

ESTUDO DA BRANQUEABILIDADE DA POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

STUDY OF THE BLEACHABILITY OF EUCALIPTUS KRAFT PULP

Danila Morais de Carvalho¹ Marcelo Rodrigues da Silva² Jorge Luiz Colodette³

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar de que modo a branqueabilidade da polpa se correlaciona com as características químicas da madeira, as condições de polpação, o grau de deslignificação da polpa marrom (número kappa) e as sequências de branqueamento, baseando-se na alvura da polpa branqueada, viscosidade, consumo de químicos de branqueamento e branqueabilidade da polpa. As madeiras de eucalipto (A, B e C), devidamente caracterizadas quanto aos constituintes químicos (holocelulose, teor de ligninas insolúvel e solúvel, teor de extrativos totais, cinzas e cinzas insolúveis em ácido clorídrico) foram utilizadas para a produção de polpa celulósica através de duas condições de polpação kraft modificada: Condição I (PI) - álcali efetivo de 16,5%, sulfidez de 30% e temperatura de cozimento de 155°C; e Condição II (PII) - álcali efetivo de 17,5%, sulfidez de 32% e temperatura de cozimento de 147°C. Ambos os cozimentos foram realizados buscando-se número kappa de $15,5 \pm 0,5$ e de $18,0 \pm 0,5$. Os parâmetros de polpação e as propriedades das polpas marrons avaliados foram: rendimento depurado, viscosidade, alvura, teor de ácidos hexenurônicos e o índice k/kappa corrigido (razão entre o índice de absorção de luz, um dos termos da fórmula da alvura, e o valor do número kappa corrigido, descontando a contribuição dos ácidos hexenurônicos). Cada uma das polpas foi branqueada, até 90% ISO de alvura, seguindo três sequências de branqueamento pré-definidas: Sequência 1 - OA(ZE)DP; Sequência 2 - OA/D(EOP)DP; e Sequência 3 - OD(EOP)DP. As polpas branqueadas foram avaliadas quanto à alvura, viscosidade, consumo de químicos de branqueamento e branqueabilidade. A branqueabilidade das polpas foi afetada pela madeira. Além disso, as branqueabilidades sofreram influência da condição de polpação e do número kappa da polpa marrom. As Sequências de branqueamento 1 e 2 mostraram-se satisfatórias para a produção de polpa na alvura de interesse ($90 \pm 1\%$ ISO), diferentemente do verificado para as polpas produzidas pela Sequência 3. As melhores branqueabilidades foram obtidas para as polpas com número kappa da polpa marrom de $18,0 \pm 0,5$. Verificou-se estreita correlação entre branqueabilidade e índice k/kappa corrigido o que indicou a possibilidade de se utilizar esta propriedade da polpa marrom para a predição de branqueabilidades de polpas.

Palavras-chave: branqueabilidade; índice k/kappa corrigido; alvura; viscosidade.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate how the pulp bleachability ability is correlated with the wood chemical characteristics, the cooking conditions, the kappa number of the brown pulp and the bleaching sequences, based on the pulp bleached brightness, viscosity, bleaching chemical consumption and bleachability. The eucalyptus wood (A, B, and C), appropriately characterized as the chemical constituents (holocellulose content, insoluble and soluble lignin content, total extractive content, ash and insoluble ash in hydrochloric acid) were used for pulp production by modified kraft cooking, using two different pulping conditions: Condition I (PI) - 16.5% effective alkali, 30% sulfide, and 155°C cooking temperature; and Condition

1 Engenheira Florestal, Mestre em Ciência Florestal, doutoranda em Ciência Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-900, Viçosa (MG), Brasil. carvalho.danila@gmail.com

2 Engenheiro Químico, Dr., Especialista de Processo da Empresa Fibria Unidade Jacareí/ Rod. Gal Euryale Jesus Zerbini, Km 84, SP 66, São Silvestre, CEP 12340-010, Jacareí (SP), Brasil. marcelo.silva@fibria.com.br

3 Engenheiro Florestal, PhD., Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36570-900, Viçosa (MG), Brasil. colodett@ufv.br

II (PII) - 17.5% effective alkali, 32% sulfide, and 147°C cooking temperature. Both conditions were performed to kappa number 15.5 ± 0.5 and 18.0 ± 0.5 . The pulping parameters and pulp properties evaluated were: screened yield, viscosity, brightness, hexenuronic acid content, and index k/corrected kappa (ratio between the light absorption rate, a brightness formula term, and the corrected kappa number, disregarding the hexenuronic acid contribution). Each one of the pulps was bleached, to achieve $90 \pm 1\%$ ISO brightness, following three pre-defined bleaching sequences: 1 Sequence - OA(ZE)DP; 2 Sequence - OA/D(EOP)DP; and 3 Sequence - OD(EOP)DP. The pulps were investigated for brightness, viscosity, bleaching chemical consumption and bleachability. The bleachability was affected by the wood. Furthermore, the bleaching abilities were affected by the cooking condition and the brown pulp kappa number. The 1 and 2 sequences were satisfactory to achieve the required brightness ($90 \pm 1\%$ ISO) unlike to the verified to the 3 sequence. The best bleachabilities were obtained from the brown pulps with higher kappa number 18.0 ± 0.5 . It was verified close correlation between bleaching ability and index k/corrected kappa, which indicated the possibility of using this property of unbleached pulp for predicting pulp bleachability.

Keywords: bleachability; index k/corrected kappa; brightness; viscosity.

INTRODUÇÃO

Um parâmetro de grande importância no sentido de qualificar a polpa celulósica é a branqueabilidade, ou em outras palavras, a capacidade da polpa de responder aos tratamentos químicos. A branqueabilidade de polpas tem sido um parâmetro muito estudado nos últimos anos (COLODETTE et al., 2002; PASCOAL NETO et al., 2002; DUARTE; BAPTISTA, 2003; MARTINO, 2011; PEDRAZZI et al., 2011). Branqueabilidade pode ser definida como a razão entre o consumo de químicos utilizados no branqueamento para se atingir uma mesma alvura final e o Δ kappa (diferença entre o número kappa de entrada no branqueamento e o número kappa da polpa branqueada) (PASCOAL NETO et al., 2002).

Diversas variáveis podem afetar a qualidade da polpa celulósica. A composição química e estrutural da matéria-prima afeta o comportamento da mesma durante os processos de transformação química (SJÖSTRÖM, 1992). A idade da madeira também acarreta alterações na qualidade da polpa produzida (MORAIS, 2008).

Durante o processo de transformação da madeira em polpa branqueada podem ocorrer tanto reações químicas desejáveis quanto indesejáveis. Exemplos de reações desejáveis são as que promovem a fragmentação e extração da lignina com incremento da qualidade da polpa. Segundo Cardoso et al. (2011), variáveis de cozimento como temperatura e álcali ativo afetam fortemente o processo de deslignificação e a qualidade do produto final. Dentre as reações indesejáveis, destacam-se as que promovem a formação ácidos hexenurônicos

durante o processo de polpação kraft (JIANG et al., 2000), já que estes ácidos promovem um aumento do consumo de reagentes químicos na etapa de branqueamento e ainda reduzem a qualidade da polpa produzida.

A formação e degradação dos ácidos hexenurônicos durante o cozimento é influenciada pelas diversas variáveis do processo de polpação, como tempo de cozimento, temperatura e carga alcalina, bem como as interações entre tais variáveis (DANIEL et al., 2003). De um modo geral, quanto maior a carga alcalina [OH⁻], maior a degradação dos ácidos hexenurônicos formados (Gustavsson et al., 1999). A sulfidez não afeta diretamente a dinâmica de formação/degradação dos ácidos hexenurônicos, mas de forma indireta favorece a reação desses ácidos com o licor de cozimento. O sulfeto de sódio atua especificamente na deslignificação e com isso, aumenta a acessibilidade do licor de cozimento aos ácidos hexenurônicos formados facilitando sua degradação (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007). O mecanismo de reação de formação/degradação dos ácidos é bastante complexo e cada madeira e condição de cozimento apresentam tempos e temperaturas diferentes para que estas reações comecem a ocorrer.

A branqueabilidade é um parâmetro de importante relevância na avaliação de processos de produção de polpa branqueada. Para madeiras de coníferas, estudos foram realizados no intuito de elucidar os fatores que afetam a branqueabilidade da polpa. Duarte e Baptista (2003) utilizaram o pinus (*Pinus pinaster*) e verificaram que as condições do cozimento afetaram na branqueabilidade da polpa para um mesmo nível de deslignificação. Jiang et

al. (2003) trabalharam com abeto-negro (conífera) em seu estudo de branqueabilidade e obtiveram como resultados para este material que condição de polpação, grau de deslignificação e sequência de branqueamento influenciam na branqueabilidade da polpa.

Entretanto, existem poucas informações a respeito de como as etapas de produção de polpa branqueada de eucalipto influenciam na branqueabilidade da polpa, quais destas etapas têm maior influência sobre as propriedades da polpa ou como a matéria-prima interfere nesta dinâmica. Esta relativa falta de informações a respeito da correlação entre branqueabilidade de polpa de eucalipto, etapas de processo e matéria-prima em muito limita a melhoria do processo de produção de celulose branqueada, tanto no que diz respeito ao aumento da produção, quanto no que se relaciona com a melhoria das qualidades do produto final.

O objetivo desse presente estudo foi avaliar de que modo a branqueabilidade se correlaciona com as condições de cozimento, o grau de deslignificação e as sequências de branqueamento, para aperfeiçoar o processo de produção de polpa branqueada sem que haja comprometimento de sua qualidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Esse estudo foi realizado no Centro de Tecnologia e Pesquisa da Fibria S/A – Unidade Jacareí/SP. Três distintas amostras de madeira foram utilizadas para a produção de polpa: madeira A (híbrido de *Eucalyptus urophylla* e *E. grandis* + *E. grandis*, com 7 anos de idade, provenientes de plantios no estado de São Paulo), madeira B (mix de madeiras de *E. urophylla* e *E. grandis*, com 10 anos de idade, provenientes de plantios no Mato

Grosso do Sul) e madeira C (*E. urophylla* e *E. grandis*, com aproximadamente 7 anos de idade, proveniente do estado da Bahia). A composição química dessas madeiras está apresentada na Tabela 1. Para cada amostra de madeira (madeiras A, B e C), os cozimentos foram realizados pelo processo de polpação Lo-Solids™, conforme procedimento do Centro de Tecnologia e Pesquisa (Fibria-Jacareí), seguindo duas condições distintas de polpação (Tabela 2) e efetuando-se, além da dosagem de alimentação, mais duas dosagens de licor branco durante o cozimento. Desta forma, o cozimento foi dividido em fase de impregnação, fase de cozimento I (transferência) e fase de cozimento II (extração) (CARVALHO et al., 2014). Polpas marrons com números kappa de $15,5 \pm 0,5$ e $18,0 \pm 0,5$ foram produzidas e nomeadas de de PI 15, PI 18, PII 15 e PII 18 de acordo com a condição de cozimento (PI ou PII) e o número kappa (15 ou 18). A condição PII 15 não foi realizada para a madeira B, uma vez que demandava elevadíssimos tempos de cozimento e comprometia a viscosidade da polpa gerada. Os cozimentos foram realizados em triplicata.

O processo de polpação foi avaliado quanto ao rendimento depurado (gravimetria) e as polpas produzidas foram avaliadas quanto ao número kappa (TAPPI 236 om-06), viscosidade (TAPPI 230 om-08), alvura (TAPPI T 452 om-08), teor de ácidos hexenurônicos (método interno Fibria-Jacareí) e índice k/kappa corrigido.

O índice k/kappa corrigido foi obtido a partir da razão entre o valor de k: índice de absorção de luz (um componente da alvura), pelo valor do número kappa corrigido, desconsiderando a contribuição dos ácidos hexenurônicos para o número kappa (AL-DAJANI, 2001). Valores médios dos ácidos hexenurônicos foram utilizados

TABELA 1: Composição química das madeiras.

TABLE1: Wood chemical composition.

Constituintes Orgânicos	Madeira A	Madeira B	Madeira C
Teor de extrativos (%)	2,1	3,3	3,4
Teor de lignina solúvel ¹ (%)	4,1	3,3	3,6
Teor de lignina insolúvel ¹ (%)	24,0	26,2	24,9
Teor de lignina total ¹ (%)	28,1	29,4	28,5
Teor de holocelulose ¹ (%)	69,5	67,1	67,9
Teor de cinzas (%)	0,35	0,21	0,20

¹ Valores percentuais obtidos baseados na madeira com extrativos.

TABELA 2: Parâmetros dos cozimentos.

TABLE 2: Cooking parameters.

Parâmetros dos cozimentos	Condição I (PI)	Condição II (PII)
Carga alcalina, AE % como NaOH	16,5 (7,6; 1,8; 7,1) ¹	17,5 (7,9; 4,9; 4,7) ¹
Sulfidez, %	30	32
Temperatura de cozimento, °C	155	147
Fator H	Variável	Variável

Em que: ¹Distribuição da carga alcalina na alimentação, transferência e extração, respectivamente.

para o cálculo do índice k/kappa corrigido. O índice k foi obtido da fórmula da alvura proposta por Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931, citado por GUSTAVSSON et al., 1999):

$$R_{\infty} = 1 + (k / s) - (k / s)^2 + 2 (k / s)$$

Sendo: R_{∞} a alvura, k o índice de absorção de luz e s o índice de espalhamento de luz. A alvura é medida no comprimento de onda de 457 nm, no qual a lignina tem a capacidade de absorver radiação. Deste modo o conteúdo de lignina (residual e complexo lignina-carboidrato) influencia no valor da alvura. O número kappa, entretanto, além da lignina é influenciado por outros componentes químicos presentes na polpa, cujos principais são os ácidos hexenurônicos (COSTA; COLODETTE, 2001). Para que o índice k/kappa corrigido represente somente o conteúdo de lignina correlacionado pela alvura e pelo número kappa, os ácidos hexenurônicos foram desconsiderados do número kappa. A relação de uma unidade do número kappa por cada 11,6 μ mol de ácidos hexenurônicos presente na polpa foi utilizada para a correção do número kappa (LI; GELLERSTEDT, 1997 citados por GUSTAVSSON et al., 1999). Como as polpas foram misturadas para a confecção das folhas de teste usadas na determinação do componente k deste índice, um novo número kappa foi determinado a partir da mistura destas polpas e utilizado na fórmula proposta. Menores valores para o índice k/kappa corrigido indicam menor consumo de químicos no branqueamento e sugerem melhores branqueabilidades (AL-DAJANI, 2001).

As polpas marrons produzidas foram branqueadas através de três sequências diferentes de branqueamento, com a pré-deslignificação com oxigênio (O) como etapa comum. A pré-deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum

Technologies, com amostras de 300 g absolutamente secas (a. s.) de polpa. Após esta etapa, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. As condições do pré-branqueamento estão representadas na Tabela 3. As polpas pré-branqueadas foram investigadas quanto à eficiência do pré-branqueamento (relação $\Delta k/k$ kappa inicial).

TABELA 3: Condições do pré-branqueamento.

TABLE 3: Pre-bleaching conditions.

Condições	
Temperatura, °C	100
Tempo de residência, min	60
Carga O ₂ , kg/adt	18
Carga NaOH, kg/adt	18

Os branqueamentos das polpas foram realizados seguindo três sequências distintas: Sequência 1 - A(Ze)DP, Sequência 2 - A/D(EOP) DP e Sequência 3 - D(EOP)DP. As polpas foram produzidas buscando-se obter alvura de $90,0 \pm 1,0$ % ISO. Os estágios de branqueamento foram feitos em sacos de polietileno utilizando banho-maria termoestabilizado para os estágios sem pressurização e em reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies para os estágios em que foi necessário o uso de pressão. Após cada estágio, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. As condições das Sequências de branqueamento 1, 2 e 3 estão descritas nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

As polpas foram avaliadas quanto à alvura (TAPPI T 452 om-08), viscosidade (TAPPI 230 om-08), consumo de reagentes químicos (GRUNDELIUS, 1993) e branqueabilidade (PASCOAL NETO et al., 2002). O consumo dos reagentes químicos do branqueamento foi transformado para seu equivalente de oxidação: OXE

TABELA 4: Condições da Sequência 1 de branqueamento - A(Ze)DP.

TABLE 4: Conditions of sequence 1 of bleaching - A(Ze)DP.

Propriedades	A	(Ze)	D	P
Consistência, %	11	40 / 11	11	11
Temperatura, °C	40	40 / 65	80	90
Tempo de residência, min	10	variável / 10	60	120
pH final	2,8	- / 10,5	3,0	11,0
Carga O ₃ , kg/adt		3,0 / -		
Carga NaOH, kg/adt		- / pH ¹	pH ¹	pH ¹
Carga H ₂ SO ₄ , kg/adt	pH ¹		pH ¹	
Carga ClO ₂ , kg/adt			10,00	
Carga H ₂ O ₂ , kg/adt				9,00
Carga MgSO ₄ , kg/adt				2,00

Em que: ¹Concentração acrescentada dependente do pH requerido para a saída do estágio.

TABELA 5: Condições das etapas da Sequência 2 de branqueamento – A/D(EOP)DP.

TABLE 5: Terms of the stages of Sequence 2 of bleaching - A/D(EOP)DP.

Propriedades	A/D	(EOP)	D	P
Consistência, %	11 / -	11	11	11
Temperatura, °C	90 - 83	85	76	80
Tempo de residência, min	100 - 13	65	100	100
pH final	3,0 / -	11,0	5,0	11,0
Carga O ₂ , kg/adt		2,5		
Carga NaOH, kg/adt		pH ¹		pH ¹
Carga H ₂ SO ₄ , kg/adt	pH ¹ / 0			
Carga ClO ₂ , kg/adt	0 / FK = 0,15		5,00	
Carga H ₂ O ₂ , kg/adt		4,00		6,00
Carga MgSO ₄ , kg/adt		1,00		1,00

Em que: ¹ Concentração acrescentada dependente do pH requerido para a saída do estágio.

TABELA 6: Condições das etapas da Sequência 3 de branqueamento - D(EOP)DP.

TABLE 6: Terms of the stages of Sequence 3 of bleaching- D(EOP)DP.

Propriedades	D	(EOP)	D	P
Consistência, %	11	11	11	11
Temperatura, °C	90	80	75	74
Tempo de residência, min	120	90	100	100
Carga O ₂ , kg/adt		2,00		
Carga NaOH, kg/adt	pH ¹	pH ¹		pH ¹
Carga H ₂ SO ₄ , kg/adt	pH ¹		pH ¹	
Carga ClO ₂ , kg/adt	FK = 0,15		1,4	
Carga H ₂ O ₂ , kg/adt		2,00		9,00
Carga MgSO ₄ , kg/adt		1,00		1,00

Em que: ¹ Concentração acrescentada dependente do pH requerido para a saída do estágio.

TABELA 7: Equivalente de oxidação (OXE) (GRUNDELIUS, 1993).
 TABLE 7: Oxidation equivalent (OXE) (GRUNDELIUS, 1993).

Fator de correção	Químicos do branqueamento			
	ClO ₂	O ₂	H ₂ O ₂	O ₃
OXE/kg	74,12 ¹	125,00	58,79	125,00

Em que: ¹OXE/kg base cloro ativo.

(Tabela 7) (GRUNDELIUS, 1993) e posteriormente somados para a obtenção padronizada do consumo de reagentes demandado para uma determinada alvura específica.

A branqueabilidade foi calculada por meio da razão entre a quantidade de reagentes químicos utilizados para se obter uma mesma alvura final, dado em OXE/adt (GRUNDELIUS, 1993), e o Δ kappa, que corresponde à diferença entre o número kappa da polpa marrom e o número kappa final. Assumiu-se que o número kappa da polpa branqueada foi igual a zero (PASCOAL NETO et al., 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produção de polpas marrons

A Tabela 8 apresenta os resultados médios de cada um dos três cozimentos realizados para cada madeira, condição cozimento e nível de deslignificação.

Verificou-se que houve diferenças entre os parâmetros avaliados (rendimento depurado, viscosidade, alvura, ácidos hexenurônicos e índice k/kappa corrigido) em função da madeira utilizada, da condição de polpação e do grau de deslignificação aplicados. Para todas as madeiras e condição de polpação, a produção de polpa com maior número kappa favoreceu os parâmetros de rendimento depurado, viscosidade e índice k/kappa corrigido. A condição de polpação PII produziu ainda polpas com resultados melhores para estes parâmetros quando comparada com a condição PI para as madeiras A e C. A madeira B, entretanto, apresentou melhores resultados para os parâmetros quando submetida à condição PI.

Assim como o verificado neste estudo, a realização de cozimentos buscando-se maior número kappa produziu polpas com maiores rendimentos depurados nos trabalhos realizados por Forsström et al. (2006) e Frinhani e Daltoé (2012). As maiores viscosidades verificadas neste estudo

também foram observadas para as polpas com maior número kappa. A utilização da condição PII, com menor temperatura de cozimento, aumentou o rendimento depurado e reduziu a perda de viscosidade das polpas, resultados coerentes com o verificado por Gomide et al. (2000) e Ventorim et al. (2009) em seus estudos. A alvura foi maior para as polpas produzidas ao menor número kappa, o que é coerente, uma vez que nesta condição a polpa foi mais deslignificada. Verificou-se ainda um efeito positivo da utilização da menor temperatura de cozimento (condição PII) no aumento da alvura da polpa.

Os teores de ácidos hexenurônicos foram semelhantes aos encontrados por Ferreira et al. (2006) para polpas de eucalipto ao número kappa de $18 \pm 1,0$. Não foi verificado no presente estudo uma tendência clara quanto à influência das condições de polpação e o grau de deslignificação na formação dos ácidos hexenurônicos, já que diversas variáveis, como carga alcalina e tempo de cozimento, atuam de forma conjunta no processo de formação/degradação desses ácidos (GUSTAVSSON et al., 1999; DANIEL et al., 2003). Da mesma forma, uma influencia positivamente da sulfidez na cinética de degradação dos ácidos hexenurônicos formados é reportada por Sixta e Rutkowska (2007). No presente estudo as condições de cozimento (temperatura, tempo, concentração alcalina, distribuição da carga alcalina e sulfidez) e o grau de deslignificação da polpa foram alterados entre os cozimentos, o que impossibilitou o estabelecimento de uma tendência de formação/degradação dos ácidos hexenurônicos a partir dos resultados obtidos. Menores índices k/kappa corrigido sugerem melhores branqueabilidades, com menor consumo de reagentes químicos para se atingir uma dada alvura (AL-DAJANI, 2001). Os menores índices k/kappa corrigido foram apresentados pelas polpas produzidas ao maior número kappa ($18,0 \pm 0,5$), independente do tipo de madeira e da condição de cozimento. Verificou-se que as propriedades das polpas (rendimento depurado, viscosidade, alvura, ácidos hexenurônicos

e índice k/kappa corrigido) variaram em função do tipo de madeira, da condição de polpação e do grau de deslignificação. Mais informações a respeito da caracterização dos cozimentos foram apresentadas em um estudo prévio (CARVALHO et al., 2014).

Produção de polpas pré-branqueadas

Inicialmente, as polpas passaram pela etapa de pré-branqueamento com oxigênio em reator pressurizado. As polpas produzidas foram avaliadas quanto à eficiência do pré-branqueamento, a partir da razão entre a diferença de número kappa antes e depois do pré-branqueamento, em função do kappa de entrada no reator ($\Delta k/\text{kappa inicial}$).

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para a eficiência do pré-branqueamento. As melhores eficiências do pré-branqueamento estão relacionadas com as polpas produzidas com número kappa maior, para todas as madeiras avaliadas. Dentre as condições de cozimento, as polpas produzidas a partir da condição de cozimento PI apresentaram maiores eficiências de deslignificação no pré-branqueamento quando comparada às polpas produzidas a partir da condição de cozimento PII. Dados que remetem maior eficiência do pré-branqueamento para a polpa marrom produzida ao maior número kappa também foi verificada no estudo desenvolvido por Forsström et al. (2006).

Considerando o mesmo número kappa, as polpas produzidas com uma menor temperatura

de cozimento (condição PII) apresentaram menor eficiência de pré-branqueamento, resultado semelhante ao encontrado por Gomide et al. (2000).

TABELA 9: Eficiência do pré-branqueamento – $\Delta k/\text{kappa inicial}$ (%).

TABLE 9: Pre-Bleaching efficiency - $\Delta k/\text{initial kappa}$ (%).

Condições	Madeira A	Madeira B	Madeira C
PI 15	35,6	36,5	36,7
PI 18	38,8	38,8	39,8
PII 15	34,0	-	33,2
PII 18	35,8	38,0	34,2

Produção de polpas branqueadas

Os branqueamentos das polpas produzida nos cozimentos PI e PII foram realizados seguindo três sequências distintas: Sequência 1 – OA(Ze) DP; Sequência 2 – OA/D(EOP)DP; e Sequência 3 – OD(EOP)DP, buscando-se a alvura de $90,0 \pm 1,0\%$ ISO.

A Tabela 10 apresenta os resultados referentes aos parâmetros de branqueamento obtidos pelas diferentes polpas produzidas pelo cozimento quando submetidas à Sequência de branqueamento 1 - OA(Ze)DP. Os resultados dos consumos de reagentes químicos e branqueabilidade foram interpolados para a alvura de 89% ISO, considerando os resultados de alvura obtidos após os estágios de

TABELA 8: Propriedades das polpas.

TABLE 8: Pulp properties.

Madeiras	Condições de cozimento	Rendimento Depurado (%)	Viscosidade (cm^3/g)	Alvura (%ISO)	Ácidos Hexenurônicos ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Índice k/kappa corrigido (m^2/kg)
A	PI 15	53,7	1377	42,6	54,1	0,49
	PI 18	54,8	1402	41,2	59,4	0,43
	PII 15	53,7	1400	45,2	66,1	0,49
	PII 18	54,9	1422	43,4	53,7	0,43
B	PI 15	51,5	1295	38,1	56,6	0,77
	PI 18	52,0	1390	36,9	52,5	0,57
	PII 15	-	-	-	-	-
	PII 18	50,7	1385	39,3	65,5	0,61
C	PI 15	52,7	1259	42,3	61,0	0,60
	PI 18	54,1	1377	40,8	63,7	0,49
	PII 15	53,4	1349	42,7	56,6	0,50
	PII 18	54,1	1386	41,0	60,4	0,47

dioxidação e peroxidação finais. Os resultados de viscosidade correspondem aos encontrados para as polpas à alvura indicada na tabela.

Avaliando-se os resultados obtidos, verificou-se a tendência de que as maiores viscosidades das polpas branqueadas foram obtidas para polpas com maior número kappa após a polpação. A condição de cozimento PII promoveu incremento da viscosidade para todas as polpas, quando comparada com a condição de cozimento PI. Este resultado está de acordo com o observado por Gomide et al. (2000) que encontraram maiores viscosidades para polpas produzidas com temperatura mais baixa de cozimento em comparação àquelas produzidas com temperatura mais elevada. Valores de viscosidade semelhantes aos encontrados neste estudo também foram obtidos por Martino (2011). Não foi possível definir uma tendência clara nem entre alvura da polpa branqueada e número kappa da polpa marrom, nem entre alvura da polpa branqueada e condição de cozimento efetuada, entretanto, a variação entre as alvuras das distintas polpas foi muito pequena, não excedendo 1,2% ISO.

Verificou-se variação no consumo de reagentes químicos em função das polpas não branqueadas utilizadas com diferença entre o maior consumo e o menor de 60 OXE/adt. A carga de OXE utilizada, contudo, não deve ser utilizada como um parâmetro de comparação com a branqueabilidade, uma vez que maior carga de OXE no branqueamento

não garante melhor branqueabilidade à polpa (GRUNDELIUS, 1993).

Nesse estudo assumiu-se que o número kappa da polpa branqueada foi igual a zero para o cálculo da branqueabilidade. Considerando a fórmula utilizada para a estimação da branqueabilidade, nota-se que quanto menor o valor apresentado por este parâmetro melhor é a branqueabilidade da polpa, uma vez que necessita de menores consumos de reagentes químicos para reduzir o número kappa e atingir a alvura final de interesse (PASCOAL NETO et al., 2002). Para tornar possível a efetuação dos cálculos, foi necessário que os químicos utilizados no branqueamento fossem expressos em uma unidade única. Neste estudo optou-se por expressar os químicos utilizados em OXE/adt (GRUNDELIUS, 1993). O cálculo de branqueabilidade utilizado seguiu a metodologia descrita por Pascoal Neto et al. (2002).

Percebeu-se que os valores de branqueabilidade apresentaram menores índices para as polpas branqueadas a partir de polpas marrons com número kappa maior, o que indicou melhores branqueabilidades relacionada a essas polpas, uma vez que menor quantidade de reagentes químicos equivalente foi necessária para se atingir a mesma alvura final. Como as diferenças para as branqueabilidades entre os números kappa foram bem evidentes, pode-se dizer que o número kappa é uma variável que influencia na branqueabilidade das polpas. Comportamento semelhante foi

TABELA 10: Resultados do processo de branqueamento referentes à Sequência 1: OA(Ze)DP.

TABLE 10: Results of the bleaching process relating to Sequence 1: OA(Ze)DP.

Madeiras	Condições	Viscosidade ¹ (cm ³ /g)	Alvura ¹ (%ISO)	Consumo ² (OXE/adt)	Branqueabilidade ² OXE/adt/ Δ kappa
A	PI 15	790	89,9	1592	101,4
	PI 18	850	89,2	1635	92,4
	PII 15	890	89,5	1618	103,7
	PII 18	912	90,2	1584	88,0
B	PI 15	869	89,2	1636	102,3
	PI 18	824	89,0	1644	89,3
	PII 18	931	89,3	1629	90,5
C	PI 15	757	90,1	1593	100,8
	PI 18	744	89,5	1625	89,3
	PII 15	821	89,4	1625	101,6
	PII 18	926	89,3	1630	88,6

Em que: ¹ Valores reais obtidos a partir das polpas branqueadas. ² Valores interpolados para a alvura de 89% ISO. Menores índices para OXE/adt/ Δ kappa correspondem a melhores branqueabilidades das polpas.

verificado por Pascoal Neto et al. (2002) ao estudarem a influência do número kappa na branqueabilidade, sendo que os consumos de OXE/ton/ Δ kappa da polpa de *Eucalyptus globulus* foram de, aproximadamente, 95 OXE/ton/ Δ kappa para uma polpa marrom ao número kappa de cerca de 12 e de aproximadamente 80 OXE/ton/ Δ kappa para uma polpa marrom ao número kappa de cerca de 18, com tendência da diminuição do consumo de OXE/ton/ Δ kappa com o aumento do número kappa da polpa marrom. Também no estudo desenvolvido por estes autores, o menor índice de OXE/ton/ Δ kappa correspondeu à melhor branqueabilidade.

A influência da condição de cozimento na branqueabilidade, entretanto, foi pequena. Mesmo assim, foi possível perceber que os resultados para este parâmetro variam tanto entre número kappa e condição de cozimento quanto entre madeira utilizada. Além disso, neste estudo alterou-se, entre as condições de polpação, concentração alcalina, distribuição da carga alcalina, sulfidez, tempo e temperatura de cozimento entre as condições, impossibilitando, deste modo, avaliar qual foi a influência de cada variável isoladamente na branqueabilidade. Pascoal Neto et al. (2002), analisando a influência isolada das variáveis de polpação na branqueabilidade, verificaram que melhores branqueabilidades foram encontradas em condições de polpação com maior sulfidez e concentração de álcali ativo e menor relação licor/madeira e fator H. De acordo com estes mesmos autores, a temperatura não influenciou na branqueabilidade das polpas.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos parâmetros da polpa branqueada para a Sequência de branqueamento 2 - OA/D(EOP)DP. Os resultados dos consumos de reagentes químicos e branqueabilidade foram interpolados para a alvura de 89% ISO, considerando os resultados de alvura obtidos após os estágios de dioxidação e peroxidação finais. O resultado de consumo de reagentes químicos necessários para se alcançar a alvura desejada não apresentou uma tendência evidente nem com o número kappa e nem com a condição de cozimento, ainda que os resultados entre cada uma destas variáveis tenham sido diferentes entre si. A variação no consumo de reagentes químicos foi de 185 OXE/adt entre o maior e o menor consumo nos branqueamentos realizados. Os valores encontrados para a alvura das polpas não apresentaram uma tendência nem em função do número kappa nem em função do tipo de cozimento efetuado, além disso, a

variação da alvura entre as polpas foi de no máximo 1,6% ISO.

Verificou-se a tendência de maiores viscosidades das polpas para àquelas obtidas com maiores número kappa após a polpação. Para esta sequência de branqueamento, não se verificou uma tendência clara do incremento de viscosidade em função da condição de cozimento efetuada.

As melhores branqueabilidades (mais baixos índices) foram relacionadas com as polpas que apresentaram os maiores número kappa da polpa marrom ($18,0 \pm 0,5$) e com as polpas produzidas a partir da condição de polpação da PII, que apresentava menor temperatura de cozimento, maior sulfidez e carga alcalina e mais equilibrada distribuição da carga alcalina durante o cozimento. De acordo com Pascoal Neto et al. (2002), a influência da temperatura na branqueabilidade é muito pequena, o aumento de sulfidez e carga alcalina, entretanto, exercem maior influência para a branqueabilidade, com melhoria desta propriedade. Tal efeito foi particularmente verificado quando estas polpas foram submetidas à Sequência de branqueamento 2 (OA/D(EOP)DP). Para esta sequência de branqueamento foi evidente a influência do número kappa, das condições de cozimento e do tipo de madeira na branqueabilidade. A madeira B demandou os menores consumos de reagentes químicos para se alcançar a alvura de 89% ISO para esta sequência de branqueamento, o que se refletiu em melhores branqueabilidade (menores índices OXE/adt/ Δ kappa) associadas às polpas produzidas por esta madeira. Apesar disso, inferências entre o consumo de reagentes químicos e a branqueabilidade não devem ser feitas (GRUNDELIUS, 1993).

Quando comparadas as Sequências de branqueamento 1 - OA(Ze)DP (Tabela 10) e 2 - OA/D(EOP)DP (Tabela 11), verificou-se que os resultados apresentados para o consumo de reagentes químicos e para a branqueabilidade da Sequência 2 - OA/D(EOP)DP foram superiores aos resultados da Sequência 1 - OA(Ze) DP para todas as madeiras, números kappa e condições de cozimento, indicando que a sequência de branqueamento é uma variável que influencia na branqueabilidade da polpa, uma vez que alterando o consumo de reagentes alterou-se também o OXE/adt/ Δ kappa das polpas.

A Tabela 12 apresenta os resultados dos consumos de reagentes químicos para as polpas branqueadas pela Sequência 3 - OD(EOP)DP. Nenhuma das polpas produzidas por esta sequência

atingiu a alvura de $90,0 \pm 1,0$ % ISO, deste modo, as interpolações foram feitas para a alvura de 86% ISO, os resultados obtidos, no entanto, não puderam ser utilizados a título de comparação com as demais sequências de branqueamento.

As polpas marrons com maior número kappa produziram polpas branqueadas com maiores viscosidades para esta sequência de branqueamento. Verificou-se a tendência de que as maiores viscosidades ocorreram para as polpas produzidas pela condição de cozimento PII, resultado provavelmente relacionado com a menor temperatura de cozimento apresentada por esta condição e, conseqüentemente, menor degradação de carboidratos (GOMIDE et al., 2000). Para um mesmo número kappa da polpa marrom, as maiores alvuras foram apresentadas para as polpas produzidas pela condição de cozimento PII.

Notou-se que a tendência dos maiores consumos de reagentes químicos ocorreu para as polpas com maior número kappa, para uma mesma madeira e condição de cozimento. A variação entre o maior consumo de reagentes químicos e o menor para as polpas foi de 523 OXE/adt. Branqueabilidade e consumo de químicos (OXE) não apresentaram correlação (GRUNDELIUS, 1993). De um modo geral, as melhores branqueabilidades (menores índices OXE/adt/ Δ kappa) foram obtidas para as polpas marrons de menor número kappa, o que difere do observado para as Sequências de branqueamento 1 e 2. A influência da condição de

cozimento na branqueabilidade das polpas não foi muito bem definida.

Correlação entre índice k/kappa corrigido e branqueabilidade

Anteriormente, nas discussões acerca dos parâmetros de cozimento, relatou-se que o índice k/kappa corrigido poderia predizer branqueabilidades da polpa produzida, de modo que, quanto menores os valores apresentados para este índice, melhores seriam as branqueabilidades das polpas (AL-DAJANI, 2001). É importante deixar claro que esta análise deve ser feita para cada madeira, não sendo possível relacionar os resultados deste índice de uma madeira com os de outra madeira, porque a natureza química do conteúdo de lignina de cada madeira é diferente, o que pode influenciar na capacidade de absorção de luz e na sua facilidade de extração da polpa.

Avaliando o coeficiente de correlação (parâmetro estimado pelo Excel) entre a branqueabilidade de cada sequência com os índices k/kappa corrigido de cada madeira obteve-se a Tabela 13, na qual se pode perceber que os valores para este coeficiente variaram de 72,0% para a Sequência 1 de branqueamento utilizando a madeira C a 99,0% para a madeira B, quando submetida à Sequência 1 de branqueamento. Para a Sequência 2 os coeficientes de correlação variaram de 0,77 para a madeira A a 0,97, para a madeira B. Os elevados

TABELA 11: Resultados do processo de branqueamento referentes à Sequência 2: OA/D(EOP)DP.

TABLE 11: Results of the bleaching process relating to sequence 2: OA/D(EOP)DP.

Madeiras	Condições	Viscosidade ¹ (cm ³ /g)	Alvura ¹ (%ISO)	Consumo ² (OXE/adt)	Branqueabilidade ² OXE/adt/ Δ kappa
A	PI 15	955	88,5	1897	120,8
	PI 18	1034	88,9	1857	104,9
	PII 15	1026	89,6	1719	110,2
	PII 18	1016	89,3	1878	104,4
B	PI 15	976	89,5	1750	109,4
	PI 18	1018	89,6	1814	98,6
	PII 18	1007	89,7	1770	98,4
C	PI 15	962	89,1	1818	115,1
	PI 18	1026	88,9	1904	104,6
	PII 15	957	89,4	1806	112,9
	PII 18	1080	90,1	1804	98,0

Em que: ¹ Valores reais obtidos a partir das polpas branqueadas. ² Valores interpolados para a alvura de 89% ISO. Menores índices para OXE/adt/ Δ kappa correspondem a melhores branqueabilidades das polpas.

TABELA 12: Resultados do processo de branqueamento referentes à sequência 3: OD(EOP)DP.
 TABLE 12: Results of the bleaching process relating to sequence 3: OD(EOP)DP.

Madeiras	Condições	Viscosidade ¹ (cm ³ /g)	Alvura ¹ (%ISO)	Consumo ¹ (OXE/adt)	Branqueabilidade ² OXE/adt/ Δ kappa
A	PI 15	952	86,9	1212	77,2
	PI 18	971	86,7	1353	76,4
	PII 15	962	88,5	884	56,7
	PII 18	1039	87,4	1224	68,0
B	PI 15	962	87,8	1112	69,5
	PI 18	950	86,4	1407	76,4
	PII 18	982	87,1	1272	70,7
C	PI 15	884	87,4	1114	70,5
	PI 18	897	86,5	1349	74,1
	PII 15	883	87,7	979	61,2
	PII 18	994	86,6	1390	75,5

Em que: ¹ Valores reais obtidos a partir das polpas branqueadas. ² Valores interpolados para a alvura de 86% ISO. Menores índices para OXE/adt/ Δ kappa correspondem a melhores branqueabilidades das polpas.

valores para o coeficiente de correlação mostraram a existência de uma correlação válida entre os parâmetros e a real possibilidade de prever a branqueabilidade (parâmetro de branqueamento) a partir do índice k/kappa corrigido (parâmetro de cozimento). Como a Sequência de branqueamento 3 não atingiu a alvura de interesse, a mesma não foi utilizada para a determinação do coeficiente de correlação.

CONCLUSÕES

Dentre as sequências realizadas, apenas as Sequências 1 - OA(Ze)DP e 2 - OA/D(EOP)DP atingiram a alvura de $90,0 \pm 1,0\%$ ISO. As

branqueabilidades das polpas se mostraram melhores para aquelas que apresentavam maior número kappa de saída do digestor ($18,0 \pm 0,5$), independente da condição de cozimento utilizada. Dentre as condições de cozimento, a condição PII apresentou as melhores branqueabilidades quando comparada à condição PI na Sequência de branqueamento 2 para as madeiras A e C. A madeira B apresentou branqueabilidade melhor para a polpa produzida pela condição de cozimento PI 18.

Percebeu-se a estreita correlação entre branqueabilidade e índice k/kappa corrigido, indicando que é válida a afirmação de que é possível prever a branqueabilidade da polpa (um parâmetro de branqueamento) a partir do índice k/kappa

TABELA 13: Coeficiente de correlação entre o índice k/kappa corrigido (m²/kg) e a branqueabilidade (OXE/adt/ Δ kappa).

TABLE 13: Correlation coefficient between the index k/corrected kappa (m²/kg) and bleachability (OXE/adt/ Δ kappa).

Madeiras	Sequência de branqueamento	
	Sequência 1	Sequência 2
A	0,97	0,77
B	0,99	0,97
C	0,72	0,88

Em que: Os valores representados são os resultados obtidos pela relação entre as branqueabilidades de cada sequência para as quatro condições cozimentos efetuados para cada madeira avaliada.

corrigido (um parâmetro do cozimento). Entretanto, tal relação só pode ser feita correlacionando-se os resultados obtidos para a mesma madeira, já que o conteúdo de lignina presente nas diversas madeiras apresenta características distintas e desconsiderar esta realidade é subestimar a pluralidade dos arranjos possíveis para a estrutura da lignina e para sua dinâmica durante o processo de produção de polpa. A branqueabilidade sofre influência da madeira, condição de cozimento e grau de deslignificação e da sequência de branqueamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fibria S/A – Unidade Jacareí, pelo espaço físico e suporte técnico fornecidos durante o desenvolvimento deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DAJANI, W. W. **On the bleachability of alkaline pulps. The influence of residual lignin structure.** 2001. 78 f. Doctoral Dissertation – Royal Institute of Technology (KTH) Departamento of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, 2001.
- CARDOSO, G. V. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 133-147, 2011.
- CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 3, p. 677-684, 2014.
- COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. GIRARD, R.; JÄÄSKELÄINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulpyield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2002.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft – O₂ na sua branqueabilidade. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. Não paginado.
- DANIEL, A. I. D. et al. Hexenuronic acid contents of Eucalyptus globuluskraft pulps: variation with pulping condition and effect on ECF bleachability. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 2, n. 5, p. 3-8, 2003.
- DUARTE, A. P., BAPTISTA, C. Influence of pulping conditions on the bleachability of softwood kraft pulp. Keynotelectures. **WPP**. p. 49-55. 2003.
- FERREIRA, C. R. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 – qualidade da madeira para produção de celulose kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 70, p. 161-170, 2006.
- FORSSTRÖM, A. et al. Kappa ótimo de cozimento –uma ferramenta versátil para a melhoria do desenvolvimento financeiro de uma planta de celulose de eucaliptos. **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 6, p. 96-100, 2006.
- FRINHANI, E. M. D., DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência**, Chapecó – ACET, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2012.
- GOMIDE, J. L. et al. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros da polpação. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP-TAPPI, 2000. Não paginado.
- GRUNDELIUS, N.R. Oxidation equivalents, OXE - an alternative to active chlorine. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 76, n. 1, p. 133-135, 1993.
- GUSTAVSSON, C. et al. The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 14, n.1, p. 71-81, 1999.
- JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.
- JIANG, Z. H.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; BERRY, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. **Journal of pulp and paper science**, v. 29, n. 2, p. 54-58, 2003.
- MARTINO, D. C. **Estudo da branqueabilidade e da qualidade de polpas de Eucalyptus spp. de diferentes origens.** 2011. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- MORAIS, P. H. D. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa.** 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- PASCOAL NETO, C. et al. Effect of pulping conditions on ECF bleachability of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 6200-6206, 2002.
- PEDRAZZI, C. et al. Influência do processo de polpação e do conteúdo de xilanas da polpa na

- branqueabilidade. **O Papel**, São Paulo, v. 72, n. 5, p. 37 – 55, 2011.
- SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E.W. Estudo cinético abrangente da polpa kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel**, São Paulo, v. 68, n. 2, p. 68-81, 2007.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry : fundamentals and applications**. 2nd ed. Helsinki: Academic Press, 1992. 293 p.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Tappi Standard Methods, Atlanta: TAPPI, 2011.
- VENTORIM, G. et al. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.