Segundo os autores, as economias previstas no consumo de reagentes de branqueamento, proporcionadas por *NK* mais baixo, foram, muitas vezes, inviabilizadas pela baixa branqueabilidade das polpas. Por outro lado, o prolongamento do cozimento, para se

obter baixos números *NK*, tem resultado em substancial perda de rendimento, dependendo das condições de cozimento adotadas e da qualidade da madeira utilizada.

Segundo HERSCHMILLER (1998), uma avaliação de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de modificações do processo *kraft* permitem listar quatro princípios básicos que devem ser seguidos, na medida do possível: (1) o perfil de carga alcalina ao longo do cozimento deve ser mantido estável (altas concentrações de álcali no início do cozimento devem ser evitadas), (2) a sulfidez deve ser a maior possível na fase de deslignificação inicial e no começo da fase principal, (3) a concentração de lignina dissolvida e íons de sódio deve ser mantida a mais baixa possível (especialmente na fase final do cozimento) e (4) a temperatura do cozimento deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente no início e final de cozimento.

2.2 Influência da Composição Química da Madeira na Polpação

A composição química da madeira desempenha um papel econômico importante no processo de produção da polpa celulósica. ALENCAR (2002) comenta que a madeira com maior teor de lignina pode exigir uma maior quantidade de álcali para que se possa manter o nível de deslignificação da polpa. Isto implica numa maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento, queda de viscosidade da polpa e resistência física, além de gerar também maior quantidade de sólidos para queima na caldeira.

ALMEIDA *et al.* (2000) menciona que o teor de extrativos e de lignina presente na madeira influencia diretamente o consumo de álcali, o rendimento e a taxa de deslignificação, podendo os mesmos definir o potencial de uma matéria-prima para produção de polpa celulósica.

Segundo SMOOK (1997), os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e suas proporções na madeira também variam amplamente, podendo ser encontrados, principalmente, em regiões como a casca, folhas, frutos, sementes e nos processos de exsudação. Segundo o autor os extrativos são representados, principalmente, por ácidos graxos e ácidos resinosos, sendo que diferentes solventes podem ser utilizados na quantificação dos mesmos, porém os mais comuns na indústria de celulose são o tolueno, o diclorometano e a acetona, cada vez mais difundida, devido ao seu menor impacto na saúde humana. O autor afirma que os extrativos são compostos indesejáveis no processo de polpação, uma vez que os

mesmos podem consumir reagentes químicos e provocar incrustações (denominadas de *pitch*) em tubulações e também causar problemas de absorção de lignina e de cargas durante o processo de fabricação do papel.

PIMENTA *et al.* (2007) estudaram o comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto nas diferentes fases do processo de polpação *kraft* Lo-Solids® e concluíram que o processo de deslignificação ocorreu em cinco fases: a “Deslignificação Inicial” (durante a etapa de impregnação), a “Deslignificação Principal”, dividida em três partes e a “Deslignificação Residual”, no período final do cozimento. Ao final do cozimento foi observada redução de 14,2% no teor de celuloses e as hemiceluloses apresentaram remoção de 53,9% de seus constituintes. Na etapa final do processo, apesar da baixa perda de rendimento (1%) e considerável redução do *NK* (5,5 unidades), ocorreu grande queda na viscosidade da polpa (31,8 cP).

2.3 Influência das Condições de Processo nas Características das Polpas Obtidas

Segundo ALMEIDA (2003), os estudos de polpação buscam, principalmente, compreender o efeito das propriedades da madeira e das condições do processo de polpação sobre a qualidade da polpa celulósica. Estes estudos visam fornecer subsídios aos programas de melhoramento florestal e também à indústria para a definição de estratégias de processamento, ou ainda, para a compreensão do comportamento das variáveis do processo produtivo sob condições específicas.

O trabalho de COLODETTE *et al.* (2001) apresentou importantes contribuições relacionadas aos efeitos das condições de cozimento nas características e composição das polpas produzidas e da lignina residual. Um parâmetro muito importante avaliado no trabalho foi o álcali residual ao final do cozimento. Os autores mostraram que polpas resultantes de cozimentos com baixo álcali residual apresentam maior rendimento (1,7 - 2,1 %), maior viscosidade (20 - 30%) e propriedades de resistência mecânica superiores (exceto índice de rasgo) do que aquelas produzidas com elevados valores de álcali residual. Entretanto, a branqueabilidade das polpas com baixo álcali residual é de 10 a 15 % inferior, devido ao elevado conteúdo de lignina fenólica condensada presente nestas polpas. Em geral, polpas de melhor branqueabilidade são obtidas em cozimentos com elevado residual de álcali enquanto baixo álcali residual favorece o rendimento do processo e a qualidade da polpa, independente da temperatura de cozimento.

Considerando ainda a estrutura da lignina residual, MAIA E COLODETTE (2000) demonstraram que, o conteúdo de estruturas carboxílicas na lignina de cozimentos *kraft* aumenta com a elevação da concentração de álcali efetivo. O estudo também demonstrou que o conteúdo de grupos hidroxílicos fenólicos da lignina residual, altamente reativos, é influenciado pela carga de álcali do cozimento. Estes grupos podem representar 50 % da composição da lignina residual presente em polpas *kraft*. Condições de polpação que favoreçam a formação desses grupos funcionais melhoram a branqueabilidade da polpa.

LINDSTRÖM (2007) descreve que, apesar da forte tendência em diminuir a concentração de íons hidróxido nos cozimentos *kraft* de *Eucalyptus*, a quantidade de lignina pouco reativa presente na etapa de deslignificação residual, de baixa seletividade, aumenta com a redução da concentração de íons hidróxido, podendo-se atingir baixo rendimento de polpação apesar das condições favoráveis de processo. O autor conclui que somente a medição do *NK* da polpa não é suficiente para que se evite entrar nesta etapa de deslignificação residual. Outros dois fatores também devem ser avaliados: a concentração de íons hidróxido e o fator *H* (relação tempo x temperatura), devendo-se buscar operar com *NK* elevado ao final do cozimento, na medida do possível.

Processos de polpação em baixa alcalinidade resultam em polpas com elevado conteúdo de hemiceluloses, as quais, na fabricação de papéis, necessitam de menor energia na etapa de refino (HANNA *et al.*, 1998). Cozimentos com carga de álcali muito elevada resultam em degradação excessiva e dissolução das cadeias de xilanas (AURELL, 1964).

Madeiras de eucalipto contêm por volta de 13 % de 4-O-metilglicuronoxilanas, que representam 18 % de sua fração de carboidratos e 71 % de seu conteúdo de hemiceluloses (GOMIDE e ALMEIDA, 1999). Por esta razão, condições de cozimento que elevam a dissolução das hemiceluloses têm um forte impacto no rendimento do processo. Ainda, segundo os autores, estas hemiceluloses apresentam uma baixa relação xilose/ácido glicurônico, aproximadamente 6/1. Isto significa que elas são mais ricas em ácidos urônicos do que as xilanas de outras árvores de folhosas.

COLODETTE *et al.* (2001) concluíram que, considerando-se apenas rendimento na etapa de polpação e viscosidade, as condições ótimas de cozimento para madeira de eucalipto incluem baixa temperatura (160°C) e baixo álcali residual (3-4 g/l). Entretanto,

o maior impacto é obtido pelo álcali residual, indicando que este parâmetro é o mais significativo no controle da polpação *kraft* de *Eucalyptus*.

PEDRAZZI *et al.* (2010) estudaram o efeito de novas sequências de branqueamento nas propriedades físico-mecânicas das polpas, especialmente relacionadas ao estágio de pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂). O branqueamento alternativo avaliado, sem a pré-O₂, resultou em polpas branqueadas de maior integridade que as da referência, o que foi comprovado pelos valores significativamente mais altos de *bulk*, índice de rasgo, opacidade e resistência à passagem de ar da polpa fracamente refinada (polpa para produzir papel *tissue*). Por outro lado, a alta integridade das fibras oriundas das polpas branqueadas por processos alternativos diminuiu suas conformabilidades e colapsabilidades, com consequente diminuição do índice de tração da polpa fracamente refinada. Também ocasionou maior consumo de energia de refino (30%), o que economicamente não as torna atrativas para o segmento de papéis de imprimir e escrever (P&W).

2.4 Influência das Propriedades das Polpas nas Propriedades Desejadas dos Papéis

Algumas propriedades de qualidade da polpa celulósica são de fundamental importância e também são fatores-chaves para distinguir diferentes polpas *kraft* branqueadas de eucalipto, além de permitir otimizações de processo. As fibras, os elementos de vasos e os parênquimas presentes em madeiras de folhosas funcionam como tecido de suporte, armazenamento e auxiliam também no transporte de água e de nutrientes. Os elementos de vasos também favorecem a penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos durante o processo de polpação (BARRICHELO e BRITO, 1976).

Segundo FOELKEL (2007), as seguintes características são importantes: população fibrosa ou número de fibras por grama de polpa (associada à *coarseness* das fibras), resistência da fibra individual, colapsabilidade das fibras, habilidade de ligação entre fibras, inchamento e hidratação das fibras, deformações das fibras e conteúdo de finos da polpa.

Durante os processos de polpação e branqueamento da polpa, ocorrem deformações nas fibras como *curl* e *kink*, além de deslocamentos na estrutura da fibra, afetando características de resistência mecânica da polpa (PAGE e SETH, 1980, citados

por SHIN e STROMBERG, 2007). Os autores completam que fibras com maior *curl* acarretam uma diminuição no índice de tração, enquanto *kink* afeta principalmente a resistência a úmido da polpa. Por outro lado, FOELKEL (2007) comenta que as deformações provocam significativas melhorias na porosidade, volume específico (*bulk*), absorção e maciez das folhas de papel, podendo ser aceleradas e provocadas por meios artificiais para diferenciação de polpas em que estas características sejam vantajosas.

SMOOK (1997) afirma que, apesar do parâmetro coeficiente de flexibilidade das fibras ser utilizado pelos fabricantes de polpa na predição de propriedades de resistência da mesma, uma indicação mais específica do comportamento da fibra pode ser fornecida pelo parâmetro de *coarseness* de fibra. Segundo SANTOS (2002), a *coarseness* de fibra influencia parâmetros estruturais do papel como densidade, lisura, resistência à passagem de ar, resistência física e propriedades ópticas do papel.

Fibras com paredes mais espessas associadas a madeiras mais densas facilitam a drenagem de água durante a fabricação do papel e dão origem a folhas mais volumosas e porosas, maior *coarseness*, menor população fibrosa por massa de polpa e, conseqüentemente, menor área específica para ligações interfibras (RATNIEKS e FOELKEL, 1996).

SILVA JÚNIOR *et al.* (1995) cita que madeira de maior densidade básica tende a apresentar fibras mais espessas, menor volume de tecido parenquimático e menor frequência de vasos, os quais podem estar obstruídos por tiloses e dificultar com isso a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento. O aumento da densidade básica se correlaciona de forma positiva com maior teor de lignina e causa redução no rendimento depurado. Os resultados mostram a existência de correlação positiva entre a densidade básica e o volume específico do papel para madeira de *E. grandis*, associado com fibras apresentando alta fração parede (200 vezes a relação espessura de parede/largura de fibra). O autor conclui que, utilizando o parâmetro de densidade básica da madeira, é possível estimar o volume específico do papel a ser fabricado com determinada polpa.

FOELKEL *et al.* (1992) estudou madeiras de *E. saligna*, *E. grandis*, *E. tereticornis*, *E. camaldulensis* e *E. citriodora* com densidade básica variando de 0,35 a 0,75 g/cm³ e concluiu que, quanto maior a densidade básica da madeira, mais volumosa é a folha de papel resultante, menor é a resistência à passagem de ar e a capacidade de absorção de líquidos (capilaridade *klemm*) do papel. As características de absorção

capilar *klemm*, volume específico e resistência à passagem de ar mostram ser mais dependentes da densidade básica do que das espécies estudadas. Os autores descrevem também que madeira de maior densidade apresenta fibras com maior comprimento médio ponderado, o qual pode estar associado às atividades das células da região do câmbio.

O estudo de GOMIDE *et al.* (2005) comparou 10 clones de eucalipto de empresas brasileiras produtoras de celulose, sob aspectos tecnológicos para produção de celulose. Os resultados indicaram a alta qualidade dos clones de *Eucalyptus* plantados no Brasil para produção de celulose *kraft* branqueada. Essa qualidade é comprovada pelo alto rendimento de polpação dos clones. A utilização do rendimento de polpação como parâmetro global de qualidade é perfeitamente válido, uma vez que essa característica tecnológica é consequência de vários fatores, englobando as características anatômicas e químicas da madeira e a demanda de álcali para a produção de polpa celulósica.

Entretanto, o trabalho de FERREIRA *et al.* (2006) mostrou que dados de densidade básica da madeira e rendimento em celulose são insuficientes para caracterizar a qualidade da madeira para o processo de seleção de clones com o fim específico de produzir papéis de imprimir e escrever. Os autores concluíram que houve variações significativas nas propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas provenientes dos diferentes clones analisados e, em geral, os clones que apresentaram elevado rendimento depurado no cozimento, não apresentaram as melhores propriedades físico-mecânicas para papel de imprimir e escrever. Os resultados indicaram a necessidade de segregação de clones, agrupando madeiras com características semelhantes para obter um melhor desempenho de um produto desejado.

SILVA JÚNIOR e MCDONOUGH (2001) afirmam que o comprimento de fibra é um parâmetro importante e que se relaciona com propriedades da polpa celulósica. Com relação ao efeito do processo de polpação sobre as dimensões das fibras, os autores descrevem que não é de se esperar um efeito negativo do cozimento sobre as dimensões das fibras.

Fibras de maior comprimento exercem influência significativa e positiva sobre a resistência ao rasgo da folha de papel (SMOOK, 1997). Segundo os autores, fibras com maior espessura de parede também contribui para o incremento da resistência ao rasgo e

se correlaciona de forma negativa com o número de fibras por grama de polpa e de forma positiva com a *coarseness* de fibras e volume específico do papel.

BARRICHELO e BRITO (1976) afirmam que as dimensões de fibras isoladamente podem não mostrar correlações significativas com propriedades da madeira e da polpa, sendo comum agrupá-las na forma de índices e coeficientes, os quais combinam as propriedades morfológicas. Porém, os autores ressaltam que esses índices e outros coeficientes relacionados com as dimensões das fibras não devem ser utilizados de forma isolada para indicação de uma determinada propriedade do papel.

Com relação ao teor de holocelulose, ALMEIDA *et al.* (2000) descrevem que o mesmo está relacionado com o rendimento do processo de polpação. Os autores descrevem que as hemiceluloses facilitam também a refinação das fibras, desempenhando papel fundamental no desenvolvimento das propriedades de resistência físico-mecânica da polpa e na interação química entre as fibras e produtos químicos adicionados no processo de fabricação do papel.

No entanto, SHIN e STROMBERG (2007) apresentaram resultados diferentes aos encontrados na maioria dos trabalhos até então. Os autores observaram que a resistência à tração de polpas de eucalipto branqueadas depende mais fortemente das características da celulose do que do conteúdo de xilanas, principal tipo de hemicelulose dos eucaliptos. As principais conclusões do trabalho foram: (1) o rendimento da etapa de polpação está relacionado ao rendimento em teor de celulose medido na polpa e não ao conteúdo de xilanas, (2) o conteúdo de xilanas não afetou os índices de tração da polpa e (3) o rendimento é fortemente afetado pelos perfis de álcali no digestor, este último item também demonstrado em outros trabalhos. O trabalho mostra para os leitores que, mais estudos precisam ser realizados ainda para que se obtenha uma boa correlação das condições de cozimento e o comportamento dos constituintes da madeira tanto no material fibroso quanto no licor de cozimento, além de sua influência no rendimento do processo e nos índices de resistência da polpa branqueada final.

2.5 Diferenciação de Produtos a partir de Polpas Celulósicas

FOELKEL (1998) descreve as características da madeira de eucalipto requisitadas pela polpa celulósica destinada a fabricação de papéis para fins sanitários. O autor reforça que os papéis absorventes requerem fibras mais rígidas, pouco flexíveis, com baixa habilidade de ligação, baixo poder de colapsamento, propriedades associadas

às fibras com maior espessura de parede e madeiras de maior densidade básica. Por outro lado, a polpa celulósica produzida com madeira de menor densidade apresenta fibras com menor espessura de parede e esse tipo de fibra é mais adequado para produção de papéis utilizados para impressão e escrita (ASSIS, 1996).

O estudo realizado por CAMPOS (1997) comparou 13 diferentes polpas de eucalipto de mercado, brasileiras e internacionais, incluindo polpas do Chile, Espanha e Portugal. Os resultados obtidos permitiram definir o critério de ensaio a 30 °SR devido ao maior número de correlações entre as várias propriedades avaliadas antes e após a refinação. Neste nível de refino, as polpas internacionais apresentaram significativamente maiores valores médios de índice de tração e índice de rasgo do que as brasileiras, enquanto as polpas brasileiras apresentaram maior valor médio de opacidade e menor consumo médio de energia de refino. Em termos de qualificação laboratorial, sugeriu-se que as análises de índice de tração, rasgo e opacidade fossem definidas como prioritárias para comparação e caracterização deste tipo de pastas celulósicas quando o objetivo final é a produção de papéis de impressão e escrita.

LEE (1993) em um estudo feito com 62 diferentes tipos de polpas de uma larga faixa de propriedades chegou às seguintes conclusões: 95 % das variações na resistência à tração do papel podem ser explicadas, por ordem de importância, pela resistência inerente da fibra, *coarseness* da fibra, número de fibras por unidade de massa, qualidade dos finos, resistência à drenabilidade da fibra, comprimento da fibra, conteúdo de finos, flexibilidade da fibra e potencial de inchamento das paredes da fibra. Ainda, 90 % das variações no índice de rasgo do papel podem ser explicadas, por ordem de importância, pelo *coarseness* da fibra, resistência inerente da fibra, comprimento da fibra, qualidade dos finos e resistência à drenabilidade da fibra. Considerando-se as variações na porosidade, 84 % podem ser explicadas, em ordem de importância, pela resistência à drenabilidade da fibra, densidade específica aparente, número de fibras por unidade de massa e flexibilidade da fibra.

Uma propriedade também muito importante na fabricação de papéis é o inchamento e hidratação das fibras, fortemente dependente das condições de polpação e branqueamento da polpa, além do conteúdo de hemiceluloses da mesma (FOELKEL, 2007). Considerando-se o fenômeno da histerese, o autor comenta que um valor excessivo de hidratação e de inchamento das fibras pode ser um problema em fábricas integradas de papel de eucalipto, porque as polpas utilizadas nunca foram secadas na

sua fabricação. Quando a polpa é submetida à secagem, o fenômeno da histerese provoca uma substancial redução no índice de retenção de água (IRA) da polpa. Polpas secas, com baixos valores de IRA, possuem uma drenagem muito melhor na mesa plana da máquina de papel. Entretanto, essas fibras secas são ligeiramente mais difíceis de serem refinadas, apresentando piores índices de resistência mecânica da folha. Porém, os seus níveis de resistência podem ser atingidos em níveis de refino ainda bastante convenientes para operação da máquina de papel.

As características físicas e químicas das polpas são influenciadas pela ação do refino, que também afeta o processo de fabricação de papel. Segundo FRINHANI e OLIVEIRA (2006), é bem conhecido que a operação de refino afeta a drenagem e a secagem dos papéis, fato que tem interferência na retenção de aditivos e suas interações com grupos funcionais da fibra celulósica. Os autores também mencionam que níveis mais elevados de refino reduzem a população fibrosa por massa de polpa, aumentando desta forma o conteúdo de finos, o que leva a um aumento da área de contato e interação entre fibras.

Outro fenômeno importante a ser considerado, que pode ocorrer durante o processo de impressão do papel é o arrancamento de vasos, conhecido como *vessel picking*. O termo se relaciona a um fenômeno em que alguns elementos de vasos presentes na superfície do papel tendem a serem removidos pelo processo de adesão com a tinta de impressão, criando assim pontos falhos na superfície impressa (ALVES *et al.*, 2009). Os autores mencionam que os elementos de vasos apresentam formas que variam com a espécie, sendo as formas mais largas e curtas as que causam problemas durante o processo de impressão offset, tanto em papéis não revestidos quanto revestidos.

Segundo CARPIM *et al.* (1987), fibras com maior espessura de parede proporcionam maior volume específico e maior resistência à passagem de luz através da folha de papel. Outro importante parâmetro óptico da polpa é a alvura. Sua estabilidade é fundamental para garantir que o cliente produtor de papel, quando localizado distante do produtor de polpa de áreas tropicais, receba a celulose em boas condições, sem amarelecimento intenso. As causas principais deste fenômeno estão relacionadas a dois fatores principais: as condições físicas a que o fardo de celulose fica exposto no transporte e a composição química da polpa (RAGNAR, 2007). Elevadas estabilidades de alvura só podem ser obtidas quando os conteúdos de lignina residual e de AHex's

são baixos, mesmo assim, nem sempre são atingidas. Outros fatores também podem ser responsáveis pela reversão de alvura, tais como: estruturas de polissacarídeos oxidadas, cloro organicamente ligado, extrativos residuais e metais de transição (VUORINEN *et al.*, 2005).

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Durante o período de amostragem para este estudo, a fábrica operava utilizando madeira de *Eucalyptus grandis* de material genético semente, procedente da fazenda Selva, com idade média de corte de sete anos e densidade básica média de 450 kg/m³.

Foram coletadas amostras de polpas celulósicas produzidas industrialmente pelo processo de polpação *kraft* contínuo Lo-Solids[®], com três distintos números *kappa* (NK_s) 21 ± 0,5, 18 ± 0,5 e 11 ± 0,5, respectivamente. Para cada número *kappa* obtido na saída do digestor (valores de NK_s indicados pelo analisador on-line na saída do digestor) foram coletadas amostras em seis etapas ao longo do processo produtivo da LWARCEL CELULOSE, respeitando-se os tempos de residência das etapas, desde a saída do digestor até ao final do processo. As amostras coletadas ao final do processo foram obtidas das folhas do produto acabado na saída da máquina secadora de celulose.

Obedecendo a seguinte terminologia e abreviações por siglas das respectivas etapas avaliadas, as amostras foram codificadas como:

1º LAV: polpa marrom obtida do cozimento e coletada após o primeiro filtro da etapa de lavagem alcalina do processo;

ULT LAV: polpa semi-branqueada, após passar pelo estágio de pré-deslignificação com oxigênio e depuração, coletada depois do último filtro da lavagem alcalina;

A/D: polpa coletada após o filtro de lavagem do primeiro estágio de branqueamento;

PO: polpa coletada após o filtro de lavagem do segundo estágio de branqueamento;

D: polpa branqueada coletada após o filtro de lavagem do terceiro e último estágio de branqueamento;

PA: folhas de produto acabado coletadas na saída da máquina secadora de celulose.

As amostras coletadas de cada um dos três números *kappa* são normalmente reconhecidas no processo como: número *kappa* 18 padrão ao processo, números *kappa* 11 e 21 baixos e altos ao processo, respectivamente.

3.2 Métodos

3.2.1 Condições de Polpação Industriais Empregadas

As condições de polpação *kraft* utilizadas na fábrica da LWARCEL durante as coletas das amostras para os três valores de *NK*, $11 \pm 0,5$, $18 \pm 0,5$ e $21 \pm 0,5$, avaliados na saída do digestor, são apresentadas na Tabela 1. Cabe salientar que, para todas as amostras obtidas, a temperatura média na zona de cozimento, ou melhor, nas peneiras denominadas CD1, permaneceu entre 155 e 160 °C.

Os valores de álcali residual foram mantidos controlados para todos os casos, entre 4-6 g/l ao final da zona de impregnação (peneiras CD0) e entre 8-10 g/l ao final da zona de cozimento (peneiras da CD3).

Tabela 1: Condições de polpação no momento das coletas

Parâmetros de Cozimento	Valores de número <i>kappa</i> (<i>NK</i>)		
	NK $11 \pm 0,5$	NK $18 \pm 0,5$	NK $21 \pm 0,5$
Álcali Efetivo, AE (%)	17	16	15
Concentração AE (g/l)	109	116	115
Sulfidez (%)	35	32	35
Fator H	550	670	450

3.2.2 Caracterização Inicial das Amostras

Foram realizadas análises primárias para caracterização inicial das amostras coletadas. A análise do *NK* foi realizada seguindo-se o procedimento descrito na norma Tappi T236 om-99. Para reduzidos valores de *NK*, nas etapas D e PA, realizou-se a medição de microkappa, utilizando-se como referência a norma ISO 302:2004. As viscosidades das polpas foram determinadas utilizando-se o procedimento descrito na norma Tappi T230 om-99 e as alvuras das polpas foram mensuradas de acordo com a norma ISO 2470:2001, utilizando o equipamento Technidyne Colortouch PC.

3.2.3 Carboidratos

A medição do teor de carboidratos nas polpas foi realizada através de cromatografia de íons com detector amperométrico pulsado, utilizando equipamento

Dionex, coluna CarboPAC PA1, seguindo procedimento de hidrólise descrito na norma Tappi T249 cm-00 adaptado. Mediu-se a quantidade dos principais açúcares através de injeção de amostra no equipamento: glicose, xilose, arabinose, galactose e manose.

O teor de ácidos hexenurônicos gerados no cozimento, ligados às cadeias de xilanas, foi analisado através do método proposto por CHAI *et al.* (2001).

3.2.4 Morfologia das Fibras

A análise morfológica das fibras foi realizada de acordo com os procedimentos descritos no manual do equipamento KAJAANI FS300, adotando-se como finos as partículas menores do que 0,2 mm, conforme descrito na norma Tappi T271 om-02. Foram realizadas medições de comprimento e largura das fibras, número de fibras por grama, *coarseness*, número de vasos, teores de finos e as deformações denominadas de *kink* e *curl*.

3.2.5 Refino

A fim de avaliar o efeito do refino das polpas celulósicas nas propriedades dos papéis, foi realizado refino laboratorial das amostras de polpa marrom, semi-branqueada e branqueada. Com o objetivo de manter a mesma base de comparação para polpa branca e marrom, optou-se pelo uso do moinho JOKRO para evitar o risco de um desgaste e perda de calibração do moinho PFI, por ser este utilizado no laboratório da LWARCEL apenas para refino de polpas branqueadas.

Assim, todas as amostras do trabalho foram submetidas ao mesmo tratamento, como segue: (1) utilizou-se o moinho JOKRO para refino, seguindo a norma ISO 5264-3, (2) os tempos de refino foram fixados em 5, 10, 15, 20 e 33 minutos, (3) os corpos de prova foram formados seguindo-se a norma ISO 5269:2001 para formação de folhas, (4) a resistência à drenagem, medida em graus Schopper Riegler (°SR), foi analisada de acordo com a norma ISO 5267- 1:1999.

3.2.6 Testes de Resistência Mecânica

Para se avaliar os parâmetros de resistência mecânica da polpa, os índices a seguir foram determinados de acordo com normas e equipamentos específicos:

- Índice de tração: norma ISO 1924-1:2001 e equipamento “L&W Tensile Tester”;
- Índice de arrebentamento ou estouro: norma ISO 2758:2001 e equipamento “L&W Bursting Strength Tester”;
- Índice de rasgo: norma ISO 1974:1990 e equipamento Elmendorf ED-1600 Regmed.

3.2.7 Volume Especifico Aparente (*bulk*), Resistência à Passagem do Ar (Gurley) e Opacidade

A espessura das folhas formadas foi analisada utilizando-se o medidor de espessura automático ME 1000 Regmed, de acordo com a norma ISO 534:1988 e a gramatura, seguindo-se a norma ISO 536:1976. Denomina-se volume específico aparente ou *bulk*, à razão entre espessura e gramatura. A propriedade de resistência à passagem do ar foi medida seguindo-se a norma ISO 5236:2001, utilizando-se densímetro Gurley PGH-T Regmed.

A propriedade óptica de opacidade foi analisada nas folhas formadas ao longo do refino, de acordo com a norma ISO 2471:1988, utilizando-se o equipamento Technidyne Colortouch PC

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Das Condições de Polpação Industriais Utilizadas

Para facilitar a discussão, os dados apresentados em materiais e métodos, mais especificamente no sub-item 3.2.1 das condições de polpação empregadas, são novamente mostrados na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Condições de polpação no momento das coletas

Parâmetros de Cozimento	Valores de número <i>kappa</i> (NK)		
	NK 11 ± 0,5	NK 18 ± 0,5	NK 21 ± 0,5
Álcali Efetivo, AE (%)	17	16	15
Concentração AE (g/l)	109	116	115
Sulfidez (%)	35	32	35
Fator H	550	670	450

Observa-se na Tabela 1 que, os valores de sulfidez foram praticamente constantes para as três situações, mantendo-se valores elevados e variando de 32-35 %. O fator H de trabalho, neste caso, devido à manutenção de faixas de temperatura

estáveis (155-160 °C), indica um maior tempo de residência na temperatura de cozimento, ou seja, está relacionado a um menor ritmo de produção para a faixa de *NK* padrão (18), que apresentou maior fator H. O valor para *NK* 11 foi ligeiramente superior em relação ao de 21 (fator H de 550 e 450, respectivamente), representando uma pequena diferença na temperatura de cozimento, de 2-3° C. Nota-se que o que realmente comandou os valores de *NK* objetivo do cozimento foi a carga de álcali efetivo sobre o peso seco da madeira, a qual foi decrescendo no sentido do menor para o maior *NK* (1% a menos de álcali efetivo para cada *NK*, caminhando da faixa de *NK* 11 até 21).

4.2 Caracterização Inicial

Os resultados das análises de *kappa*, viscosidade e alvura das amostras coletadas ao longo do processo produtivo para os três valores de *NK* de cozimento estudados, se encontram nas Figuras 1, 2 e 3, a seguir.

O objetivo é de que fosse realizada a caracterização inicial das amostras, mostrando seu comportamento em diferentes etapas do processo: saída do primeiro (1ºLAV) e do último lavador da lavagem alcalina (ULTLAV), saída dos filtros lavadores após os dois últimos estágios de branqueamento, consecutivamente alcalino com peróxido de hidrogênio, oxigênio e soda (PO) e ácido com dióxido de cloro (D), além da amostra de produto acabado (PA) obtida da máquina secadora de celulose.

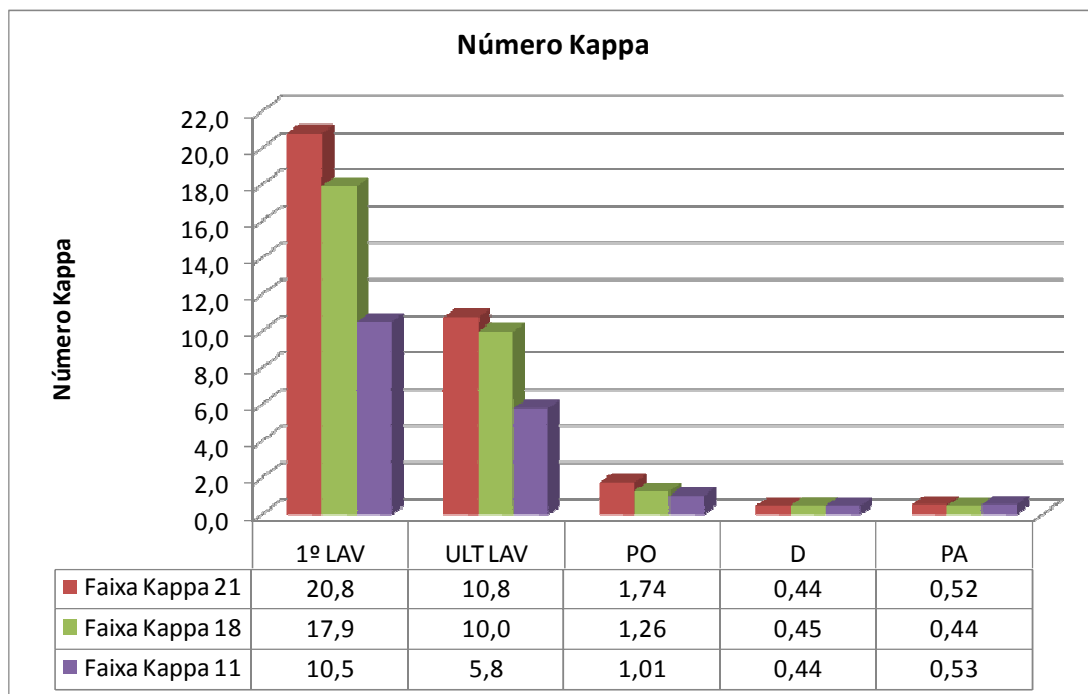


Figura 1: Comportamento do *NK* ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA)

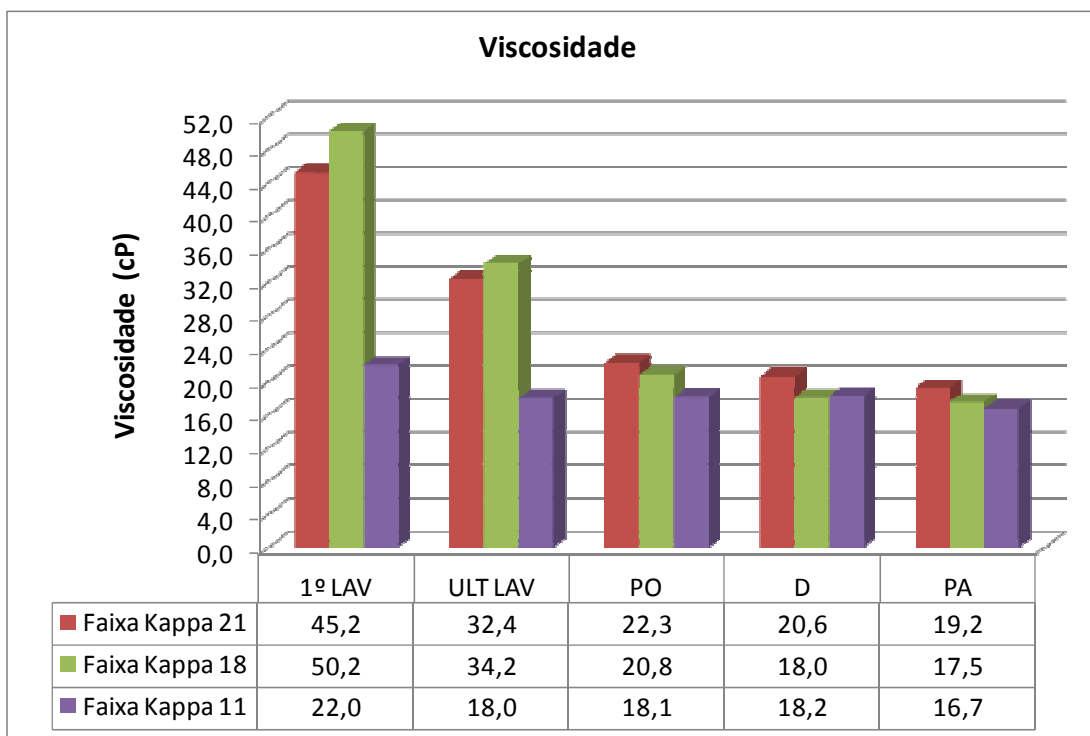


Figura 2: Comportamento da viscosidade ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA)

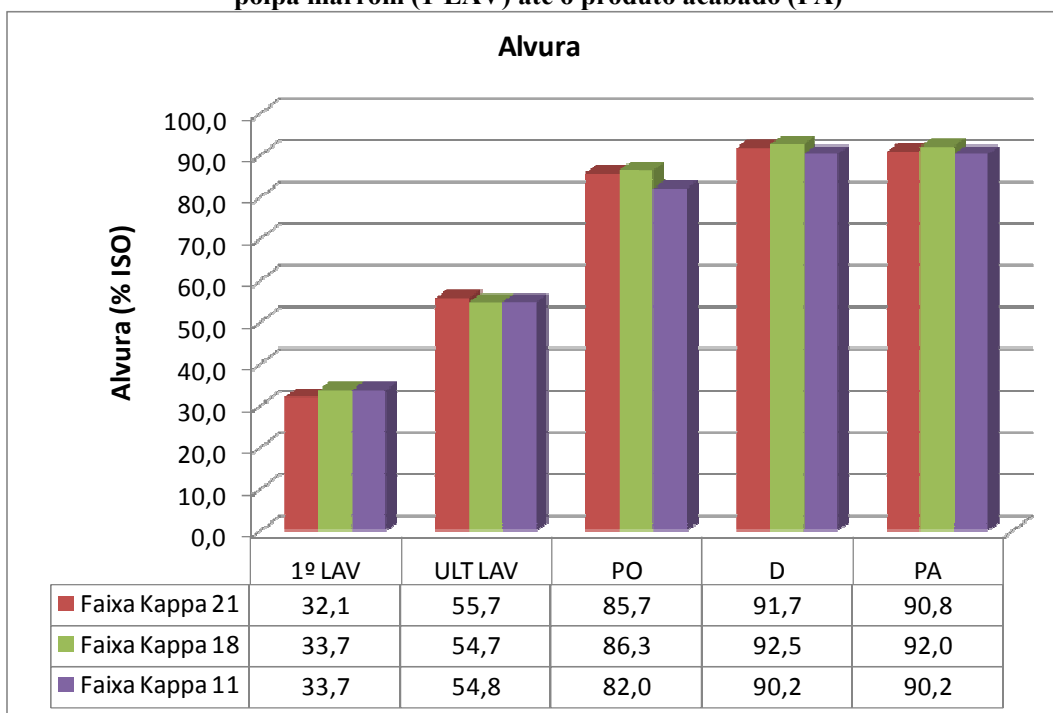


Figura 3: Comportamento da alvura ao longo do processo produtivo, do 1º lavador de polpa marrom (1ºLAV) até o produto acabado (PA)

4.3 Composição de Carboidratos

Os resultados de carboidratos das amostras para os diferentes valores de número *kappa* se encontram na Tabela 2 e de forma gráfica, para melhor visualização, nas Figuras de 4 a 6. Estes resultados ajudaram na interpretação das modificações sofridas pelas polpas ao longo do processo produtivo. As análises de composição dos principais carboidratos, representando-se os dois principais tipos de açúcar (glicose e xilose) e demais açúcares apresentados agrupados (arabinose, galactose e manose), para as polpas em três etapas do processo são discutidas a seguir: no início da lavagem alcalina (1ºLAV), último estágio de branqueamento (D) e produto acabado ao final da máquina secadora (PA).

Aplicando-se a estatística F para cada um dos resultados ao longo do processo, que foram analisados em duplicata, obteve-se a análise de variância do experimento (ANOVA). Para os casos em que houve diferença significativa entre as médias estudadas pela estatística F, aplicou-se o teste de Tukey para comparação múltipla entre os diferentes tratamentos, ao nível estipulado de 5 % de significância (α), ou 95 % de confiança. A dispersão dos dados foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) de cada um dos experimentos, apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das análises de carboidratos ao longo do processo produtivo, bem como tratamento estatístico aplicado, para os três valores de número *kappa* de cozimento estudados

NÚMERO KAPPA 21

Descritivo	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)
1ºLAV	79,40	14,24 ^a	3,14
D	84,86 ^b	14,40 ^{ab}	0,30 ^b
PA	84,60 ^b	14,62 ^{ab}	0,22 ^b
CV (%)	0,41	5,00	12,57

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

NÚMERO KAPPA 18

Descritivo	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)
1ºLAV	83,53	12,34 ^a	0,30 ^a
D	84,49 ^b	13,67 ^{ab}	0,28 ^{ab}
PA	84,75 ^b	13,13 ^{ab}	0,57 ^{ab}
CV (%)	0,12	3,49	35,95

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

NÚMERO KAPPA 11

Descritivo	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)
1ºLAV	83,69 ^a	12,90 ^a	0,35 ^a
D	84,40 ^{ab}	14,11 ^b	0,27 ^a
PA	84,37 ^{ab}	13,57 ^{ab}	0,37 ^a
CV (%)	1,48	1,44	6,32

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

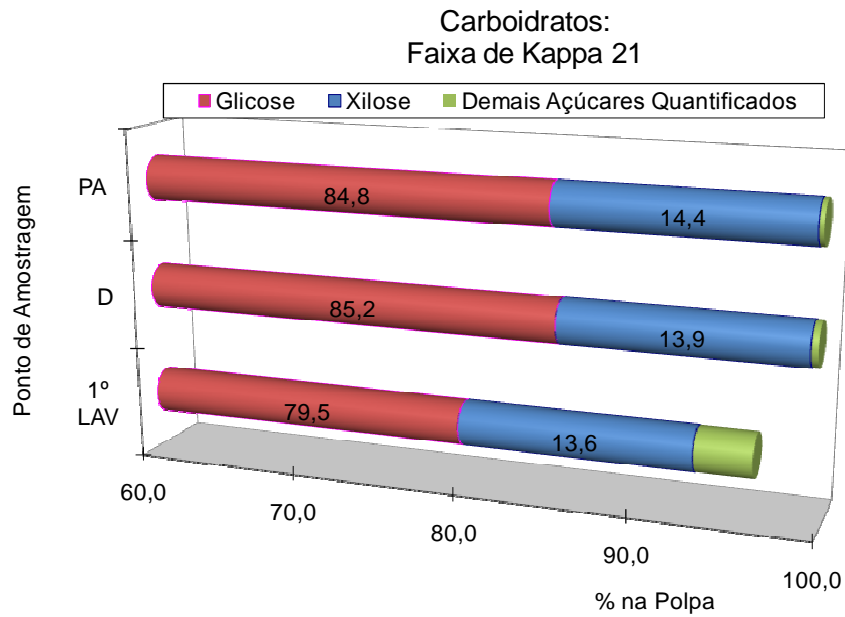


Figura 4: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para NK de polpação 21

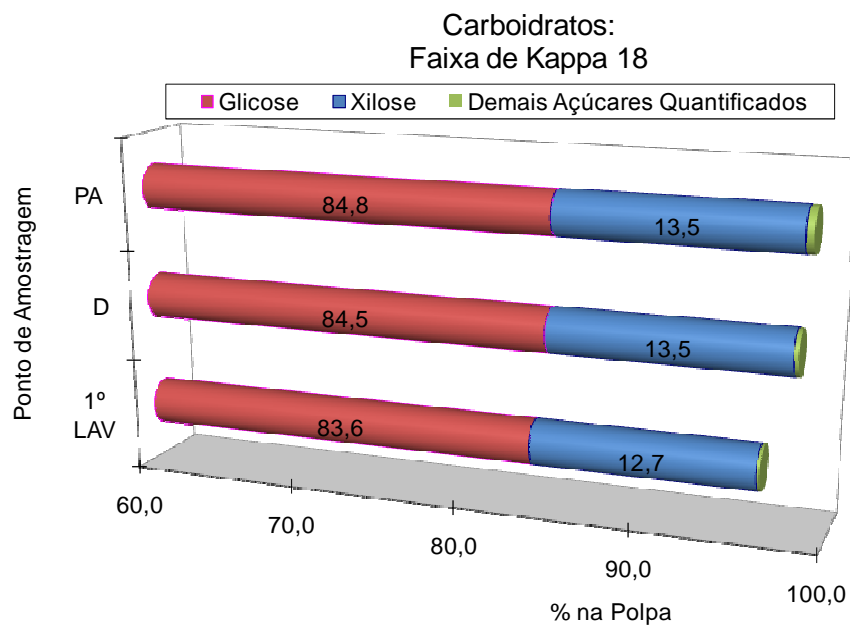


Figura 5: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para NK de polpação 18

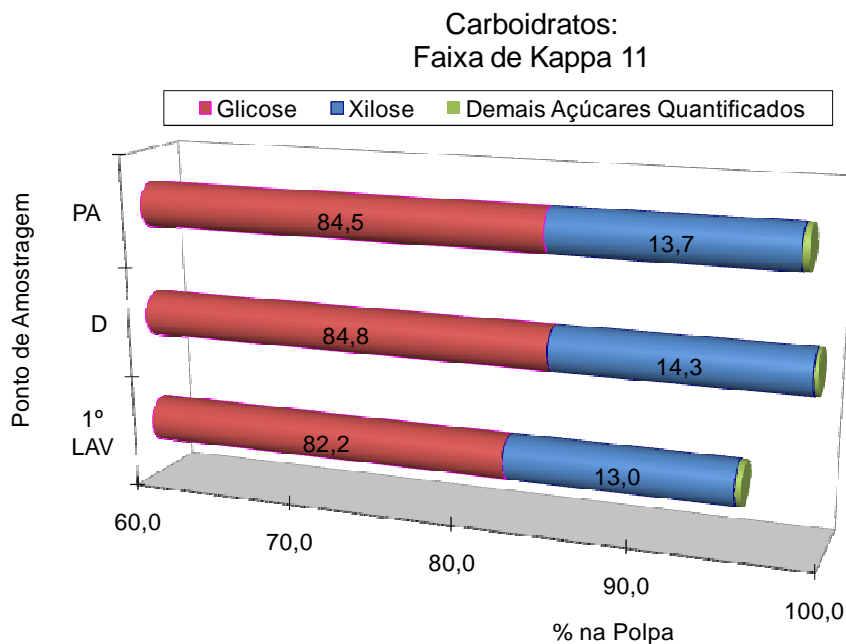


Figura 6: Comportamento dos principais carboidratos da polpa ao longo do processo produtivo, para NK de polpação 11

Nota-se na Tabela 2 que o comportamento do conteúdo de glicose e xilose da polpa celulósica ao longo do processo é o mesmo para os maiores valores de *kappa* avaliados (21 e 18). Há um aumento do teor de glicose da polpa marrom (1ºLAV) para a polpa branqueada (D), permanecendo então inalterado até o produto acabado (PA), o que pode ser explicado pelo fato da polpa quando marrom, possuir outros componentes, especialmente lignina, que vão sendo removidos e modificados ao longo do processo. Considerando-se os valores de xilose encontrados, não há diferença significativa ao longo do processo para os *kappas* 21 e 18, ao nível de significância de 5%, fato que pode ser atribuído à boa preservação de carboidratos em processos de cozimento modificados, como o Lo-Solids® empregado neste caso.

Por outro lado, para o valor de *kappa* de cozimento 11, o teor de glicose permaneceu o mesmo ao longo do processo e o de xilose, sofreu elevação no trajeto da polpa marrom (1ºLAV) para a polpa branqueada (D), permanecendo sem alteração significativa ao atingir o produto acabado (PA). Este fato poderia ser explicado por uma eventual deposição das xilanas sobre as fibras.

No caso dos açúcares menores, há preservação de uma grande quantidade destes para a polpa marrom resultante de número *kappa* elevado (3,14 % sobre a polpa), valor

que é perdido significativamente ao longo do processo, da ordem de 90% de redução até o final.

4.3.1 Resultados de Ácidos Hexenurônicos

Os ácidos hexenurônicos, convertidos a partir de ácidos urônicos durante o processo de polpação *kraft* de eucaliptos, estão presentes como grupos laterais nas cadeias de xilanas e reagem com permanganato, interferindo na análise do número *kappa* (*NK*). Por estes motivos, também foram quantificados, antes e após a etapa de estágio ácido à quente (A), especialmente projetada para remoção dos mesmos, conforme resultados da Figura 7. As amostras foram coletadas ao final do último filtro da lavagem alcalina (ULTLAV) e após o primeiro estágio de branqueamento (A/D).

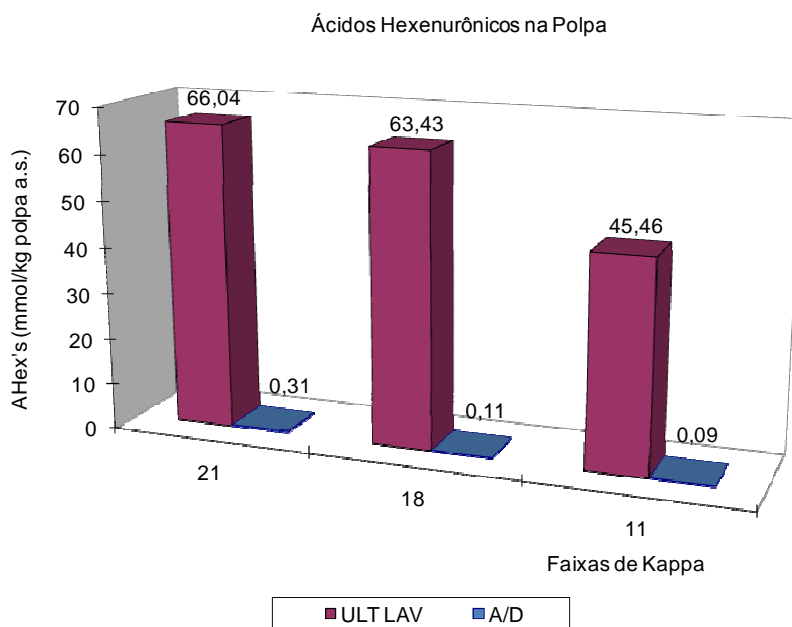


Figura 7: Resultados de ácidos hexenurônicos para a polpa semi-branqueada após último estágio de lavagem alcalina (ULTLAV) e após o primeiro estágio de branqueamento (A/D) (A/D), considerando-se os três valores de *NK* de cozimento estudados

Nota-se na Figura 7 que os valores de ácidos hexenurônicos (AHex's) foram decrescendo com a diminuição do *NK* do cozimento, conforme esperado devido às condições de polpação mais severas. Conforme citado por PIMENTA *et al.* (2007), dois mecanismos afetam o decréscimo de ácidos hexenurônicos durante o cozimento: um é a hidrólise alcalina e a eliminação destes grupos das cadeias de xilanas e o outro é a dissolução dos AHex's juntamente com as xilanas. No estudo, os autores verificaram

que o mecanismo ocorrido foi o primeiro, levando a uma redução de 32% no teor de AHex's na etapa inicial do cozimento (primeira metade da Zona de Cozimento Superior).

Ao final do estágio de branqueamento A/D, praticamente todos os AHex's foram removidos, demonstrando boa eficiência (Figura 7). Tipicamente, segundo as análises de rotina no laboratório da LWARCEL, a eficiência de remoção dos AHex's no estágio ácido à quente é de 65-70%. Os valores de AHex's após o estágio final de branqueamento com dióxido de cloro (D) foram tão reduzidos para todos os NK de saída do digestor, que não foi possível sua detecção pelo método empregado.

Para calcular a influência dos AHex's no NK, utilizou-se a relação de 10 mmol/kg polpa de AHex's por unidade de NK, citada por VUORINEN *et al.* (1996). Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Composição do NK em lignina e AHex's para polpa marrom

Fração do NK	Valores de NK Digestor		
	NK 21	NK 18	NK 11
NK Total	20,8	17,9	10,5
NK Lignina	14,2	11,6	6,0
NK AHex's	6,6	6,3	4,5
% AHex's no NK	32	35	43

Verifica-se na Tabela 3 que, apesar do NK correspondente aos AHex's ser maior para os valores de NK do digestor mais elevados, sua representatividade no NK total é maior para o menor NK do cozimento. Estes dados estão em conformidade com os relatados por COLODETTE *et al.* (2007). Para os valores de NK estudados, os AHex's foram eficientemente removidos no estágio de branqueamento A/D, sem significativa degradação da viscosidade (Figura 2).

4.4 Propriedades Morfológicas do Material Fibroso

Para melhor entendimento do comportamento das fibras ao longo do processo, foram medidas suas principais dimensões anatômicas através do analisador de fibras KAJAANI FS300: comprimento, largura, população fibrosa, *coarseness*, teor de finos, conteúdo de vasos e deformações das fibras através das características de *curl* e *kink*.

O *curl* é a razão entre o comprimento real e o comprimento projetado da fibra e *kink* representa o número de dobras da fibra, segundo definição apresentada pelo próprio fornecedor do equipamento, a empresa *Metso Automation*. Foi utilizada pelo equipamento a definição de finos como sendo fragmentos de fibras com comprimento menor do que 0,2 mm. O *coarseness* é calculado com base no resultado de largura e estimativa de espessura de parede da fibra, fornecendo indicação de corpo ou volume adquirido pela fibra. Como a própria unidade de medida indica, admitindo-se hipoteticamente certo comprimento de fibra alinhado, quanto maior a massa, maior o *coarseness* das fibras.

Com exceção da medição de teor de finos, que é uma média aritmética (n), todas as outras medições da Tabela 4 abaixo, apresentam resultado ponderado pelo comprimento (l), i.e., fibras com maior comprimento tem maior influência no valor.

Os resultados das análises acompanhados dos respectivos tratamentos estatísticos são apresentados na Tabela 4 a seguir. Foi realizado o teste estatístico F, que tem distribuição F, de Fischer-Snedecor, utilizando delineamento inteiramente casualizado. Assumiu-se como hipótese inicial (H_0), a de igualdade das médias entre os tratamentos e como hipótese alternativa (H_a), a de médias diferentes. Os tratamentos, neste caso, são as amostras coletadas nas diferentes etapas ao longo do processo produtivo: polpa marrom (1°LAV), semi-branqueada (ULTLAV), após primeiro (A/D) e último estágio de branqueamento (D) e produto acabado ao final da máquina secadora (PA).

Aplicando-se o teste F para cada um dos resultados ao longo do processo, que foram analisados em duplicata, obtém-se a análise de variância do experimento (ANOVA). Para os casos em que houve diferença significativa entre as médias estudadas pela estatística F, aplicou-se o teste de Tukey para comparação múltipla entre os diferentes tratamentos, ao nível estipulado de 5 % de significância (α) ou 95 % de confiança. Também foi calculado o coeficiente de variação (CV) de cada um dos experimentos, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados comparativos de análises morfológicas das fibras ao longo do processo produtivo, da polpa marrom (1°LAV) ao produto acabado (PA), considerando-se os três valores de *kappa* estudados

NÚMERO KAPPA 21

Descritivo	Comprimento da Fibra (mm)	Largura da Fibra (µm)	Coarseness (mg/100m)	Nº Fibras/mg	Finos (%)	Curl (%)	Kink (1/m)	Vasos (1/g)
1°LAV	0,870	15,91	6,80 ^a	19121,5	3,68	9,78	941,2	127660 ^{abcd}
ULTLAV	0,830	15,16 ^b	6,40 ^b	22176,6 ^b	7,61 ^b	13,83	1412,3	119715 ^{abcd}
A/D	0,773 ^c	14,90 ^{bc}	6,60 ^{abc}	23159,2 ^{bc}	8,19 ^{bc}	17,70 ^c	2332,7 ^c	117215 ^{abcd}
D	0,770 ^c	14,96 ^{bcd}	6,55 ^{abcd}	23561,6 ^{bcd}	8,11 ^{bcd}	17,70 ^{cd}	2387,9 ^c	108080 ^{abcd}
PA	0,798	14,65 ^{bcd}	6,40 ^{bcd}	22985,5 ^{bcd}	7,61 ^{bcd}	16,05 ^{cd}	1797,9	113555 ^{abcd}
CV (%)	0,28	0,92	1,08	1,75	4,27	3,10	3,12	6,95

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

NÚMERO KAPPA 18

Descritivo	Comprimento da Fibra (mm)	Largura da Fibra (µm)	Coarseness (mg/100m)	Nº Fibras/mg	Finos (%)	Curl (%)	Kink (1/m)	Vasos (1/g)
1°LAV	0,880	15,57 ^a	6,55 ^{abcd}	19704,5	3,57	9,90	949,6	114620 ^{abcd}
ULTLAV	0,823	15,36 ^a	6,80 ^{abcd}	21115,3 ^b	8,19	13,45 ^b	1455,5	101390 ^{abcd}
A/D	0,790	14,93 ^c	6,75 ^{abcd}	22211,4 ^{bc}	6,78 ^c	17,85 ^c	2351,9	121185 ^{abcd}
D	0,763	14,80 ^c	6,80 ^{abcd}	22699,5 ^{cd}	7,08 ^{cd}	19,20 ^c	2639,8	113680 ^{abcd}
PA	0,800	14,17	6,40 ^{abcd}	23254,0 ^{cd}	6,79 ^{cd}	14,67 ^b	1631,3	119180 ^{abcd}
CV (%)	0,28	0,69	1,96	1,34	2,09	2,74	2,37	7,36

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

NÚMERO KAPPA 11

Descritivo	Comprimento da Fibra (mm)	Largura da Fibra (µm)	Coarseness (mg/100m)	Nº Fibras/mg	Finos (%)	Curl (%)	Kink (1/m)	Vasos (1/g)
1°LAV	0,840	14,98 ^{abcd}	6,15 ^a	22034,5 ^a	3,67	10,87	1156,5	114000 ^{abcd}
ULTLAV	0,790 ^b	14,79 ^{abcd}	6,40 ^{ab}	23031,7	6,35	15,80 ^b	2110,4 ^b	120625 ^{abcd}
A/D	0,783 ^{bc}	14,99 ^{abcd}	6,95 ^{bc}	21499,1 ^{ac}	7,17 ^c	17,25 ^c	2249,3 ^{bc}	101405 ^{abcd}
D	0,782 ^{bcd}	14,72 ^{abcd}	7,00 ^{cd}	21981,7 ^{acd}	8,70	17,75 ^c	2405,8 ^c	99855 ^{abcd}
PA	0,790 ^{bcd}	14,44 ^{abcd}	6,75 ^{bcd}	21947,4 ^{acd}	7,15 ^c	16,29 ^b	1832,2	108635 ^{abcd}
CV (%)	0,69	1,30	2,07	0,99	2,21	1,46	2,89	9,45

Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Verifica-se na Tabela 4 que, considerando-se a média do comprimento de fibra, há uma redução desta propriedade ao passar pelo processo produtivo, sofrendo no entanto elevação após passar pela máquina secadora. Exceção para a amostra de número *kappa* 11, em que houve queda no trajeto da polpa marrom (1ºLAV) para polpa semi-branqueada (ULTLAV), permanecendo estável no restante do processo. Este fato pode ser explicado por condições subsequentes à pré-deslignificação com oxigênio mais brandas neste último caso, por já apresentar baixo número *kappa* da polpa. O comportamento de elevação da média do comprimento de fibra ao passar pela máquina secadora poderia ser explicado pelo fato de haver uma perda de fibras menores e finos na água branca drenada da seção de formação, restando na folha formada e portanto, no produto acabado, fibras com comprimento médio superior.

A largura de fibra se comportou de maneira diferente para os três valores de *kappa* avaliados. Para o *kappa* inicial 18, permaneceu sem sofrer alteração significativa da polpa marrom (1ºLAV) para semi-branqueada (ULTLAV), com queda após passar pelo primeiro estágio de branqueamento (A/D) e nova redução para o produto acabado (PA), atingindo 14,2 µm. Para o *kappa* 21, só houve modificação desta propriedade ao passar pela pré-deslignificação com oxigênio (ULTLAV), sofrendo redução aproximada de 6% e permanecendo estável até a folha de produto final (PA). Enquanto para o *kappa* 11, não houve alteração significativa desta propriedade ao longo do processo produtivo.

A propriedade de coarseness sofreu poucas alterações em geral, sendo modificada do primeiro (1ºLAV) para último filtro da lavagem alcalina (ULTLAV) apenas para a amostra de maior valor de *kappa* inicial avaliada (21), reduzindo de 6,8 para 6,4 mg/100m. Ao longo do branqueamento, houve apenas uma alteração, para o valor de *kappa* 11, pontual aumento de 6,4 na polpa semi-branqueada (ULTLAV) para 7,0 mg/100 m no primeiro estágio de branqueamento (A/D), a partir de onde não sofreu modificação significativa até o produto acabado (PA).

Foram verificados dois comportamentos uniformes para a população fibrosa, independente do *kappa* inicial de cozimento: da primeira (1ºLAV) para última etapa da lavagem alcalina (ULTLAV), houve elevação do número de fibras por grama de polpa e a partir da amostra após primeiro estágio de branqueamento (A/D) até o produto final (PA), não houve diferenças significativas.

O teor de finos apresentou aumento da polpa marrom (1ºLAV) para etapas subsequentes do processo, independente do *kappa* avaliado. No entanto, ocorreram

particularidades em cada caso: para *kappa* 21, não houve alteração do final da lavagem alcalina (ULTLAV) até o produto acabado (PA); para *kappa* 18, houve redução após primeiro estágio de branqueamento (A/D), permanecendo sem diferença significativa a partir de então até o produto acabado (PA); para o *kappa* 11, os valores foram iguais estatisticamente apenas para as etapas do primeiro estágio de branqueamento (A/D) e produto acabado (PA).

As deformações de fibra, *curl* e *kink*, aumentaram da polpa marrom (1^oLAV) para semi-branqueada (ULTLAV), independente do *kappa*, bem como desta última etapa para a polpa após primeiro estágio de branqueamento (A/D), única exceção para o *kink* obtido da amostra de *kappa* 11, que permaneceu estável neste último trajeto mencionado. Exceto para o *curl* do valor de *kappa* 21, para todos os outros *kappas* estudados, ambas as propriedades de deformação consideradas (*curl* e *kink*) sofreram redução da etapa final de branqueamento (D) para o produto acabado (PA). Este comportamento pode ser explicado pelo alinhamento de fibras que ocorre quando o jato de celulose, com consistência cerca de cinco vezes inferior ao tanque de estocagem, é direcionado para a tela da seção de formação da secadora de celulose, consequentemente diminuindo as deformações.

A única propriedade morfológica do material fibroso que teve o mesmo comportamento ao longo do processo para todos os *kappas* iniciais avaliados foi a de conteúdo de vasos da polpa: não houve alteração significativa ao longo do processo, com valor médio de 113.500 vasos/g. Esta propriedade apresenta grande oscilação entre medições, apresentando o maior coeficiente de variação entre todas as análises de fibras realizadas, porém ainda inferior aos 10%, admitido como experimento de alta precisão.

4.5 Propriedades Físicas, Mecânicas e Ópticas

Na tentativa de simular o comportamento da polpa celulósica na fabricação de papéis e poder identificar suas principais propriedades com foco na diferenciação de produtos, foram realizados ensaios de refino laboratorial das polpas em moinho JOKRO. Apesar das operações de refino e formação de folhas serem simulações laboratoriais, em condições bem diferentes das industriais, é possível se obter uma boa previsão das características das polpas e principalmente, compará-las utilizando mesma referência, uma vez que são submetidas ao mesmo tratamento.

Objetivando avaliar o comportamento das principais propriedades de resistência mecânica da polpa celulósica, foram analisados índice de tração, rasgo, estouro e TEA (*Tensile Energy Absorption*, termo em inglês para absorção de energia sob tração), além do volume específico aparente (*bulk*), opacidade e, por último, resistência à passagem do ar, que indica o “fechamento” da folha de papel. A opacidade é uma importante propriedade para papéis de impressão e escrita, pois está relacionada à condição de que o texto impresso de um lado da folha não apareça do outro, o que prejudicaria a leitura e a qualidade de impressão. O TEA indica o trabalho realizado quando uma folha de papel é submetida a uma força de tração até a ruptura, sob condições específicas.

Estas propriedades foram analisadas ao longo do processo produtivo considerando entrada (1°LAV) e saída da lavagem alcalina (ULTLAV), último estágio de branqueamento (D) e produto acabado (PA), para valores de *NK* 21, 18 e 11, com gráficos construídos em função da resistência à drenagem (°SR).

Para cada um dos gráficos apresentados a seguir (Figuras 8, 9 e 10), de opacidade e resistência a tração versus °SR, todas as curvas foram diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos (REGAZZI, 1996), para 5% de probabilidade, ou seja, não podem ser representadas por uma única equação de regressão. Isto significa que as propriedades avaliadas variam ao longo das etapas do processo produtivo estudadas. Nota-se que para os mais elevados valores de *kappa* de polpação estudados (21 e 18), os comportamentos tanto do índice de tração quanto da opacidade ao longo das etapas do processo foram similares: rápido desenvolvimento no refino para as polpas marrom (1°LAV) e semi-branqueada (ULTLAV), atingindo-se no primeiro caso maiores valores de tração em menores faixas de °SR e maiores valores de opacidade, porém com consumo de energia bem superior na etapa de refino (Figura 11).

As curvas e equações de regressão completas ajustadas para todos os casos em que houve diferença significativa entre as curvas dos tratamentos, considerando-se as propriedades físico-mecânicas e ópticas apresentadas a seguir, encontram-se no Apêndice A.

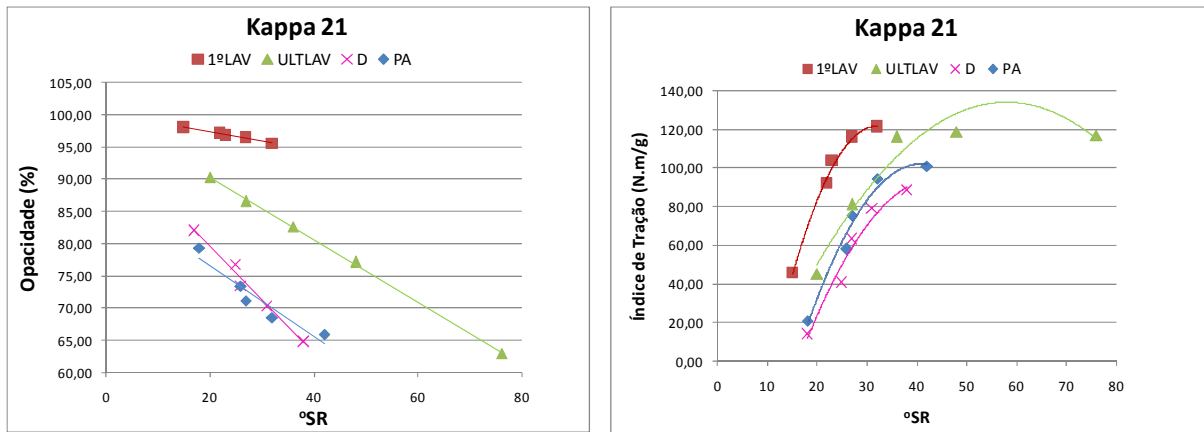


Figura 8: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de kappa 21

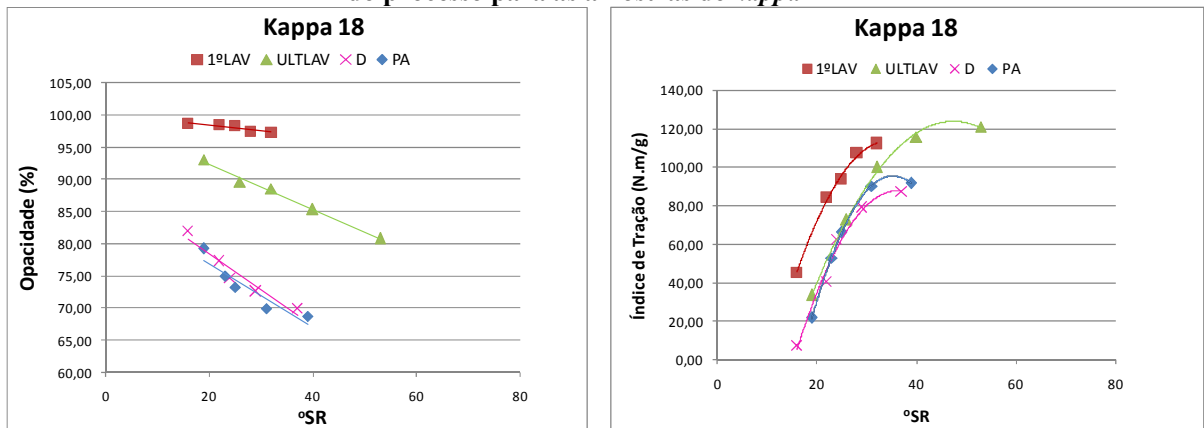


Figura 9: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de kappa 18

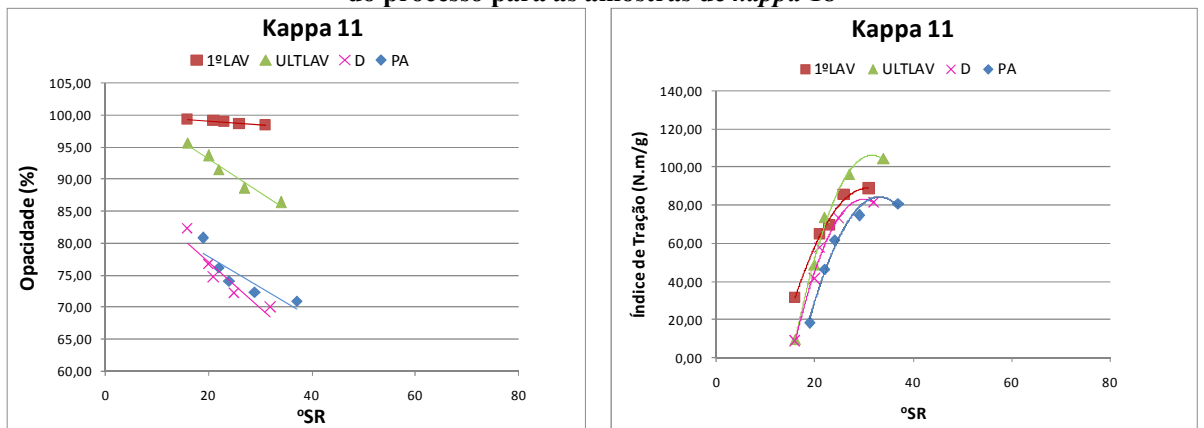


Figura 10: Comportamento da opacidade e do índice de tração em função do °SR, em quatro fases do processo para as amostras de kappa 11

Considerando ainda as Figuras 8, 9 e 10, para o menor valor de kappa avaliado (11), o efeito do refino mencionado anteriormente não é tão pronunciado pelo fato de se estender o cozimento, agredindo mais as fibras nesta etapa, porém permitindo que se trabalhe em condições

mais brandas na pré-deslignificação com oxigênio, com consumo energético similar entre estas etapas na operação de refino. Este desempenho superior nas etapas inicial (1ºLAV) e final da lavagem alcalina (ULTLAV) em relação às demais etapas do processo pode ser explicado por se trabalhar sempre em condições alcalinas até a etapa de lavagem, que favorece o inchamento das fibras e conseqüentemente a ligação entre fibras no refino e desenvolvimento da resistência mecânica da polpa. Os valores mais elevados de opacidade para as etapas mencionadas anteriormente são devido a um maior fechamento da folha, também confirmado por mais elevados valores de resistência a passagem do ar, mostrados mais adiante na Figura 18.

Para cada um dos gráficos apresentados a seguir (Figura 11), de tempo de refino em moinho JOKRO versus °SR, todas as curvas foram diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade, ou seja, não podem ser representadas por uma única equação de regressão. Neste caso, as equações de reta foram ajustadas e se encontram no Apêndice A.

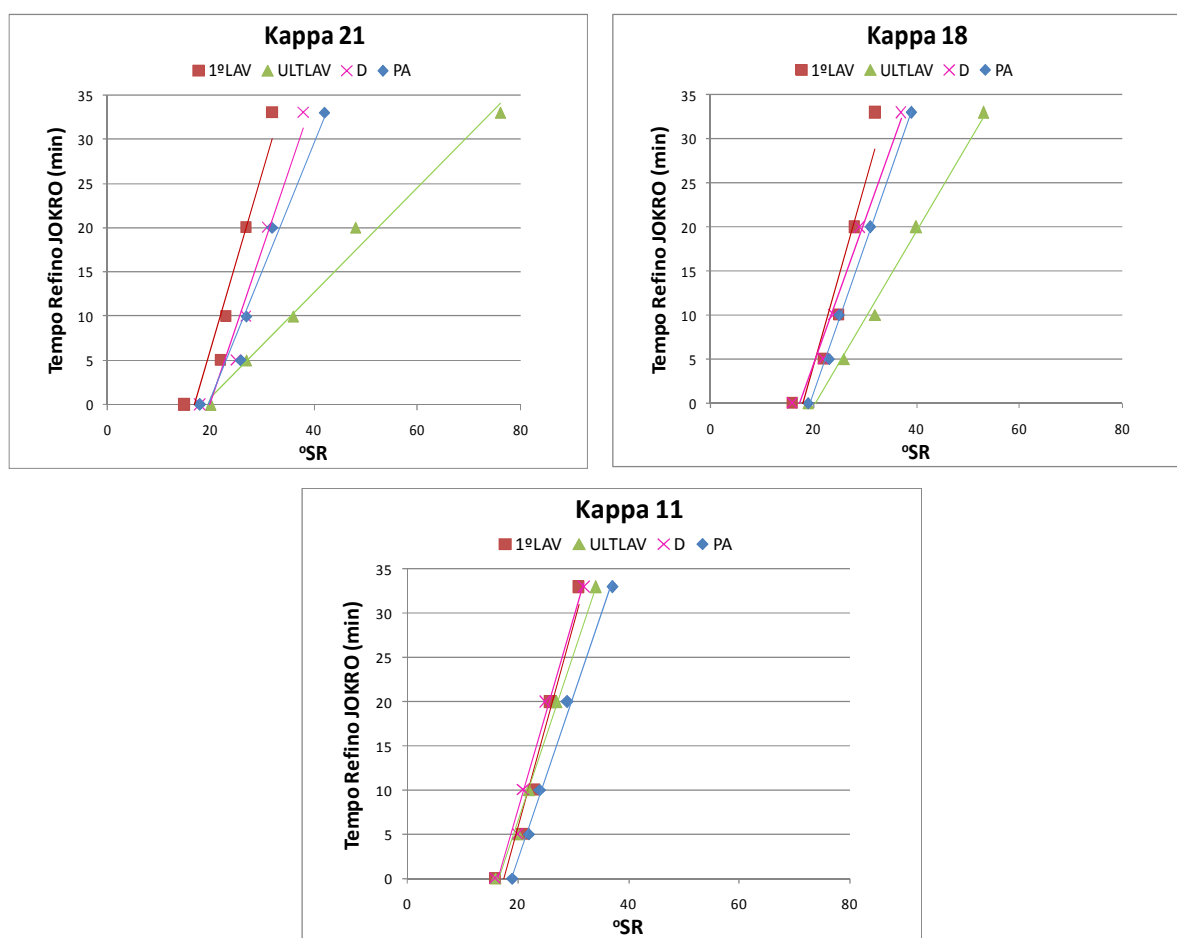


Figura 11: Consumo de energia no refino das amostras de polpas ao longo do processo: tempo de refino versus °SR para todos os valores de kappa estudados

À medida que a polpa segue no processo para a etapa de branqueamento, em que é submetida a consecutivos choques de pH e reações com os agentes químicos, chega ao final desta etapa com menores valores de índice de tração e opacidade, diferença que diminui no caso da tração a medida que se reduz a faixa de trabalho de *kappa* inicial, especialmente para o *kappa* de polpação 11, em que se entra na seção de branqueamento com menor número *kappa* (Figura 1).

Por fim, ao seguir para a máquina secadora, ocorreu um aumento nos índices de tração para os valores de *kappa* 21 e 18, aumento este menos expressivo no sentido de menores *kappas* de polpação. Simultaneamente houve redução nas deformações de fibras *curl* e *kink* para *kappa* 18 e apenas *kink* para *kappa* 21 (Tabela 4). Houve redução da opacidade para menores faixas de °SR, fato que poderia ser explicado pela redução nas deformações das fibras, que leva a uma maior transmissão de luz através da folha, devido à mais espaços vazios. O efeito de elevação da resistência pode ser explicado pelo fato da polpa ser submetida a reduzidos valores de pH no último estágio de branqueamento (3,5-4,0), condição que dificulta o refino, comparativamente a pHs ainda ácidos mas superiores na máquina secadora, com troca e drenagem de água branca no circuito.

A única tendência diferente das demais ocorreu para o valor de *kappa* 11 (Figura 10), em que a polpa após último estágio de branqueamento (D) apresenta maiores valores de tração, para mesmas faixas de resistência à drenagem, do que a amostra de produto acabado (PA), apesar de maior consumo energético para se atingir os mesmos valores de °SR (Figura 11). Este fato pode ser explicado por um último estágio de branqueamento (D) bem mais brando do que para os outros valores de *kappa*, com menores dosagens de químicos e temperaturas, uma vez que o *kappa* de entrada pra o último estágio de branqueamento (D) foi inferior (Figura 1, valor de 1,0), o que facilita o refino. Também diferente das demais condições, no caso do *kappa* de polpação 11, para maiores valores de trabalho de °SR, a opacidade sofre elevação ao passar pela secadora.

Para cada um dos gráficos apresentados a seguir (Figuras 12, 13 e 14), de índice de estouro e de TEA versus °SR, todas as curvas foram diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade, ou seja, não podem ser representadas por uma única equação de regressão (Apêndice A). Isto significa que as propriedades avaliadas variam ao longo das etapas do processo produtivo estudadas.

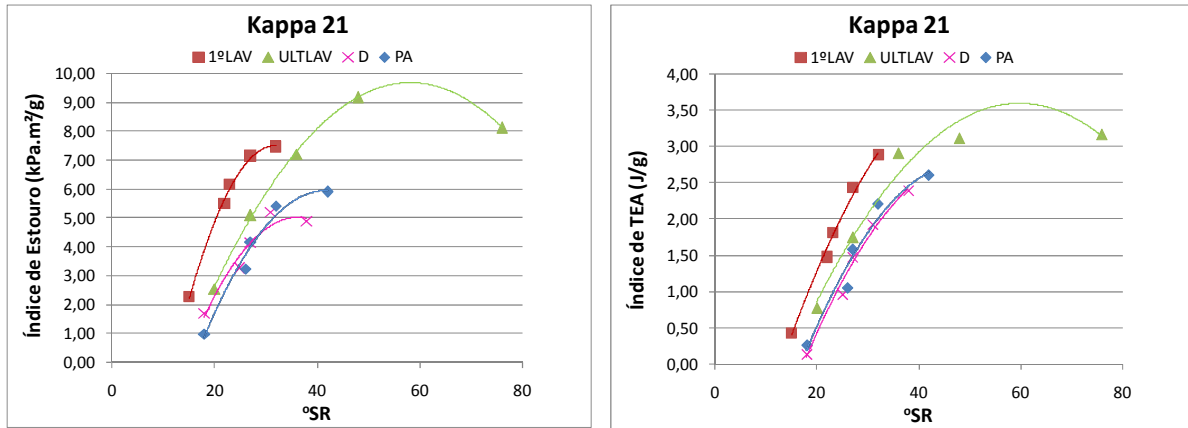


Figura 12: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de *kappa* 21

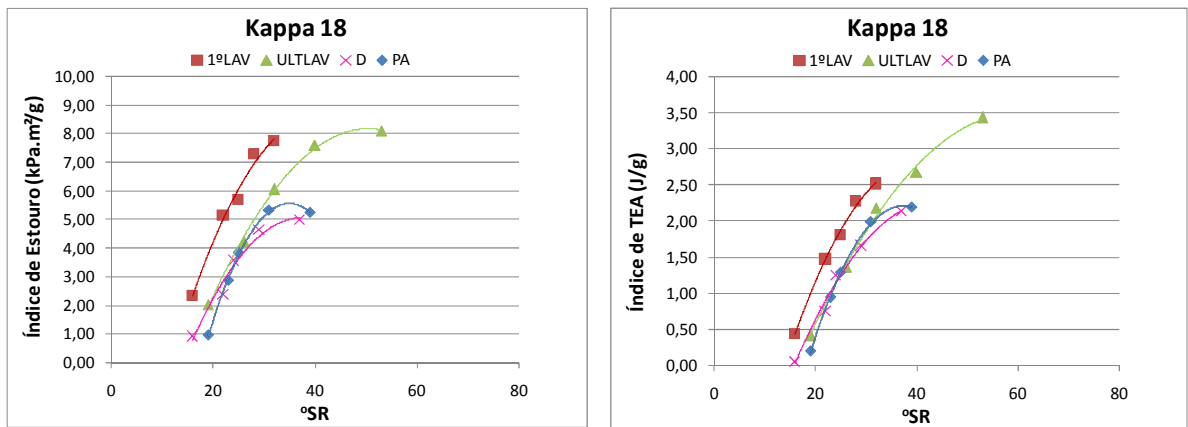


Figura 13: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de *kappa* 18

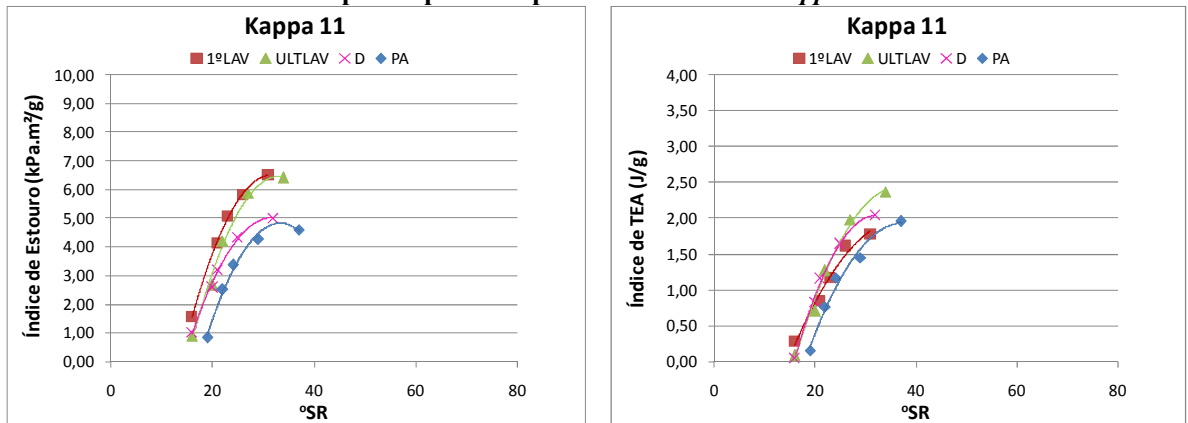


Figura 14: Comportamento do índice de estouro e índice de TEA em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras de *kappa* 11

Verifica-se nas Figuras 12 e 13 que existe uma similaridade no perfil de comportamento do índice de tração e os índices de estouro e TEA. Para as amostras com os maiores valores de *kappa*, obteve-se maiores valores para polpas alcalinas (1ºLAV e ULTLAV), dentre as quais maiores valores para polpa marrom (1ºLAV), sofrendo redução ao passar pelo branqueamento (D) e sensível aumento ao passar pela máquina secadora (PA). Observa-se também que todos os efeitos anteriormente mencionados são menos pronunciados à medida que se reduz o *kappa* da polpação (Figura 14), com tendência inversa aos demais para o *kappa* 11 ao passar pela secadora, reduzindo-se tanto resistência ao estouro quanto força de tração requerida até ruptura dos corpos de prova. Ainda diferente das demais situações, para as amostras de *kappa* 11, maior tração é necessária para romper corpos de prova na etapa final (ULTLAV) do que no início da lavagem alcalina (1ºLAV), conseqüência de uma polpação mais agressiva seguida de pré-deslignificação com oxigênio mais branda.

Para cada um dos gráficos apresentados a seguir (Figuras 15, 16 e 17), de volume específico aparente e índice de rasgo versus °SR, excetuando-se o índice de rasgo para amostras de *kappa* 11, todas as demais curvas não foram diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade, ou seja, podem ser representadas por uma única equação de regressão.

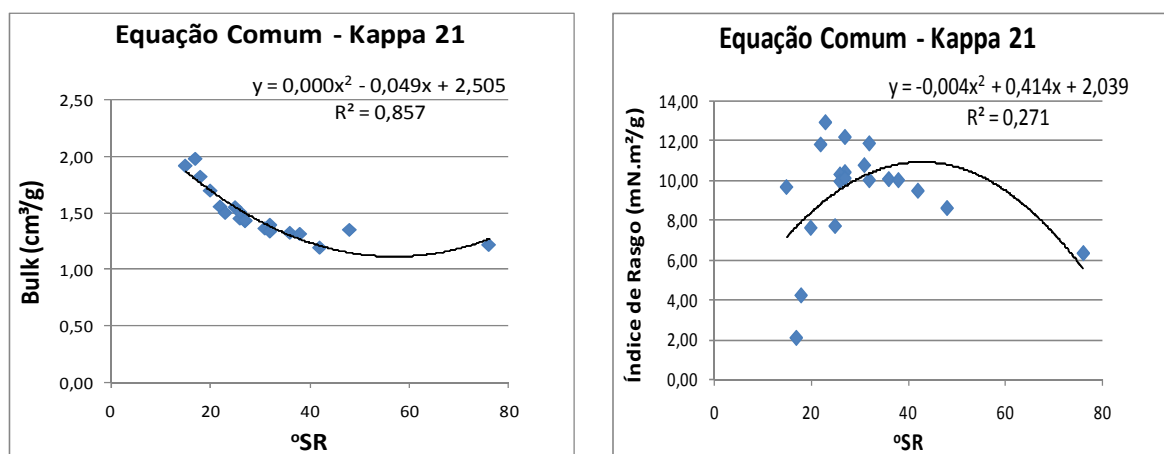


Figura 15: Comportamento do volume específico aparente (*bulk*) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de *kappa* 21

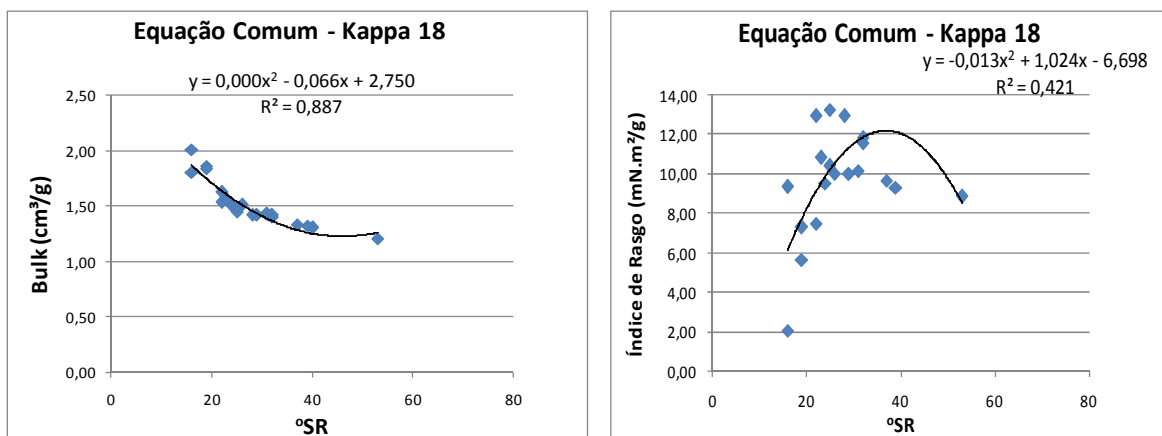


Figura 16: Comportamento do volume específico aparente (*bulk*) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de *kappa* 18

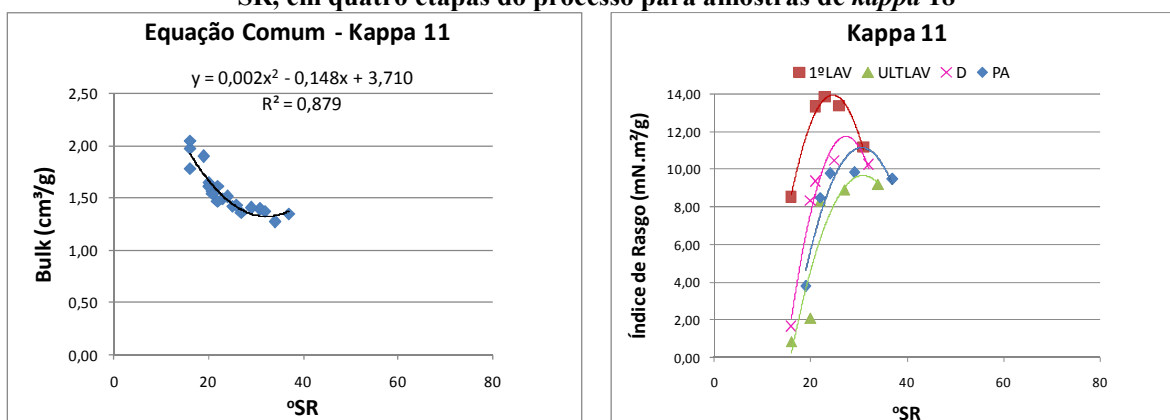


Figura 17: Comportamento do volume específico aparente (*bulk*) e índice de rasgo em função do °SR, em quatro etapas do processo para amostras de *kappa* 11

Em relação ao volume específico aparente ou *bulk*, pode-se inferir das Figuras 15 a 17, que independente do *kappa* de cozimento utilizado, não houve diferença significativa no comportamento da polpa celulósica ao longo do processo com o desenvolver do refino. Fato este, muito interessante em papéis para fins sanitários. Cabe ressaltar, no entanto, que os mesmos valores de *bulk* ao longo do processo para cada faixa de °SR foram obtidos com diferentes consumos de energia no refinador (Figura 11). Por exemplo, consome-se menos energia na última etapa da lavagem alcalina (ULTLAV) em relação às demais etapas do processo (4 minutos versus 8-16 minutos nas demais etapas), para se atingir o mesmo valor de *bulk* com 25 °SR, considerando-se as amostras de *kappa* 21. Fato relevante para os produtores de papel dado o impacto do custo de energia elétrica no total de produção.

O índice de rasgo também não sofreu modificação durante as diferentes etapas de produção para as amostras com valores de *kappa* de polpação mais elevados. Houve, no entanto, diferença para o *kappa* 11, conforme Figura 17, em que a curva de rasgo foi superior para a

polpa marrom (1ºLAV) em relação às demais, ao mesmo tempo em que apresentou o maior comprimento de fibra, com valores iguais estatisticamente para todas as etapas subsequentes (Tabela 4). Houve grande redução da curva de rasgo para a polpa semi-branqueada (ULTLAV), com subsequente elevação na última etapa de branqueamento (D) e redução para o produto acabado (PA).

Por fim, para cada um dos gráficos apresentados a seguir (Figura 18), de resistência à passagem do ar versus °SR, todas as curvas foram diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade, ou seja, não podem ser representadas por uma única equação de regressão (equações no Apêndice A). Isto significa que esta propriedade avaliada varia ao longo das etapas do processo produtiva estudadas.

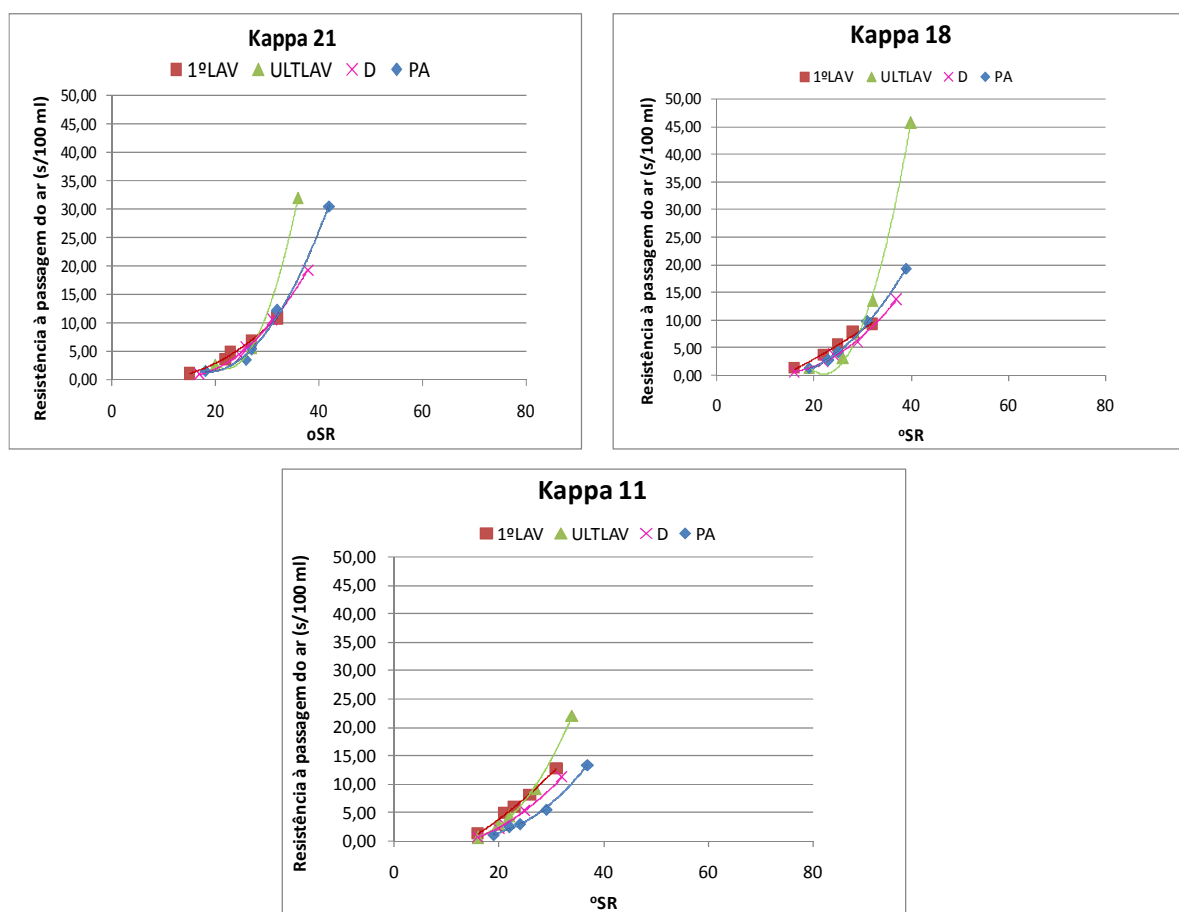


Figura 18: Comportamento da resistência a passagem do ar (Gurley) em função do °SR, em quatro etapas do processo para as amostras dos três *kappas* de cozimento estudados

Pode-se constatar na Figura 18 que a resistência à passagem de ar, no caso de *kappas* de cozimento mais elevados, apresenta valores muito próximos até aproximadamente 30 °SR. Comportamento este que se torna menos expressivo à medida que se reduz o *kappa*. A partir deste ponto, há um rápido desenvolvimento desta propriedade para a polpa semi-branqueada (ULTLAV), indicando uma estrutura do papel bem fechada, com pouco aumento do °SR, especialmente para *kappa* 21. À medida que se segue pelo processo produtivo, tanto no branqueamento quanto na secadora, a estrutura das folhas torna-se mais aberta, permitindo a passagem do ar em um tempo menor, especialmente para o *kappa* 11, conforme se constata, por exemplo, em 30 °SR comparando-se as quatro etapas (Figura 18).

Com base nas equações de regressão obtidas das curvas elaboradas em todo o estudo do item 4.5 apresentado (e também as equações para curvas estatisticamente diferentes no Apêndice A), foi elaborado o resumo das propriedades físico-mecânicas para a referência de 30 °SR, considerando os três *kappas* estudados, conforme Tabela 5 a seguir. São apresentadas apenas as propriedades que apresentaram diferença significativa entre as etapas do processo produtivo.

Tabela 5: Resultados das propriedades físico-mecânicas com refino a 30 °SR, ao longo do processo produtivo, para os *kappas* de cozimento 21, 18 e 11

Propriedades Físico-Mecânicas à 30 °SR				
Kappa 21	1°LAV	ULTLAV	D	PA
Tempo de Refino (min)	26	7	17	15
Índice de Tração (N.m/g)	120,8	89,2	70,5	83,9
Índice de Estouro (kPa.m ² /g)	7,8	6,0	5,3	5,6
Índice de TEA (J/g)	3,1	2,8	2,1	2,6
Opacidade (%)	95,9	85,5	71,29	71,1
Resistência à Passagem do Ar (s/100 ml)	8,4	10,8	8,2	8
Kappa 18	1°LAV	ULTLAV	D	PA
Tempo de Refino (min)	25	10	21	18
Índice de Tração (N.m/g)	110,3	90,6	81,7	87,5
Índice de Estouro (kPa.m ² /g)	7,7	5,8	4,9	5,4
Índice de TEA (J/g)	2,4	2,6	1,8	1,9
Opacidade (%)	97,5	88,9	72,8	72
Bulk (cm ³ /g)	0,77	0,77	0,77	0,77
Resistência à Passagem do Ar (s/100 ml)	7,9	9,1	7,2	7,9
Kappa 11	1°LAV	ULTLAV	D	PA
Tempo de Refino (min)	28	25	29	21
Índice de Tração (N.m/g)	88,9	105,7	83,1	81,5
Índice de Estouro (kPa.m ² /g)	7,2	6,5	5,8	5,3
Índice de TEA (J/g)	2,6	2,7	2,7	1,7
Opacidade (%)	98,5	87,8	70,0	73,1
Resistência à Passagem do Ar (s/100 ml)	11,0	14,3	9,3	6,2

O maior valor de índice de tração obtido à 30 °SR (121 N.m/g) foi para a polpa após primeira etapa de lavagem (1°LAV) com *kappa* 21. O menor tempo de refino (7 min) para atingir 30 °SR ocorreu neste mesmo valor de *kappa*, porém na última etapa da lavagem alcalina (ULTLAV). Nesta mesma etapa para o *kappa* 11, foram necessários 25 minutos para atingir o mesmo valor de 30 °SR.

O índice de rasgo atingiu seu maior valor para *kappa* 18, sem diferença significativa ao longo do processo. O maior valor de opacidade ocorreu sempre na polpa marrom (1°LAV), independente do *kappa* de cozimento. A estrutura do papel se mostrou mais fechada para a

polpa semi-branqueada (ULTLAV) independente do *kappa*, com os maiores valores de resistência à passagem do ar à 30 °SR sempre nesta etapa.

4.6 Resumo das Propriedades ao Longo do Processo

Para auxiliar na interpretação de todas as propriedades ao longo do processo de produção da LWARCEL CELULOSE simultaneamente, foram construídos os gráficos das Figuras 19 a 24, contemplando as principais propriedades químicas, ópticas, morfológicas e físico-mecânicas, para as amostras dos três números *kappa* de polpação avaliados.

A fim de fornecer uma base de comparação das propriedades físico-mecânicas para uma mesma referência nas diferentes situações estudadas, foi estabelecido o valor de 30 °SR. Foram calculados os valores das propriedades neste valor de °SR estipulado, a partir das equações ajustadas para cada uma delas (item 4.5 e Apêndice A, para os casos de curvas dos tratamentos diferentes estatisticamente), utilizando o teste de identidade de modelos para significância. As diferenças em relação aos estágios anteriores em %, para estas propriedades nos três *kappas* de cozimento estudados se encontram nas Figuras 20, 22 e 24.

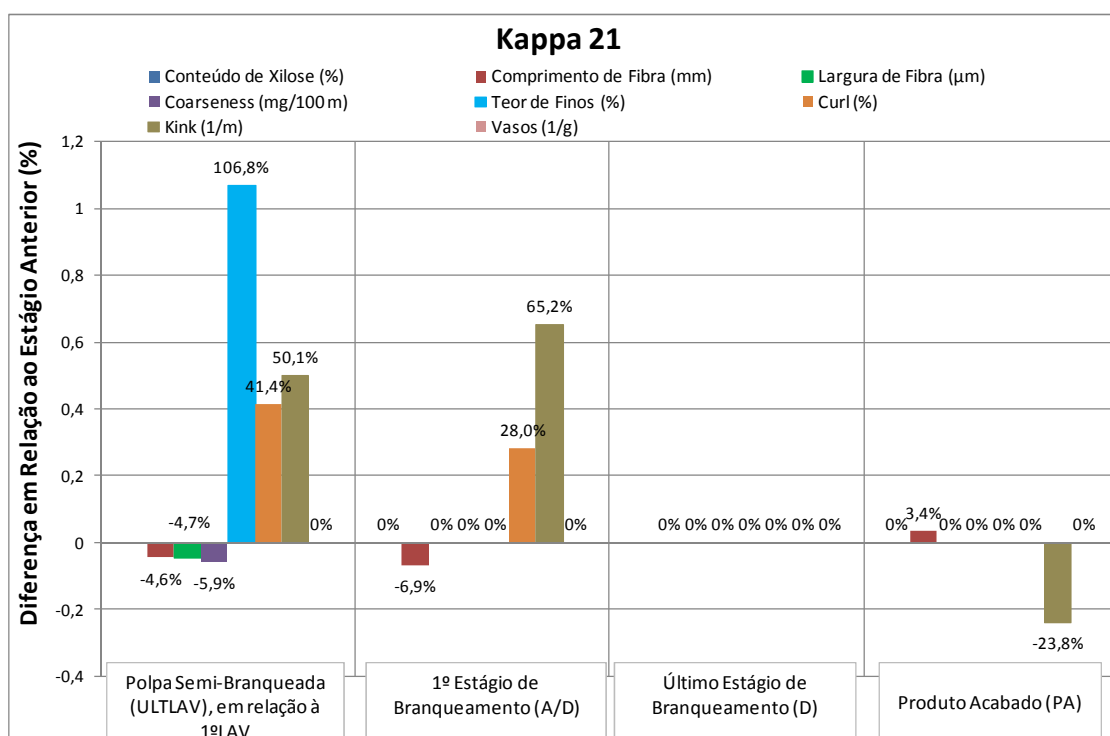


Figura 19: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o *kappa* de cozimento 21

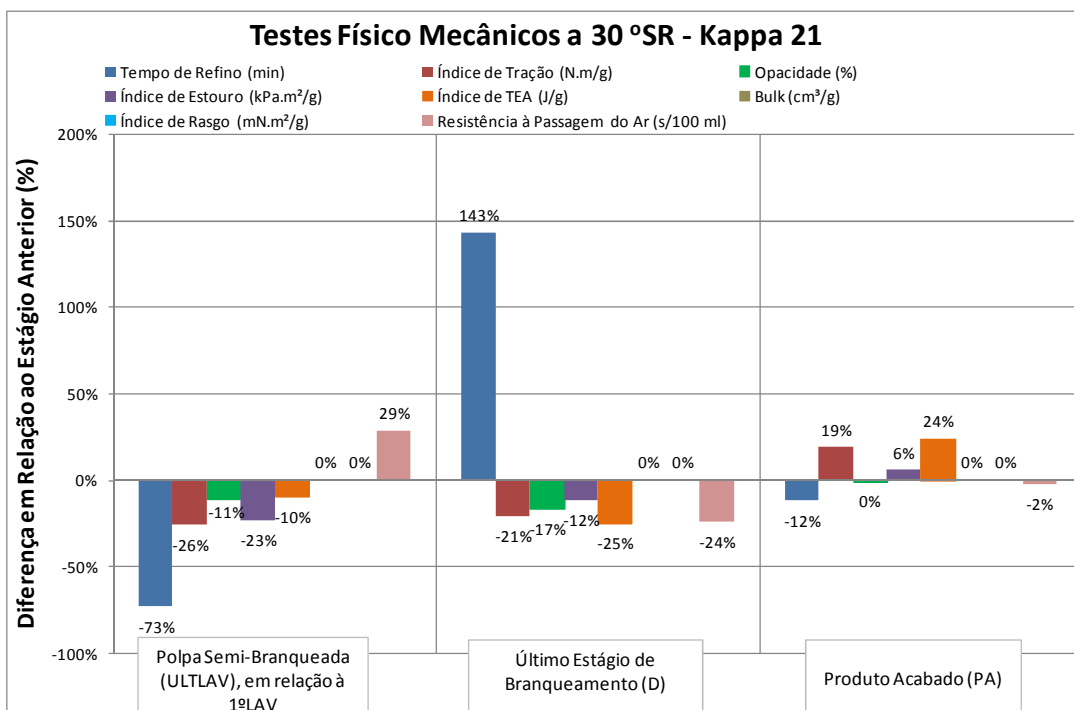


Figura 20: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino à 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o kappa de cozimento 21

Verifica-se nas Figuras 19 e 20, que as propriedades que não sofreram alteração significativa em nenhuma das etapas do processo produtivo avaliadas, empregando kappa de polpação 21, foram conteúdo de xilose e vasos da polpa, além de índice de rasgo e volume específico aparente (*bulk*) à 30 °SR. Ainda, nenhuma das propriedades químicas e morfológicas estudadas apresentaram variação do primeiro (A/D) para último estágio de branqueamento, D (Figura 19).

Houve redução do primeiro (1ª LAV) para último estágio de lavagem (ULTLAV) da média de comprimento e de largura de fibras (aproximadamente 5 %). Redução em 6% de *coarseness*, além das propriedades de resistência, índice de tração e estouro, em torno de 25 %, respectivamente. Índice de TEA e opacidade em torno de 10 % de redução. Entretanto, ocorreu expressiva redução de 73% no tempo de refino para se atingir 30 °SR, indicando maior facilidade para refino, acompanhada de ganho de 29% de resistência à passagem do ar, que confirma a estrutura mais fechada do papel. Elevado aumento de mais de 100% no teor de finos e em torno de 40-50 % nas deformações das fibras, que explicam a queda de resistência.

As deformações de fibra, *curl* e *kink*, continuam aumentando ao passar pelo primeiro estágio de branqueamento (A/D). Neste trajeto, também ocorreu redução de 7% na média de comprimento de fibra, acompanhada de perdas de resistência e opacidade da polpa após

último estágio de branqueamento (D), com expressivo aumento de 143% no tempo de refino para se atingir 30 °SR. Este expressivo aumento de tempo de refino, provavelmente seja devido às condições ácidas do último estágio de branqueamento à que são submetidas a polpa por tempo de duas horas, dificultando o refino.

A deformação de fibra *kink* diminuiu 24 % na folha de produto acabado (PA) em relação ao último estágio de branqueamento (D), indicando consequência do efeito de alinhamento das fibras na seção de formação da máquina secadora de celulose. Ocorreu aumento da média do comprimento de fibra em 3,4 %, que poderia ser explicado pelo fato de haver uma perda de fibras menores na água branca drenada da seção de formação, restando na folha formada e portanto, no produto acabado (PA), fibras com comprimento médio superior. Simultaneamente, ocorreu redução de 12% no tempo de refino para 30 °SR, com ganho nas propriedades de resistência em índice de tração, estouro e TEA.

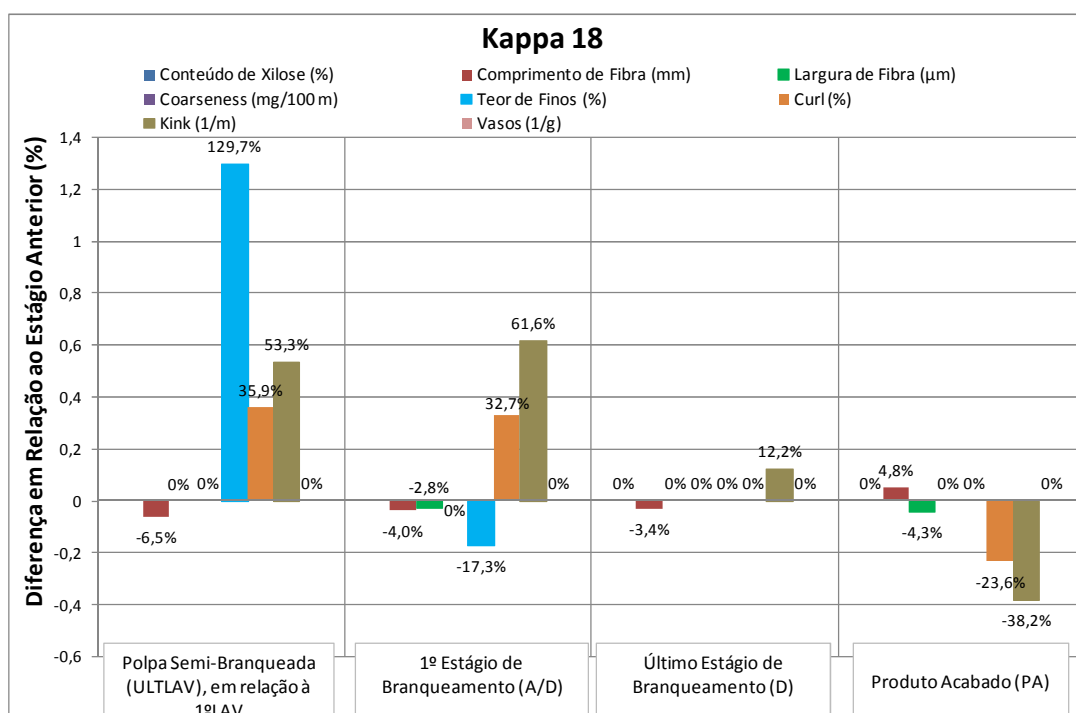


Figura 21: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o *kappa* de cozimento 18

O comportamento das variáveis comprimento de fibra, teor de finos, *curl* e *kink*, além do tempo de refino, das propriedades índices de tração e estouro, opacidade e resistência à passagem do ar, foram similares ao longo da lavagem alcalina para *kappa* 18 em relação ao 21, conforme pode ser visto nas Figura 21 e 22.

Entretanto, para o *kappa* 18, a deformação de fibra *kink* continuou sofrendo elevação de 12,2% após última etapa de branqueamento (D), bem como diminuição da média do comprimento de fibra em 3,4%. Porém, após passar pela máquina secadora (PA), o comportamento voltou a ser o mesmo do *kappa* 21, com redução do *kink* e elevação do comprimento médio da fibra, conforme explicado anteriormente.

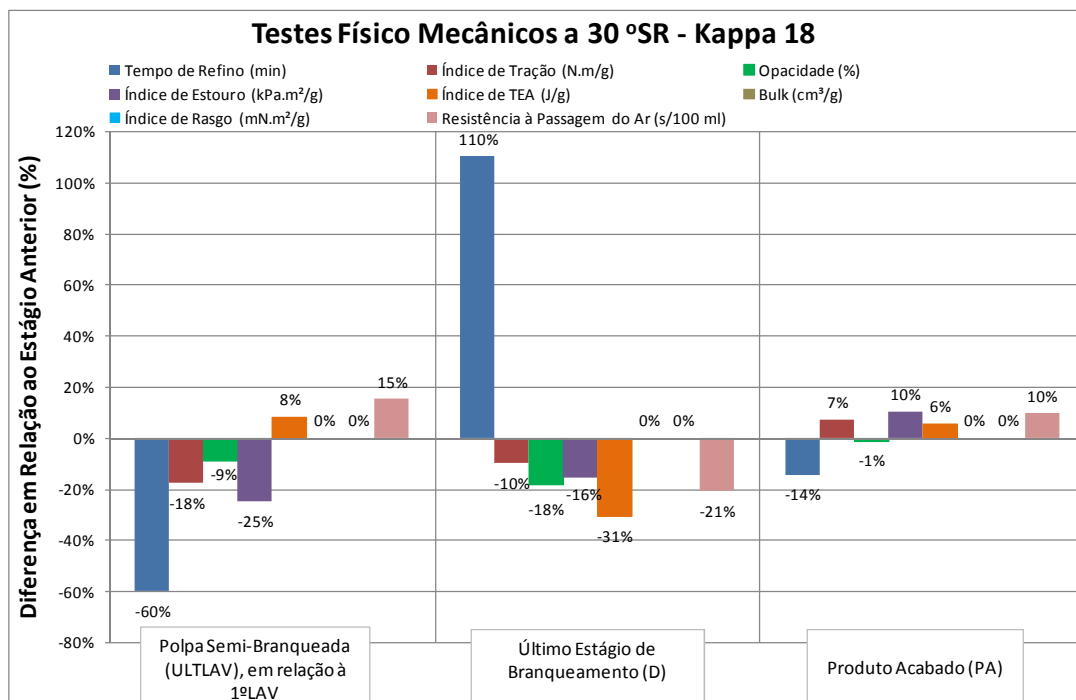


Figura 22: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino a 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o *kappa* de cozimento 18

O comportamento do tempo de refino para se atingir 30 °SR também é o mesmo para os *kappas* de cozimento mais elevados: significativa redução do início (1ª LAV) para fim da lavagem (ULTLAV), entre 60-70 %, grande elevação após último estágio de branqueamento, D (110-140 %) e redução na folha de celulose final, PA (12-14%).

Por sua vez, os índices de resistência, tração e estouro, sofrem sucessivas reduções após passarem pelas condições agressivas de temperatura, pressão e químicos nas etapas de pré-deslignificação com oxigênio e estágios de branqueamento, porém com pequena recuperação (aproximadamente 6 %) após passar pela máquina secadora. Estes comportamentos são similares para os *kappas* de cozimento 21 e 18.

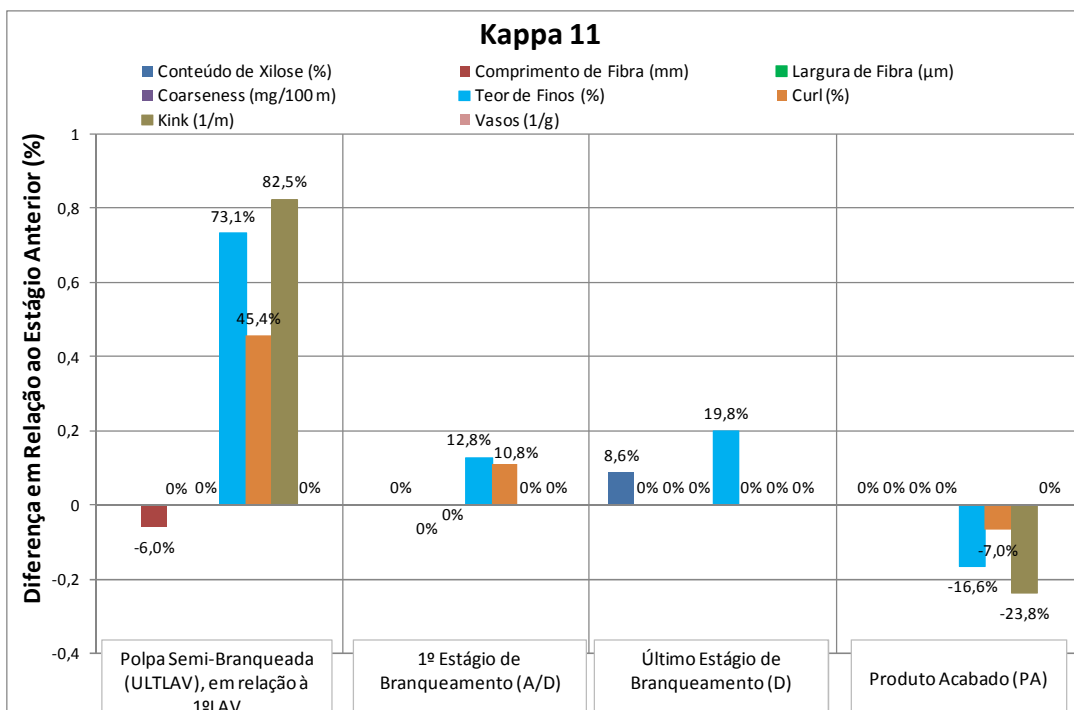


Figura 23: Comparativo do comportamento das principais propriedades químicas e morfológicas da polpa celulósica em relação à etapa anterior do processo, para o *kappa* de cozimento 11

Os comportamentos de redução da média do comprimento de fibra, elevação do teor de finos e deformações de fibras (*curl* e *kink*) do primeiro (1ªLAV) para último filtro da lavagem alcalina (ULTLAV), se repetem independentemente do *kappa* de polpação, conforme também se verifica na Figura 23 para *kappa* 11.

No caso do teor de xilose na polpa, só houve alteração significativa na condição de *kappa* 11, com elevação de 8,6 % do primeiro filtro da lavagem alcalina (1ªLAV) para o último estágio de branqueamento (D), fato que poderia ser explicado por uma eventual deposição de xilanas sobre as fibras.

Pode ser verificado na Figura 23, aumento do *curl* após primeiro estágio de branqueamento (A/D), comportamento similar aos demais *kappas* estudados. Porém novamente ocorreu redução das deformações *curl* e *kink* no produto acabado (PA), assim como para *kappa* de polpação 18 e *kink* para *kappa* 21.

Nas Figuras 19, 21 e 23, também se pode notar que o teor de finos teve comportamento similar aos demais *kappas* no trajeto do primeiro (1ªLAV) para último filtro da lavagem alcalina (ULTLAV), com expressiva elevação (73%). No entanto, a situação para as subsequentes etapas do processo foi peculiar comparando-se aos outros *kappas* de

cozimento estudados. Houve aumento de 13 e 20 % após primeiro (A/D) e último estágio de branqueamento (D), respectivamente, além de redução de 17% após o produto acabado (PA).

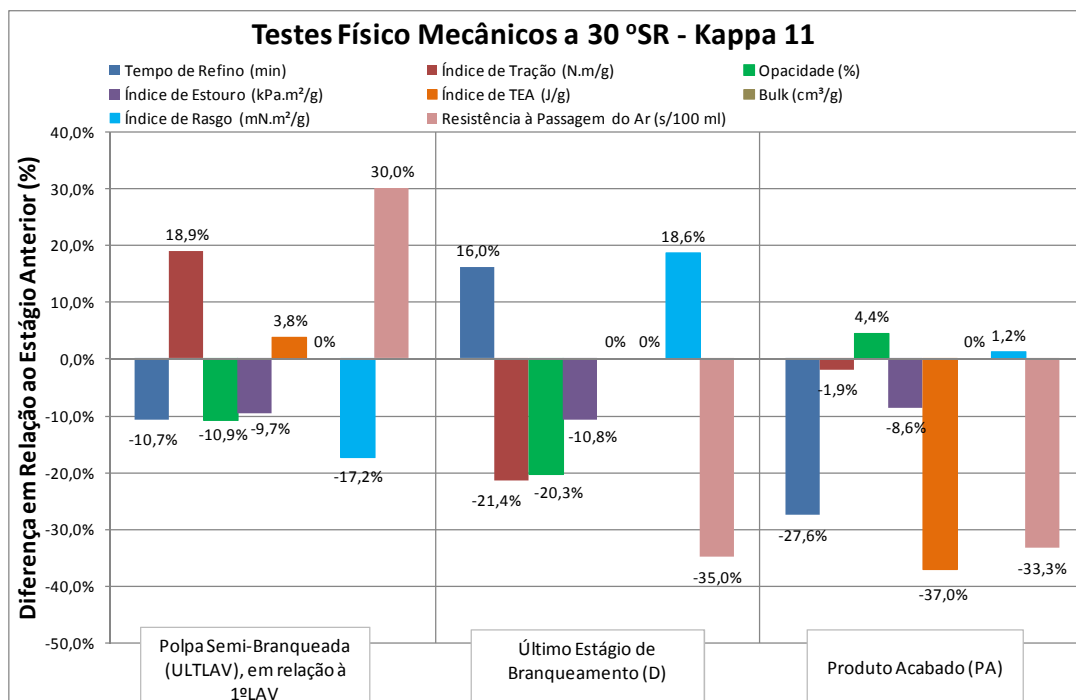


Figura 24: Comportamento das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas da polpa celulósica com refino a 30 °SR, em relação à etapa anterior do processo, para o kappa de cozimento 11

Nota-se na Figura 24 que, excetuando-se o tempo de refino, as amplitudes das variações em relação aos estágios anteriores para as variáveis relacionadas aos testes físico-mecânicos à 30 °SR, são maiores para o kappa de polpação 11 em relação aos demais estudados. Pode-se destacar a resistência à passagem do ar que apresentou elevação de 30 % após passar por toda a lavagem alcalina (1ª LAV para UTLAV) e sucessivas reduções por volta de 33 % ao passar pelo branqueamento (D) e máquina secadora (PA), indicando a estrutura extremamente aberta do papel nestes últimos dois casos.

As tendências do tempo de refino para se atingir 30 °SR foram similares às situações de kappas elevados, porém com redução bem mais amena ao passar pela lavagem alcalina, UTLAV (11 %). Houve também elevação mais modesta ao passar pelo branqueamento, nestes dois casos explicados por condições operacionais mais brandas tanto na pré-deslignificação com oxigênio quanto no branqueamento, além de redução em dobro do tempo de refino para 30 °SR no produto acabado (PA).

No entanto, as propriedades de resistência mecânica, índice de tração, estouro e TEA, que aumentaram no produto acabado (PA) para os *kappas* anteriores (21 e 18), neste caso reduziram, porém com aumento de 4,4 % na opacidade apenas para *kappa* 11.

O índice de rasgo, cuja curva em relação ao desenvolvimento do °SR no refino não apresentou diferença significativa em relação às diferentes etapas do processo para os *kappas* 21 e 18, neste caso de *kappa* 11 foi diferente, ou seja, para 30 °SR sofreu redução de 17 % da polpa marrom (1°LAV) para a polpa semi-branqueada (ULTLAV), aumento de 19% ao passar pelo branqueamento (D) e pequeno aumento de 1,2% no produto acabado (PA).

5 CONCLUSÕES

Através do presente trabalho, pode-se concluir que as propriedades químicas, morfológicas, ópticas e físicas das polpas celulósicas, para diferentes valores de número *kappa* de cozimento avaliados, sofrem significativas e importantes alterações ao longo do processo produtivo, da seguinte forma:

1. Nas condições de *kappas* de cozimento 21 e 18, não há diferença significativa com relação ao conteúdo de xilose ao longo do processo. No entanto, operando-se com número *kappa* 11, o comportamento foi diferente, sofrendo elevação da polpa marrom para a polpa branqueada e permanecendo sem alteração significativa ao atingir o produto acabado.
2. Considerando a média de comprimento da fibra, ocorre uma redução desta propriedade ao passar pelo processo produtivo, sofrendo no entanto elevação após passar pela máquina secadora, exceção para o valor de *kappa* 11. A média de largura da fibra se comporta de maneira diferente para os três valores de *kappa* avaliados, ora se mantendo estável ora reduzindo entre as etapas.
3. São verificados dois comportamento uniformes para a população fibrosa, independente do *kappa* inicial de cozimento: da polpa marrom para a polpa pós pré-deslignificação com oxigênio, há elevação do número de fibras por grama de polpa e a partir da polpa após o primeiro estágio de branqueamento até o produto final, não há diferenças significativas.
4. O teor de finos apresenta aumento da polpa marrom pós cozimento para demais etapas do processo, independente do número *kappa* da polpa.
5. As deformações de fibra, *curl* e *kink*, aumentam ao passar pela lavagem alcalina, bem como da polpa semi-branqueada para a polpa após primeiro estágio de branqueamento, sofrendo redução ao passar pela máquina secadora, independente do *kappa* estudado, exceção para o *curl* do valor de *kappa* 21.
6. A única propriedade morfológica de fibra que apresenta comportamento similar ao longo do processo para todos os *kappas* iniciais avaliados é a de conteúdo de vasos da polpa.
7. De maneira geral, as curvas de refino apresentam as mesmas tendências para todos os *kappas* avaliados: o índice de tração apresenta rápido desenvolvimento para as polpas marrom e semi-branqueada, atingindo-se no primeiro caso maiores valores em menores faixas de °SR, porém com consumo de energia superior. Após branqueamento

da polpa, há redução dos valores. Para o produto final ocorre um aumento da tração, exceção para o valor de *kappa* 11.

8. Avaliando-se as propriedades físico-mecânicas das polpas ao longo do processo a 30 °SR, percebe-se comportamento similar para os *kappas* de polpação 21 e 18, com queda de índices de estouro e TEA até o final do branqueamento, seguida de elevação no produto acabado. Nestas condições de *kappa*, a opacidade sofre redução em todas as etapas do processo e não há alteração significativa das curvas de índice de rasgo, sendo representadas por uma equação comum para todas as etapas do processo estudadas.
9. As curvas de volume específico em função de °SR não apresentam variação significativa ao longo do processo para todos os *kappas* de cozimento estudados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada à precocidade na seleção de híbrido *E. grandis* x *E. urophylla***. 2002. 145 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- ALMEIDA, J.M.; GOMIDE, J.L.; SILVA, D.J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado. **Revista Árvore**, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.
- ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. 107 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALVES, E.F.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, L.H.M.; COLODETTE, J.L. Thermal and spectroscopic analyses interaction between eucalyptus kraft pulp components and offset printing inks. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 689-699, 2009.
- ASSIS, T.F. Melhoramento genético do eucalipto. **Revista Informações Agropecuárias**, v. 8, n.185, p.40-51, 1996.
- AURELL, A. Kraft pulping of birch. **Svensk Papperstidning**, v. 67, n. 2, p. 42-49, 1964.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel**. Série Divulgação Prodepef, n. 45, p.1-145, 1976.
- CAMPOS, E.S. **Análise comparativa de pastas celulósicas branqueadas de eucaliptos para a fabricação de papéis de impressão e escrita**. 1997. 62 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.
- CARPIM, M.A.; BARRICHELO, L.E.G.; SILVA JUNIOR, C.E. *et al.* A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 20., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1987. p. 183-205.
- CHAI, X.S.; ZHU, J.Y.; LI, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.27, n.5, p.165-169, 2001.
- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; GIRARD, R., JAASKELAINEN, A-S, ARGYROPOULOS, D.S. Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, p. 41-48, 2001.

- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; JÚNIOR, D.L.; PEDRAZZI, C. Effect of pulp delignification degree on fiber line performance and bleaching effluent load. **BioResources**. v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007.
- COURCHENE, C.E. The tried, the true and the new – getting more pulp from chips – modifications to the kraft process for increased yield. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998, p. 11-20.
- FERREIRA, C.R.; FANTINI JÚNIOR, M.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; GOMIDE, J.L.; CARVALHO, A.M.M.L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis (IPEF)**, v. -, n. 71, p. 09-18, 2006.
- FOELKEL, C. Advances in Eucalyptus Fiber Properties & Paper Products. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFV, 2007. p. 1-6.
- FOELKEL, C.E.B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice da na qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, v. 53, n. 5, p. 35-40, 1992.
- FOELKEL, C. Eucalyptus wood and pulp quality requirements oriented to the manufacture of tissue and printing & writing paper. In: ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 52., 1998, Brisbane. **Proceedings...** Brisbane: APPITA, 1998. p.149-154.
- FRINHANI, E.M.D.; OLIVEIRA, R.C. The applicability of natural colorants in papermaking. **Tappi Journal**, v. 5, n. 6, p. 3-7, 2006.
- GOMIDE, J.L.; ALMEIDA, J.M. Carbohydrate and lignin degradation during continuous kraft pulping of eucalyptus wood. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 6., 1999, Guaratinguetá. **Anais...** Guaratinguetá: n.i., 1999.
- GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.
- HANNA, K.R., FISHER, J.J. et al., Differences in bleaching and refining responses of displacement batch hardwood and softwood caused by pulping conditions and structure of residual lignin. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1998, Helsinki. **Proceedings...** Montreal: PAPTAC, 1998, Book 2, p. 323-328.
- HERSCHMILLER, D.W. Kraft cooking with split sulfidity – a way to break the yield barrier?. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998, p. 11-20.

- LEE J. **Relationships between properties of pulp-fiber and paper**. 1993, 214 p. Tese (Ph. D. Toronto Faculty of Forestry) - University of Toronto, Toronto, 1993
- LINDSTRÖM, M.E. Challenges in Kraft Cooking of Eucalyptus. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFV, 2007. p. 1-4.
- MAIA, E.P.; COLODETTE, J.L. *et al.* Factors affecting the efficiency and selectivity of pulp bleaching with ozone. **O Papel**. v. 59, n. 2, p. 37-49, 2000.
- PAGE, D.; SETH, R. The effect of dislocations, microcompressions, curl, crimps, and kinks. **Tappi Journal**, v. 63, n. 10, p. 99-102, 1980.
- PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; MUGUET, M.C.S.; GOMIDE, J.L. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2010.
- PIMENTA, L.R.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J.L.; SHIN, N.H. Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids[®]. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFV, 2007. p. 1-14.
- RAGNAR, M. Challenges and opportunities in measuring and maintaining brightness of bleached eucalyptus kraft pulp. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFV, 2007. p. 6-8.
- RATNIEKS, E.; FOELKEL, C. Uma discussão teórica - prática sobre polpas de eucalipto para a fabricação de papel "Tissue". In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 29., 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996. p.717-734.
- REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 31, n. 1, p. 01-17, 1996.
- SANTOS, C.R. **Qualidade da madeira e sua influência nas características de papéis imprimir & escrever e tissue**. 2002, 45 p. Tese (Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- SHIN, N.H.; STROMBERG, B. Xylan's impact on Eucalyptus Pulp Yield and strength – myth or reality?. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFV, 2007. p. 1-8.
- SILVA JÚNIOR, F.G.; MCDONOUGH T.J. Polpação Lo_Solids de eucalipto: Efeito do ritmo de produção. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 34., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p. 69-81.

- SILVA JÚNIOR, F.G.; MUNER, J.C.G.; VALLE, C.F. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. p.515-529.
- SMOOK, G.A., **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wilde, 1997. 419 p.
- TEDER, A.; AXEGARD P. Recent development in pulping and bleaching chemistry and technology. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 8., 1995, Helsinki. **Proceedings...** Helsinki: n.i., 1995. vol I, p. 37-55.
- VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington, Tappi, 1996, p. 43-51.
- VUORINEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A-S; LEHTIMAA, T.; TOIKKA, K.; ZHOU, Z. Fundamentals and characteristics of modern hardwood pulp bleaching. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 38., 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2005. p.1-6.

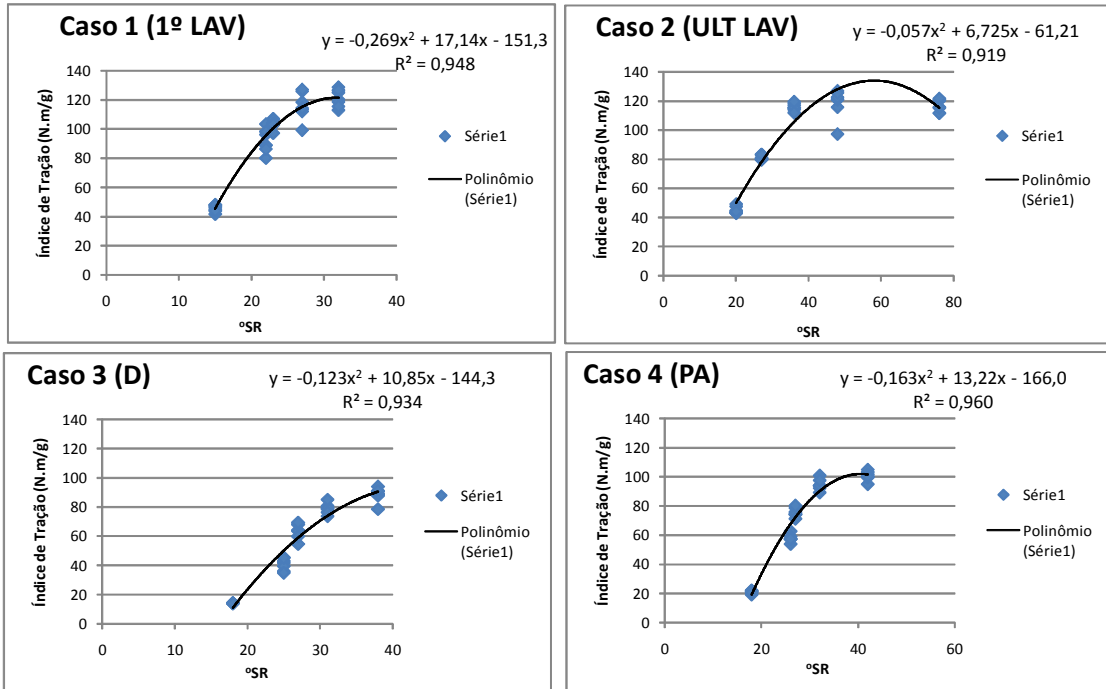
APÊNDICES

APÊNDICE A

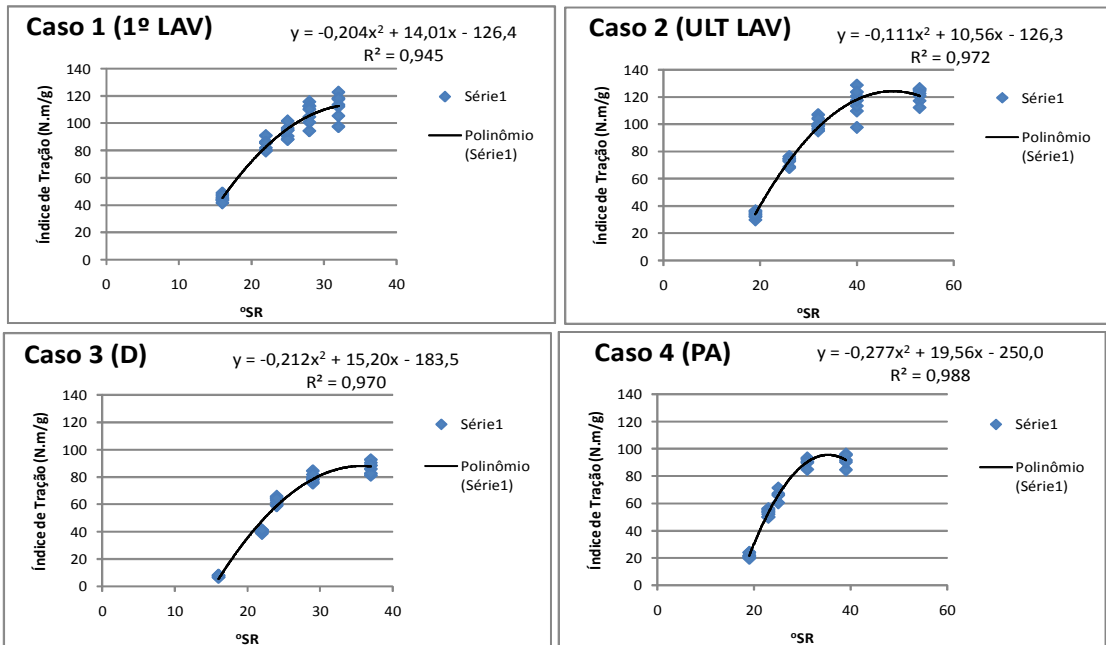
TESTE DE IDENTIDADE DE MODELOS: Equações Ajustadas para Curvas estatisticamente diferentes ao nível de 5% de probabilidade, para os 4 tratamentos considerados

Propriedade: Índice de Tração (N.m/g) x °SR

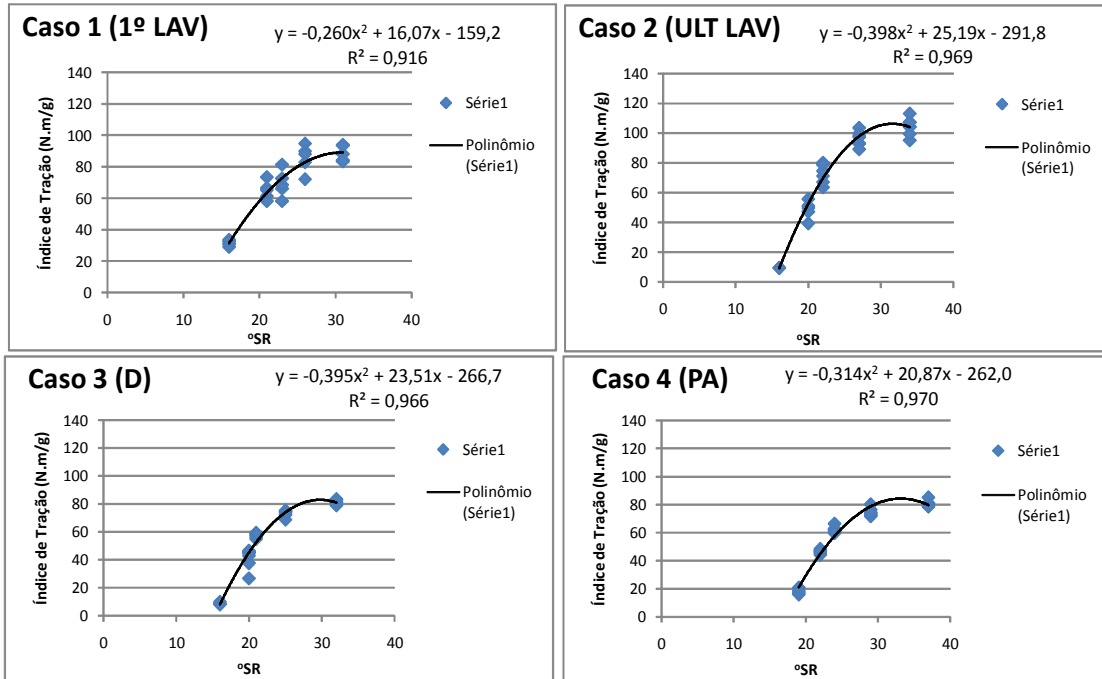
Kappa 21



Kappa 18

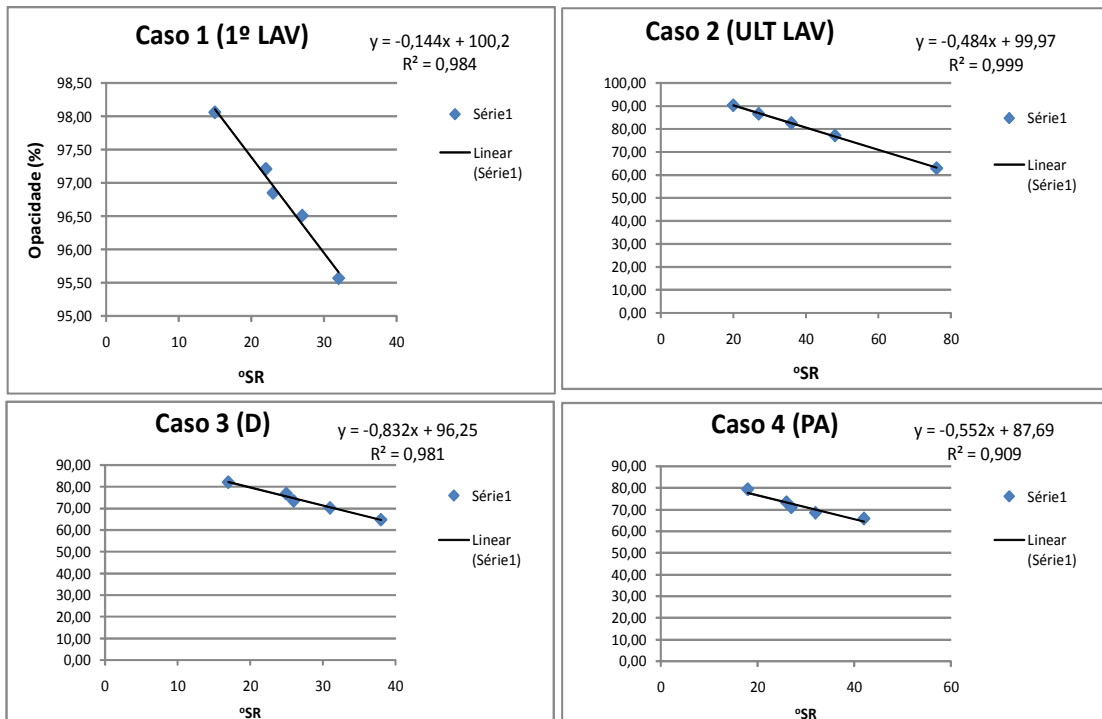


Kappa 11

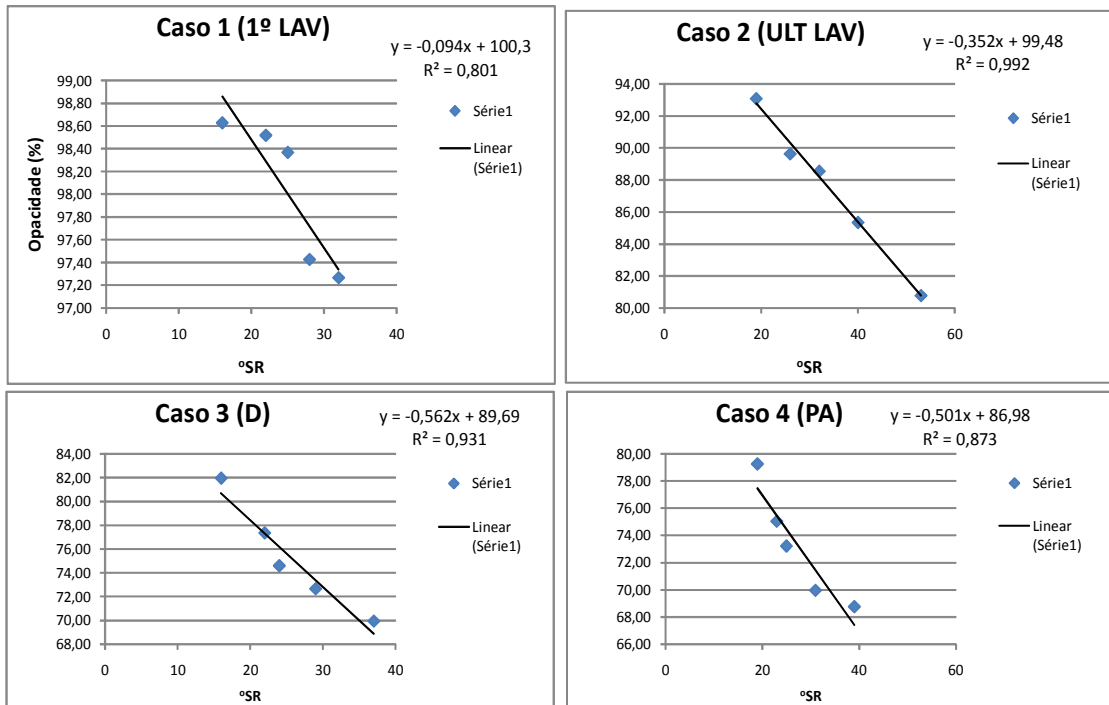


Propriedade: Opacidade (%) x °SR

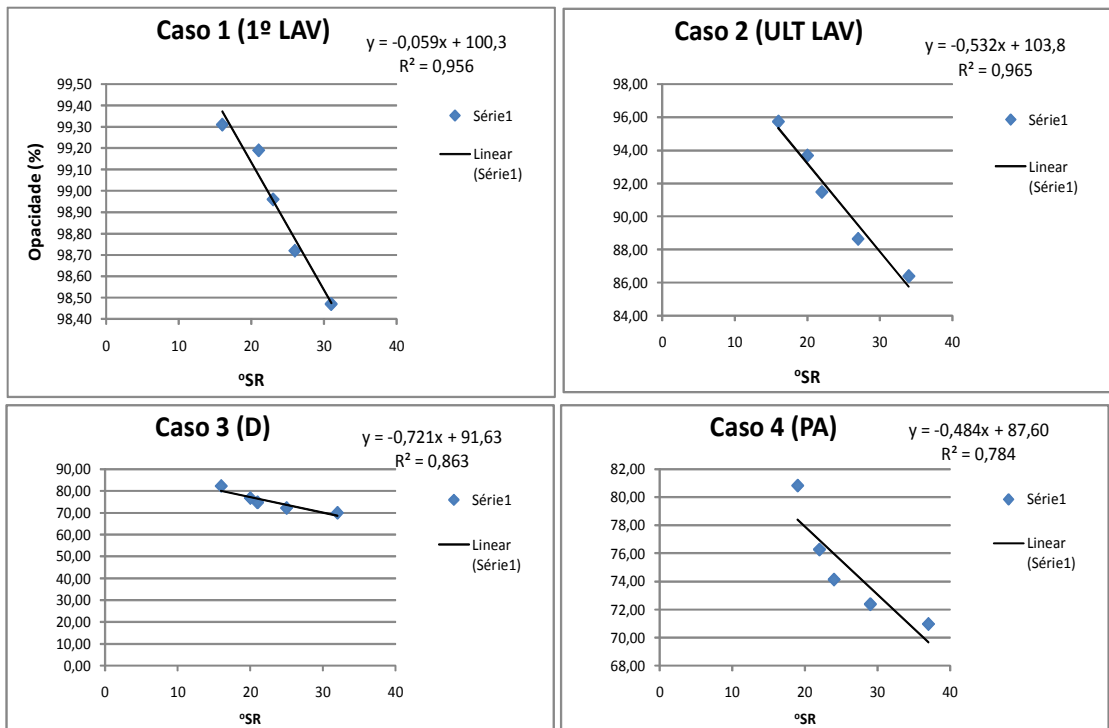
Kappa 21



Kappa 18

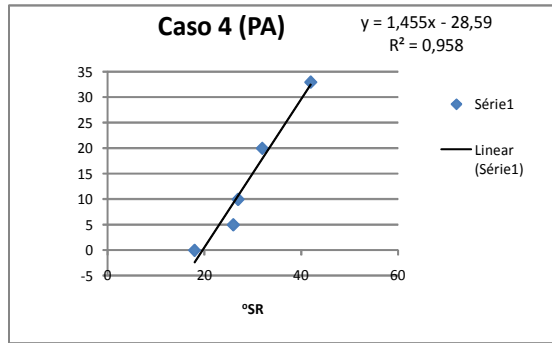
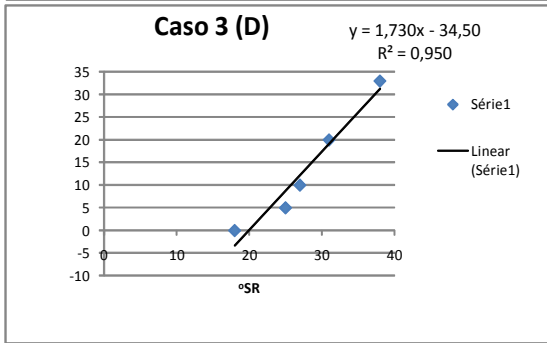
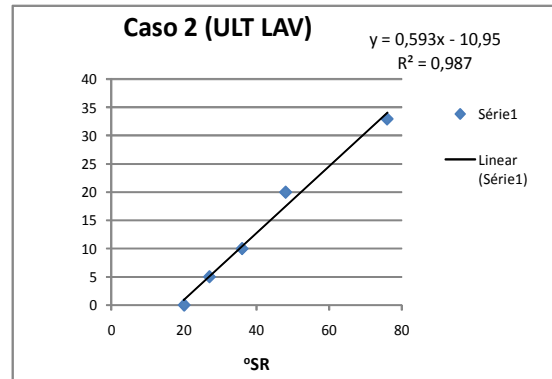
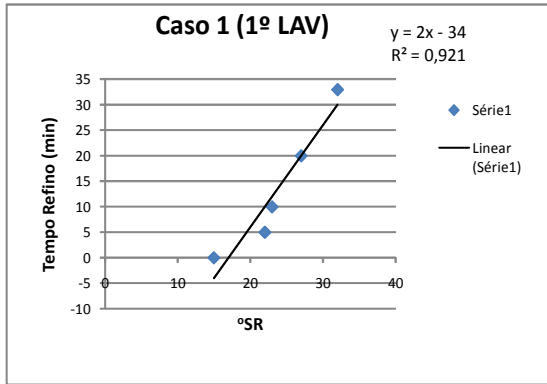


Kappa 11

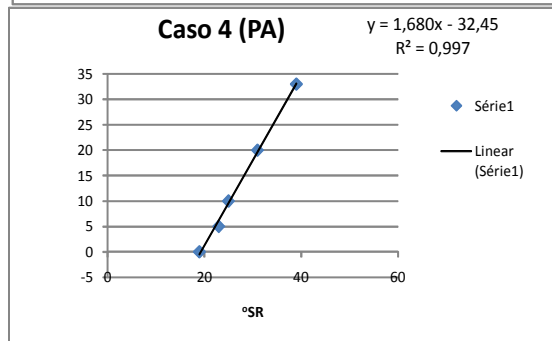
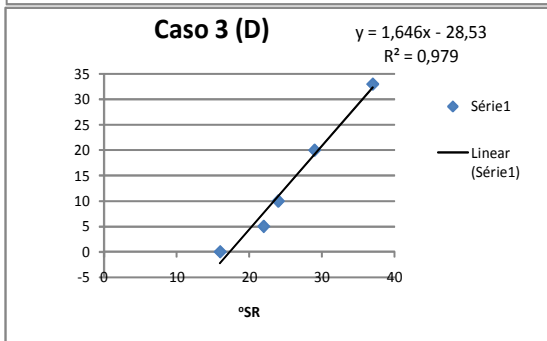
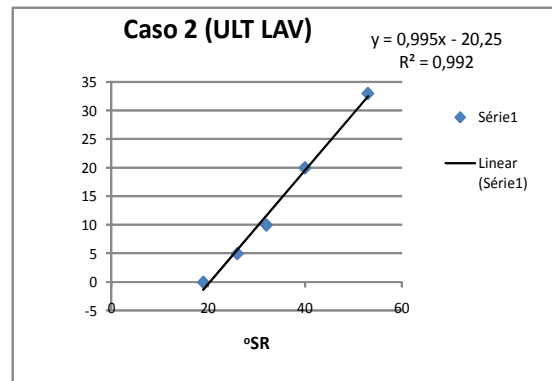
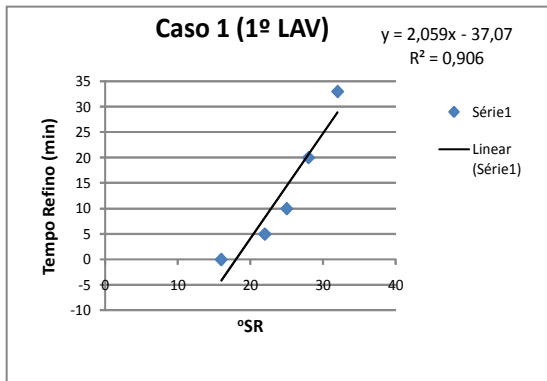


Propriedade: Tempo Refino JOKRO(min) x °SR

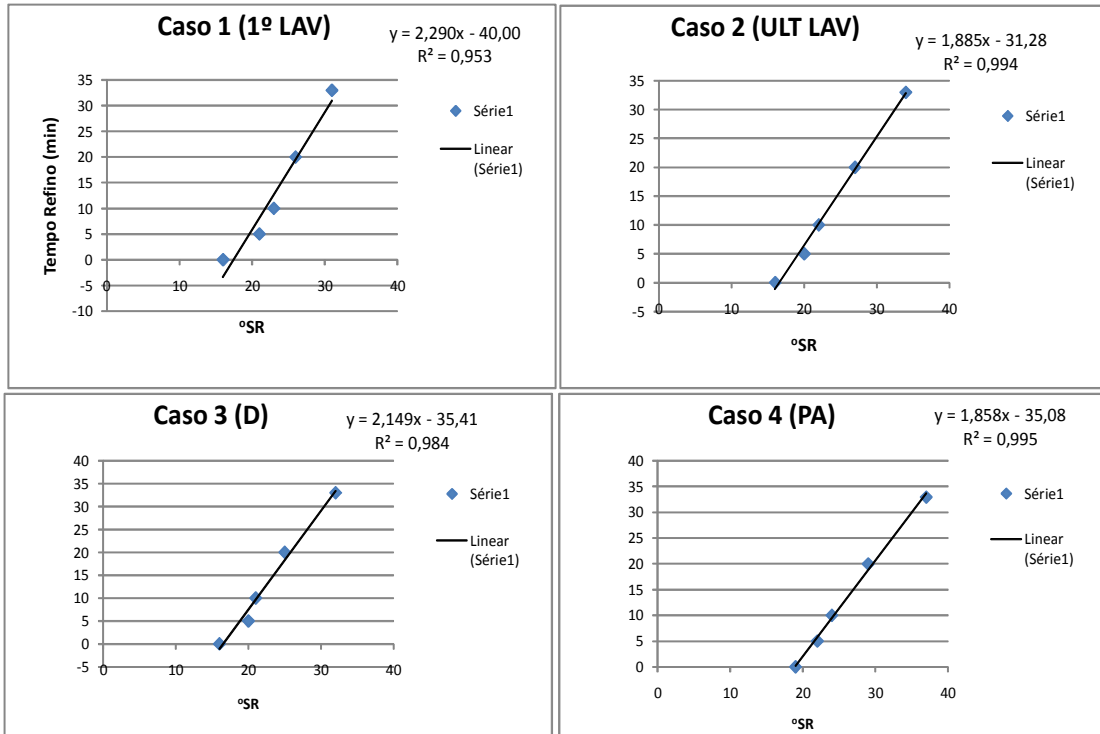
Kappa 21



Kappa 18

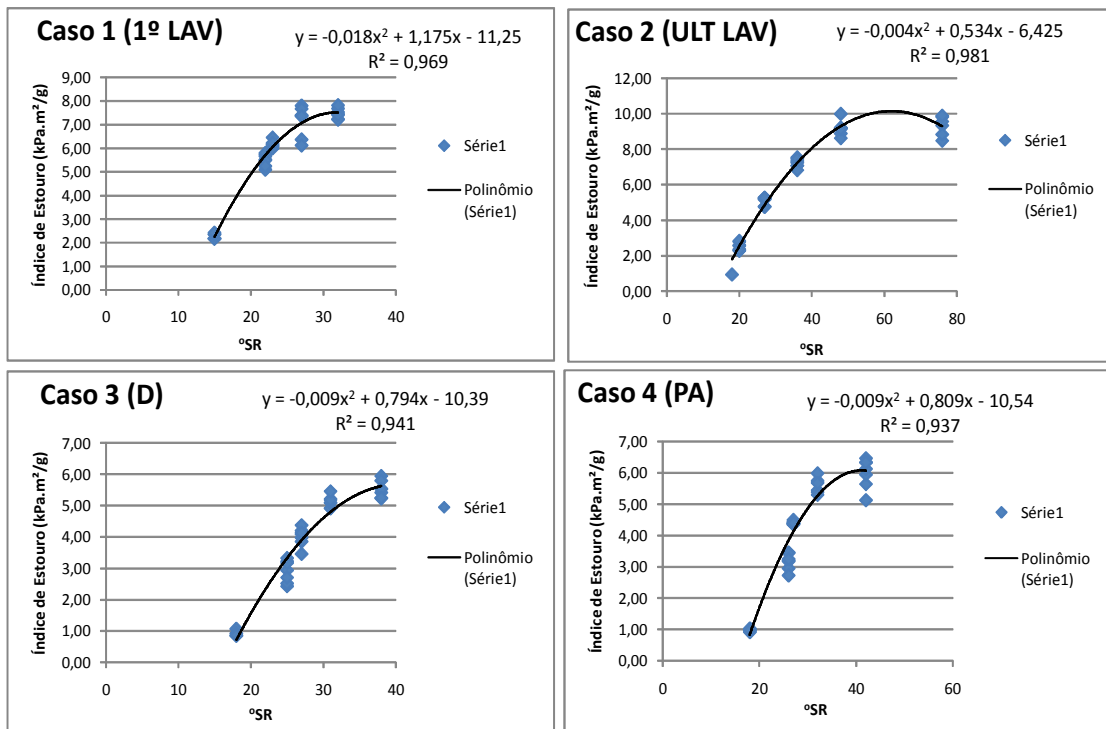


Kappa 11

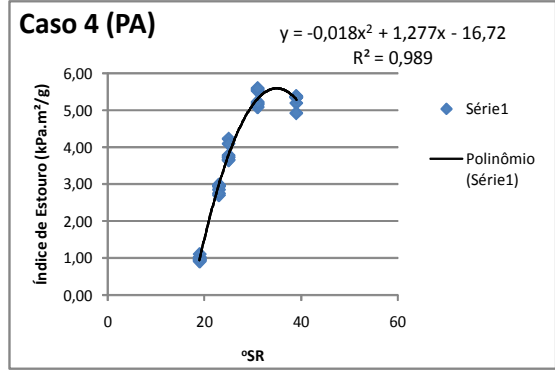
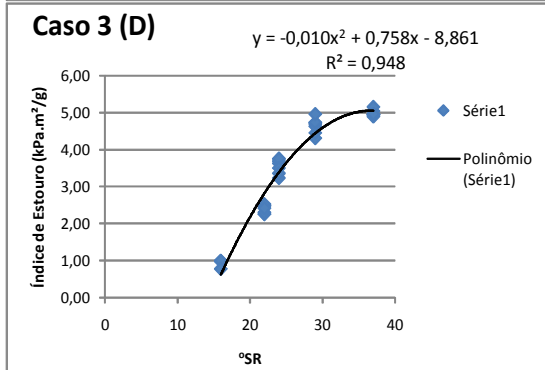
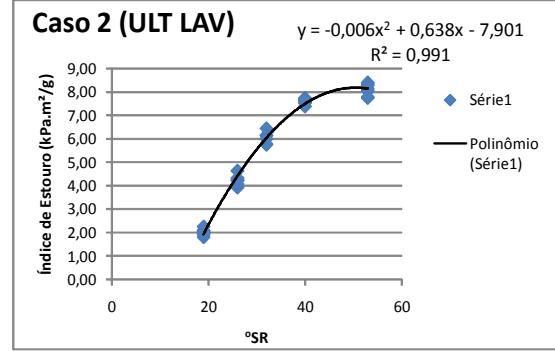
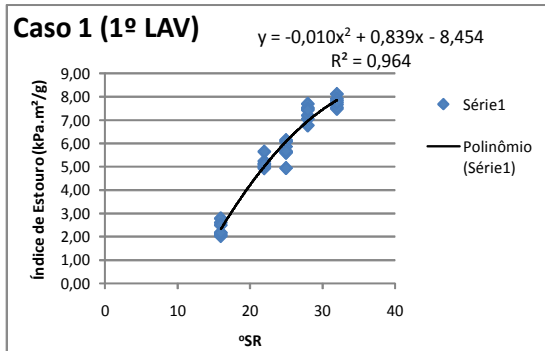


Propriedade: Índice de Estouro (kPa.m²/g) x °SR

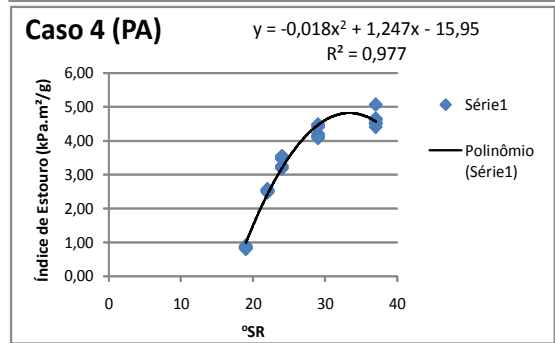
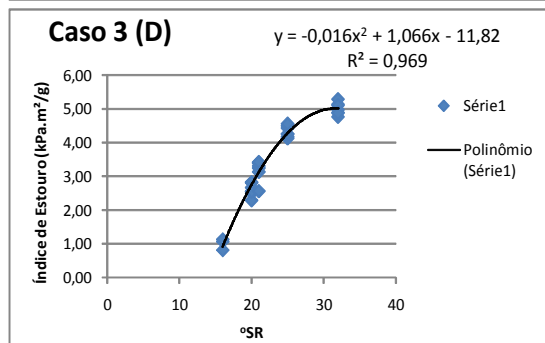
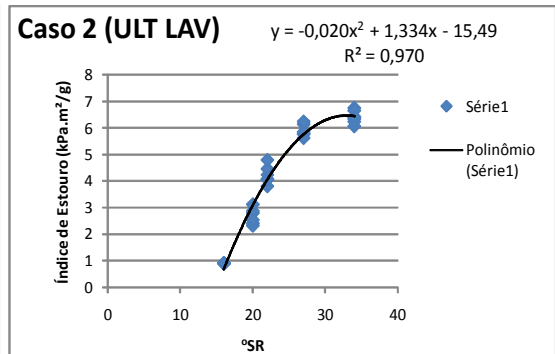
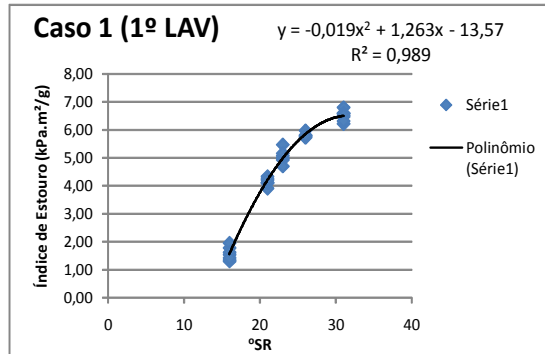
Kappa 21



Kappa 18

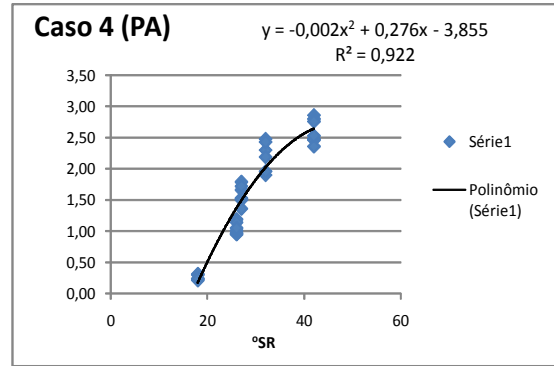
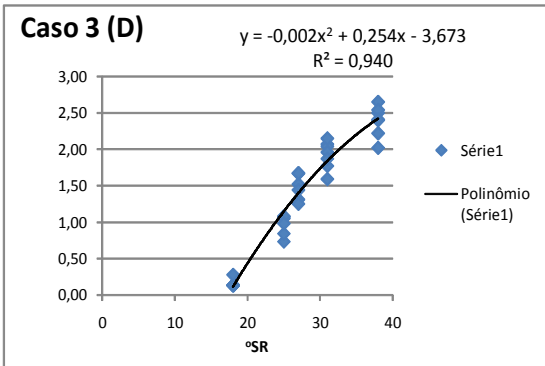
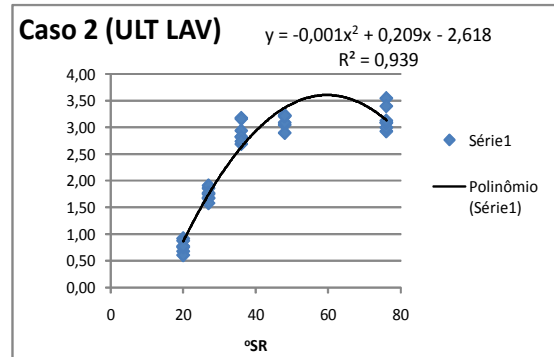
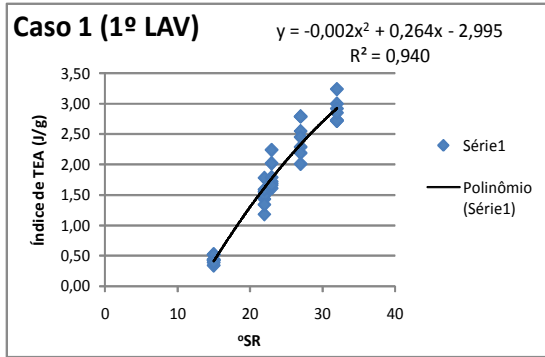


Kappa 11

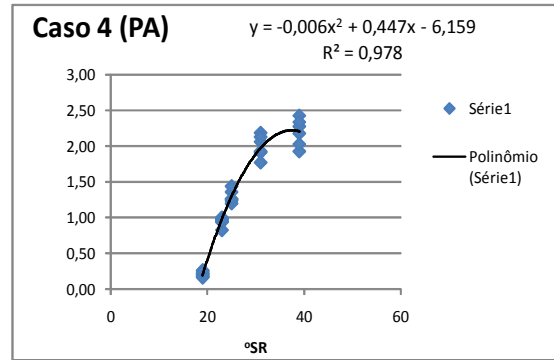
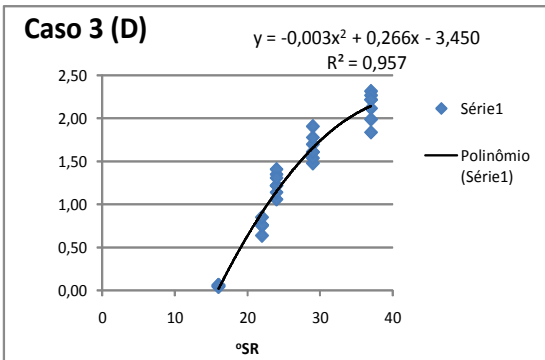
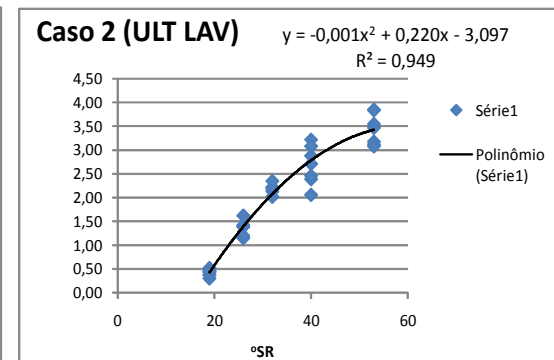
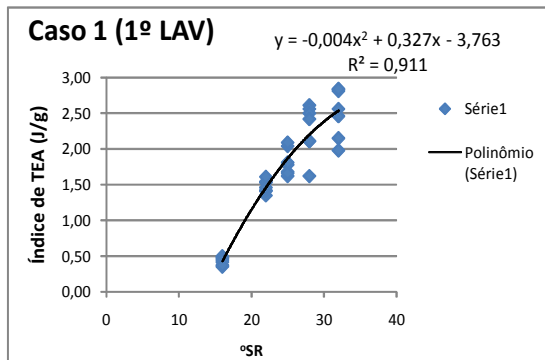


Propriedade: Índice de TEA (J/g) x °SR

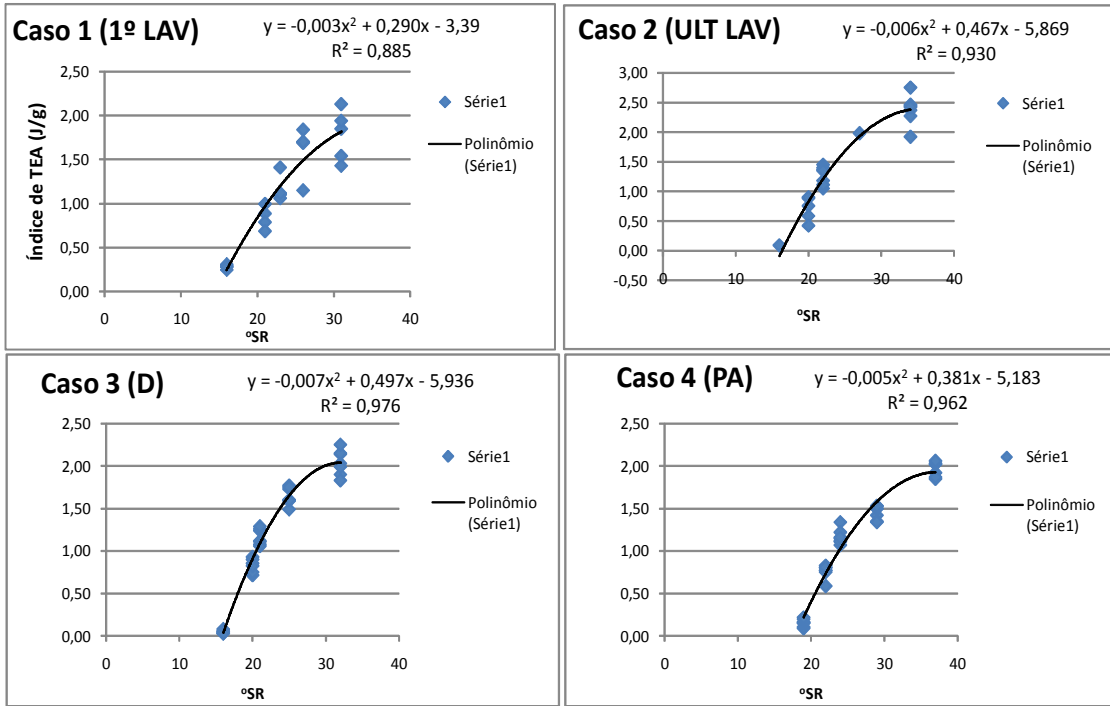
Kappa 21



Kappa 18

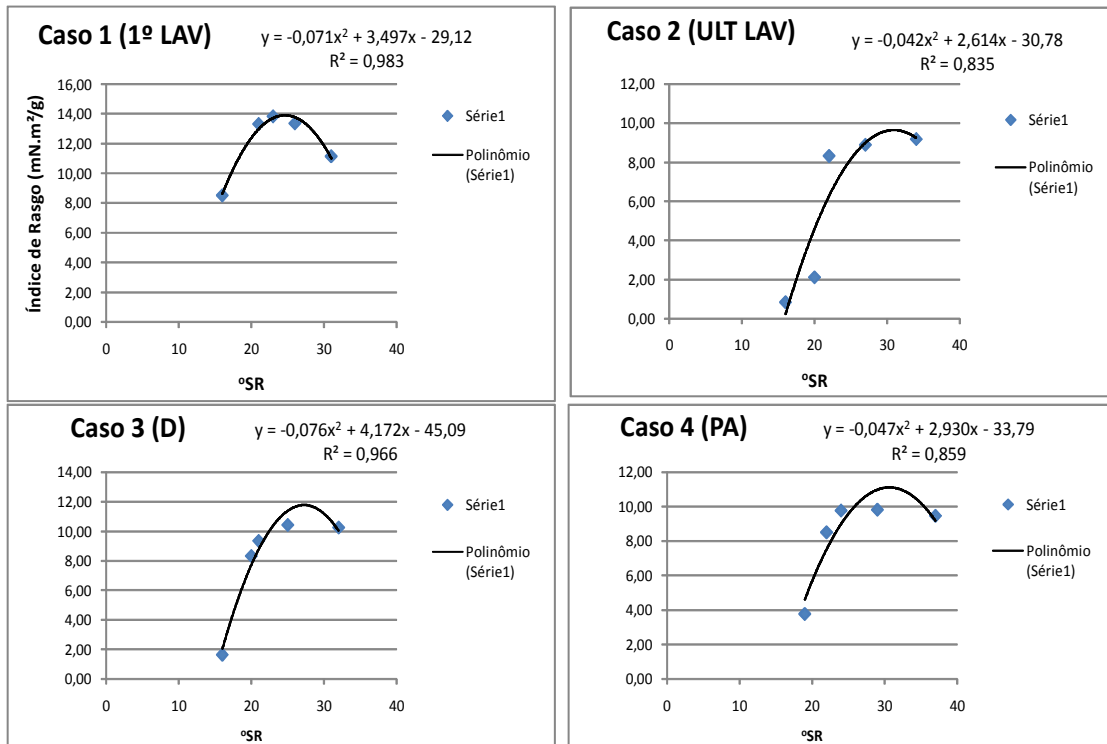


Kappa 11



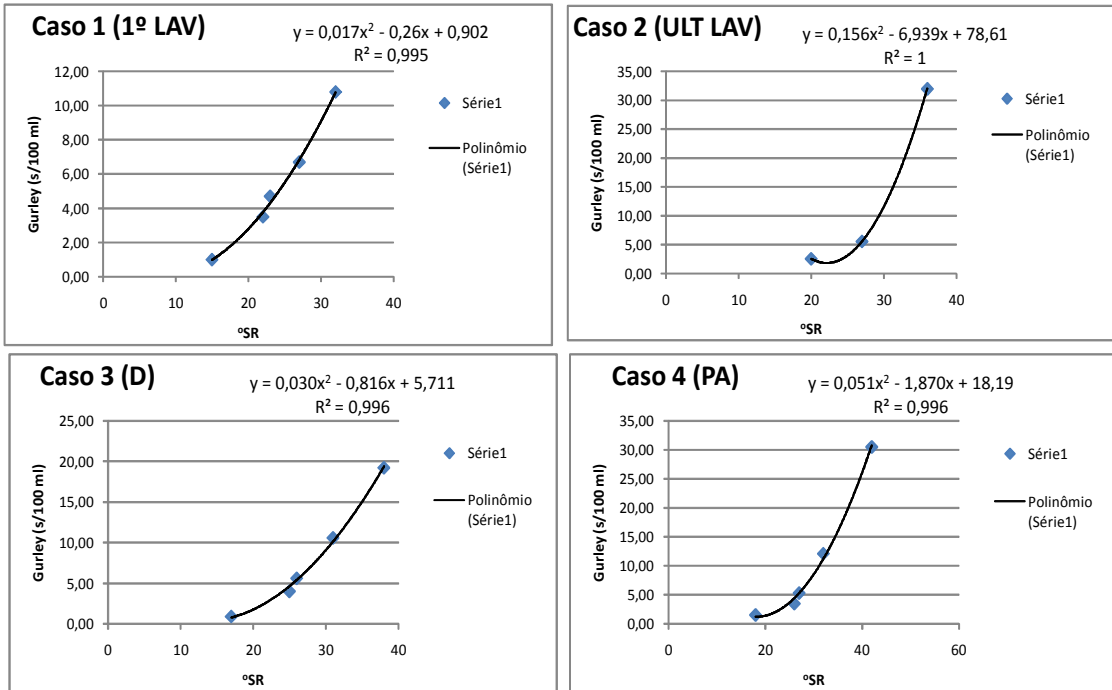
Propriedade: Índice de Rasgo (mN.m²/g) x °SR

Kappa 11

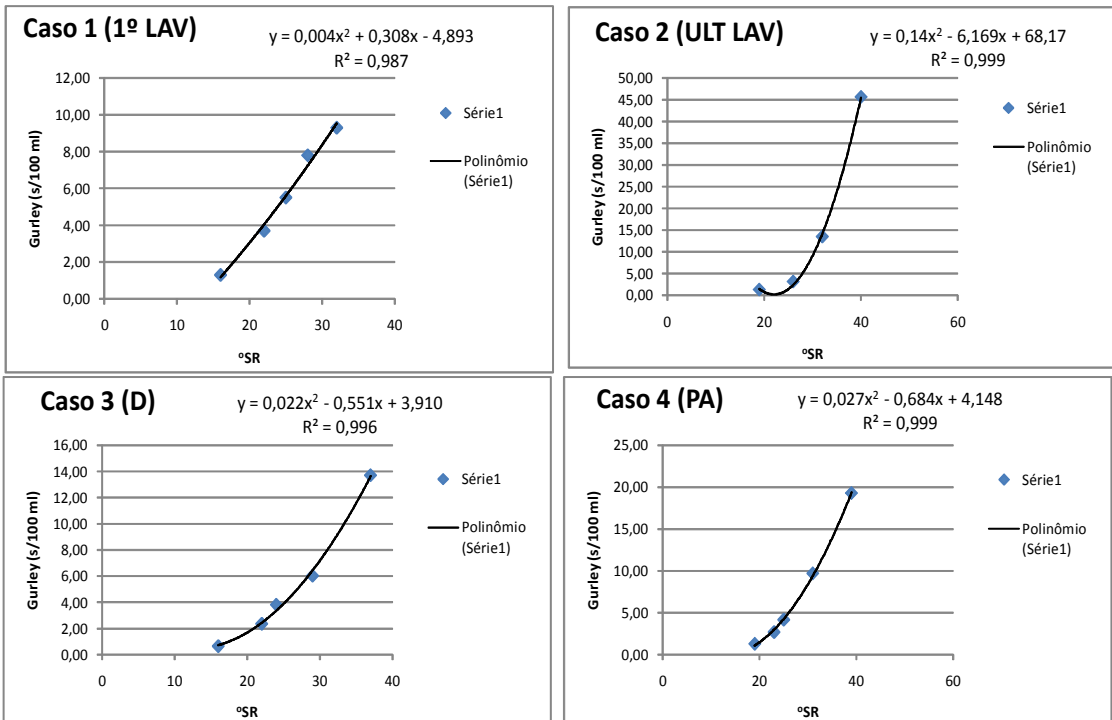


Propriedade: Resistência à Passagem do Ar (s/100 ml) x °SR

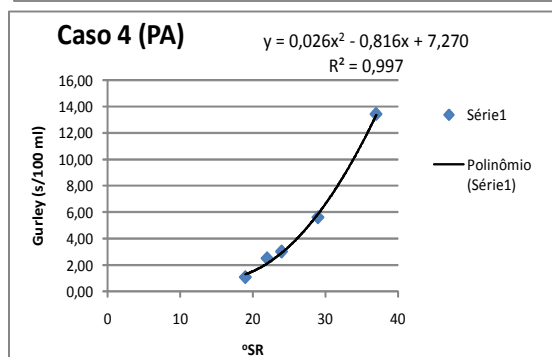
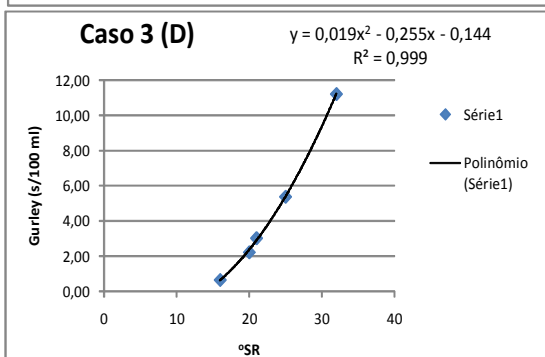
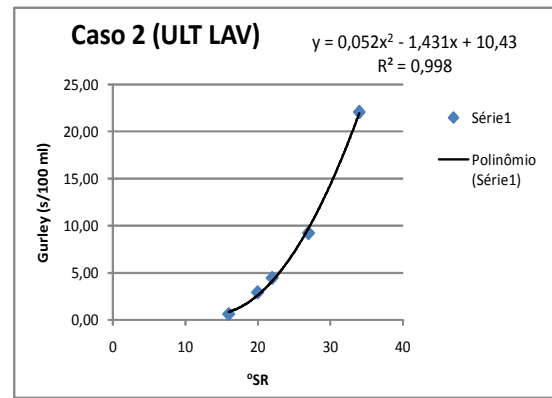
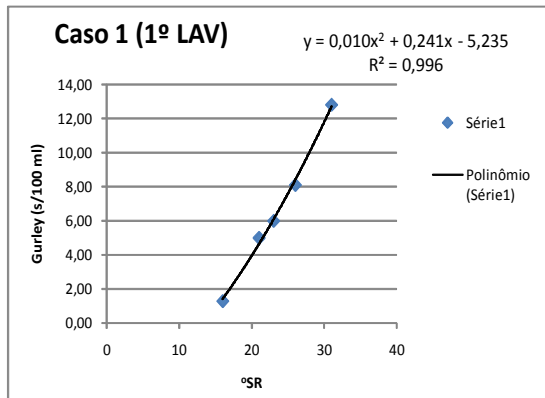
Kappa 21



Kappa 18



Kappa 11



APÊNDICE B

Apresentação elaborada a partir deste estudo para defesa



INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL NA QUALIDADE DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

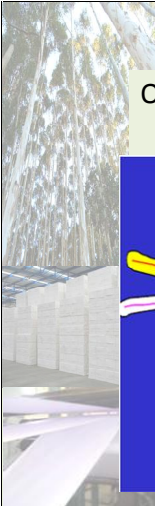
Gabriela Lombardo Maranesi
Julho 2010

Sumário

- ✓ Introdução
- ✓ Fator Motivador
- ✓ Objetivos
- ✓ Materiais e Métodos
Condições de Processo, Métodos Analíticos,
Amostras Coletadas
- ✓ Resultados e Discussão
Caracterização Inicial, Carboidratos, Curvas
de Refino, Propriedades Físico-Mecânicas a
30°SR, Propriedades Morfológicas
- ✓ Conclusões

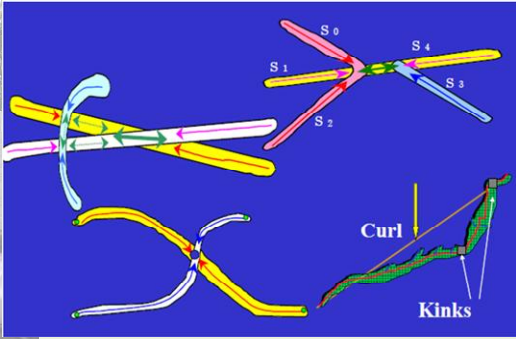
Introdução

- ✓ Processo produtivo: condições extremamente agressivas \Rightarrow cozimento em elevadas pressões e temperaturas, reação com agentes de branqueamento e sucessivas operações de prensagem na máquina secadora;
- ✓ Fabricantes de celulose: entender o impacto de cada etapa do processo produtivo nas características do produto;
- ✓ Melhoria contínua da qualidade, atendendo requisitos dos clientes.




Fator Motivador

O que ocorre com a fibra ao passar pelo processo produtivo?




Fonte: www.celso-foelkel.com.br



Objetivos

- ✓ Comportamento da polpa ao longo do processo ⇨ diferentes *kappas* de polpação
- ✓ Efeito lavagem alcalina: Pré-O
- ✓ Efeito branqueamento: A/D PO D
- ✓ Efeito máquina secadora



1. Como se encontra a fibra ao final?
2. Otimizações de processo?
3. Produto adequado para diferentes segmentos de papéis?



Materiais e Métodos

Materiais e Métodos

Caracterização da polpa:

- ✓ Composição Química
- ✓ Análise Morfológica
- ✓ Comportamento no Refino: propriedades físico-mecânicas e ópticas

Número *kappa*
Polpação

21 ± 0,5
18 ± 0,5
11 ± 0,5

Materiais e Métodos

- ✓ Cozimento *kraft* contínuo Lo-Solids®

Parâmetros de Cozimento	Valores de número <i>kappa</i> (NK)		
	NK 11 ± 0,5	NK 18 ± 0,5	NK 21 ± 0,5
Álcali Efetivo, AE (%)	17	16	15
Concentração AE (g/l)	109	116	115
Sulfidez (%)	35	32	35
Fator H	550	670	450

- ✓ Temperatura cozimento: 155 – 160°C
- ✓ Residual de álcali:
 - zona de impregnação: 4 – 6 g/l
 - zona de cozimento: 8 -10 g/l

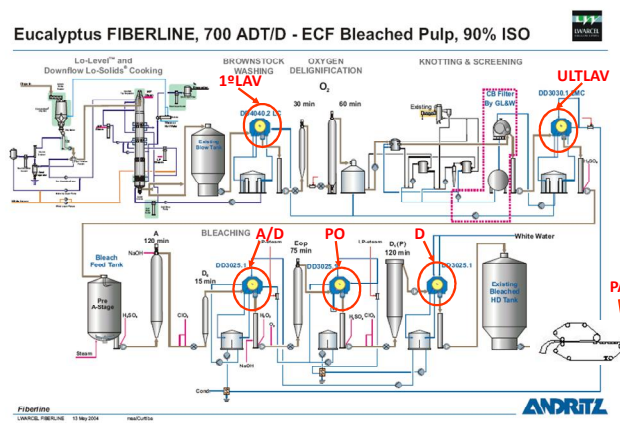
Materiais e Métodos

Análise	Método
NK	Tappi T236 om-99
Viscosidade	Tappi T230 om-99
Alvura	ISO 2470:2001 (Technidyne Colortouch PC)
Carboidratos	Cromatografia de ions (Tappi T249 cm-00)
Morfologia de Fibras	Manual do analisador KAJAANI FS300
Espessura Folha	ISO 534:1988
Gramatura	ISO 536:1976

Materiais e Métodos

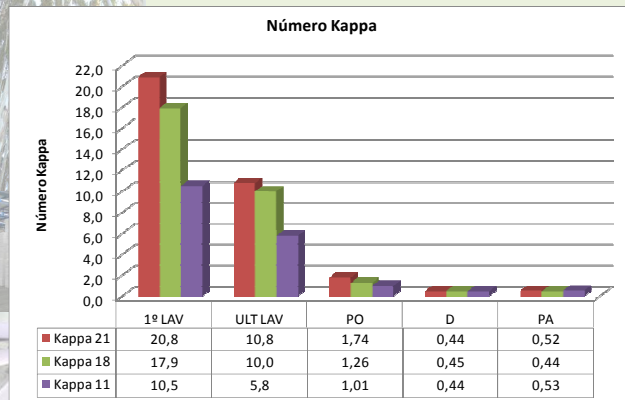
Análise	Método
Refino	Moinho JOKRO (ISO 5264-3) 5, 10, 15, 20 e 33 min
Formação de Folhas	ISO 5269:2001
Resistência à Drenagem (°SR)	ISO 5267- 1:1999
Opacidade	ISO 2471:1988 (Technidyne Colortouch PC)
Índice de Tração	ISO 1924-1:2001 (L&W)
Índice de Rasgo	ISO 1974:1990 (Regmed)
Índice de Estouro	ISO 2758:2001 (L&W)
Resistência à passagem do ar	ISO 5236:2001 (Gurley)

Materiais e Métodos



Resultados e Discussão

Caracterização Inicial



Carboidratos

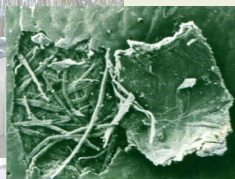
NÚMERO KAPPA 21*				NÚMERO KAPPA 18*			
Etapa	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)	Etapa	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)
1º LAV	79,40	14,24 ^a	3,14	1º LAV	83,53	12,34 ^a	0,30 ^a
D	84,86 ^b	14,40 ^{ab}	0,30 ^b	D	84,49 ^b	13,67 ^{ab}	0,28 ^{ab}
PA	84,60 ^b	14,62 ^{ab}	0,22 ^b	PA	84,75 ^b	13,13 ^{ab}	0,57 ^{ab}
CV (%)	0,41	5,00	12,57	CV (%)	0,12	3,49	35,95

NÚMERO KAPPA 11*			
Etapa	Glicose (%)	Xilose (%)	Demais Açúcares (%)
1º LAV	83,69 ^a	12,90 ^a	0,35 ^a
D	84,40 ^{ab}	14,11 ^b	0,27 ^a
PA	84,37 ^{ab}	13,57 ^{ab}	0,37 ^a
CV (%)	1,48	1,44	6,32

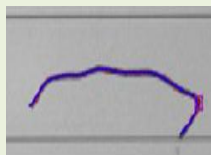
*Médias sobrescritas pela mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Demais Açúcares:
arabinose, galactose e manose

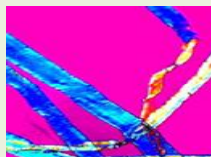
Resumo Propriedades Morfológicas



Fonte: OLIVEIRA, R.C., 2007

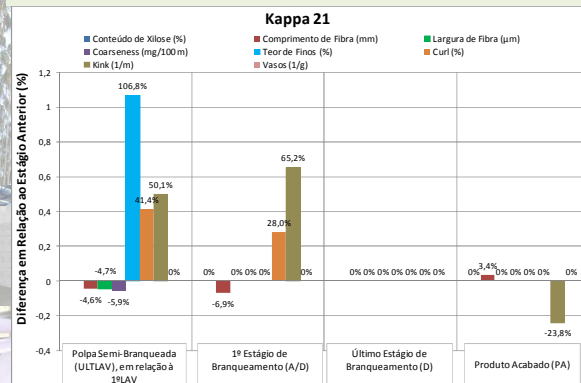


Fonte: Metso Automation

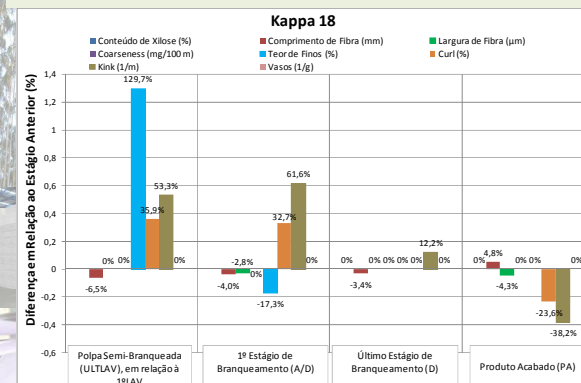


Fonte: Eucalyptus Online Book (FOELKEL, 2007), fornecido pela Paprican, Canadá

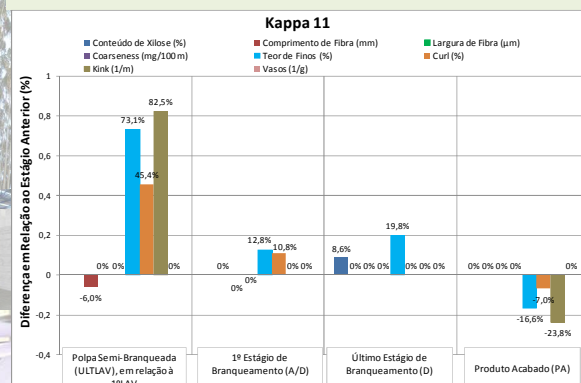
Resumo: Análises Morfológicas

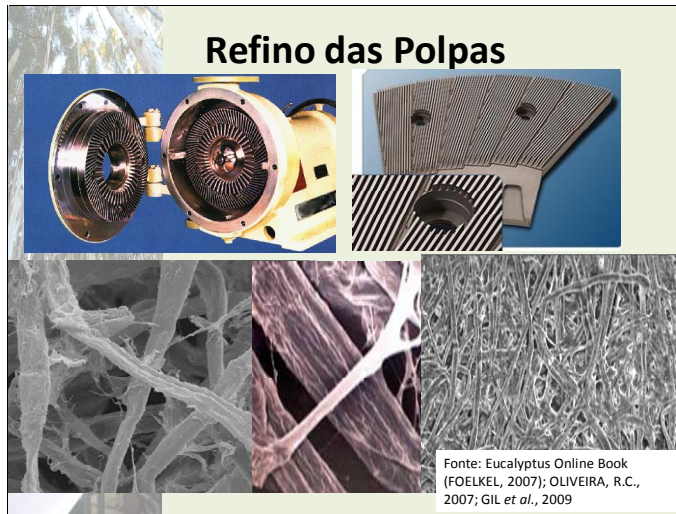


Resumo: Análises Morfológicas



Resumo: Análises Morfológicas



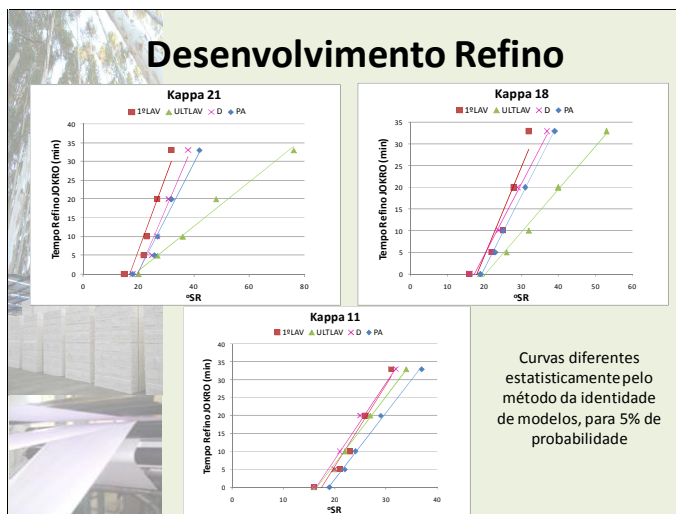


Curvas de Refino:

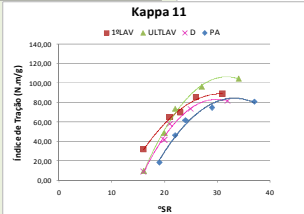
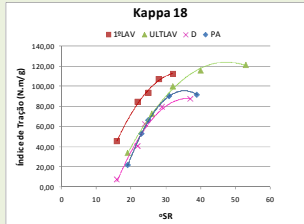
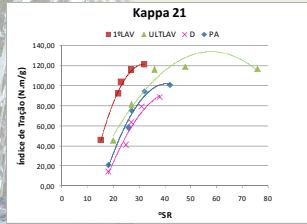
Tempo de Refino x °SR
Índice de Tração x °SR
Opacidade x °SR
Bulk x °SR

✓ 4 etapas do processo: 1ºLAV, ULTLAV, D e PA

✓ NK 21, 18 e 11

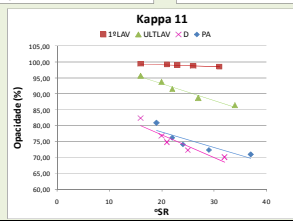
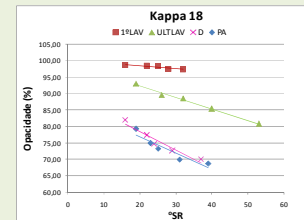
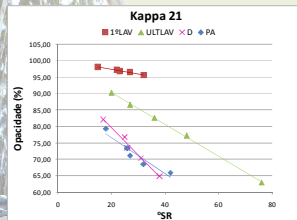


Índice de Tração



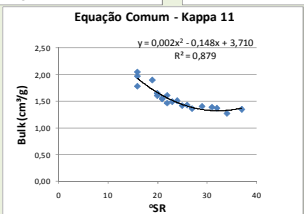
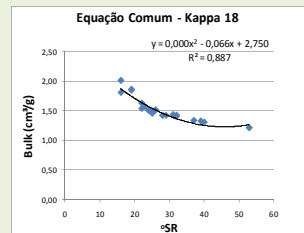
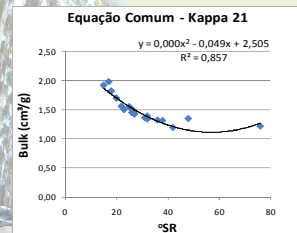
Curvas diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade

Opacidade



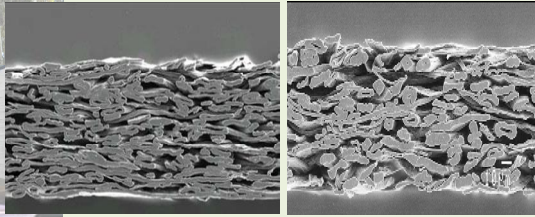
Curvas diferentes estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade

Bulk



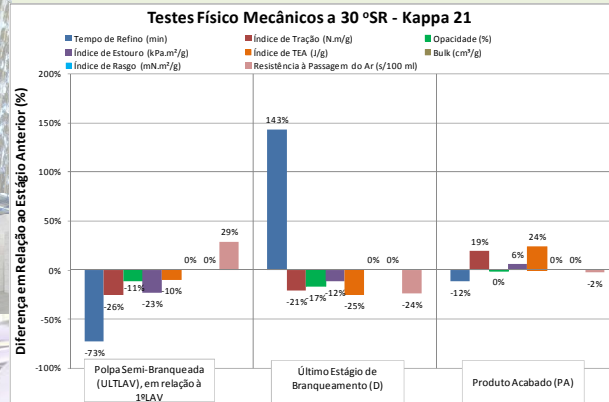
Curvas iguais estatisticamente pelo método da identidade de modelos, para 5% de probabilidade

Resumo Propriedades Físico-Mecânicas à 30 °SR

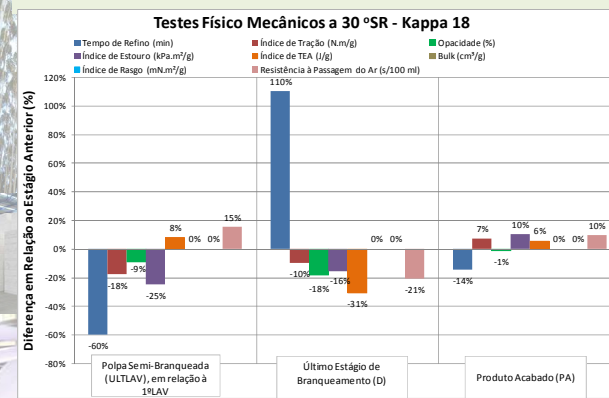


Fonte: Eucalyptus Online Book (FOELKEL, 2007)

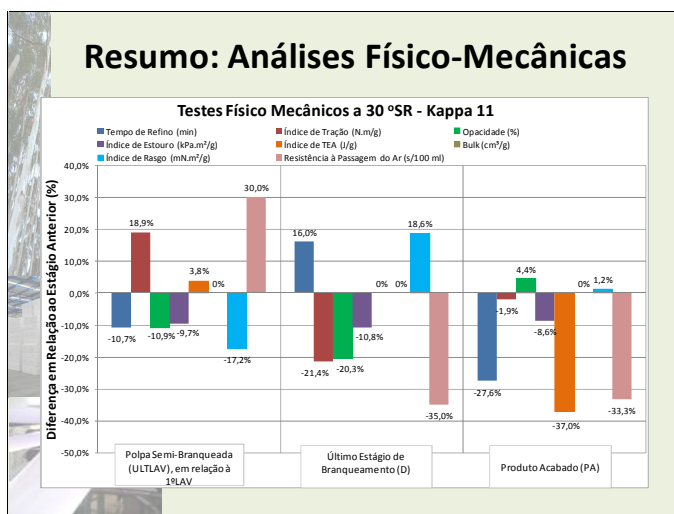
Resumo: Análises Físico-Mecânicas



Resumo: Análises Físico-Mecânicas



Resumo: Análises Físico-Mecânicas



Conclusões

- ✓ Conteúdo de xilose, NK 21 e 18: não há diferença significativa ao longo do processo;
- ✓ Comprimento de fibra: redução ao passar pelo processo. Elevação após passar pela máquina secadora (exceto NK 11). Teor de finos: aumento após Pré-O (todos os NKs);
- ✓ Deformações de fibra, *curl* e *kink* : aumento após Pré-O e após A/D (exceto *kink* NK 11). Redução após PA (exceto *curl* NK 21);
- ✓ Pré-O interfere mais na morfologia da fibra;

Conclusões

- ✓ Conteúdo de vasos e volume específico aparente: sem alteração significativa ao longo processo (todos os NKs);
- ✓ Refino: rápido desenvolvimento para a polpa ULTLAV. Diminui diferença para menor NK;
- ✓ Tração e Opacidade: maiores valores 1ª LAV (maior energia no refino) e ULTLAV. Após branqueamento, há redução dos valores;
- ✓ Em geral, NK 21 e 18, comportamentos similares.