

DIEGO PIERRE DE ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
POLPA KRAFT BRANQUEADA 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

DIEGO PIERRE DE ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESLIGNIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
POLPA KRAFT BRANQUEADA 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: 08 de julho de 2010

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

Dedico esta tese ao meu pai José Silvério Ferreira de Almeida, que lutou muito para que eu chegasse aonde cheguei e tenho certeza que está olhando por mim e minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Helena Soares Pierre de Almeida e irmãs Sabrina e Lorena, pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim e que tudo daria certo.

À minha família, em especial minha avó e avô, à tia Bete e Roseli pelo carinho, ajuda e pela torcida.

À Paula, pelo amor, apoio, por estar sempre ao meu lado e fazer parte dessa vitória.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela excelente qualidade de ensino prestado.

Ao meu orientador, professor José Lívio Gomide, pela orientação, pelo incentivo e principalmente, pelos ensinamentos que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

À Cenibra, pelo fornecimento dos cavacos e licores utilizados no estudo, especialmente ao colaborador Flávio M. Correa.

Aos professores conselheiros Rubens Chaves de Oliveira e Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos e incentivo durante o curso e o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel, pelo apoio, amizade e pela atenção no desenvolvimento deste trabalho de tese.

Enfim, agradeço a todos que participaram desta vitória.

BIOGRAFIA

Diego Pierre de Almeida nasceu em 19 de abril de 1985 em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2002 concluiu o 2º grau no Colégio Equipe em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2004, iniciou o curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa. Foi bolsista da FAPEMIG por dois anos (2005 e 2007). Foi estagiário por dois anos no Laboratório de Celulose e Papel na área de Tecnologia da Polpação. Concluiu a graduação em Engenharia Florestal em julho de 2008.

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

ÍNDICE

LISTA DE QUADROS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1. PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT	4
3.2. PROCESSO DE POLPAÇÃO LO-SOLIDS®	5
3.3. O USO DE ADITIVOS	6
3.4. PRODUÇÃO DE POLPAS COM NÚMEROS KAPPA MAIS ELEVADOS.....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1. DENSIDADE BÁSICA E APARENTE DOS CAVACOS	12
4.2. POLPAÇÃO KRAFT	12
4.2.1. Etapas do cozimento laboratorial	14
4.2.2. Lavagem e depuração.....	16

4.3. NÚMERO KAPPA E VISCOSIDADE	17
4.4. LICOR NEGRO RESIDUAL	17
4.5. BRANQUEAMENTO.....	17
4.5.1. Deslignificação com oxigênio em estágio único (O)	18
4.5.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D_{HT})	19
4.5.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP).....	19
4.5.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D)	20
4.6. REFINO	21
4.7. FORMAÇÃO DE FOLHAS PARA TESTES FÍSICOS	21
4.8. TESTES FÍSICO-MECÂNICOS E ÓTICOS	22
4.9. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA	26
5.2. POLPAÇÃO KRAFT	26
5.2.1. Viscosidade da polpa marrom	30
5.2.2. Teor de sólidos do licor negro	31
5.3. BRANQUEAMENTO.....	32
5.3.1. Deslignificação com oxigênio (O)	32
5.3.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D_{HT})	35
5.3.3. Branqueamento com peróxido de hidrogênio (EP).....	35
5.3.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D_{final}).....	36
5.3.5. Consumo e custos do branqueamento.....	37
5.4. ANÁLISE DE CUSTO	38
5.5. PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DAS POLPAS BRANQUEADAS	39
5.5.1. Índice de tração	39
5.5.2. Índice de rasgo	40
5.5.3. Índice de arrebatamento.....	41
5.5.4. Resistência à passagem de ar	43
5.5.5. Volume específico aparente	44
5.5.6. Energia absorvida em regime de tração (TEA)	45
5.5.7. Módulo de elasticidade (MOE)	46
5.5.8. Opacidade	48

5.5.9. Coeficiente de dispersão de luz	49
6. CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA POLPA MARROM PARA O BRANQUEAMENTO.....	60
APÊNDICE B – TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO	61
APÊNDICE C – CONDIÇÕES E RESULTADOS DA POLPAÇÃO	62
APÊNDICE D – RESULTADOS DA SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO $OD_{HT}(EP)D$	65
APÊNDICE E – CONSUMO DE REAGENTES E CUSTOS DO BRANQUEAMENTO.....	69
APÊNDICE F – RESULTADOS DOS TESTES FÍSICO-MECÂNICOS.....	71

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – NORMAS SEGUIDAS NOS TESTES FÍSICOS E ÓTICOS	24
QUADRO 1A – CARACTERÍSTICAS INICIAIS DA POLPA MARROM PARA O BRANQUEAMENTO	60
QUADRO 1C – CONDIÇÕES E RESULTADOS DA POLPAÇÃO	62
QUADRO 1D – RESULTADOS DA SEQUÊNCIA OD _{HT} (EP)D PARA AMOSTRAS K17 E K19.....	65
QUADRO 2D - RESULTADOS DA SEQUÊNCIA OD _{HT} (EP)D PARA AMOSTRAS K22 E K25.....	66
QUADRO 3D - RESULTADOS DA SEQUÊNCIA OD _{HT} (EP)D PARA AMOSTRAS K17AQ E K19AQ	67
QUADRO 4D - RESULTADOS DA SEQUÊNCIA OD _{HT} (EP)D PARA AMOSTRAS K22AQ E K25AQ	68
QUADRO 1E – CONSUMO DE REAGENTES E CUSTOS DO BRANQUEAMENTO PARA AS POLPAS SEM ADIÇÃO DE ADITIVOS	69
QUADRO 2E – CONSUMO DE REAGENTES E CUSTOS DO BRANQUEAMENTO PARA AS POLPAS COM ADIÇÃO DE ADITIVOS	70
QUADRO 1F – RESULTADOS DOS TESTES FÍSICO-MECÂNICOS E ÓTICOS DAS POLPAS SEM ADIÇÃO DE ADITIVOS	71

QUADRO 2F – RESULTADOS DOS TESTES FÍSICO-MECÂNICOS E ÓTICOS DAS POLPAS COM ADIÇÃO DE ADITIVOS.....	72
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONDIÇÕES DOS COZIMENTOS LO-SOLIDS	13
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DAS POLPAS MARROM.....	18
TABELA 3 – CONDIÇÕES DA ETAPA PRÉ-O ₂	18
TABELA 4 – CONDIÇÕES DA ETAPA D _{HT}	19
TABELA 5 - CONDIÇÕES DA ETAPA EP	20
TABELA 6 – CONDIÇÕES DA ETAPA D	20
TABELA 7 - RESULTADOS DOS COZIMENTOS	27
TABELA 8 – DIFERENÇA DOS RESULTADOS DOS COZIMENTOS SEM E COM ADITIVOS.....	30
TABELA 9 – SÓLIDOS DO LICOR NEGRO AO FINAL DO COZIMENTO.....	31
TABELA 10 – NÚMERO KAPPA DAS POLPAS MARROM E PRÉ-O ₂	32
TABELA 11 – ALVURAS DAS POLPAS	33
TABELA 12 – VISCOSIDADE DAS POLPAS	34
TABELA 13 – SÓLIDOS DO LICOR DA ETAPA PRÉ-O ₂	34
TABELA 14 – CONSUMO DE REAGENTES DO BRANQUEAMENTO	37
TABELA 15 – ANÁLISE DE CUSTO.....	38
TABELA 1B – TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO DA POLPAÇÃO	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- RENDIMENTO E VISCOSIDADE EM RELAÇÃO AO NÚMERO KAPPA (FANTUZZI, H. 1997).....	9
FIGURA 2 – PERFIL DE TEMPERATURA E DO FATOR H DOS COZIMENTOS.....	16
FIGURA 3 – EFEITO DO ÁLCALI EFETIVO E DO RENDIMENTO DEPURADO NO NÚMERO KAPPA.....	28
FIGURA 4 – VISCOSIDADES DAS POLPAS MARROM.....	30
FIGURA 5 – NÚMEROS KAPPA DAS POLPAS MARROM E PRÉ-O ₂	33
FIGURA 6 – CORRELAÇÃO ENTRE RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO E SÓLIDOS DA ETAPA PRÉ-O ₂	35
FIGURA 7 – ALVURA NOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO	37
FIGURA 8 – VISCOSIDADE MNOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO	37
FIGURA 9 – ÍNDICE DE TRAÇÃO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.	40
FIGURA 10 - ÍNDICE DE TRAÇÃO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	40
FIGURA 11 - ÍNDICE DE RASGO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	41
FIGURA 12 - ÍNDICE DE RASGO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	41

FIGURA 13 - ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	42
FIGURA 14 - ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	42
FIGURA 15 – RESISTÊNCIA À PASSAGEM DE AR VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	43
FIGURA 16 – RESISTÊNCIA À PASSAGEM DE AR VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	44
FIGURA 17 – VOLUME ESPECÍFICO APARENTE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	45
FIGURA 18 – VOLUME ESPECÍFICO APARENTE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	45
FIGURA 19 - ENERGIA ABSORVIDA EM REGIME DE TRAÇÃO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.	46
FIGURA 20 - ENERGIA ABSORVIDA EM REGIME DE TRAÇÃO VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).	46
FIGURA 21 - MÓDULO DE ELASTICIDADE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	47
FIGURA 22 - MÓDULO DE ELASTICIDADE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	47
FIGURA 23 - OPACIDADE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	48
FIGURA 24 - OPACIDADE VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO)	49
FIGURA 25 - COEFICIENTE DE DISPERSÃO DE LUZ VERSUS CONSUMO DE ENERGIA.....	49
FIGURA 26 - COEFICIENTE DE DISPERSÃO DE LUZ VERSUS CONSUMO DE ENERGIA (EFEITO DO ADITIVO).....	50

RESUMO

ALMEIDA, Diego Pierre de. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Influência do grau de deslignificação na produção de polpa Kraft branqueada de eucalipto**. Orientador: José Lívio Gomide. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo principal deste estudo foi analisar a viabilidade técnica de produção de celulose kraft de eucalipto em níveis de número kappa mais elevados (20-25), visando aumento de produção, economia de reagentes para polpação, melhoria da viscosidade e das propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada. Foram utilizados cavacos industriais, caracterizados como “mix de eucalipto”, e licor negro de diluição industrial. Foram avaliados quatro níveis de deslignificação (kappas 17, 19, 22 e 25) e realizados cozimentos LoSolids com e sem o uso de uma mistura de antraquinona e surfactante. Para as polpas produzidas foram avaliados o aumento de produção, a carga alcalina para cozimento, o teor de sólidos do licor negro, o custo do branqueamento, a viscosidade das polpas e as alterações na qualidade final do papel. Os cozimentos com kappa 22 proporcionaram maior ganho em Reais por tonelada de polpa produzida, tanto para os cozimentos sem aditivos (ganho de R\$10,47 para polpa K22), quanto para os cozimentos com aditivos (ganho de R\$12,75 para polpa K22AQ). A carga alcalina foi reduzida em 4,0% para a polpa K22 e de 3,6% para a polpa K22AQ, proporcionando menor carga para a caldeira de recuperação e sem a produção de rejeitos. Houve redução do teor de sólidos do licor negro, mas em valores que não vão interferir na matriz energética da

fábrica. O custo dos reagentes do branqueamento aumentou (aumento de R\$12,49 para polpa K22 e R\$16,56 para polpa K22AQ), porém o saldo ao final do processo foi positivo. A viscosidade da polpa K22 foi 3,2 cP maior que a referência e para a polpa K22AQ o aumento foi de 3,8 cP. O aumento do número kappa para 22 proporcionou melhoria nas propriedades físico-mecânicas como aumento no módulo de elasticidade, resistência a passagem de ar, índice de arrebetamento e índice de tração e redução do volume específico aparente, quando avaliadas em função do consumo de energia de refino.

ABSTRACT

ALMEIDA, Diego Pierre de. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Influence of degree of delignification in the production of bleached eucalyptus kraft pulp.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

The main objective of this study was to investigate the feasibility of production of eucalyptus kraft pulp at higher kappa number (20-25), aiming to increase production, economy of reagents for pulping, improving the viscosity and the physical-mechanical properties bleached pulp. We used industry wood chips, characterized as "mix of eucalyptus" and diluted black liquor. We evaluated four levels of delignification (kappa 17, 19, 22 and 25) and made LoSolids cooking with and without the mixture of anthraquinone and surfactant. For the pulps produced were evaluated for production increase, the charge for alkaline cooking, the solids content of black liquor, the cost of bleaching, the pulp viscosity and changes in the quality of the final paper. The cooking with kappa 22 showed greater gains in R\$/tad of pulp produced, for cooking without additives (gain of R\$10.47 for pulp K22), and for the pulping with additives (a gain of R\$12.75 for pulp K22AQ). The alkali charge was reduced to 4.0% for pulp K22 and 3.6% for pulp K22AQ, providing less load to the recovery boiler and without the production of shives. There was a reduction of solids content of black liquor, but in amounts that will not interfere in the energy matrix of factory. The cost of the bleaching reagents increased (increase factory. The cost of the bleaching reagents increased (increase of R \$ 12.49 for

pulp K22 and R\$16.56 for pulp K22AQ), but the balance at the end of the process was positive. The pulp viscosity was 3.2 cP K22 greater than the reference, and for pulp K22AQ the increase was 3.8 cP. The increase in kappa number to 22 provided an improvement in physical and mechanical properties such as increased modulus of elasticity, resistance to air flow, burst index and tensile index and reduced bulk, when evaluated as a function of energy consumption refining.

1 - Introdução

O setor nacional de celulose e papel é de grande importância econômica para o país. De acordo com informações da Associação Brasileira de Celulose e Papel, BRACELPA, o setor é composto por 220 empresas que empregaram diretamente cerca de 110 mil pessoas, presentes em todas as regiões do Brasil. O saldo da balança comercial para 2008 foi de US\$ 4,1 bilhões, refletindo um crescimento de 21,1% sobre 2007.

O Brasil chega em 2010 como quarto maior produtor de celulose do mundo, sendo o primeiro em celulose de eucalipto. Atualmente, estão plantados 2 milhões de hectares de Pinus e Eucaliptos, e o País é o 11º na fabricação de papel (BRACELPA, 2009). Para atender a um mercado consumidor exigente por produtos de qualidade e a menor preço, é preciso conhecer e criar alternativas para as matérias-primas e os processos de produção. O investimento em pesquisa foi fundamental para transformar o Brasil em país referência no setor de celulose e papel.

Nos dias de hoje, a disputa por uma melhor posição no mercado depende do desempenho de cada empresa. O custo de produção aumentou consideravelmente nos processos industriais e a globalização tornou ainda mais acirrada a competitividade entre as empresas. Esses fatores levam projetistas e pesquisadores a se preocuparem muito com a questão da conservação de energia, minimização do consumo de químicos e com ganhos em produtividade, mantendo sempre a qualidade do produto final.

As indústrias brasileiras de celulose processam a madeira de eucalipto para produção de polpa celulósica kraft a níveis de deslignificação baixos,

geralmente a números kappa entre 16 e 18. Normalmente, as justificativas para o processamento a este baixo número kappa são o custo relativamente baixo da madeira de eucalipto no Brasil, o baixo teor de rejeitos de depuração da massa marrom, a maior estabilidade do processo, principalmente do número kappa, e a menor demanda de reagentes de branqueamento.

A busca constante por um produto de maior qualidade e de baixo custo tem sido na evolução histórica da fabricação de celulose, o elemento direcionador de muitos esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias. Com este trabalho, foi proposto o aumento de rendimento do processo e economia de reagentes da polpação com o uso da mesma matéria prima.

2 - Objetivos

O objetivo principal desse estudo foi analisar a viabilidade técnica de produção de celulose kraft de eucalipto em níveis de número kappa mais elevados (20-25) que os convencionalmente utilizados pelas empresas nacionais de celulose (16-18), visando economia de reagentes da polpação, aumento de rendimento do processo e melhoria de qualidade da polpa.

2.1. Objetivos específicos

Um dos objetivos foi adicionar uma mistura de surfactante+antraquinona para aperfeiçoar o processo, como reduzir reagentes, aumentar rendimento e reduzir o teor de rejeitos. Outro objetivo foi analisar detalhadamente a qualidade da polpa produzida.

3 - Revisão de Literatura

3.1. Processo de polpação Kraft

A polpação química com recuperação dos reagentes de cozimento foi iniciada com observações feitas por Watt (Inglaterra) e Burgess (EUA) que, na década de 1850, utilizaram uma solução alcalina forte de NaOH, capaz de deslignificar a madeira em temperaturas elevadas. A primeira fábrica utilizando o processo soda foi inaugurada em 1860 nos EUA. A polpação soda foi logo substituída pelo processo sulfito, patenteado em 1867, que possuía maior alvura e processamento de branqueamento mais simples.

O processo kraft foi inventado em 1879 na Alemanha, quando foi substituído, na recuperação, o carbonato de sódio pelo sulfato de sódio, para reposição das perdas de sódio no processo. O sulfato foi reduzido a sulfeto por combustão redutiva na caldeira de recuperação. O sulfeto no licor de polpação aumentou a taxa de deslignificação consideravelmente e resultou numa polpa com alta resistência e rendimento, quando comparada ao processo soda. Entretanto, a polpa produzida pelo processo era mais escura comparada à polpa oriunda do processo soda e sulfito. Outro inconveniente é que o processo de polpação kraft causa emissões de gases mal cheirosos, derivados de compostos de enxofre e, por esta razão, o desenvolvimento do processo foi lento (MARCOCCIA *et al.*, 2000).

3.2. Processo de polpação Lo-Solids®

Diversos estudos em laboratório demonstraram os efeitos da concentração dos sólidos dissolvidos da madeira (subprodutos das reações de polpação) no desempenho do cozimento. Principalmente a concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento durante a deslignificação, influenciando a qualidade do processo. Autores como Hartler (1978), Sjöblom *et al.* (1983, 1988, 1990), Irvine *et al.* (1994), Olm *et al.* (1988) e Carneiro (1992) comprovaram perda da seletividade do processo causada pela concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento.

De acordo com Marcoccia *et al.* (1996a) foram realizados criteriosos estudos em laboratório (MARCOCCIA, 1998; MARCOCCIA, 1996b) revelando que o teor de sólidos dissolvidos (lignina, celulose, hemicelulose, extrativos, metais e minerais) removidos da madeira e transferidos para o licor de cozimento, presentes na fase de deslignificação principal, contribuem significativamente para:

- decréscimo na viscosidade e resistência da polpa;
- aumento no consumo de licor branco;
- decréscimo na branqueabilidade da polpa;
- decréscimo na alvura da polpa marrom;
- decréscimo na alvura final da polpa branqueada.

De acordo com Marcoccia *et al.* (1996b), o objetivo primário do processo de polpação Lo-Solids® é minimizar a quantidade e a concentração dos sólidos dissolvidos da madeira nos estágios principal e final de deslignificação. Como em outros tipos de processos kraft contínuo modificado, também é necessário garantir:

- distribuição uniforme de temperatura e dos reagentes de cozimento;
- um perfil de álcali constante ao longo do vaso de cozimento;
- concentração mínima de lignina dissolvida no final do cozimento;
- o mínimo de picos de temperatura de cozimento;
- manter a concentração suficiente de álcali na fase principal e residual de deslignificação.

Segundo os mesmos autores, muitos desses objetivos básicos são similares aos processos de Cozimento Contínuo Modificado (MCC) e ao Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC). Entretanto, no processo Lo-Solids[®] ocorre um decréscimo na concentração de todos os sólidos dissolvidos da madeira no estágio principal e final de cozimento e o objetivo é decrescer a concentração de lignina dissolvida no estágio final de cozimento.

O princípio básico da polpação Lo-Solids[®] envolve extrações múltiplas de licor residual. Reposição e diluição com licor branco pré-aquecido e licor de lavagem segue cada extração. A combinação de fluxos de reposição (licor branco + licor de lavagem) propicia baixas concentrações de sólidos dissolvidos. Além disso, fluxos de reposição aumentam a relação licor/madeira que ajuda a diluir os subprodutos formados durante a seqüência do cozimento, decrescendo, assim, as concentrações desses produtos nos estágios de deslignificação principal e residual (MARCOCCIA *et al.*, 1996b).

Segundo Pimenta (2006) a deslignificação no cozimento Lo-Solids[®] ocorreu em 4 fases. Uma fase inicial de deslignificação ocorreu na etapa de impregnação, com baixa remoção de lignina (9,2% do teor inicial), caracterizando a fase de “Deslignificação Inicial”. As três primeiras etapas das zonas de cozimento do digestor caracterizaram a fase de “Deslignificação Principal”. A fase de deslignificação principal foi formada por duas fases, delimitadas pela inclinação da curva de remoção da lignina. No período final de cozimento na segunda metade da zona de cozimento inferior a quantidade de lignina removida foi pequena (2,8%) comparada com o restante do processo, caracterizando este período como a fase de “Deslignificação Residual” (PIMENTA, 2006).

3.3. O uso de aditivos

Segundo Gomide (1980a), vários compostos químicos têm sido extensamente investigados e propostos como aditivos para melhoria dos processos convencionais de polpação de madeira, incluindo boroidreto de sódio, hidrazinas, polissulfetos, bissulfetos, fenazinas, organometálicos, derivados de lignina, antraquinonas, surfactantes, etc.

Os aditivos que tem apresentado maior eficiência e despertado grande interesse entre os estudiosos da teoria da polpação e entre os produtores de celulose são os compostos quinônicos, e entre eles merece destaque a antraquinona (AQ), que já é utilizada em vários países como Japão, Finlândia, Estados Unidos, Espanha, Brasil, entre outros. A AQ é usada como aditivo dos processos kraft e soda de polpação de madeira devido à sua alta atividade catalítica, atuando nas reações de deslignificação e ainda protegendo as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal. A AQ pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados individualmente em escala industrial, tais como melhoria da qualidade de celulose, aumento de rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção, entre outros.

O princípio de atuação da antraquinona, comumente aceita, foi descrito por Landucci (1980) como sendo um ciclo redox entre carboidratos e ligninas. Ocorre a oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, de aldeído a ácido carboxílico, restringindo as reações de despolimerização terminal (peeling reaction), favorecendo o rendimento do processo. O produto desta reação, a antrahidroquinona (AHQ), promove redução das ligninas, causando clivagem das ligações b-aril éter e acelerando sua dissolução no meio.

A eficiente ação deslignificante da antraquinona, tanto em processo kraft como soda, foi constatada por Gomide e Oliveira (1980b), trabalhando com madeira de *Eucalyptus urophylla*. Estes autores detectaram, também, aumentos nas resistências, principalmente com relação ao rasgo e ao arrebatamento, tendo sido mínimos os ganhos em relação à resistência à tração. Vários estudos já foram realizados na utilização da AQ mas ainda é necessário estabelecer as melhores condições de polpação, tanto a nível ambiental, como econômico e tecnológico. Segundo Fiserová & Luzaková (2000), o programa de digestão baseado em aditivos de polpação é uma nova tecnologia e ainda está em estado embrionário.

A AQ cristalina apresenta baixa solubilidade no licor de cozimento. Esse inconveniente foi minimizado pelo desenvolvimento da AQ em forma dispersa, que permite uma distribuição mais uniforme deste aditivo no digestor.

A AQ é uma substância orgânica de peso molecular 208,23, insolúvel em água, apresentando coloração amarela, cristalina em agulhas rombiformes, temperatura de fusão 286°C, temperatura de ebulição 379,8°C (760 mm Hg), densidade 1,438 e sua fórmula molecular é C₁₄H₈O₂.

Segundo SILVA JÚNIOR (1997) uso de aditivos, tais como os surfactantes, que alteram a tensão superficial do licor de cozimento bem como o ângulo de contato entre o licor e a madeira e que não interfiram nas reações de polpação, podem contribuir também, de forma significativa para melhoria do processo de penetração do licor de cozimento nos cavacos. O ângulo de contato é resultante de um fenômeno de natureza complexa, a tensão superficial.

3.4. Produção de polpas com números kappa mais elevados

Estudos realizados no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa por Fantuzzi (1997) demonstraram que na produção de celulose de eucalipto a baixos números kappa (15-16) a seletividade do processo é significativamente prejudicada, resultando em rendimento e viscosidade muito inferiores aos que poderiam ser alcançados em níveis de kappa mais elevados, da ordem de 20 a 25. Foi demonstrado que o cozimento deveria ser concluído em kappa aproximadamente 22, antes da etapa de deslignificação residual, quando ocorre grande queda de rendimento e de viscosidade, como mostrado na figura 1. Segundo Foelkel (2009), a deslignificação principal remove cerca de 90% da lignina, resultando num kappa da polpa ao redor de 25. Na fase de deslignificação residual (final do cozimento), para cada unidade percentual de lignina removida será degradada mais ou menos a mesma quantidade de carboidratos. Outros autores demonstram esta tendência durante o cozimento como Pimenta (2006) e Gomide et. al. (2004).

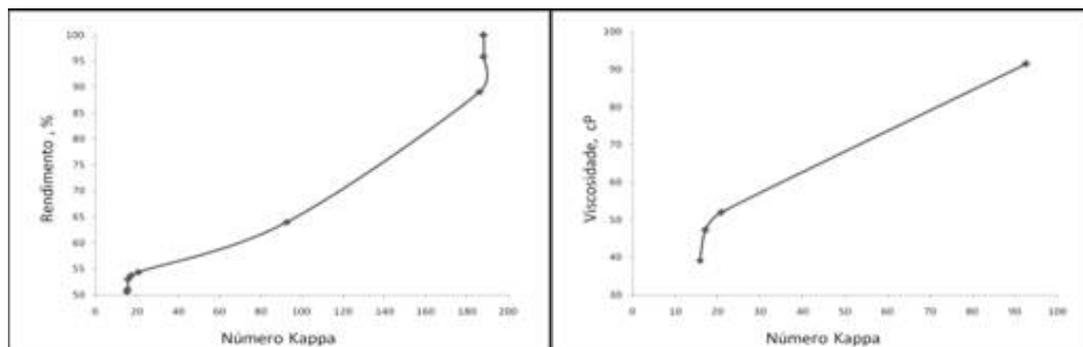


Figura 1: Rendimento e viscosidade em relação ao número kappa (FANTUZZI, H. 1997).

O custo da madeira é o principal componente do custo total da produção de celulose. Segundo Connell e Forsström (2005), o custo da madeira de folhosa pode representar de 40 a 60% do custo total enquanto os reagentes do branqueamento variam de 5 a 15%. Cozimentos de folhosas com elevado número kappa (20,8) produziram polpas com maior teor de hemiceluloses e maiores viscosidades comparadas com cozimentos com baixo número kappa (12,6). Em testes realizados em fábrica o uso do kappa elevado reduziu o consumo de madeira em 0,2 m³/t, o que representou uma redução de 2,5% do custo com a madeira. Os autores concluíram, de acordo com observações de resultados de laboratório e de fábrica que o rendimento depurado, o branqueamento e a qualidade final do papel são influenciados pelo número kappa da polpa que sai do digestor. De acordo com Pedrazzi (2009), em recente trabalho realizado com madeira de eucalipto, o custo da madeira foi 166% maior que os custos dos reagentes de branqueamento, para alvura 90% ISO. Ainda, segundo Annergren et al. (1998), a madeira chega a custar quase 600% mais que os reagentes do branqueamento, para polpação de coníferas. Para estes autores, o melhor balanço entre consumo de madeira e custo de branqueamento foi conseguido com número kappa na faixa de 23 a 28. Considerando a qualidade das fibras, os autores obtiveram melhores propriedades de resistência com kappa entre 30 e 35.

A escolha do melhor número kappa para produção de celulose branqueada requer um balanço entre rendimento depurado, carga de sólidos enviada para caldeira de recuperação, custo da madeira, custo do branqueamento e qualidade final da polpa.

No Brasil, a polpação da madeira de eucalipto a número kappa mais elevado apresentaria o inconveniente de proporcionar teor de rejeitos mais elevado, o que poderia requerer a instalação de equipamentos de depuração de maior capacidade, provavelmente acima da capacidade de projeto das fábricas em funcionamento. Entretanto, países de alta tecnologia de polpação, como Suécia, Finlândia, Estados Unidos, Japão, etc., processam madeiras de folhosas a número kappa tipicamente 25.

Tecnicamente, a produção de celulose kraft de eucalipto a número kappa próximo a 25 proporcionaria maior seletividade do processo, rendimento mais elevado, viscosidade da polpa mais alta e, provavelmente, melhores resistências das fibras. Um sério inconveniente, em escala industrial ao kappa elevado, da ordem de 20 a 25, seria o expressivo aumento do teor de rejeitos. Entretanto, o inconveniente do maior teor de rejeitos poderia, provavelmente, ser minimizado pela utilização de um estágio duplo de deslignificação intensiva com oxigênio, estudado por Colodette e Gomide (1995). Em estudo feito por Lanna et al. (2001), os autores concluíram que polpação a kappa 21 seria economicamente atrativa, esta alternativa poderia causar dificuldades operacionais pelo aumento de rejeito gerado.

Em estudos realizados por Connell e Forsström (2005), com madeira de folhosa, o estágio de oxigênio foi mais eficiente para kappa mais elevado, proporcionando redução do kappa de 20,8 para 12,6 e de 12,2 para 9,0. Segundo Magnotta et al. (1998), a produção de celulose com números kappa mais altos é uma técnica viável para aumentar o rendimento da polpação e um posterior estágio simples de oxigênio poderia deslignificar a polpa em 65-75%. Nesse estudo, trabalhando com polpa de kappa 40, o teor de rejeitos foi reduzido em 77% com um estágio de oxigênio e em 96% com estágio duplo de oxigênio. Outros autores trabalharam com aumento de rendimento através do aumento do número kappa da polpação, usando a deslignificação com oxigênio como forma de reduzir o kappa de entrada na planta de branqueamento (COURCHENE, 1998; MAGNOTTA et al., 1998; STEFFES et al., 1998; JIANG et al., 2000; ZAWADZKI, 1999) .

Outra possibilidade de minimizar os efeitos desfavoráveis do aumento dos rejeitos seria a reciclagem para o digestor, apesar de alguns

inconvenientes deste processamento. Informações preliminares de estudos no LCP demonstram que a reutilização dos rejeitos no digestor poderia favorecer o rendimento e não ocasionar prejuízos de qualidade da polpa. Uma técnica adicional para maximizar os efeitos benéficos do aumento de rendimento e minimização de rejeitos seria a utilização de auxiliares de cozimento constituídos por uma mistura de antraquinona (AQ) e surfactante, que também foi investigada nesta proposta de estudos.

O aumento de rendimento pela elevação do kappa proporcionaria maior produção da fábrica e diminuiria a carga de sólidos para a caldeira de recuperação, o que poderia compensar o investimento mais elevado na depuração e um aumento do consumo de reagentes de branqueamento.

4 - Materiais e Métodos

Foram utilizados cavacos industriais de madeira de eucalipto, caracterizados como “mix de eucalipto”, coletados no pátio de madeira de uma fábrica de celulose. Os cavacos foram secos ao ar com objetivo de atingir um teor de umidade uniforme e estável e, a seguir, foram homogeneizados num misturador de cavacos e, então, classificados e selecionados de acordo com a norma SCAN-CM 40:94. Os cavacos foram acondicionados em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade e proteção contra ataque de microorganismos.

4.1. Densidade Básica e Aparente dos Cavacos.

A densidade básica dos cavacos foi determinada pela relação entre o peso absolutamente seco e o volume saturado dos cavacos, utilizando-se o método da balança hidrostática estabelecido na norma ABNT-NBR 11941. Para determinação da densidade aparente dos cavacos foi utilizada a norma SCAN-CM 46:92.

4.2. Polpação Kraft

Foram realizados cozimentos em triplicata LoSolids para obter números kappa 17, 19, 22 e 25, sem uso de aditivos e com uma mistura de antraquinona (AQ) e surfactante. Os aditivos foram utilizados em dosagens de 0,04% base

seca de antraquinona e 0,008% base seca de surfactante. Para cada cozimento, foram utilizados 500 gramas de cavacos. Os cozimentos LoSolids foram simulados em digestor MK de 7 litros, aquecido eletricamente por meio de controles eletrônicos e dotado de manômetro, sensor de temperatura, trocador de calor e bomba de circulação. O digestor foi conectado a um conjunto de vasos acumuladores aquecidos e pressurizados, possibilitando injeções parceladas de licor branco.

Os cozimentos foram realizados utilizando condições convencionais do processo LoSolids. O licor branco foi produzido no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) com álcali efetivo de 103,7 g/l, como NaOH e sulfidez de 27,3%. O licor negro fraco, proveniente de uma fábrica de celulose, com o álcali efetivo residual de 1,4 g/l como NaOH e pH 12,9, foi utilizado para completar a relação licor/madeira. As titulações dos licores branco e preto foram realizadas de acordo com as normas SCAN 2:88 e SCAN-N 33:94, respectivamente.

As cargas de álcali efetivo utilizadas para a produção de polpas com números kappa 17, 19, 22 e 25 foram 21, 19, 17 e 16%, respectivamente para os cozimentos sem adição de aditivos e 19,3; 17,5; 15,7 e 15% para os cozimentos com adição do surfactante+AQ. As condições dos cozimentos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições dos cozimentos LoSolids.

Parâmetros de polpação	Impregnação	Cozimento Superior	Cozimento Inferior
Tempo até temperatura (min.)	15	15	-
Tempo à temperatura (min.)	30	60	120
Temperatura (°C)	110	155	156
Divisão alcalina (% AE total)	50	30	20
Relação licor/madeira	4,0	4,0	4,0

4.2.1. Etapas do cozimento laboratorial

4.2.1.1. Vaporização dos cavacos

Foi gerado vapor numa autoclave de 75 litros, que foi conectada, por meio de tubulação flexível, ao registro na tampa do digestor MK. Com esta operação foi simulada a vaporização dos cavacos, injetando-se vapor (pressão de 1.5 kg/cm² e temperatura de 105 a 110°C) por 10 minutos, mantendo-se o registro inferior aberto para permitir o escoamento tanto do excesso de vapor quanto do condensado. Em seguida, o registro inferior foi fechado e a vaporização prosseguiu por mais 20 minutos. Numa primeira etapa exploratória, após a vaporização, os cavacos foram retirados do digestor para determinação do teor de umidade, tendo este teor de umidade sido utilizado para todos os outros cozimentos no cálculo da relação licor/madeira.

4.2.1.2. Transferência de licor

O licor branco de cozimento e o licor negro de diluição foram armazenados em dois vasos acumuladores dotado de aquecimento elétrico e manômetro. Terminada a vaporização dos cavacos, foram injetadas no digestor 50% da carga total de álcali do cozimento e o licor negro diluído para completar a relação licor/madeira, utilizando tubulação flexível que conectava o digestor com o vaso acumulador de licor branco e o vaso acumulador de licor negro. Esta transferência foi realizada por meio de pressurização com nitrogênio dos acumuladores de licor. A transferência do licor ocorreu à temperatura de 80°C que, ao entrar em equilíbrio com os cavacos vaporizados atingiu cerca de 95°C.

Após a transferência do licor, a bomba de circulação foi ligada e iniciado o programa de cozimento no computador.

4.2.1.3. Zona de Impregnação

Na zona de impregnação a temperatura foi elevada de 95°C para 110°C, em 15 minutos, sendo mantida neste patamar por 30 minutos. A pressão nesta etapa foi aproximadamente de 3 kg/cm².

4.2.1.4. Zona de cozimento superior (primeira extração de licor)

Finalizada a fase de impregnação, foi drenado um volume de licor de cozimento do digestor, correspondente ao volume de 30% da carga de licor branco que seria injetado posteriormente, mantendo constante a relação licor/madeira. Como mostrado na Tabela 1, nesta fase foi injetado 30% da carga total de licor branco a uma temperatura de 130° C.

Após a injeção de licor branco, a temperatura estabilizou em torno de 125°C, sendo elevada para a temperatura de cozimento (155°C) em 15 minutos. A temperatura foi mantida por 60 minutos a uma pressão de aproximadamente 6 kg/cm².

4.2.1.5. Zona de cozimento inferior (segunda extração de licor)

Ao término da zona de cozimento inferior, foi drenado do digestor, um volume de licor de cozimento correspondente ao volume de licor branco que seria adicionado para esta fase. Após a drenagem, foram injetados 20% da carga total de licor branco a uma temperatura de 160° C. Após a adição do licor a temperatura do digestor diminuiu um pouco devido ao tempo de transferência. A temperatura desta fase de cozimento inferior (156°) foi alcançada, com aquecimento, em menos de 5 minutos. A temperatura de cozimento desta fase foi mantida por 120 minutos a uma pressão de aproximadamente 6 kg/cm².

Após o término do cozimento, o licor de cozimento no digestor foi descarregado e a remoção da polpa marrom ao final do cozimento foi realizada por sucção a vácuo.

4.2.1.6. Monitoramento da temperatura de cozimento

As temperaturas nas diferentes etapas do cozimento foram monitoradas a cada minuto e transmitidas, por meio do controlador interligado ao digestor, ao software PUPNET II instalado no computador. Estas informações eram armazenadas no computador e, ao término de cada cozimento, forneciam um gráfico do perfil de temperatura e de fator H de todo o processo, como mostrado na Figura 2. Com estas informações foi possível garantir uma boa repetibilidade dos cozimentos. O fator H médio dos cozimentos foi de 820.

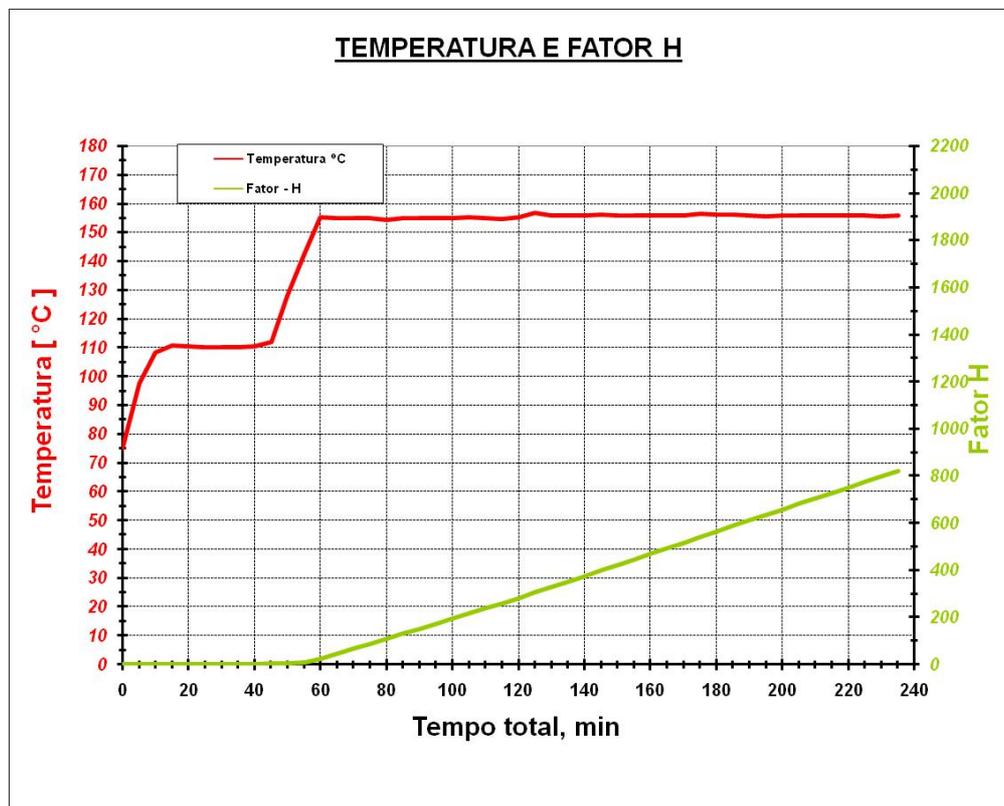


Figura 2: Perfil de temperatura e do fator H dos cozimentos

4.2.2. Lavagem e depuração

Após remoção do digestor, a polpa foi lavada com água em abundância à temperatura ambiente, utilizando caixa com tela de aço inox de 150 mesh ao fundo para completa remoção do licor residual. A individualização das fibras foi

realizada em *hidrapulper* laboratorial de 25 litros de capacidade em consistência de 0,6%. Após operação de depuração, realizada em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,2 mm, os rejeitos foram coletados.

A polpa marrom após lavagem, desfibramento e depuração foi desaguada em centrífuga a uma consistência de 30-35% e armazenada em saco de polietileno. Esta polpa foi pesada e retiradas amostras para determinação de teor de umidade para o cálculo de rendimento.

4.3. Número kappa e viscosidade

As análises de número kappa e viscosidade foram feitas de acordo com as normas da Technical Association of the Pulp and Paper Industry (1998-1999), TAPPI T236 cm-85 e TAPPI T230 om-94, respectivamente.

4.4. Licor negro residual

Os licores residuais foram titulados conforme a norma SCAN N 33:94 e os teores de sólidos no licor negro foram determinados pela secagem em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante.

4.5. Branqueamento

As 8 amostras de polpas (K17, K19, K22, K25, K17AQ, K19AQ, K22AQ, K25AQ) foram branqueadas até alvura 90% ISO utilizando da mesma seqüência de branqueamento $\text{OD}_{\text{HT}}(\text{EP})\text{D}$, branqueamento típico nas fábricas nacionais. Foi utilizada a mesma seqüência para todas as amostras, diferenciando na carga de dióxido para que todas cheguem à alvura 90% ISO. As características destas polpas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das polpas marrom.

Polpas	Alvura, % ISO	Número kappa	Viscosidade Dinâmica, cP	Viscosidade Intrínseca, dm ³ /kg
K17	37.5	16.8	36.9	1169.1
K19	36.7	18.7	52.2	1313.6
K22	34.2	22.0	58.1	1357.6
K25	31.0	25.1	66.7	1415.0
K17 AQ	37.3	17.1	41.8	1221.1
K19 AQ	35.3	19.0	46.7	1267.5
K22 AQ	33.0	22.2	61.9	1383.9
K25 AQ	30.2	25.1	65.3	1406.1

4.5.1. Deslignificação com Oxigênio em Único Estágio – (O)

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 300 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 3. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor desejado. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e lavada com o equivalente a 9 m³ de água por tonelada de polpa. A deslignificação com oxigênio foi efetuada em duplicata. As condições do estágio de deslignificação foram as mesmas para as 8 polpas.

Tabela 3 - Condições da etapa Pré – O₂

Condições da pré-O ₂	Valores
Consistência, %	10
Pressão, atm	6
Temperatura, °C	95
Tempo, min	60
O ₂ , kg/tas	1,8

4.5.2. Branqueamento com dióxido de cloro – (D_{HT})

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 280g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 4. O licor de branqueamento, contendo ClO₂, H₂O, NaOH ou H₂SO₄, foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini-amostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A polpa foi então lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. Essas etapas foram efetuadas em duplicata.

Tabela 4 - Condições da etapa D_{HT}

Condições do D _{HT}	Valores
Consistência, %	10
Temperatura, °C	90
Tempo, min	120
Fator kappa	0,24

4.5.3. Extração alcalina com Peróxido de Hidrogênio – (EP)

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 280g de polpa, absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 5. Foi adicionada à polpa água para ajuste de consistência, já contendo NaOH e H₂O₂. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura de 85°C e transferido para um banho de vapor dotado de termostato, onde foi mantido por 90 minutos. Ao final do tempo de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH, e a polpa foi

lavada com água destilada, numa proporção de 9 m³ de água por tonelada de polpa.

Tabela 5 - Condições da etapa EP

Condições do EP	Valores
Consistência, %	10
Temperatura, °C	85
Tempo, min	90

4.5.4. Branqueamento com dióxido de cloro – (D final)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 150g de polpa, absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 6. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂O, NaOH ou H₂SO₄ foi adicionado à polpa, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura de 80°C e transferido para um banho de vapor. O requerimento de NaOH ou H₂SO₄ para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini-amostras de polpa (amostras de 10g). Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido por 120 minutos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa.

Tabela 6 - Condições da etapa D

Condições do D	Valores
Consistência, %	10
Temperatura, °C	80
Tempo, min	120

4.6. Refino

As oito polpas branqueadas a 90% ISO foram refinadas em moinho PFI. Pesou-se uma amostra com equivalente a 30 gramas de polpa absolutamente seca. A amostra foi desagregada em desagregador programado para atuar com 30000 revoluções e com consistência de polpa de aproximadamente 0,8%.

A polpa desagregada foi despejada em um copo contendo uma tela no fundo apropriada para drenagem. Usando uma bomba de vácuo, a água foi drenada do copo até a polpa formar uma “panqueca” no fundo do copo. A “panqueca” foi removida, pesada e levada ao PFI, onde foi acrescentada água até a consistência de 10%. A polpa foi distribuída uniformemente na parede lateral do estator até a mesma ser totalmente coberta. Os números de revoluções utilizados variaram de acordo com o Schopper Riegler pretendido.

Ao final do refino, a polpa foi novamente levada para o desagregador e sofreu 10000 revoluções. Em seguida, a mistura foi levada para um balde e adicionada água destilada até completar 15 litros. A suspensão foi levada para o homogeneizador.

Com a suspensão devidamente homogeneizada, retirou-se uma alíquota de 1000ml com temperatura de 20°C. Com essa alíquota foi determinado o °SR (norma Tappi T 248 cm-85).

4.7. Formação de folhas para Testes Físicos

Antes de formar as folhas, foi determinada a consistência da suspensão de fibras para estabelecer o volume necessário para confecção de folhas de 1,2 gramas (60g/m²). O procedimento utilizado foi de acordo com a norma Tappi 205 om-81.

O volume determinado da suspensão foi então transferido do homogeneizador para o formador de folhas. No formador foi feita uma nova homogeneização da suspensão após a introdução de mais água, com a finalidade de distribuir uniformemente as fibras na coluna d’água e foi feito o desaguamento. Sobre as fibras retidas na tela, foram colocadas 3 folhas

absorventes (uma nova e duas usadas) e pressionadas cuidadosamente com o auxílio de um peso metálico. Com isso as fibras se prendem na folha absorvente e são removidas facilmente. Duas folhas foram formadas utilizando água destilada para análise das propriedades óticas. Tal procedimento foi realizado até formação de 10 folhas.

Sobre cada folha formada foi colocada uma chapa metálica inox. As folhas absorventes que não estavam em contato com a folha formada foram substituídas por outras mais secas. As folhas foram, então, empilhadas e levadas para a prensa onde permaneceram por 5 minutos em pressão constante. Em seguida, as folhas absorventes foram substituídas por outras secas e a pilha retornou para a prensa, permanecendo por mais 2 minutos na mesma condição. Finalizado o tempo, as folhas absorventes foram removidas e as chapas, contendo a folha de papel formada foram colocadas em um arco para secagem. O arco então foi acondicionado na sala de climatização.

Após a secagem (aproximadamente 24 horas depois) as folhas foram removidas do arco e das chapas, e foram penduradas num varal e mantidas por tempo suficiente para a climatização (temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50\% \pm 2\%$).

4.8. Testes físico-mecânicos e óticos

Para cada amostra, 5 folhas (além das produzidas com água destilada) foram selecionadas com base na distribuição de suas fibras e ausência de erros (falhas, espaços vazios, presença de impurezas, etc.).

Primeiro foram realizados os testes não destrutivos, sendo eles: gramatura, espessura, resistência a passagem do ar e propriedades óticas.

A gramatura foi determinada pesando 5 folhas. O valor foi dividido por 5 e pela área da folha ($0,0201 \text{ m}^2$). O resultado encontrado foi expresso em g/m^2 de papel.

A espessura foi determinada em aparelho analógico. Para cada folha mediu-se a espessura em cinco pontos bem distribuídos (um no centro em outros quatro nas bordas). Determinou-se a espessura média de cada folha e

posteriormente a espessura média das 5 folhas (espessura da amostra). A espessura foi obtida em micrômetros.

A resistência à passagem do ar foi obtida introduzindo a folha no porosímetro de Gurley, que mede o tempo necessário para 100cm³ de ar passar por uma determinada área do papel. Toda folha formada apresenta uma superfície lisa (o lado que esteve em contato com a chapa) e outra mais rugosa. É observado o cuidado de manter a superfície lisa para baixo para a medição.

Os testes óticos foram realizados com as folhas formadas com água destilada. Cada amostra foi constituída de duas folhas. O equipamento Data Color 2000 foi programado para medir em cada leitura as seguintes propriedades: alvura, opacidade, transparência, coordenadas L*a*b e coeficiente de dispersão de luz. Após a calibração do equipamento, cada folha foi analisada sobre fundo negro e sobre fundo branco. Nas leituras com fundo branco é muito importante que o fundo seja 100% opaco e que as amostras mais próximas da superfície de leitura sejam opticamente semelhantes. Tal cuidado diminui as interferências.

Concluídos os testes não destrutivos, procedeu-se com a preparação das amostras para os testes destrutivos. De cada folha foi retirada uma tira central (de largura padrão) para realização dos testes de tração. As duas bordas restantes foram utilizadas uma para o teste de rasgo e outra para o teste de estouro (ou arrebentamento). A metade utilizada para o teste de rasgo ainda foi dimensionada para uma largura padrão (62mm).

O teste de rasgo foi feito utilizando quatro folhas ao mesmo tempo. Primeiro o equipamento Elmendorf foi devidamente calibrado. Foram feitos 5 rasgos e anotados os resultados. Posteriormente foi calculado o índice de rasgo, expresso em mN.m²/g, dividindo as leituras pela gramatura.

Para a determinação do índice de arrebentamento, a outra metade da folha foi colocada no equipamento Mullen que através da aplicação de uma força perpendicular em uma área do papel até o estouro, indicando a força necessária. Posteriormente foi calculado o índice de arrebentamento, expresso em Kpa.m²/g.m, dividindo as leituras pela gramatura.

As amostras obtidas das folhas foram levadas uma a uma para o equipamento Instron modelo 4204. Cada amostra foi colocada cuidadosamente de forma esticada nas garras do Instron. Foi informada ao computador a espessura e a gramatura média das folhas (necessário para os cálculos). Dado o comando, o equipamento tracionou a amostra até ocorrer a ruptura. Em cada leitura foram obtidos o índice de tração (N.m/g), o alongamento (%), a energia de deformação (J/m²) e o módulo de elasticidade (MN.m/kg). Os testes foram realizados respeitando a norma Tappi T 494 om-88.

O Quadro 1 apresenta as normas seguidas nos testes.

Quadro 1 – Normas seguidas nos testes físicos e óticos

Testes	Normas
Testes físicos de papéis	TAPPI T 220 sp-96
Gramatura	TAPPI T 410 om-93
Espessura de folhas de papéis	TAPPI T 411 om-97
Alvura	TAPPI T 452 om-92
Opacidade e coeficiente de dispersão de luz	TAPPI T 519 om-96
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 536 om-96
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência à tração	TAPPI T 494 om-96
Peso específico aparente	TAPPI T 220 sp-96
Volume específico aparente	TAPPI T 220 sp-96

4.9. Análise estatística

Os dados de rendimento obtidos foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância e Teste Tukey ao nível de 95% de confiança.

Para analisar os resultados de refinabilidade e propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas, foi realizada a comparação de equações

de regressão não-linear nos parâmetros. Utilizou-se o teste F para identidade de modelos, conforme metodologia apresentada por Regazzi e silva (2004)

5 - Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da madeira

A madeira utilizada foi um “mix” de eucalipto com teor absolutamente seco de 89,65%, densidade aparente dos cavacos de 184 kg/m³ e densidade básica de 462 kg/m³. Os valores de densidade calculados estão dentro dos limites normais para as principais espécies de eucalipto destinadas à produção de celulose (MOKFIENSKI *et al.*, 2003; BASSA *et al.*, 2005). São valores médios de densidade que representam bem os cavacos normalmente utilizados em fábricas brasileiras de celulose e papel.

5.2. Polpação Kraft

Foram produzidas 8 amostras de polpa marrom com números kappa 17, 19, 22 e 25, sendo 4 provenientes de cozimentos sem adição de aditivos e 4 provenientes de cozimentos com adição de 0,04% de AQ base seca e 0,008% de surfactante base seca. As amostras foram denominadas respectivamente de K17, K19, K22, K25, K17AQ, K19AQ, K22AQ e K25AQ. Os valores médios do número kappa, rendimento depurado, rejeito e álcali efetivo residual para os cozimentos sem e com adição de aditivos estão apresentados na Tabela 7. As Tabelas completas das condições e resultados da polpação com as repetições estão nos anexos.

O cozimento LoSolids é caracterizado por um longo tempo de cozimento a uma temperatura mais baixa, comparado com outros métodos. Estas condições proporcionam cavacos bem cozidos e um baixo teor de rejeitos finos após a depuração, conhecidos como “shives”. Cozimentos industriais normalmente proporcionam aumento do teor de rejeitos quando o kappa é elevado para 22 ou 25. Entretanto, nas simulações laboratoriais, as polpas K17, K19, K22, K17AQ, K19AQ e K22AQ não apresentaram rejeito e somente as polpas K25 e K25AQ apresentaram 0,1% e 0,2% de rejeito, valores baixos e sem inconveniente para as fábricas.

Normalmente, as fábricas brasileiras de celulose trabalham com 0,5% de shives em kappa 16-18. Neste estudo, em escala laboratorial, o aumento do número kappa de 17 para 25 não proporcionou aumento significativo do rejeito, o que poderia ser explicado pela ausência de nós e cavacos superdimensionados. Em escala laboratorial a classificação e remoção dos nós são mais eficientes que em escala industrial. Os nós que entram no digestor, provavelmente não serão cozidos, mas removidos pela peneira de nós ao final do cozimento. Enquanto os cavacos superdimensionados que entram no digestor não são cozidos totalmente e, ao passar pela peneira de nós, irão formar os shives.

Tabela 7: Resultados dos cozimentos

Cozimentos sem adição de aditivos							
Polpas	AE, %	Kappa	Rend. Dep, %	Rejeito	Álcali efetivo residual, g/l		
					Impreg.	Coz. Sup.	Coz. Inf.
K17	21.0	16.8	51.8 ^a	0.0	9.6	11.2	12.5
K19	19.0	18.7	52.2 ^{ab}	0.0	8.6	9.1	9.7
K22	17.0	22.0	53.7 ^c	0.0	6.7	6.2	7.1
K25	16.0	25.1	54.5 ^d	0.1	5.7	4.5	5.6
K17AQ	19.3	17.1	52.4 ^b	0.0	7.8	7.3	9.0
K19AQ	17.5	19.0	53.6 ^c	0.0	6.6	6.1	8.0
K22AQ	15.7	22.2	54.8 ^{de}	0.0	5.7	4.6	6.1
K25AQ	15.0	25.1	55.2 ^e	0.2	4.2	3.0	3.8

Médias com a mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% pelo teste Tukey.

Como pode ser observado na Tabela 7 e Figura 3, o aumento do kappa foi alcançado pelo decréscimo da carga de álcali no cozimento. Usando o

cozimento K17 como referência, houve uma redução de 2% da carga alcalina para o cozimento K19, 4% para o cozimento K22 e 5% para o cozimento K25. Para os cozimentos com aditivos o decréscimo em relação à amostra K17AQ foi de 1,8% para amostra k19AQ, 3,6% para amostra k22AQ e 4,3% para amostra k25AQ.

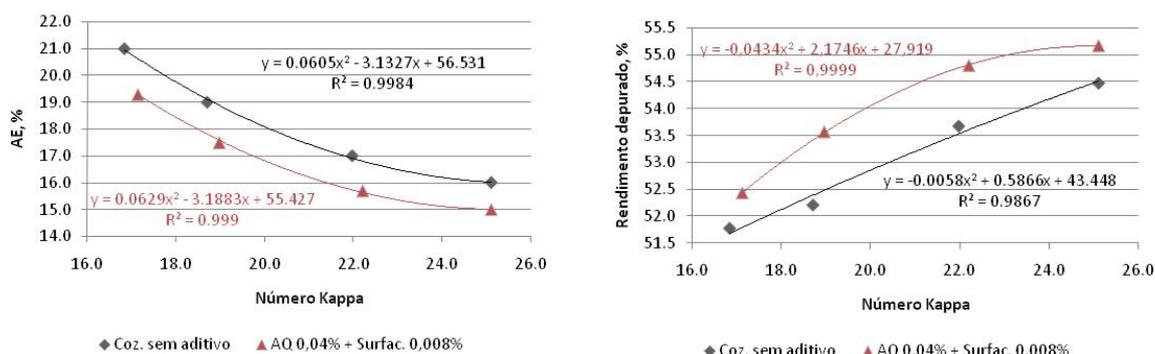


Figura 3: Efeito do álcali efetivo e rendimento depurado no kappa

Para as empresas produtoras de celulose é muito importante a utilização de cargas alcalinas mais baixas na polpação, o que proporciona menor carga para a caldeira de recuperação.

O aumento do número kappa proporcionou significativo ganho de rendimento, como pode ser observado na Tabela 7 e Figura 3. Em comparação com o cozimento de kappa 17, houve incremento de rendimento de 0,4% para o cozimento K19, 1,9% para o cozimento K22 e 2,7% para o cozimento K25.

Para os cozimentos com adição dos aditivos os resultados apresentaram a mesma tendência dos cozimentos sem aditivos. Em comparação com o cozimento K17AQ, houve incremento de rendimento de 1,2% para o cozimento K19AQ, 2,4% para o cozimento K22AQ e 2,8% para o cozimento K25AQ. Estes aumentos de rendimento no digestor são muito importantes para fábrica, já proporcionando significativos aumentos de produção.

A concentração do álcali efetivo residual (AEr) pode ser um indicativo da eficiência do processo. De acordo com trabalhos publicados, um residual baixo e bem controlado de álcali, garante uma maior conservação de carboidratos (celulose e hemiceluloses), resultando em benefícios ao rendimento do processo (ACHRÉN

et al., 1998; SHIN e STROMBERG, 2003) e à resistência do produto final (SHIN e STROMBERG, 2005).

Estudo do cozimento Lo-Solids[®] realizado por Pimenta (2006) apresentou baixa concentração de álcali durante todo o processo, proporcionada por uma baixa carga de álcali aplicada (17,5% AE, como NaOH), mas um efetivo consumo do álcali aplicado.

É necessário garantir um residual satisfatório ao final do cozimento para que não ocorra precipitação das estruturas de lignina dissolvidas no licor sobre as fibras. Essas estruturas de lignina precipitada afetam a branqueabilidade da polpa, pois são de difícil remoção na operação de branqueamento. O pH do licor tem que ser suficientemente elevado para garantir uma boa deslignificação da madeira e evitar, no final do cozimento, precipitação da lignina. De acordo com Gomes *et al.* (2001), em condições normais de cozimento, a precipitação de lignina ocorre a partir de pH 11,0 sendo considerável a partir de pH 9,5.

O álcali efetivo residual no final do cozimento variou de 5,6 a 12,5 g/L e o pH variou de 13,0 a 13,6 para os cozimentos sem aditivos. Para os cozimentos com aditivos o álcali efetivo residual variou de 3,8 a 9,0 g/L e o pH variou de 12,7 a 13,4, valores que não possibilitam a precipitação de lignina. Quanto maior o número kappa, menor foi a concentração do álcali residual, o que representa menor carga de químicos mandados para caldeira de recuperação. O baixo AEr para amostra k25AQ ocorreu devido à baixa carga alcalina utilizada para o cozimento.

Como mostrado na Figura 3 a mistura AQ+Surfactante possibilitou o uso de menor carga alcalina e maior rendimento para o mesmo número kappa. Isto ocorre pela própria natureza de ação do aditivo de preservar os carboidratos e acelerar a degradação da lignina.

Conforme mostrado na Tabela 8 a mistura de aditivos se mostrou bastante eficiente gerando aumento significativo de rendimento e redução da carga alcalina em todas as amostras. O maior ganho de rendimento foi de 1,4% para os cozimentos de kappa 19, seguido de 1,1% para os cozimentos de kappa 22 e de 0,7% para os cozimentos de kappa 17 e 25. A maior redução da carga alcalina foi de 1,7% para os cozimentos de kappa 17, e esta diferença cai

à medida que se aumenta o kappa, chegando numa diferença de 1,0% para os cozimentos de kappa 25.

Tabela 8: Diferença dos resultados dos cozimentos sem e com aditivos

Polpas	AE, %		Diferença, %	Rendimento dep., %		Diferença, %
	Sem aditivo	Com aditivo		Sem aditivo	Com aditivo	
Kappa 17	21.0	19.3	-1.7	51.8 ^a	52.4 ^b	0.7
Kappa 19	19.0	17.5	-1.5	52.2 ^{ab}	53.6 ^c	1.4
Kappa 22	17.0	15.7	-1.3	53.7 ^c	54.8 ^{de}	1.1
Kappa 25	16.0	15.0	-1.0	54.5 ^d	55.2 ^e	0.7

Médias com a mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5% pelo teste Tukey.

5.2.1. Viscosidade da polpa marrom

A elevação do número kappa proporcionou aumentos da viscosidade da polpa marrom, como mostrado na Figura 4. Tomando como referência a amostra K17, o aumento foi de 15,3 cP para a amostra K19, 21,2cP para a amostra K22 e 29,8cP para a amostra K25. Tendo como referência a amostra K17AQ, o aumento foi de 4,9 cP para a amostra K19AQ, 20,1 cP para a amostra K22AQ e 23,5 cP para amostra K25AQ. A viscosidade é utilizada como parâmetro de qualidade das fibras, já que maiores viscosidades indicam menor degradação das cadeias dos carboidratos.

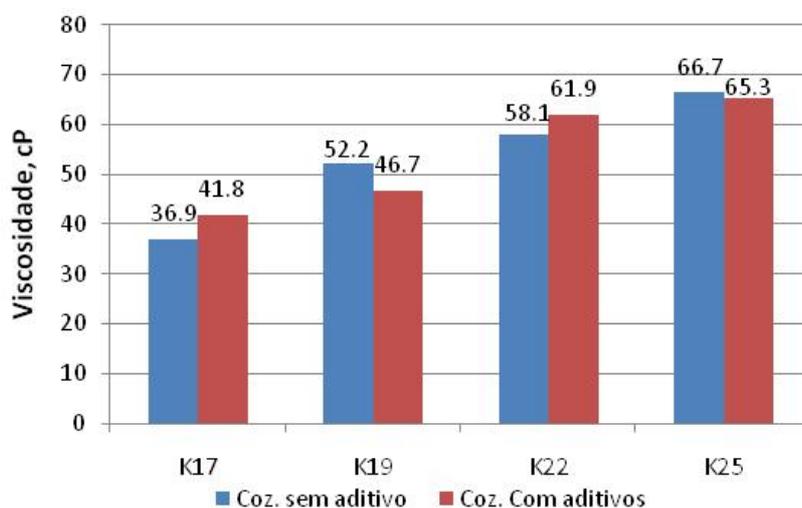


Figura 4: Viscosidades das polpas marrom

5.2.2. Teor de sólidos do licor negro

O teor de sólidos gerado pelo cozimento deve ser acompanhado por ser de grande importância para a caldeira de recuperação. A queima da matéria orgânica no licor enviado para recuperação é responsável pela geração da energia utilizada pela fábrica que, às vezes, gera excessos de energia. Uma mudança nesta carga de sólidos poderia alterar toda matriz energética, porém, conforme mostrado na Tabela 9 houve uma redução de sólidos no licor negro de 1,6% para polpa K25 e de 0,6% para polpa K25AQ, comparando com as polpas de kappa 17. Mesmo com esta variação, os resultados estão dentro da faixa utilizada pelas fábricas, normalmente entre 14 e 16%, portanto não causam prejuízos na matriz energética. Esta redução é considerada um benefício, já que muitas vezes a capacidade de queima da caldeira representa um gargalo para o aumento de produção na fábrica.

Tabela 9: Sólidos do licor negro ao final do cozimento

Polpas	Sólidos, %		Redução, %
	Sem aditivos	Com aditivos	
Kappa 17	16.3	15.6	0.7
Kappa 19	15.9	15.5	0.4
Kappa 22	15.3	15.1	0.2
Kappa 25	14.7	15.0	0.3

Os valores de sólidos para os cozimentos com aditivos foram um pouco inferiores aos valores de sólidos para os cozimentos sem aditivos. Isto se deve à preservação dos carboidratos proporcionada pela mistura AQ+Surfactante, aumentando o rendimento e reduzindo os sólidos orgânicos do licor negro. O álcali efetivo utilizado para os cozimentos com aditivos também foi menor, o que contribuiu para menor carga de sólidos inorgânicos do licor negro. A tabela completa dos valores das repetições do teor de sólidos do licor negro está apresentada nos anexos.

5.3. Branqueamento

Para o branqueamento das polpas foi utilizada uma seqüência padrão bem representativa do cenário brasileiro. Foi utilizado um branqueamento ECF, com seqüência OD_{HT}(EP)D, objetivando alvura ISO 90%. Os resultados completos, estágio por estágio, estão nos anexos.

5.3.1. Deslignificação com oxigênio

O oxigênio é agente oxidante que fragmenta as moléculas de lignina que, a seguir, é extraída pelo hidróxido de sódio. A deslignificação com oxigênio proporcionou significativa queda no número kappa, como mostrado na Tabela 10 e Figura 5. Para as polpas K25 e K25AQ a redução do kappa foi de 43,4% e 43,8%, superiores às reduções de 41,1% e 38,0% das polpas K17 e K17AQ respectivamente. Quanto maior foi o kappa de entrada no branqueamento, maior foi a intensidade da deslignificação com oxigênio.

Tabela 10: Número kappa das polpas marrom e Pré-O₂

Polpas	Número Kappa		Redução, %
	Polpa Marrom	Polpa Pré-O ₂	
K17	16.8	9.9	41.1
K19	18.7	10.6	43.3
K22	22.0	12.4	43.6
K25	25.1	14.2	43.4
K17AQ	17.1	10.6	38.0
K19AQ	19.0	11.6	38.9
K22AQ	22.2	13.0	41.4
K25AQ	25.1	14.1	43.8

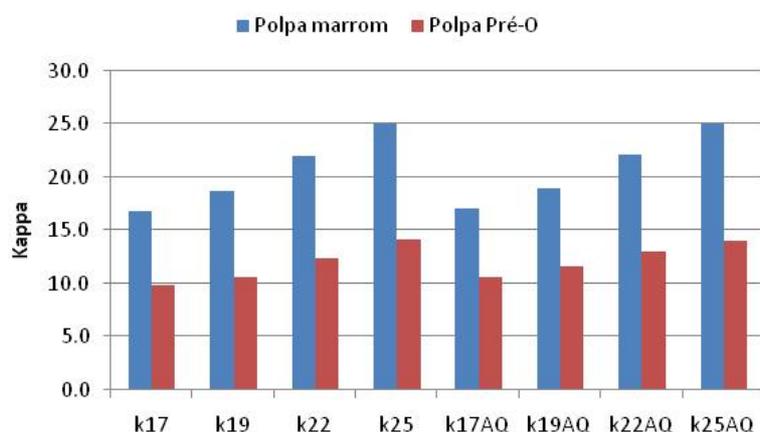


Figura 5: Números kappa das polpas marrom e Pré-O₂

A etapa de deslignificação com oxigênio proporcionou grandes ganhos de alvura, conforme observado na Tabela 11. Os valores de alvura decrescem à medida que o número kappa aumenta. A alvura da polpa K17 aumentou de 37,5 para 53% ISO, um aumento de 15,6% ISO, enquanto que a polpa K25 passou de 31 para 43% ISO. A eficiência da etapa Pré-O₂ foi um pouco menor para as polpas com aditivos. Enquanto o ganho em alvura foi de 12,1% ISO para polpa K25, para polpa K25AQ o ganho foi de 9,6% ISO.

Tabela 11: Alvuras das polpas

Polpas	Alvura, % ISO				
	Polpa Marrom	Pré-O ₂	D _{HT}	(EP)	D
k17	37.5	53.0	74.4	86.0	90.2
k19	36.7	50.3	71.7	86.1	90.0
k22	34.2	46.5	69.2	84.3	90.4
k25	31.0	43.0	64.9	78.4	90.6
k17AQ	37.3	48.8	72.3	85.9	90.4
k19AQ	35.3	47.6	69.6	84.4	90.2
k22AQ	33.0	43.5	66.5	82.1	90.4
k25AQ	30.2	39.7	62.5	79.3	90.6

Embora o estágio Pré-O₂ reduza o teor de lignina e aumente a alvura, esta etapa do branqueamento tem o inconveniente de provocar perda de viscosidade. Na Tabela 12 é mostrada a queda da viscosidade ao longo da seqüência de branqueamento. O aumento do número kappa das polpas resultou em elevação da viscosidade.

Tabela 12: Viscosidades das polpas

Polpas	Viscosidade, cP			
	Marrom	Pré-O ₂	(EP)	D
k17	36.9	25.4	15.4	14.9
k19	52.2	33.4	14.4	14.0
k22	58.1	39.3	19.4	18.1
k25	66.7	40.6	20.0	18.4
k17AQ	41.8	30.0	19.3	13.8
k19AQ	46.7	37.3	16.5	16.2
k22AQ	61.9	39.2	17.6	17.6
k25AQ	65.3	40.1	18.0	17.9

Os teores de sólidos dos licores residuais da etapa Pré-O₂ (Tabela 13), foi calculado e correlacionado com o rendimento gravimétrico desta etapa. Como mostrado na Figura 6, foi observado uma boa correlação entre as duas variáveis. O rendimento da etapa de pré-branqueamento foi maior para as polpas de menores kappa, 99,0% para K17 e K19, e 98,9% para K17AQ e K19AQ. As polpas de maiores kappas tiveram rendimento pouco menor, 98,8% e 98,7% para as polpas K22 e K25, e 98,7 e 98,6% para as polpas K22AQ e K25AQ, respectivamente.

Tabela 13: Sólidos do licor da etapa Pré-O₂

Polpas	Sólidos, %		Aumento, %
	Sem aditivo	Com aditivo	
Kappa 17	0.52	0.53	0.01
Kappa 19	0.52	0.53	0.01
Kappa 22	0.56	0.59	0.03
Kappa 25	0.57	0.66	0.09

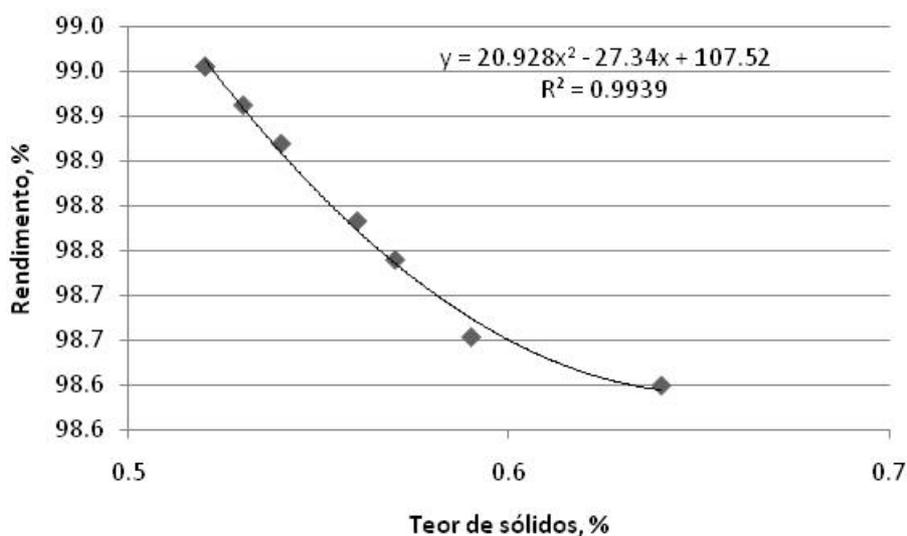


Figura 6: Correlação entre rendimento gravimétrico e sólidos da etapa Pré-O₂

5.3.2. Branqueamento com dióxido de cloro (D_{HT})

O estágio subsequente com dióxido de cloro continuou o processo de deslignificação da Pré-O₂, proporcionando o maior ganho de alvura dentre as etapas de branqueamento (Tabela 11). A alvura aumentou em média 21,9% ISO para as polpas sem aditivos e 22,8% ISO para as polpas com aditivos em relação ao estágio de pré-deslignificação com oxigênio. As polpas de kappa 17 foram branqueadas mais facilmente que as polpas de kappa 25, resultando em alvuras mais elevadas no estágio D_{HT}, como mostrado na Tabela 11.

5.3.3. Branqueamento com Peróxido de hidrogênio (EP)

As alvuras e viscosidades referentes ao estágio com peróxido de hidrogênio estão apresentadas nas Tabelas 11 e 12. Este estágio aumentou ainda mais a alvura, mas reduziu a viscosidade das polpas. As maiores quedas de viscosidades foram de 23,2 e 22,2 cP para as polpas K19AQ e K25AQ. As viscosidades mais elevadas foram as das polpas de kappa mais elevado (kappa 25). Esta etapa do branqueamento resultou em alvura próxima a 90% ISO para as polpas de kappa iniciais mais baixos.

5.3.4. Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Para atingir uma alvura de 90% ISO, foram testadas três cargas de dióxido cloro, 1,9 kg/ton, 3,8 kg/ton e 5,7 kg/ton. As polpas de kappa mais baixos K17, K19 e K17AQ atingiram alvura de 90% ISO com a carga mais baixa de dióxido. Para as polpas de kappa intermediário, K22, K19AQ e K22AQ, foi necessário aplicar 3,8 kg/ton e para as polpas de alto kappa (K25 e K25AQ) foi utilizado a maior carga de ClO_2 (tabela nos anexos). A maior demanda de dióxido de cloro para as polpas de kappa mais elevado pode ser explicada pela maior dificuldade de branqueamento.

Os maiores ganhos de alvura foram observados para as polpas K25 e K25AQ, respectivamente 12,2 e 11,3% ISO. A reversão de alvura variou de 2,6 à 4,1%, tendo as polpas de kappa mais baixos (K17 e K17AQ) apresentado reversão de 3,2 e 2,6% ISO e as polpas de alto kappa (K25 e K25AQ) apresentaram reversão mais elevada, de 3,6% ISO.

Nesta etapa final de branqueamento as viscosidades não sofreram grandes alterações em relação à etapa anterior. Como mostrado na Tabela 12 houve uma pequena queda para todas as amostras.

Uma visão global do efeito do branqueamento na alvura e a viscosidade das polpas é ilustrada pelas Figuras 7 e 8.

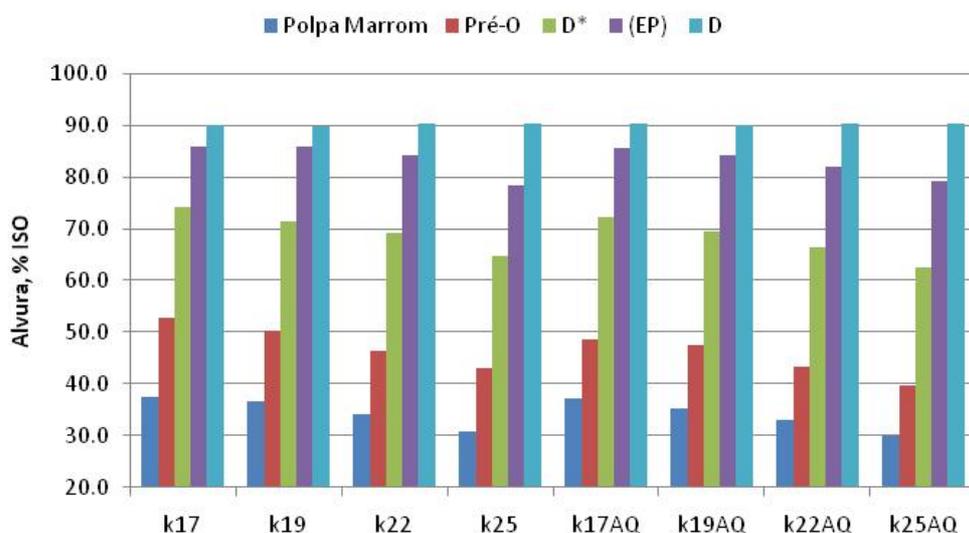


Figura 7: Alvura nos estágios de branqueamento

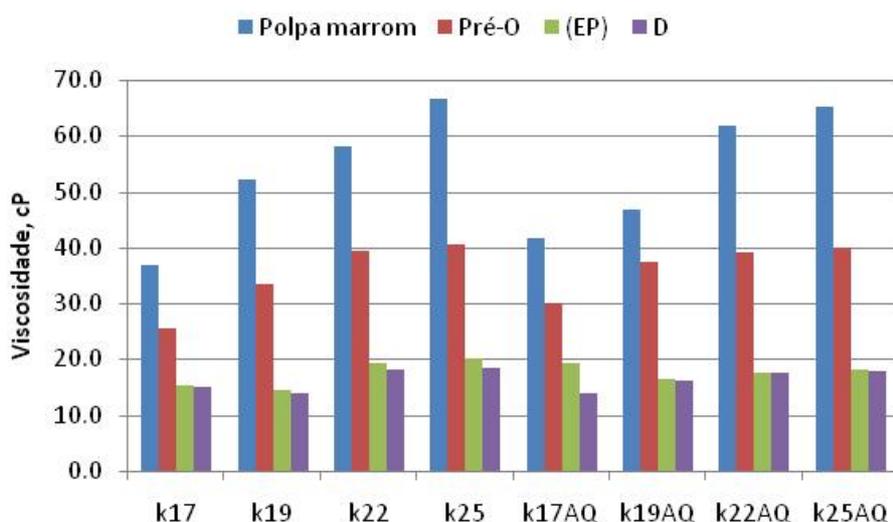


Figura 8: Viscosidade nos estágios de branqueamento

5.3.5. Consumo de reagentes e custos do branqueamento

A tabela completa do consumo de reagente e custos do branqueamento está apresentada nos anexos. O consumo total dos reagentes, para produção de uma tonelada seca ao ar de celulose à alvura de 90% ISO, está representado na Tabela 14. O aumento do número kappa da polpa de entrada no branqueamento proporcionou maior gasto de reagentes, principalmente o dióxido de cloro, além de aumentar o custo do branqueamento.

Tabela 14: Consumo de reagentes do branqueamento

Reagentes	K17	K19	K22	K25	K17AQ	K19AQ	K22AQ	K25AQ
¹ ClO ₂ , kg/tas	10.6	11.6	14.8	17.9	10.5	13.9	16.1	17.7
¹ NaOH, kg/tas	10.0	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0	10.0	11.0
¹ H ₂ SO ₄ , kg/tas	11.0	11.0	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0	10.0
² Custo dos Reagentes, R\$/tas	49.51	52.57	62.00	72.14	49.31	59.37	65.87	71.49

¹Foi desconsiderado o consumo no pré-branqueamento

²Custo baseado em valores de janeiro de 2010

Para os cozimentos sem aditivos, usando a polpa K17 como referência, o aumento do consumo de ClO₂ foi de 1,0 kg/tas para polpa K19, 4,2 kg/tas para polpa K22 e 7,3 kg/tas para polpa K25. Usando a polpa K17AQ como referência para os cozimentos com aditivos, o aumento do consumo de ClO₂,

foi de 3,4 kg/tas para polpa K19AQ, 5,6 kg/tas para polpa K22AQ e de 7,2 kg/tas para polpa K25AQ. O gasto de NaOH e H₂SO₄ variou pouco entre as polpas.

Foi observado aumento de custo para o branqueamento das polpas com número kappa elevado. Usando a polpa K17 como referência o aumento de custo para polpa K19 foi de R\$3,06, para polpa K22 foi de R\$12,49 e para polpa K25 foi de R\$22,63. Para os cozimentos com aditivos, o aumento de custo foi de R\$10,05 para polpa K19AQ, R\$16,56 para polpa K22AQ e de R\$22,18 para polpa K25AQ, comparados com a polpa K17AQ.

5.4. Análise de custo

A proposta de aumento de número kappa proporcionou aumento de produção, demonstrado na Tabela 15. O aumento foi maior para as polpas de kappa elevado, K25 e K25AQ. As polpas produzidas com aditivos demonstraram maior aumento de produção comparado com as polpas sem aditivos. Para o cálculo do ganho, em Reais, foi utilizado o preço da celulose em janeiro de 2010 (R\$1294,52). A polpa K19 apresentou ganho de R\$5,13 por tonelada de celulose produzida, para polpa K22 o ganho foi de R\$22,96 e para polpa K25 o ganho foi R\$32,49 em comparação com a polpa K17. As polpas com aditivos apresentaram ganhos maiores comparadas às polpas sem aditivos. A polpa K19AQ apresentou ganho de R\$15,36/tas, para polpa K22AQ o ganho foi de R\$29,31 e para polpa K25AQ o ganho foi de R\$33,70.

Tabela 15: Análise de custo

	Rend. Polpação, %	Rend. Pré-O ₂ , %	Rend. Total, %	Aumento de produção, %	¹ Ganho, R\$/tsa	¹ Custo dos reag. do branq., R\$/tsa	¹ Aumento de custo branq., R\$/tsa	¹ Ganho total, R\$/tsa
K17	51.8	99.0	51.3	-	-	49.51	-	-
K19	52.2	99.0	51.7	0.4	5.13	52.57	3.06	2.07
K22	53.7	98.8	53.1	1.8	22.96	62.00	12.49	10.47
K25	54.5	98.7	53.8	2.5	32.49	72.14	22.63	9.86
K17AQ	52.4	98.9	51.8	-	-	49.31	-	-
K19AQ	53.6	98.9	53.0	1.2	15.36	59.37	10.06	5.30
K22AQ	54.8	98.7	54.1	2.3	29.31	65.87	16.56	12.75
K25AQ	55.2	98.6	54.4	2.6	33.70	71.49	22.18	11.52

¹Baseado em valores de janeiro de 2010

O balanço entre o ganho proporcionado pelo aumento de produção e o custo gerado pelo maior consumo de reagentes do branqueamento gerou o ganho total em Reais por tonelada de celulose produzida (Tabela 15). A proposta de elevação do número kappa proporcionou ganho para empresa, nos três níveis testados (kappa 19, 22 e 25). Para os cozimentos sem aditivos, o melhor resultado foi alcançado para polpa K22, com ganho de R\$10,47 por tonelada de polpa produzida. O kappa 22 também apresentou melhores resultados para as polpas com aditivos, com ganho de R\$12,75. O ganho final para as polpas de kappa 19 foi o menor, com ganho de R\$2,07 para polpa K19 e R\$5,30 para polpa K19AQ. Os resultados alcançados pelas polpas de kappa 25 foram pouco inferiores aos alcançados pelas polpas de kappa 22.

5.5. Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas

As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas para as oito polpas, tendo as polpas K17 e K17AQ sido consideradas como referências. Para a discussão dos dados serão apresentados gráficos das propriedades em relação ao consumo de energia (Wh) para o refino. O quadro completo com os resultados dos testes físico-mecânicos está apresentado nos anexos.

5.5.1. Índice de tração

O índice de tração é expresso pela força necessária para causar a ruptura da amostra em relação à sua gramatura. Esta resistência do papel é favorecida pela intensidade de ligações interfibrilares ocorridas durante a formação do papel, pela fibrilação externa e pelo colapso da fibra. A resistência a tração está relacionada com a durabilidade e utilidade do papel. Por exemplo, no caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando são sujeitos à tensão exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

Não foi detectada diferença estatística significativa para o índice de tração das polpas K22 e K25, que apresentaram índices mais elevados que as polpas de menor kappa (K17 e K19). Para os cozimentos com aditivos, as

polpas K19AQ e K22AQ não diferiram estatisticamente. A polpa K17AQ apresentou índices menores e a polpa K25AQ apresentou resistência pouco acima, mas com tendência de queda (Figura 9). A adição de aditivos proporcionou aumento do índice de tração para todos os tratamentos (Figura 10).

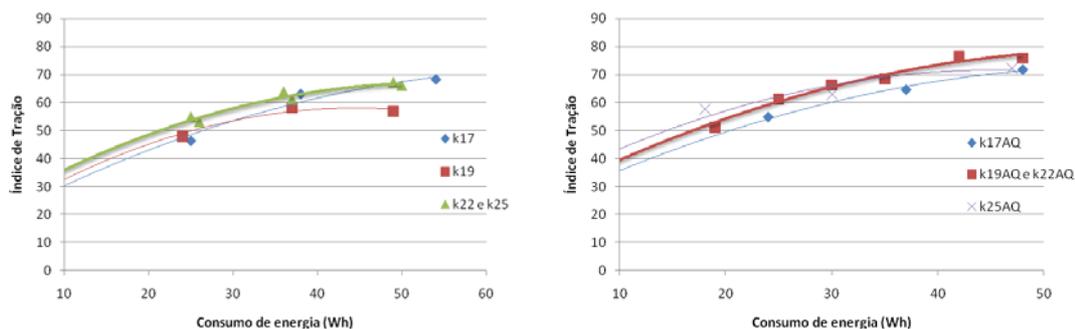


Figura 9: Índice de tração versus consumo de energia

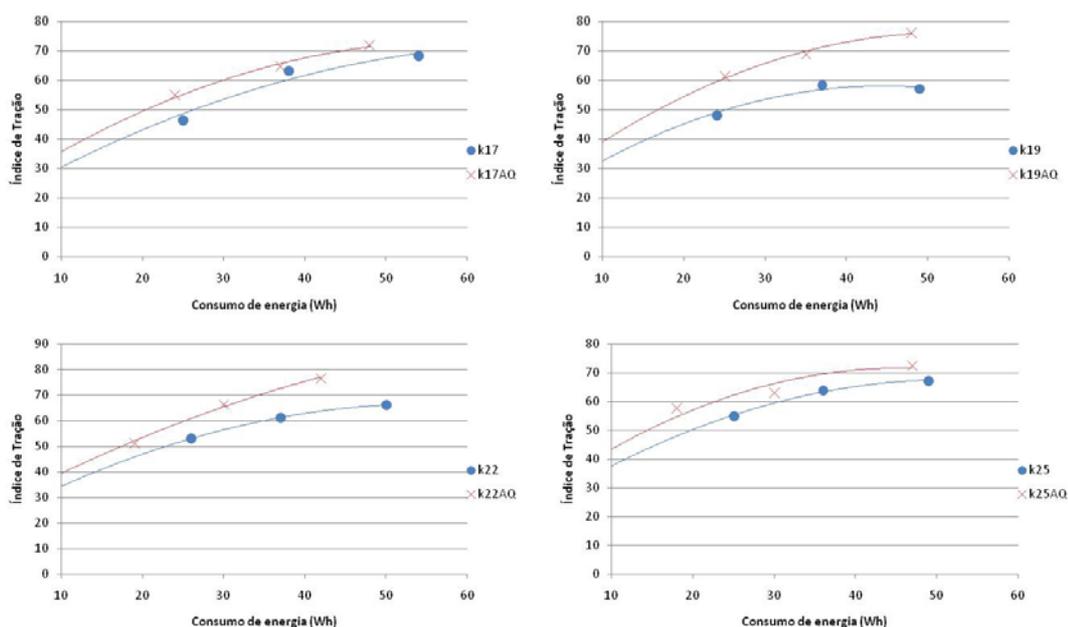


Figura 10: Índice de tração versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.2. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo para rasgar um conjunto de folhas, após realizar um corte inicial nas amostras, de comprimento específico. O índice de rasgo é o resultado da

divisão da força média necessária para rasgar uma folha, por sua gramatura. É influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento, pela espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras.

A análise estatística a 5% de probabilidade evidenciou que não houve diferença estatística entre os tratamentos (Figura 11) e não houve efeito do aditivo nos tratamentos (Figura 12).

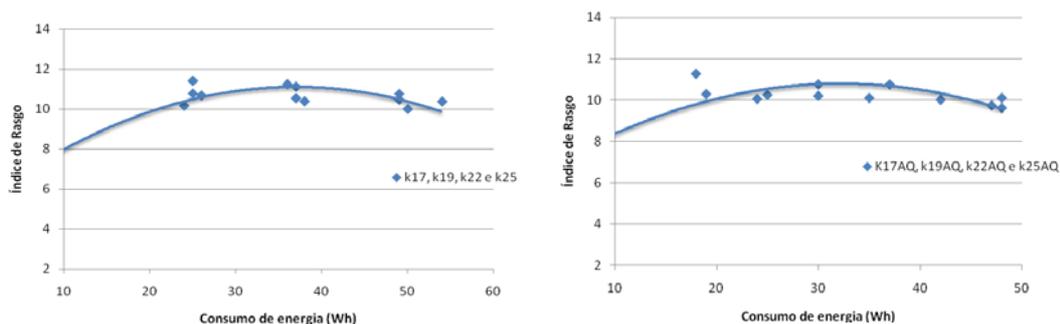


Figura 11: Índice de rasgo versus consumo de energia

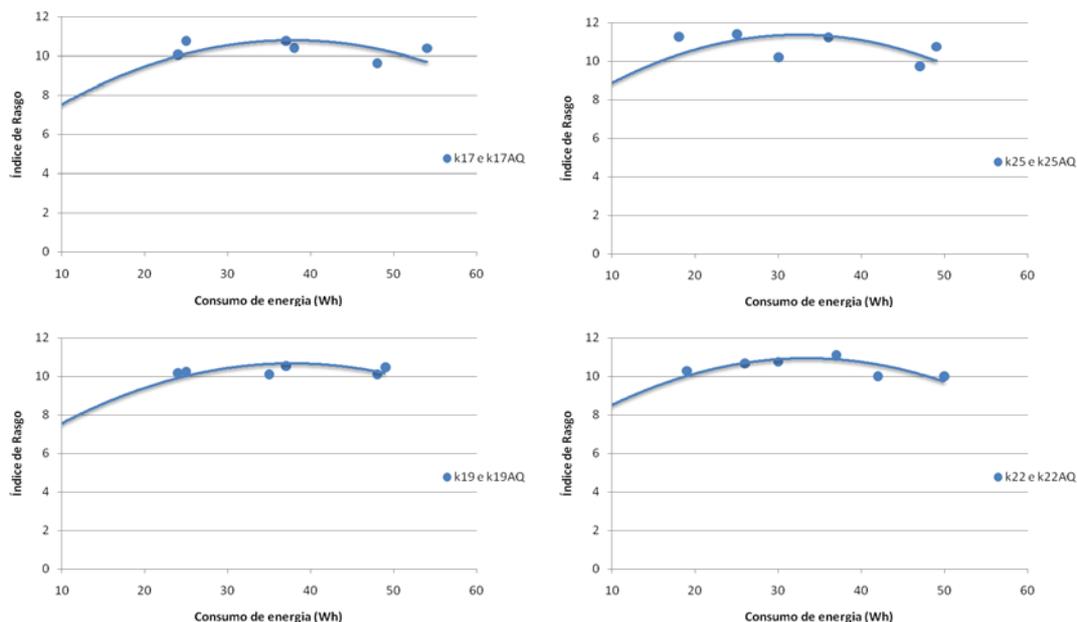


Figura 12: Índice de rasgo versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.3. Índice de Arrebetamento

O índice de arrebetamento ou estouro é definido como a força necessária para promover o arrebetamento de uma folha de papel, ao se

aplicar uma pressão uniformemente crescente por um diafragma elástico de área circular igual a 962 mm². O teste é realizado em equipamento tipo Mullen e está altamente relacionado com a resistência à tração. Ele é influenciado, em maior intensidade, pelo número de ligações interfibras e pelas forças dessas ligações (MOREIRA, 2006).

Os índices de arrebentamento das polpas K17 e K19 não apresentaram diferença estatística entre si. As polpas K22 e K25 se destacaram, tendo a polpa de maior kappa, a polpa K25, apresentado o índice de arrebentamento mais elevado (Figura 13). Para os cozimentos com aditivos, nenhuma polpa apresentou diferença estatística para índice de arrebentamento (Figura 13).

Analisando o efeito do aditivo para o índice de arrebentamento, não houve diferença significativa (Figura 14).

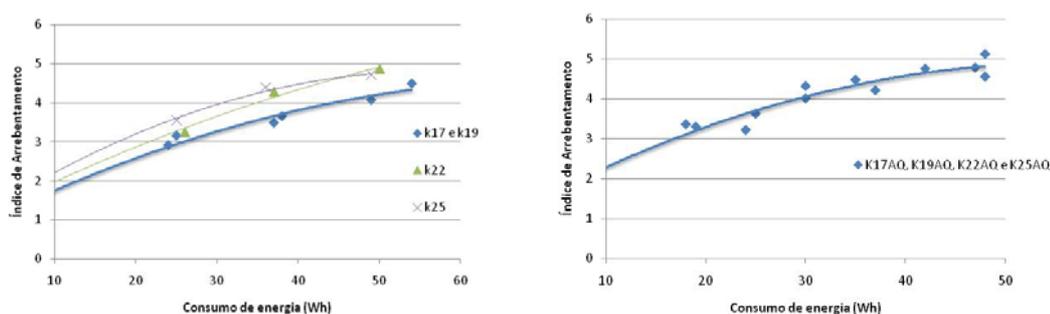


Figura 13: Índice de arrebentamento versus consumo de energia

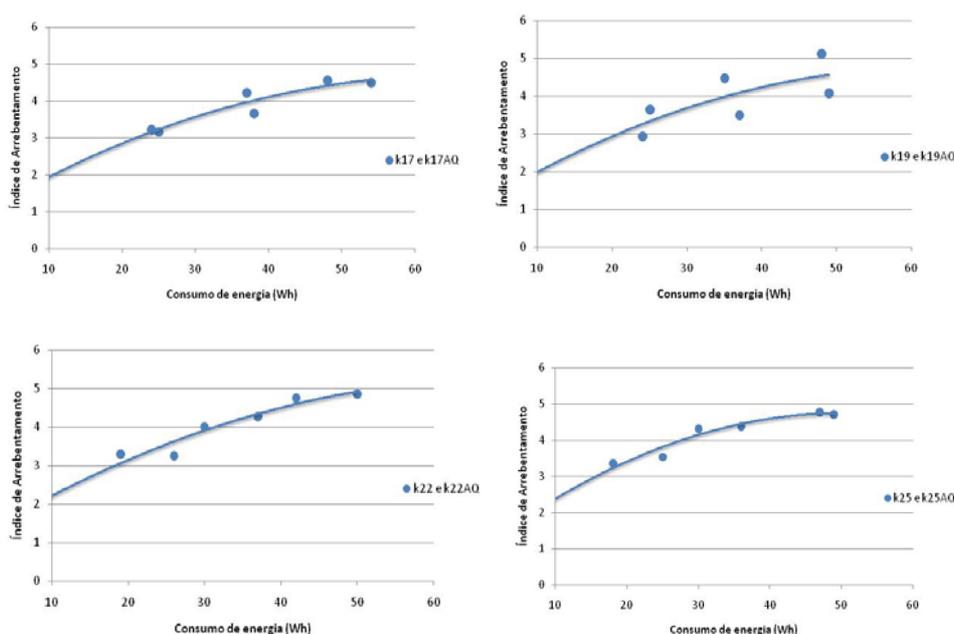


Figura 14: Índice de arrebentamento versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.4. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar é a resistência que a folha de papel oferece à passagem de dado volume de gás ou vapor, sendo que um papel mais poroso apresenta menor resistência à passagem de ar.

A permeância ao ar é recíproca da resistência à passagem de ar, e pode ser usada para estimar a permeância do papel a outros fluidos. Também é usada indiretamente para estimar a penetração de tintas de impressão no papel (D' Almeida, 1988).

Como pode ser observado na Figura 15, o aumento do kappa resultou em significativo aumento da resistência à passagem de ar. As polpas K25, K22AQ e K25AQ apresentaram as maiores resistências e as polpas K22AQ e K25AQ não diferiram estatisticamente entre si (Figura 15). A adição de aditivos resultou em aumento desta propriedade para todas as polpas (Figura 16).

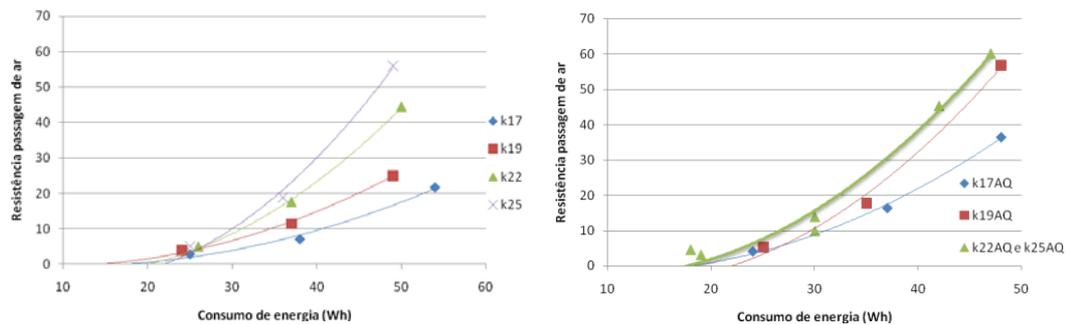


Figura 15: Resistência à passagem de ar versus consumo de energia

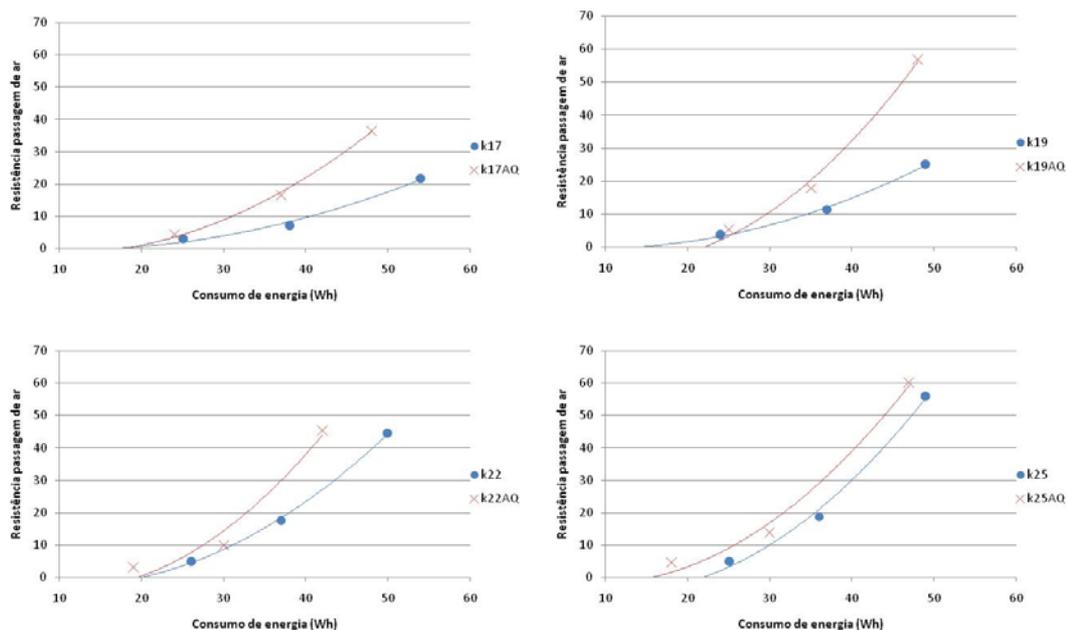


Figura 16: Resistência à passagem de ar versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.5. Volume Específico Aparente

O volume específico, denominado aparente por incluir os espaços do papel preenchidos por ar, é o volume em centímetros cúbicos de um grama de papel. É considerada uma das mais importantes propriedades do papel, influenciando as propriedades físicas e óticas, exceto a gramatura, sendo afetada pelo grau de ligações das fibras, presença de materiais não fibrosos que preenchem os espaços vazios e a calandragem (D' Almeida, 1988).

O refino promove a redução do volume específico aparente (*bulk*). Isto se deve à maior ligação entre fibras refinadas formando uma rede mais compacta, o que resulta em menor volume e, conseqüentemente, maior peso específico. Os volumes específicos aparentes mais baixos foram os das polpas K22 e K25. A análise estatística demonstrou diferença para adição de aditivos para as polpas K17 e K19, porém a diferença foi mínima (Figuras 17 e 18).

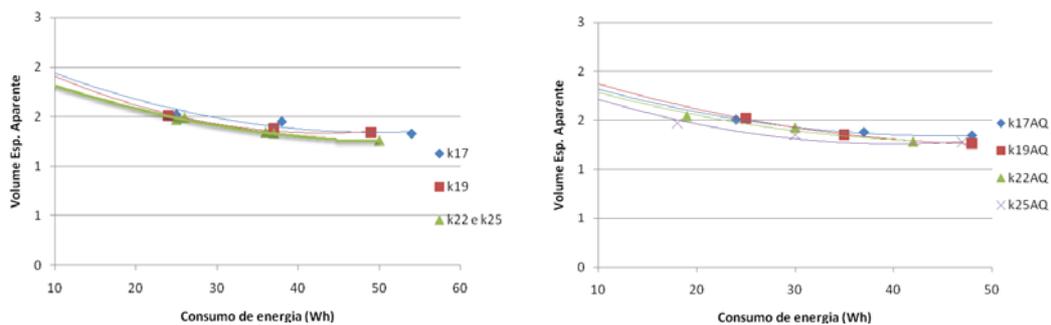


Figura 17: Volume específico aparente versus consumo de energia

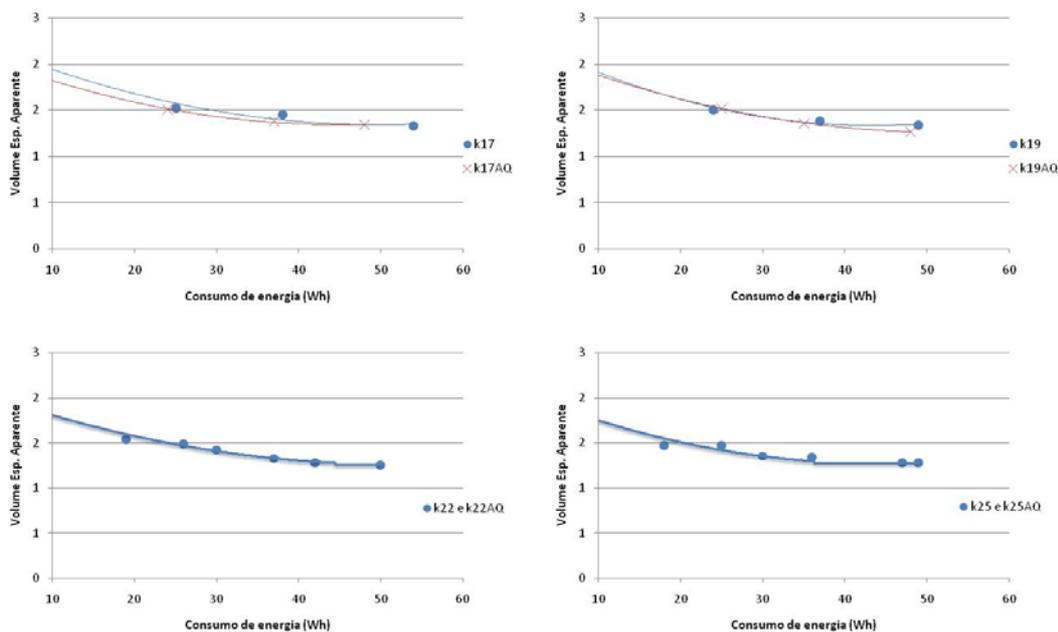


Figura 18: Volume específico aparente versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.6. Energia absorvida em regime de tração (TEA)

A energia absorvida em regime de tração (T.E.A.) está associada à morfologia das fibras e sua conformabilidade na formação do papel. Os cozimentos com e sem aditivos não apresentaram diferença estatística no TEA (Figura 19). Com relação ao efeito do aditivo, ocorreu aumento de TEA para as polpas K17, K19 e K25. As polpas K22 e K22AQ não apresentaram diferença (Figura 20).

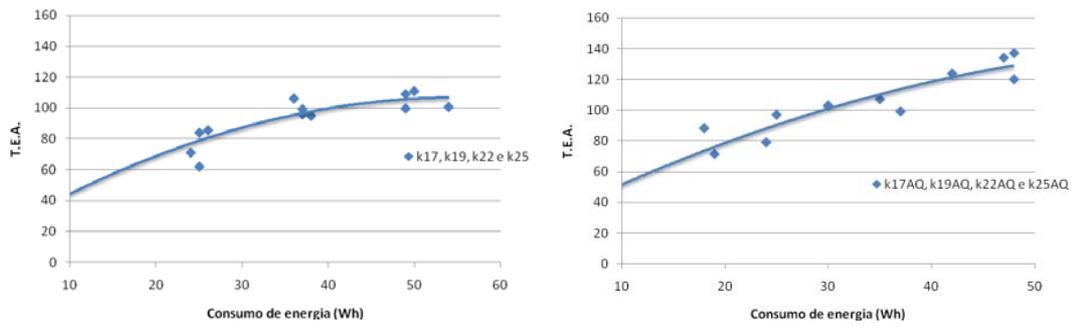


Figura 19: Energia absorvida em regime de tração versus consumo de energia

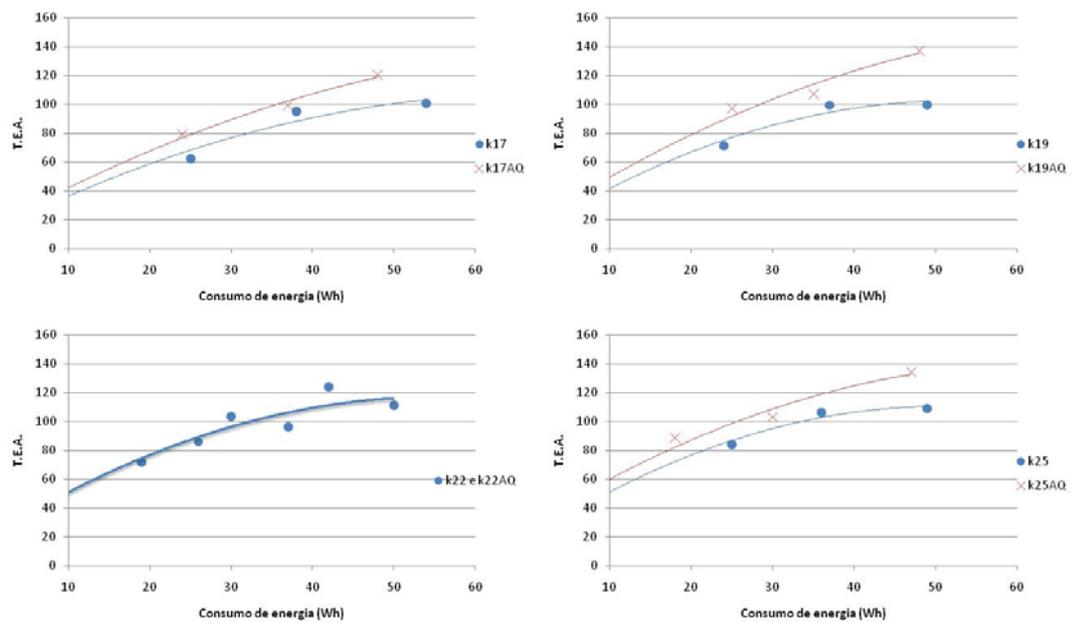


Figura 20: Energia absorvida em regime de tração versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.7. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (MOE) expressa a habilidade do corpo-de-prova em resistir a deformações em função das tensões aplicadas. Maiores valores de módulo de elasticidade específico indicam a capacidade do material em absorver força sem, contudo, sofrer deformações substanciais, o que expressa o seu potencial de rigidez.

Os principais fatores que influenciam o módulo de elasticidade do papel, além do número de ligações, é a rigidez das fibras que, no papel formado, elevam o módulo de elasticidade. Fibras mais rígidas alongam menos e,

portanto, resistem mais às deformações durante a aplicação de uma força. Já um grande número de ligações possibilita que o papel absorva mais energia antes de sofrer plasticidade.

Nos cozimentos sem aditivos ocorreu, de modo geral, mas não bem definido, aumento de MOE com elevação do kappa. Para os cozimentos com aditivo, a elevação do kappa acima de 22 resultou em melhoria do MOE (Figura 21). A adição de aditivos de cozimento proporcionou um aumento do módulo de elasticidade para o mesmo kappa (Figura 22).

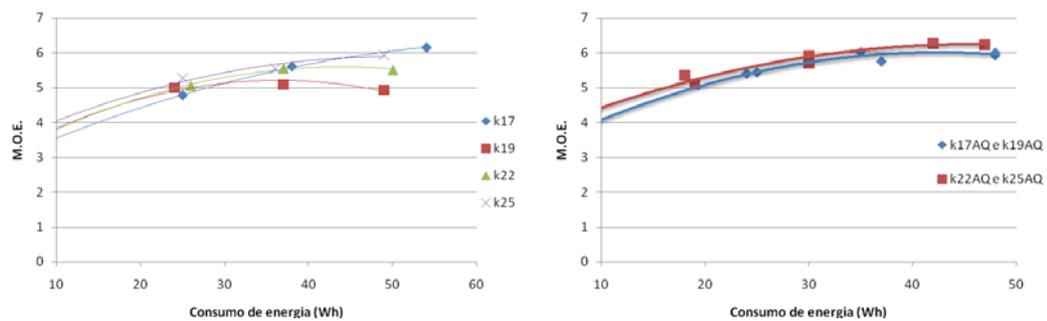


Figura 21: Módulo de elasticidade versus consumo de energia

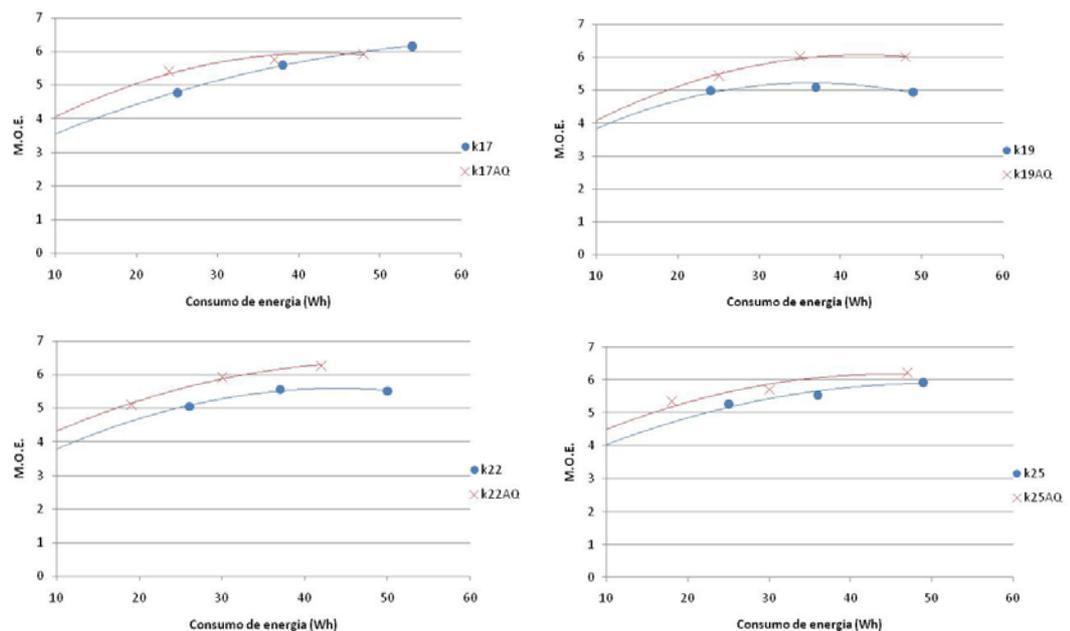


Figura 22: Módulo de elasticidade versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.8. Opacidade

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel, e tem por objetivo avaliar até que ponto um papel deixará reconhecer, através de uma folha, o que está escrito na folha subjacente ou no verso da própria folha.

A opacidade decresce com o refino, pois quanto maior a área de interfaces ar-fibra, mais refração o feixe luminoso apresenta ao penetrar no papel. A refração causa a dispersão de luz, o que dificulta a passagem da luz através o papel. O refino permite melhor arranjo do material fibroso, diminuindo assim a área de interface ar-fibra. As curvas dos cozimentos com e sem aditivos não apresentaram diferença entre si para a opacidade (Figura 23). A adição de aditivos também não proporcionou diferenças estatísticas para as polpas (Figura 24).

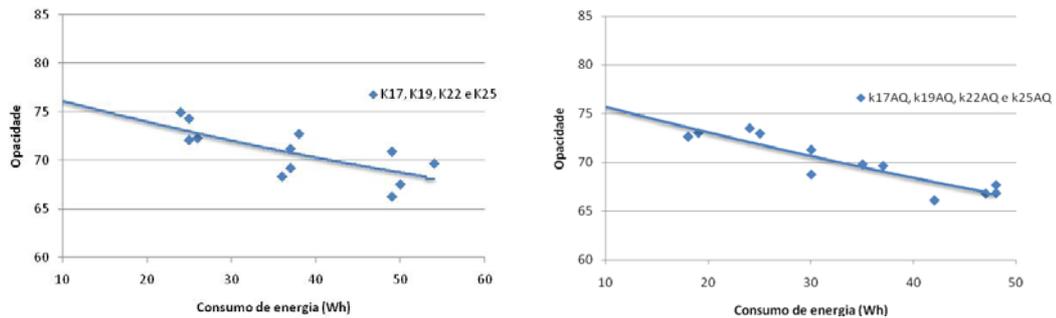


Figura 23: Opacidade versus consumo de energia

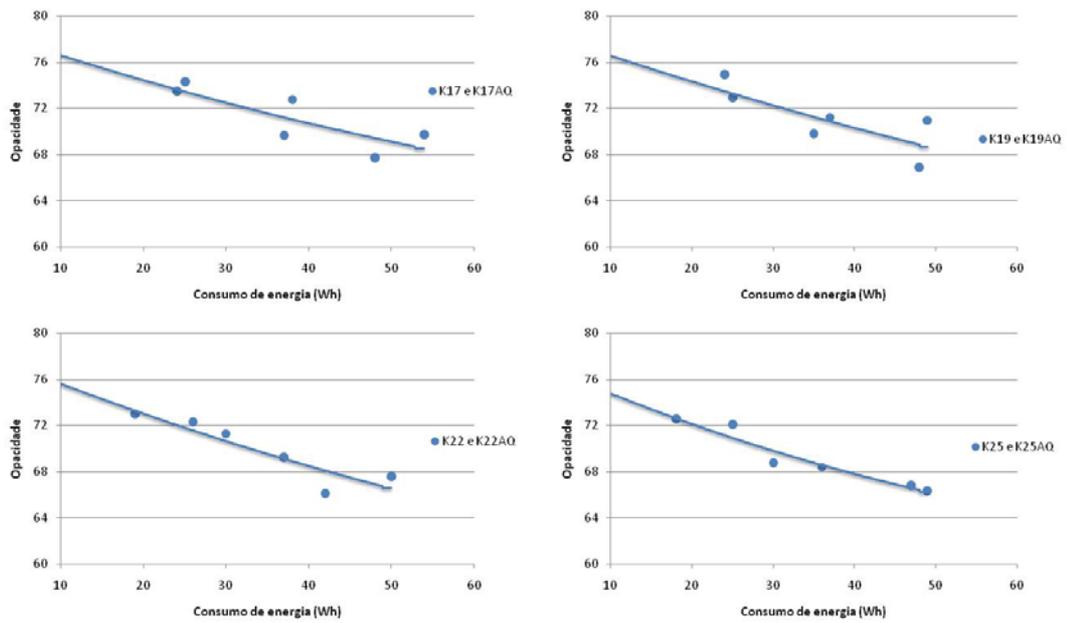


Figura 24: Opacidade versus consumo de energia (efeito do aditivo)

5.5.9. Coeficiente de dispersão de luz

As curvas dos cozimentos com e sem aditivos não apresentaram diferença entre si para o coeficiente de dispersão de luz (Figura 25). A adição de aditivos também não proporcionou diferenças estatísticas para as polpas (Figura 26).

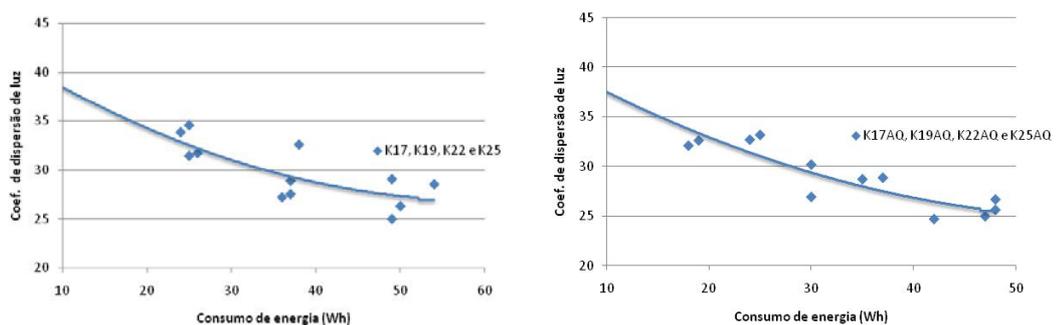


Figura 25: Coeficiente de dispersão de luz versus consumo de energia

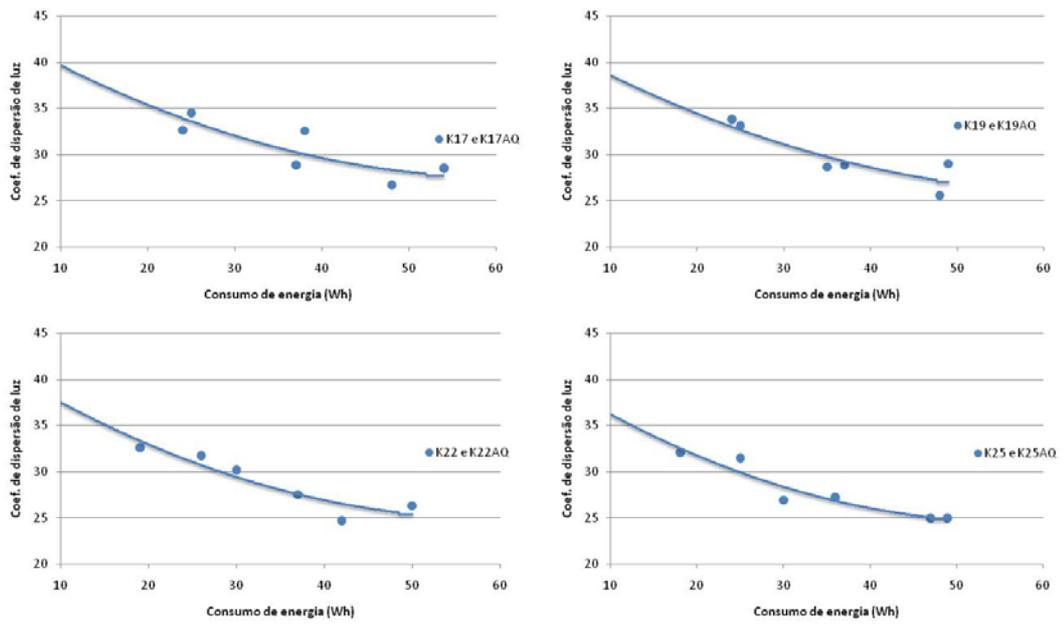


Figura 26: Coeficiente de dispersão de luz versus consumo de energia (efeito do aditivo)

6 – Conclusões

Foi avaliado neste estudo a viabilidade técnica de produção de celulose kraft de eucalipto a níveis de número kappa mais elevados.

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

A polpa com kappa 22 obteve o maior ganho em Reais por tonelada de polpa produzida, tanto para os cozimentos sem aditivos (ganho de R\$10,47 para polpa K22), quanto para os cozimentos com aditivos (ganho de R\$12,75 para polpa K22AQ).

O aumento do número kappa possibilitou a redução da carga de álcali no cozimento em 4,0% para a polpa K22 e de 3,6% para a polpa K22AQ, o que proporcionará menor carga para a caldeira de recuperação.

A redução do teor de sólidos do licor negro proveniente do aumento do kappa não irá interferir na matriz energética da fábrica, pois os valores continuam dentro da faixa trabalhada nas indústrias, entre 14 e 16%.

Os cozimentos com kappa 22 não produziram rejeito.

O custo dos reagentes do branqueamento aumentou (aumento de R\$12,49 para polpa K22 e R\$16,56 para polpa K22AQ), porém o saldo ao final do processo foi positivo.

A viscosidade aumentou com a elevação do número kappa. A viscosidade da polpa K22 foi 3,2 cP maior que a referência e para a polpa K22AQ o aumento foi de 3,8 cP.

As polpas de kappa 22 proporcionaram melhoria nas propriedades físico-mecânicas como aumento no módulo de elasticidade, resistência a passagem de ar,

índice de arrebentamento e índice de tração e redução do volume específico aparente, quando avaliadas em função do consumo de energia de refino.

Referências Bibliográficas

ACHRÉN, S.; HULTHOLM, T.; LÖMBERG, B. Improved pulp yield by optimized alkaline profiles in kraft delignification of birch wood. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. **Proceedings...** Atlanta, 1998. p. 91-99.

ANNERGREN G., BOMAN, M., SANDTROM, P., Principles of multi-Stage Bleaching of softwood kraft pulp, 1998. **International Pulp Bleaching Conference**. Book 1. Pag, 99.

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CELULOSE E PAPEL. **BRACELPA**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br>>. Acesso em: 14 abr. 2009.

BASSA, A.; BASSA, A. G. M. C.; SACON, V. M.; DO VALLE, C. F. Seleção e caracterização de clones de eucalipto considerando parâmetros silviculturais, tecnológicos e de produto final. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Concepción. **Anais...** Concepcion, 2005.

CARNEIRO, A. M. O. **Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto**. 1992. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., SALLES, D. V. Effect of the brownstock kappa number on fiber line bleached yield. **Pulping Conference Proceedings**. 1995.

CONNELL, D., FORSSTRÖM, J., B. Optimal kappa cooking - a versatile tool to improve both cost and fiber quality performance of a bleached kraft mill. **Engineering, Pulping, Environmental Conference (EPE)**, 2005 TAPPI.

COURCHENE, C. The tried, the true and the new-getting more pulp from chips – modifications to the Kraft process for increased yield. **Breaking the pulp yield barrier symposium proceedings**, 1998. Atlanta: Tappi Press p.11–20.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. São Paulo: IPT, v.1. 1988, p.45-106.

FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituinte químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação kraft convencional e modificada**. Viçosa, 1997. 54 p. Dissertação (mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa.

FISEROVÁ, M., LUZAKOVÁ, V. Aplicação de surfactantes como aditivos na polpação kraft. **O Papel**, São Paulo, p.96 – 103, novembro, 2000.

FOELKEL, C. Individualização das fibras da Madeira do eucalipto para a produção de celulose Kraft. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, São Paulo, n.16, jul. 2009. Disponível em:< <http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 04 de ago. 2009

GOMES, C. M.; MOKFIENSKI, A.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J. L. Can lignin precipitate during kraft pulping and washing? In: ISWPC INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., Nice, 2001. **Proceedings...** France: Nice, p.337-340, 2001.

GOMIDE, J.L. Antraquinona – um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeiras. Viçosa. SIF, 1980. 27p. **(Bol. Técnico nº6)**. **O Papel**, São Paulo, p. 39-48, outubro, 1980a.

- GOMIDE, J.L., FANTUZZI NETO, H., LEITE, H. G., Estratégia de análise da qualidade de madeira de eucalyptus SP. Para produção de celulose. **Revista Árvore**, v. 28, n. 003, p. 443-450, 2004.
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., COLODETTE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2. p.203 – 214, 1980b.
- HARTLER, N. Extend delignification in kraft cooking – a new concept. **Svensk Papperstiding**, v. 81, n. 15, p. 483-484, 1978.
- IRVINE, G. M.; CLARK, N. B.; RECUPERO, C. Extend delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 1: The principles of extend delignification, **Appita**, v. 41, n. 4, p. 251-258, 1994.
- JIANG, Z. H., VAN LIEROP, B., NOLIN, A., BERRY, R. M. How much of the yield increase from modified pulping process is retained during bleaching? **International pulp Bleaching Conference**, 2000, Oral presentations, Montreal: PAPTAC, 2000 p.41-48.
- LANDUCCI, L.L. Quinone in alkaline pulping: Characterization of an anthrahydroquinone metideo intermediate. **Tappi Journal**, Atlanta, v.63, n.7, p.95, Jul. 1980.
- LANNA, A. E., COSTA, M. M., FONSECA, M. J., FONSECA, S. M., MOUNTEER, A., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's Wood supply. In: 7TH Brazilian Symposium on the Chemistry of the lignins and other wood components, Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte, 2001, p.159-167.
- MAGNOTTA, V., KIRKMAN, A., JAMEEL, H., GRATZL, J. High-kappa pulping and extended oxygen deslignification to increase yield. **Breaking the pulp yield barrier symposium proceedings**, 1998.

- MARCOCCIA, B.; PROUGH, J. R.; ENGSTRÖM, J. Continuous cooking. In: **Papermaking Science and Technology: Chemical pulping**. Helsinki: Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, 2000. 663 p.
- MARCOCCIA, B. S.; STROMBËRG, B.; PROUGH, J. R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids[®] cooking: a study in progress. In: **BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Proceedings...** Atlanta, 1998. p. 79-89
- MARCOCCIA, B. S.; LAAKSO, R.; MCCLAIN, G. Lo-Solids[®] pulping: principles and applications. **Tappi Journal**, v. 79, n. 6, p.179-188, 1996b.
- MARCOCCIA, B. S. The theoretical background to Lo-Solids[®] pulping. Proc. **82nd Ann. Mtg CPPA Tech.** Sect. B265, 1996a.
- MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. In: **COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO**, Viçosa. **Anais...** Viçosa: UFV, 2003, p. 15-38.
- MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. Dissertação apresentada à Universidade federal de Viçosa, fevereiro de 2006.
- OLM. L.; SANDSTRÖM, P.; TEDER, A. Cinética da polpação Kraft e um modelo matemático para deslignificação como base para polpação Kraft modificada. **O Papel**, n. 2, p. 25-32, 1988.
- PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis***. Viçosa, 2009. 183 p. Dissertação (doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

PIMENTA, L.R. **Comportamento dos componentes químicos da madeira de eucalipto na polpação LO-SOLIDS**. Viçosa 2006. Dissertação (mestrado em Tecnologia de celulose e papel) – Universidade Federal de Viçosa.

REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. O. Teste para Verificar a Igualdade de Parâmetros e a Identidade de Modelos de Regressão Não-Linear. I – Dados no Delineamento Inteiramente Casualizado. **Rev. Mat. Estat.**, 22: 33-45, 2004.

SHIN, N. H.; STRÖMBERG, B. Impact of conditions on physical strength of *Eucalyptus* pulp. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Concepción. **Anais...** Concepción, 2005.

SHIN, N. H.; STRÖMBERG, B. Impact of cooking conditions on pulp yield and other parameters. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003. Viçosa-MG. **Anais...** Viçosa-MG: UFV, 2003, p. 59-74.

SILVA JÚNIOR, F. G. **Polpação Kraft de eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Campinas, Campinas, 1997.

SJÖBLOM, K.; LINDBLAD, M.; HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2. The effects of dissolved lignin on the alkalinity. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.**, n. 72, p. 51-54, 1990.

SJÖBLOM, K.; MJÖBERG, J.; LINDBLAD, M. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2. The effects of dissolved lignin. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.**, n. 5, p. 452-460, 1988.

SJÖBLOM, K.; MJÖBERG, J.; HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 1. The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.**, n. 4, p. 227-240, 1983.

STEFFES, F., BOKSTROM, M., NORDÉN, S. Pulp yield improvements used two-stage, extended oxygen delignification. **Breaking the pulp yield barrier symposium proceedings**, 1998. Atlanta: Tappi press, p.183-196.

ZAWADZKI, M., RAGAUSKAS, A., Pulp properties influencing oxygen delignification bleachability. 1999 Tappi Pulping Conference, **Proceedings...**, v.1, Atlanta: Tappi Press 1999, p.147-160.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A: Características iniciais da polpa marrom para o branqueamento

Amostra	Alvura, % ISO	Número kappa	Viscosidade Dinâmica, cP	Viscosidade Intrínseca, dm ³ /kg
K17 A	37.47	16.8	35.4	1152.75
K17 B	37.44	16.8	38.3	1185.37
Média	37.5	16.8	36.9	1169.1
K19 A	36.55	18.7	51.7	1309.67
K19 B	36.78	18.7	52.7	1317.61
Média	36.7	18.7	52.2	1313.6
K22 A	34.22	22.0	59.0	1364.39
K22 B	34.09	22.0	57.1	1350.83
Média	34.2	22.0	58.1	1357.6
K25 A	31.12	25.1	64.7	1402.60
K25 B	30.94	25.1	68.7	1427.46
Média	31.0	25.1	66.7	1415.0
K17AQ A	37.24	17.1	42.1	1224.57
K17AQ B	37.29	17.1	41.4	1217.62
Média	37.3	17.1	41.8	1221.1
K19AQ A	35.23	19.0	47.1	1271.06
K19AQ B	35.31	19.0	46.3	1263.96
Média	35.3	19.0	46.7	1267.5
K22AQ A	32.98	22.2	62.6	1388.93
K22AQ B	33.06	22.2	61.1	1378.88
Média	33.0	22.2	61.9	1383.9
K25AQ A	30.14	25.1	65.0	1404.52
K25AQ B	30.20	25.1	65.5	1407.69
Média	30.2	25.1	65.3	1406.1

APÊNDICE B

Tabela 1B: Teor de sólidos do licor negro da polpação

TEOR DE SÓLIDOS DO LN DA POLPAÇÃO						
AMOSTRA	REP.	PESO DO CADINHO	PESO DO LICOR	PESO SECO TOTAL	SÓLIDOS %	MÉDIA
K17	A	49.2211	10.2450	50.8845	16.24	16.2696
	B	56.4403	10.0810	58.0838	16.30	
K19	A	51.9062	10.1125	53.5135	15.89	15.9045
	B	56.3089	10.0121	57.9023	15.91	
K22	A	54.6324	10.0652	56.1748	15.32	15.3337
	B	48.7276	10.0409	50.2682	15.34	
K25	A	53.7945	10.5171	55.3528	14.82	14.7334
	B	52.4030	10.0635	53.8773	14.65	
K17AQ	A	31.5410	10.1559	33.1269	15.62	15.6488
	B	32.9638	10.0491	34.5397	15.68	
K19AQ	A	42.8710	10.1185	44.4557	15.66	15.4937
	B	48.2495	10.0757	49.7937	15.33	
K22AQ	A	68.3304	10.1094	69.8524	15.06	15.0827
	B	50.1915	10.0827	51.7150	15.11	
K25AQ	A	58.6791	10.1231	60.1933	14.96	14.9704
	B	34.6763	10.0221	36.1779	14.98	

APÊNDICE C

Quadro 1C: Condições e resultados da polpação

Kappa 17 sem aditivo													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
21.0	155	156	60	120	16.9	51.7	0.0	9.6	13.6	11.2	13.6	12.6	13.6
21.0	155	156	60	120	16.9	51.9	0.0	9.5	13.6	11.4	13.6	12.6	13.6
21.0	155	156	60	120	16.7	51.7	0.0	9.7	13.6	11	13.6	12.3	13.6
Média	155	156	60	120	16.8	51.8	0.0	9.6	13.6	11.2	13.6	12.5	13.6

Kappa 19 sem aditivo													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
19.0	155	156	60	120	18.8	52.2	0.0	8.5	13.5	9	13.5	9.7	13.5
19.0	155	156	60	120	18.7	52.2	0.0	8.6	13.5	9	13.5	9.8	13.5
19.0	155	156	60	120	18.6	52.2	0.0	8.6	13.4	9.2	13.4	9.6	13.4
Média	155	156	60	120	18.7	52.2	0.0	8.6	13.5	9.1	13.5	9.7	13.5

Kappa 22 sem aditivo													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
17.0	155	156	60	120	21.9	53.5	0.0	6.5	13.5	6.3	13.5	7.1	13.5
17.0	155	156	60	120	22.3	54.0	0.0	6.8	13.5	5.7	13.3	7.0	13.3
17.0	155	156	60	120	21.7	53.5	0.0	6.8	13.5	6.5	13.4	7.3	13.4
Média	155	156	60	120	22.0	53.7	0.0	6.7	13.5	6.2	13.4	7.1	13.4

Kappa 25 sem aditivo													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
16.0	155	156	60	120	24.8	54.5	0.1	5.7	13.3	4.6	13.1	5.5	13.1
16.0	155	156	60	120	25.0	54.5	0.1	5.5	13.3	4.4	13.1	5.3	13.0
16.0	155	156	60	120	25.5	54.4	0.1	5.8	13.2	4.6	13.2	6.0	13.2
Média	155	156	60	120	25.1	54.5	0.1	5.7	13.3	4.5	13.1	5.6	13.1

Kappa 17 com aditivo (AQ 0,04% + Surfact. 0,008%)													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
19.5	156	155	120	60	17.3	52.4	0.0	8.0	13.3	7.5	13.3	9.2	13.3
19.3	156	155	120	60	17.1	52.1	0.0	7.6	13.3	7.1	13.3	8.9	13.3
19.3	156	155	120	60	17.0	52.8	0.0	7.9	13.3	7.3	13.3	9.0	13.3
Média	156	155	120	60	17.1	52.4	0.0	7.8	13.3	7.3	13.3	9.0	13.3

Kappa 19 com aditivo (AQ 0,04% + Surfact. 0,008%)													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
17.5	155	156	60	120	19.1	53.6	0.0	6.7	13.1	6.1	13.1	7.9	13.1
17.5	155	156	60	120	19.0	53.7	0.0	6.5	13.1	6.1	13.1	8.0	13.1
17.5	155	156	60	120	18.8	53.4	0.0	6.6	13.1	6.0	13.1	8.1	13.1
Média	155	156	60	120	19.0	53.6	0.0	6.6	13.1	6.1	13.1	8.0	13.1

Kappa 22 com aditivo (AQ 0,04% + Surfact. 0,008%)													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
15.7	155.0	156.0	60.0	120.0	22.2	54.9	0.0	5.6	13.0	4.7	13.0	6.0	13.0
15.7	155.0	156.0	60.0	120.0	22.2	54.7	0.0	5.7	13.0	4.5	13.0	6.1	13.0
15.7	155.0	156.0	60.0	120.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Média	155.0	156.0	60.0	120.0	22.2	54.8	0.0	5.7	13.0	4.6	13.0	6.1	13.0

Kappa 25 com aditivo (AQ 0,04% + Surfact. 0,008%)													
AE, %	Temperatura, °C		Tempo, min		Kappa	Rend. Dep., %	Rejeito	Conc. licores residuais, AE g/l					
	Coz. Sup.	Coz. Inf.	Coz. Sup.	Coz. Inf.				Impreg.	pH	Coz. Sup.	pH	Coz. Inf.	pH
15.0	155.0	156.0	60.0	120.0	24.8	54.8	0.1	4.1	13.0	3.2	12.8	3.9	12.7
15.0	155.0	156.0	60.0	120.0	25.4	55.4	0.2	4.2	13.0	3.0	12.8	3.7	12.7
15.0	155.0	156.0	60.0	120.0	25.1	55.3	0.2	4.3	13.1	2.9	12.9	3.8	12.9
Média	155.0	156.0	60.0	120.0	25.1	55.2	0.2	4.2	13.0	3.0	12.8	3.8	12.8

APÊNDICE D

Quadro 1D: Resultados da seqüência OD_{HT}(EP)D para as amostras K17 e K19

Condições e Resultados	K 17						K 19					
	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	90	85	80	80	80	95	90	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	90	120	120	120	60	120	90	120	120	120
Pressão, kgf/cm ²	600	-	-	-	-	-	600	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/odt	1.8	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-
Fator Kappa	-	0.24	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/odt	-	9.0	-	1.9	3.8	5.7	-	9.7	-	1.9	3.8	5.7
H ₂ O ₂ , kg/odt	-	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
NaOH, kg/odt	20.0	-	10.0	-	-	1.0	20.0	-	10.0	-	-	1.0
H ₂ SO ₄ , kg/odt	-	10.0	-	1.0	-	-	-	10.0	-	1.0	-	-
Kappa	9.9	-	-	-	-	-	10.6	-	-	-	-	-
Final pH	11.1	2.4	8.2	3.8	3.7	3.9	10.9	2.6	8.1	3.8	3.7	3.9
Reagente Consumido, %	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0
Alvura, % ISO	53.0	74.4	86.0	90.2	91.4	92.2	50.3	71.7	86.1	90.0	91.2	91.9
Reversão de Alvura., % ISO	-	-	-	87.0	88.2	89.1	-	-	-	86.8	88.3	88.9
Reversão % ISO	-	-	-	3.2	3.2	3.1	-	-	-	3.2	2.9	3.0
Viscosidade, mPa.s	25.4	-	15.4	14.9	-	-	33.4	-	14.4	14.0	-	-

Quadro 2D: Resultados da seqüência OD_{HT}(EP)D para as amostras K22 e K25

Condições e Resultados	K 22						K 25					
	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	90	85	80	80	80	95	90	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	90	120	120	120	60	120	90	120	120	120
Pressão, kgf/cm ²	600	-	-	-	-	-	600	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/odt	1.8	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-
Fator Kappa	-	0.24	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/odt	-	11.3	-	1.9	3.8	5.7	-	13.0	-	1.9	3.8	5.7
H ₂ O ₂ , kg/odt	-	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
NaOH, kg/odt	20.0	-	10.0	-	-	1.0	20.0	-	10.0	-	-	1.0
H ₂ SO ₄ , kg/odt	-	10.0	-	1.0	-	-	-	10.0	-	1.0	-	-
Kappa	12.4	-	-	-	-	-	14.2	-	-	-	-	-
Final pH	10.9	2.5	7.7	3.8	3.7	3.9	10.4	2.5	6.9	3.8	3.7	3.9
Reagente Consumido, %	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0
Alvura, % ISO	46.5	69.2	84.3	89.3	90.4	91.0	43.0	64.9	78.4	87.6	89.5	90.6
Reversão de Alvura., % ISO	-	-	-	86.1	87.3	87.9	-	-	-	83.8	86.0	87.0
Reversão % ISO	-	-	-	3.2	3.1	3.1	-	-	-	3.8	3.5	3.6
Viscosidade, mPa.s	39.3	-	19.4	-	18.1	-	40.6	-	20.0	-	-	18.4

Quadro 3D: Resultados da seqüência OD_{HT}(EP)D para as amostras K17AQ e K19AQ

Condições e Resultados	K 17 AQ						K 19 AQ					
	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	90	85	80	80	80	95	90	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	90	120	120	120	60	120	90	120	120	120
Pressão, kgf/cm ²	600	-	-	-	-	-	600	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/odt	1.8	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-
Fator Kappa	-	0.24	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/odt	-	9.7	-	1.9	3.8	5.7	-	10.6	-	1.9	3.8	5.7
H ₂ O ₂ , kg/odt	-	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
NaOH, kg/odt	20.0	-	10.0	-	-	1.0	20.0	-	10.0	-	-	1.0
H ₂ SO ₄ , kg/odt	-	10.0	-	1.0	-	-	-	10.0	-	1.0	-	-
Kappa	10.6	-	-	-	-	-	11.6	-	-	-	-	-
Final pH	11.3	2.5	8.1	3.8	3.7	3.9	11.1	2.5	7.9	3.8	3.7	3.9
Reagente Consumido, %	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0
Alvura, % ISO	48.8	72.3	85.9	90.4	91.3	91.8	47.6	69.6	84.4	89.1	90.2	91.5
Reversão de Alvura., % ISO	-	-	-	87.8	88.5	88.6	-	-	-	85.7	86.6	87.8
Reversão % ISO	-	-	-	2.6	2.8	3.2	-	-	-	3.4	3.6	3.7
Viscosidade, mPa.s	30.0	-	19.3	13.8	-	-	37.3	-	16.5	-	16.2	-

Quadro 4D: Resultados da seqüência OD_{HT}(EP)D para as amostras K22AQ e K25AQ

Condições e Resultados	K 22 AQ						K 25 AQ					
	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)	O	D _{HT}	(EP)	D ₁ (1)	D ₁ (2)	D ₁ (3)
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	90	85	80	80	80	95	90	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	90	120	120	120	60	120	90	120	120	120
Pressão, kgf/cm ²	600	-	-	-	-	-	600	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/odt	1.8	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-
Fator Kappa	-	0.24	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/odt	-	11.9	-	1.9	3.8	5.7	-	12.9	-	1.9	3.8	5.7
H ₂ O ₂ , kg/odt	-	-	5.0	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-
NaOH, kg/odt	20.0	-	10.0	-	-	1.0	20.0	-	10.0	-	-	1.0
H ₂ SO ₄ , kg/odt	-	10.0	-	1.0	-	-	-	10.0	-	1.0	-	-
Kappa	13.0	-	-	-	-	-	14.1	-	-	-	-	-
Final pH	11.1	2.5	6.4	3.8	3.7	3.9	10.7	2.5	6.2	3.8	3.7	3.9
Reagente Consumido, %	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	99.0
Alvura, % ISO	43.5	66.5	82.1	88.6	90.4	90.9	39.7	62.5	79.3	88.0	89.8	90.6
Reversão de Alvura., % ISO	-	-	-	85.3	86.3	87.2	-	-	-	84.2	86.8	87.0
Reversão % ISO	-	-	-	3.3	4.1	3.7	-	-	-	3.8	3.0	3.6
Viscosidade, mPa.s	39.2	-	17.6	-	17.6	-	40.1	-	18.0	-	-	17.9

APÊNDICE E

Quadro 1E: Consumo de reagentes e custos do branqueamento para as polpas sem aditivos

	K 17			K 19			K 22			K 25		
Fator Kappa	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
ClO ₂ em D _{HT}	9.0	9.0	9.0	9.7	9.7	9.7	11.3	11.3	11.3	13.0	13.0	13.0
ClO ₂ em D ₁	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7
ClO₂ Total , kg/tas	10.9	12.8	14.7	11.6	13.5	15.4	13.2	15.1	17.0	14.9	16.8	18.7
ClO₂ total para 90% ISO, kg/tas	10.6			11.6			14.8			17.9		
H ₂ O ₂ , kg/tas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NaOH em D1, kg/tas	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0
NaOH em (EP), kg/tas	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
NaOH total , kg/tas	10.0	10.0	11.0									
H ₂ SO ₄ em D _{HT} , kg/tas	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
H ₂ SO ₄ em D1, kg/tas	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
H₂SO₄ total, kg/tas	11.0	10.0	10.0									
¹ Cloro Ativo Total, kg/tas	39.2	44.2	49.2	40.9	45.9	50.9	45.2	50.2	55.2	49.5	54.5	59.5
² Custo Total dos Reagentes, R\$/tas	38.2	41.7	46.4	39.4	43.0	47.7	42.7	46.2	51.0	45.9	49.5	54.2
²Custo Total dos Reagentes para 90% ISO, R\$/tas	49.51			52.57			62.00			72.14		
Alvura , % ISO	90.2	91.4	92.2	90.0	91.2	91.9	89.3	90.4	91.0	87.6	89.5	90.6
Reversão de Alvura, % ISO	87.0	88.2	89.1	86.8	88.3	88.9	86.1	87.3	87.9	83.8	86.0	87.0
Reversão, % ISO	3.2	3.2	3.1	3.2	2.9	3.0	3.2	3.1	3.1	3.8	3.5	3.6
Viscosidade, mPa.s	14.9	-	-	14.0	-	-	-	18.1	-	-	-	18.4

¹Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09) ²Baseados em valores de janeiro de 2010

Quadro 2E: Consumo de reagentes e custos do branqueamento para as polpas com aditivos

	K 17 AQ			K 19 AQ			K 22 AQ			K 25 AQ		
Fator Kappa	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
ClO ₂ em D _{HT}	9.7	9.7	9.7	10.6	10.6	10.6	11.9	11.9	11.9	12.9	12.9	12.9
ClO ₂ em D ₁	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7	1.9	3.8	5.7
ClO₂ Total , kg/tas	11.6	13.5	15.4	12.5	14.4	16.3	13.8	15.7	17.6	14.8	16.7	18.6
ClO₂ total para 90% ISO, kg/tas	10.5			13.9			16.1			17.7		
H ₂ O ₂ , kg/tas	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NaOH em D ₁ , kg/tas	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0
NaOH em (EP), kg/tas	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
NaOH total , kg/tas	10.0	10.0	11.0									
H ₂ SO ₄ em D _{HT} , kg/tas	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
H ₂ SO ₄ em D ₁ , kg/tas	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
H₂SO₄ total, kg/tas	10.0	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0	11.0	10.0	10.0
¹ Cloro Ativo Total, kg/tas	40.9	45.9	50.9	43.3	48.3	53.3	46.6	51.6	56.6	49.3	54.3	59.3
² Custo Total dos Reagentes, R\$/tas	38.1	41.7	46.2	38.9	42.7	47.4	43.8	47.3	52.0	45.7	49.3	54.0
²Custo Total dos Reagentes para 90% ISO, R\$/tas	49.31			59.37			65.87			71.49		
Alvura , % ISO	90.4	91.3	91.8	89.1	90.2	91.5	88.6	90.4	90.9	88.0	89.8	90.6
Reversão de Alvura, % ISO	87.8	88.5	88.6	85.7	86.6	87.8	85.3	86.3	87.2	84.2	86.8	87.0
Reversão, % ISO	2.6	2.8	3.2	3.4	3.6	3.7	3.3	4.1	3.7	3.8	3.0	3.6
Viscosidade, mPa.s	13.8	-	-	-	16.2	-	-	17.6	-	-	-	17.9

¹Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09) ²Baseados em valores de janeiro de 2010

APÊNDICE F

Quadro 1F: Resultados dos testes físicos-mecânicos das polpas sem adição de aditivos.

Amostra	Revolução	Consumo energia, Wh	°SR	Espes-sura µm	Peso Esp. Aparente Kg/m³	Vol. Esp. Aparente cm³/g	T.E.A, J/m²	M.O.E, MNm/K g	Índice Tração , N.m/g	Índice Arreb., kPa.m²/g	Índice Rasgo, mN.m²/g	Alonga-mento %	Opaci-dade %	Coef. Disp. Luz, m²/kg	Resist. P. Ar, s/100cm³
K 17	0	-	22	143.8	437.11	2.29	10.71	2.54	15.94	0.77	4.62	1.44	79.49	46.38	0.54
	2000	25	28	96.6	657.89	1.52	62.10	4.77	46.28	3.16	10.77	2.90	74.33	34.57	2.92
	3000	38	36	93.4	689.81	1.45	95.12	5.60	63.08	3.66	10.39	3.39	72.75	32.59	7.13
	4500	54	50	84.8	753.54	1.33	100.78	6.15	68.27	4.49	10.38	3.30	69.71	28.51	21.74
K 19	0	-	17	145.0	432.87	2.31	10.74	2.58	16.00	0.80	4.10	1.44	78.47	43.44	0.55
	2000	24	30	99.0	663.65	1.51	71.25	4.99	47.88	2.92	10.17	3.23	74.97	33.85	3.79
	3000	37	39	89.2	723.62	1.38	99.42	5.09	58.35	3.49	10.54	3.77	71.22	28.86	11.41
	4000	49	50	85.6	746.04	1.34	99.81	4.94	57.05	4.07	10.47	3.83	70.94	29.04	25.05
K 22	0	-	18	134.0	472.71	2.12	15.42	2.58	18.64	1.00	5.86	1.75	78.48	43.51	0.58
	2000	26	33	94.0	670.79	1.49	85.72	5.05	53.06	3.25	10.69	3.50	72.31	31.72	5.00
	3000	37	45	85.0	751.30	1.33	96.08	5.56	61.07	4.28	11.12	3.48	69.25	27.51	17.61
	4000	50	55	80.0	795.90	1.26	111.13	5.51	66.13	4.86	10.01	3.73	67.57	26.29	44.52
K 25	0	-	18	134.4	476.12	2.10	19.38	2.99	21.60	1.01	6.19	1.88	77.12	40.45	0.56
	2000	25	33	94.0	680.32	1.47	84.13	5.28	54.89	3.54	11.40	3.33	72.12	31.45	4.92
	3000	36	43	84.6	745.92	1.34	106.31	5.54	63.88	4.39	11.24	3.70	68.37	27.19	18.71
	4000	49	55	81.4	782.33	1.28	109.22	5.94	67.28	4.72	10.76	3.56	66.31	24.98	56.04

NOTA: Revoluções= n° de revoluções do refinador, T.E.A.= Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler; M.O.E.= Módulo de Elasticidade Específico.

Quadro 2F: Resultados dos testes físicos-mecânicos das polpas com adição de aditivos.

Amostra	Revolução	Consumo energia, Wh	°SR	Espessura μm	Peso Esp. Aparente Kg/m^3	Vol. Esp. Aparente cm^3/g	T.E.A, J/m^2	M.O.E, MNm/Kg	Índice Tração, N.m/g	Índice Arreb., $\text{kPa.m}^2/\text{g}$	Índice Rasgo, $\text{mN.m}^2/\text{g}$	Alongamento %	Opacidade %	Coef. Disp. Luz, m^2/kg	Resist. P. Ar, $\text{s}/100\text{cm}^3$
K 17 AQ	0	-	18	135.0	63.29	468.84	2.13	12.51	2.70	18.78	0.94	4.73	1.45	78.19	43.34
	2000	24	32	98.2	65.10	662.98	1.51	79.18	5.41	54.86	3.22	10.06	3.14	73.47	32.67
	3000	37	44	87.8	63.60	724.40	1.38	99.27	5.76	64.59	4.21	10.76	3.40	69.64	28.84
	4000	48	55	85.0	63.17	743.23	1.35	120.23	5.93	71.76	4.55	9.62	3.78	67.69	26.65
K 19 AQ	0	-	21	138.6	62.91	453.86	2.20	14.84	2.69	19.40	0.88	5.63	1.65	79.16	43.43
	2000	25	34	97.2	64.02	658.64	1.52	97.10	5.44	61.33	3.63	10.26	3.54	72.93	33.15
	3000	35	45	86.6	63.91	738.00	1.36	107.24	6.02	68.64	4.47	10.11	3.51	69.80	28.69
	4000	48	55	80.0	63.33	791.67	1.26	137.36	6.01	76.01	5.12	10.11	4.06	66.85	25.60
K 22 AQ	0	-	18	131.0	62.57	477.61	2.09	22.49	3.15	23.55	1.19	6.07	2.04	78.31	42.69
	1500	19	31	98.6	63.84	647.47	1.54	71.43	5.10	51.24	3.30	10.30	3.08	72.99	32.59
	2500	30	41	93.2	65.33	701.00	1.43	103.23	5.93	66.40	4.01	10.77	3.45	71.28	30.16
	3500	42	55	81.8	63.78	779.72	1.28	124.02	6.28	76.64	4.75	10.02	3.64	66.13	24.68
K 25 AQ	0	-	19	132.6	63.79	481.08	2.08	26.30	3.36	24.61	1.10	5.80	2.24	78.26	42.98
	1500	18	30	95.4	64.94	680.66	1.47	88.35	5.36	57.76	3.36	11.27	3.39	72.61	32.07
	2500	30	42	85.6	63.29	739.41	1.35	102.77	5.71	63.00	4.32	10.21	3.60	68.76	26.90
	3500	47	55	81.4	63.76	783.31	1.28	134.36	6.23	72.34	4.78	9.74	4.10	66.81	24.95

NOTA: Revoluções= n° de revoluções do refinador, T.E.A.= Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler; M.O.E.= Módulo de Elasticidade Específico.