

## AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE POLPAS PRODUZIDAS POR NOVAS SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

### PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES EVALUATION OF PULPS PRODUCED WITH NOVEL BLEACHING SEQUENCES

Cristiane Pedrazzi<sup>1</sup> Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup> Rubens Chaves de Oliveira<sup>3</sup>  
Marcelo Coelho dos Santos Muguet<sup>4</sup> José Lívio Gomide<sup>5</sup>

#### RESUMO

A eficiência da deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>) é muito baixa para polpas de baixo número kappa e que contêm altas concentrações de ácidos hexenurônicos, pois o oxigênio não reage com esses ácidos, sendo mínima a eliminação destes durante a deslignificação com oxigênio em simples ou duplo estágio. Neste estudo, investigaram-se as propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por cozimentos cineticamente modificados até número kappa 17 e 14 e branqueadas pelas técnicas AD(EO)D, para polpa de kappa 17 e D<sub>HT</sub>(EPO)DP, para polpa de kappa 14. O objetivo principal do estudo foi o de avaliar as propriedades físico-mecânicas das polpas submetidas a sequências de branqueamento sem o oxigênio, no início da sequência. Como referências, foram produzidas polpas de número kappa 17 e 14 as quais foram posteriormente deslignificadas com oxigênio e branqueadas com sequências convencionais: A/D(EO)D, para polpa de número kappa 17 e D<sub>HT</sub>(EPO)DP, para polpa de kappa 14. O branqueamento alternativo, sem a pré-O<sub>2</sub>, resultou em polpas branqueadas de maior integridade que as da referência, o que foi comprovado pelos valores significativamente mais altos de VEA (*bulk*), índice de rasgo, opacidade e resistência à passagem de ar (RPA) da polpa fracamente refinada (polpa para produzir papel tissue). Por outro lado, a alta integridade das fibras oriundas das polpas branqueadas por processos alternativos diminuiu suas conformabilidades e colapsabilidades, com consequente diminuição do índice de tração da polpa fracamente refinada. Porém, mediante um refino mais intenso (polpa para produzir papel de imprimir e escrever – P&W) o índice de tração foi recuperado. A alta integridade das polpas branqueadas sem a pré-O<sub>2</sub> dificulta o seu refino. Para alcançar o grau de drenagem de 35°SR com as polpas provenientes dos processos alternativos de branqueamento, foi necessário aplicar cerca de 30% a mais de energia em relação à referência.

**Palavras-chave:** propriedades físico-mecânicas; cozimento modificado; branqueamento; ácidos hexenurônicos; celulose; eucalipto.

#### ABSTRACT

The efficiency of oxygen delignification is very low for pulps of low number kappa and with high concentrations of hexenuronic acids, therefore the oxygen does not react with these acids, so being minimum the elimination

1. Engenheira Florestal, Dr<sup>a</sup>., Professora da Universidade Federal de Pelotas, Rua Gomes Carneiro, Caixa Postal 354, CEP 96001-970, Pelotas (RS). cpedrazzi@terra.com.br
2. Engenheiro Florestal, PhD., Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa UFV, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). colodett@ufv.br
3. Engenheiro Florestal, PhD., Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa UFV, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). rchaves@ufv.br
4. Engenheiro Florestal, Mestrando pelo programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. marcelomuguet@yahoo.com.br
5. Engenheiro Florestal, PhD., Professor Titular do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa UFV, Laboratório de Celulose e Papel, Campus UFV, CEP 36570-000, Viçosa (MG). jlgomide@ufv.br

Recebido para publicação em 11/08/2008 e aceito em 7/12/2009.

of these during the oxygen delignification (pre-O<sub>2</sub>) in simple or double stage. In this study, the physical-mechanical properties of pulp of kappa number 17 and 14, produced with modified cooks and with the application of AD(EO)D techniques for pulp of kappa 17 and D<sub>HT</sub>(EPO)DP for pulp of kappa 14 for the bleaching up to 90% ISO, had been investigated. The main objective of this study was to evaluate the physical-mechanical properties in pulps submitted to the bleaching sequences without oxygen in the beginning of the sequence. As references, cooks had been carried until numbers kappa 17 and 14, oxygen delignification and conventional bleaching for sequences A/D(EO)D for pulp of kappa 17 and D<sub>HT</sub>(EPO)DP for pulp of kappa 14. The alternative bleaching, without pre-O<sub>2</sub>, resulted in bleached pulps with bigger integrity that of the reference, what it was confirmed by the values significantly higher of bulk, tear index, opacity and air resistance of the pulp weakly refined (for tissue papers). However, the high integrity of the fibers from pulps bleached with alternative processes lowered their conformabilities and collapsibility, with consequent reduction of tensile index of the pulp weakly refined. Therefore, with more intensive beating (for printing and writing papers), the tensile index was recovered. The high integrity of the bleaching pulps without pre-O<sub>2</sub> makes beating difficulty. To reach the draining degree of 35°SR with the pulps proceeding from alternative processes of bleaching, it was necessary to apply 30% more energy than the reference.

**Keywords:** physical-mechanical properties; modified cooking; bleaching; delignification degree; Hexenuronic acid; cellulose, *Eucalyptus*.

## INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel tem exigido das empresas produtos diferenciados, que sejam mais competitivos, com qualidade e economicamente viáveis. Tal exigência tem levado as indústrias de celulose e papel à busca por novas tecnologias de processo. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos visando à obtenção de produtos diferenciados e de melhor qualidade para o mercado consumidor.

Em razão das melhorias qualitativas, adequação ambiental, redução de custos de produção e demandas mercadológicas, as empresas e instituições passaram a se dedicar ao melhoramento da madeira. Entretanto, não é suficiente produzir florestas com boa qualidade para a produção de celulose. É necessário que o processamento dessa matéria-prima durante as fases de cozimento e branqueamento seja adequado para o máximo do seu potencial, para a produção de papéis (SALVADOR *et al.*, 2000).

No setor de branqueamento, diversas pesquisas vêm sendo realizadas para otimizar as sequências. Entre estas, os projetos que caracterizam a redução do número de estágios numa sequência de branqueamento, diminuindo o investimento inicial de equipamentos, e os de consumo de químicos, além da preocupação ambiental são os de maior interesse.

A pré-deslignificação com oxigênio após a polpação kraft é hoje uma tecnologia estabelecida (SALVADOR *et al.*, 2000). Porém, o estágio de

deslignificação com oxigênio é bastante ineficiente quando aplicado para polpas que contêm elevados conteúdos de ácidos hexenurônicos, ou seja, para polpas obtidas de madeiras de eucaliptos e que foram produzidas com elevadas cargas de álcali e temperatura. Polpas kraft de eucalipto derivadas de processos cineticamente modificados contêm elevadas quantidades de ácidos hexenurônicos (HexA's), na faixa de 55-75 mmol/kg de polpa. Esta concentração de HexA's equivale a 6-8 unidades de número kappa (COLODETTE *et al.*, 2007).

A eficiência do branqueamento pode ser melhorada removendo-se os ácidos hexenurônicos da polpa através de uma hidrólise ácida, resultando numa economia de reagentes de branqueamento, o qual tem aplicação especialmente em branqueamentos ECF (VUORINEN *et al.*, 1996).

Porém, o uso de diferentes técnicas de polpação e branqueamento altera a química dos polímeros nas fibras da madeira, os quais vão afetar as propriedades de inchamento e absorção de água pela fibra (GELLERSTEDT e LINDFORS, 1991), alterando consequentemente as propriedades dos papéis produzidos.

Dessa maneira, o objetivo principal do estudo é avaliar, por meio de sequências alternativas de branqueamento, pela eliminação do oxigênio de frente da sequência, as propriedades físico-mecânicas das polpas para a produção de papéis sanitários (tissue) e de imprimir e escrever (P&W).

## MATERIAL E MÉTODOS

### Caracterização da madeira para a produção das polpas

Foram coletadas três árvores procedente de plantios florestais de *Eucalyptus* sp que depois de transformadas em toras foram enviadas ao Laboratório de Celulose e Papel – Universidade Federal de Viçosa. As toras de 50 cm de comprimento foram retiradas de cada árvore em diferentes alturas (0, 25, 50, 75, 100% da altura comercial) para a obtenção de uma amostra o mais representativa possível da população. Todas as toras foram transformadas em cavacos no picador de laboratório. Os cavacos foram classificados em peneiras de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm, sendo os nós e outros tipos de cavacos defeituosos eliminados manualmente.

Depois de misturados e classificados, os cavacos foram secos ao ar para atingir uma umidade de equilíbrio de aproximadamente 20% sendo, em seguida, armazenados em sacos de polietileno para manter uniforme o teor de umidade.

Depois de preparados, uma parte dos cavacos foi levada a um moinho Wiley, e convertidos em serragem para se proceder à caracterização química da madeira. A serragem produzida foi então levada a peneiras de 40 e 60 mesh, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 40 e ficou retida na peneira de 60 mesh.

### Operações de cozimento para a obtenção das polpas

Foram produzidas polpas de número kappa 17 e 14, usando-se o processo denominado “Cozimento Modificado”.

Foram utilizados para os cozimentos 500 gramas de cavacos absolutamente secos e o álcali efetivo foi otimizado para n° kappa 17 (17,5%) e 14 (19,5%), o Fator H foi de 790 e Sulfidez de 34,6%.

Os cozimentos (tanto para a produção de polpa com kappa 17 e kappa 14) foram realizados com nove repetições.

As condições usadas para a produção das polpas, neste estudo, nas diferentes regiões do digestor, estão descritas na Tabela 1.

Depois de completado o ciclo de cozimento todos os cavacos cozidos foram removidos do digestor e desfibrados a uma consistência de 0,6%. Foram realizadas as seguintes análises da polpa após o cozimento: Número kappa; Viscosidade; Pentosanas; Ácidos hexenurônicos; Rendimento; Rejeitos.

### Branqueamento das polpas

A deslignificação por oxigênio (O) foi efetuada num reator/misturador, modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.), com amostras de 300 ou 280 gramas de polpa absolutamente secas. 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 pré-estabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor desejado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada, por tonelada de polpa seca. Todos os procedimentos foram efetuados com duas repetições.

O estágio ácido (A) foi realizado em sacos de polietileno com amostras de 300 ou 280 gramas de polpa absolutamente secas. O ácido foi adicionado à polpa quente. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi então lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada, por tonelada de polpa.

A deslignificação por dióxido de cloro (D e D<sub>HT</sub>) foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 300 ou 270 gramas de polpa absolutamente secas. O licor de branqueamento

TABELA 1: Condições usadas para a produção das polpas de kappa 17 e 14, nas diferentes regiões de cozimento do digestor.

TABLE 1: Conditions used to produce kappa number 17 and 14 pulps in different regions of cooking digester.

Condições do cozimento	Zona de impregnação	Primeira zona de cozimento	Segunda zona de cozimento
Licor/madeira, m <sup>3</sup> /t	5/1	4/1	3.5/1
Temperatura de reação, °C	115	155	155
Tempo, min	60	120	60
Adição do licor branco, %	60	40	-

contendo  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor, com controle de temperatura, em que foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. 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  $9 \text{ m}^3$  de água destilada, por tonelada de polpa.

A Extração com oxigênio sob alta pressão (EO) foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 270 gramas de polpa absolutamente secas. 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 pré-estabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com  $\text{O}_2$  até o valor desejado (600 kPa). Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com  $9 \text{ m}^3$  de água destilada, por tonelada de polpa seca. Esse mesmo procedimento foi utilizado nas extrações por oxigênio e peróxido sob alta pressão (EPO), exceto

pela adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

O branqueamento por dióxido de cloro (D) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 260g de polpa absolutamente secas. O licor de branqueamento contendo  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras 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 pré-estabelecido. 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  $9 \text{ m}^3$  de água destilada, por tonelada de polpa.

O branqueamento por peróxido de hidrogênio (P) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 250g de polpa absolutamente secas. 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  $9 \text{ m}^3$  de água destilada, por tonelada de polpa.

As análises da madeira e das polpas produzidas foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2.

TABELA 2: Procedimentos analíticos para análise da madeira e polpas.

TABLE 2: Analytical procedures for wood and pulp analysis.

Parâmetro	Procedimento
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade a Granel	Propriedade LCP
Densidade Básica da Madeira	TAPPI T 258 om-94
Solúveis em Etanol/Tolueno	TAPPI T204 cm-97
Extrativos totais da madeira	TAPPI T 264 cm-97
Lignina insolúvel em ácido (madeira/polpa)	TAPPI T222 om-98
Pentosanas (madeira/polpa)	TAPPI T223 cm-84
Composição dos açúcares (madeira/polpa)	HPLC – Método Wallis <i>et al.</i> (1996)
Ácidos Urônicos na madeira	Sundberg, A <i>et al.</i> (1996)
Relação Siringila/ Guaiacila da lignina na madeira	Lin e Dence (1992)
Rendimento da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Rejeitos da polpação	Gravimétrico – Propriedade LCP
Número Kappa da polpa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade da polpa	TAPPI T230 om-94
Alvura da polpa	TAPPI T525 om 86
Reversão da alvura	TAPPI UM 200
Formação de folhas manuais para medição de alvura	TAPPI T 218 om-91

## Determinação de propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas

### Preparação da massa

As polpas produzidas pelos vários processos de branqueamento foram desagregadas e armazenadas em sacos plásticos. Separou-se uma pequena quantidade de cada amostra para a determinação do teor de umidade e, então, o restante das polpas foram acondicionadas em refrigeradores.

### Refino em moinho PFI

As polpas foram submetidas ao refino em moinho PFI, variando-se o número de revoluções (1500-6000) com a finalidade de obter polpas com níveis de refino desejáveis para a fabricação de papéis de imprimir e escrever. Adotou-se o seguinte procedimento:

Pesou-se uma amostra de polpa equivalente a 30 g a.s.;

Desagregaram-se a 30 mil revoluções (consistência aproximada de 0,8%);

Após o desaguamento, preparam-se folhas grossas de consistência maior que 10%, ajustando-se a consistência para 10%, posteriormente;

Levou-se para o moinho PFI e distribuiu-se a amostra na parede do recipiente do moinho,

ajustando-se o número de revoluções desejado;

Retirou-se a amostra e esta foi levada para desagregar por mais 10 mil revoluções;

Transportou-se a amostra para uma balde e completou-se o volume até 15 L (consistência de 0,2%) e procedeu-se à homogeneização;

Para a determinação do grau Schopper Riegler ( $^{\circ}$ SR), de acordo com a norma TAPPI T 248 cm-85, coletou-se uma alíquota de 1.000 mL e deixou-se atingir a temperatura de 20  $^{\circ}$ C;

Formaram-se as folhas em formador laboratorial tipo TAPPI, com  $60 \pm 2$  g m<sup>-2</sup>, de acordo com a norma TAPPI 205 om-81, deixando-se as fibras ficarem bem dispersas umas das outras e, logo após, desaguando.

Para a amostra sem refino, foi executado o mesmo procedimento com algumas modificações: O peso da amostra de polpa foi equivalente a 16 g a.s., a amostra não foi levada ao moinho PFI e o volume completado no balde foi de 8 L.

### Testes físico-mecânicos

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da “*Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)*” mostrados na Tabela 3.

TABELA 3: Procedimentos analíticos para análise das polpas.

TABLE 3: Analytical procedures for pulp analysis.

Análises	Metodologia
Gramatura	TAPPI T 410 om-02
Espessura de folhas de papéis	TAPPI T 411 om-97
Opacidade	TAPPI T 519 om-96
Resistência à passagem de ar	TAPPI T 460 om-02
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-02
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência à tração <sup>(1)</sup>	TAPPI T 494 om-01
Peso específico aparente	TAPPI T 220 sp-01
Volume específico aparente	TAPPI T 220 sp-01

Em que: 1 = o teste de resistência à tração foi realizado em equipamento do tipo Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm min<sup>-1</sup> e capacidade da célula de carga de 1.000 N. Simultaneamente, esse teste nos fornece os resultados das seguintes propriedades: força ao ponto de ruptura, índice de tração, tensão e deformação no limite de proporcionalidade (elasticidade), energia de deformação (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de madeira e cavacos apresentaram densidades uniformes. A densidade básica da madeira variou de 515 a 517 kg/m<sup>3</sup> e a densidade a granel dos cavacos foi de 186 kg/m<sup>3</sup>, valores considerados desejáveis para produção de polpa de *Eucalyptus* sp no Brasil. As características químicas das amostras estão apresentadas na Tabela 4. Verifica-se uma composição química típica para madeira de eucalipto, destacando-se uma baixa relação siringila/guaiacila da lignina. Valores cerca de 3,0 têm sido encontrados para alguns eucaliptos cultivados no Brasil (MOKFIENSKI et al., 2003).

### Resultados dos cozimentos kraft modificados até nº kappa 17 e 14

Os resultados dos cozimentos realizados para a obtenção das polpas de número kappa 17 e 14 estão apresentados na Tabela 5. Como já esperado, o cozimento de número kappa 17 produziu polpa de maior rendimento (1,8%), maior viscosidade (~37%) e maior teor de ácidos hexenurônicos (~4%) que o de número kappa 14. Em ambos os casos não houve geração de rejeitos tendo em vista a grande uniformidade dos cavacos utilizados.

### Resultados do branqueamento

Na Tabela 6 é apresentado um sumário dos

resultados da sequência de branqueamento e sua respectiva referência para as polpas de kappa 17 e 14.

### Propriedades físico-mecânicas das polpas

Os resultados das avaliações das propriedades físicas e mecânicas das polpas constam nas Tabelas 7 e 8, para polpas de kappa 17 e 14 respectivamente. Foram contemplados níveis de refino considerados ótimos para polpas de eucalipto destinadas aos segmentos de papéis tissue (750 revoluções PFI) e de imprimir e escrever (35 °SR).

Os resultados indicam, tanto para a polpa de kappa 17 (Tabela 7) quanto de kappa 14 (Tabela 8), que o branqueamento alternativo, sem a deslignificação com oxigênio, resulta polpa de maior integridade. Isso é confirmado pelos valores significativamente maiores de VEA (*bulk*), índice de rasgo, opacidade e RPA da polpa fracamente refinada, que seria destinada ao segmento de papéis *tissue*. Por outro lado, a alta integridade das fibras oriundas das polpas branqueadas por processos alternativos diminuiu suas conformabilidades e colapsabilidades, com conseqüente diminuição do índice de tração das polpas fracamente refinadas. Porém, mediante um refino mais intenso (polpas para P&W) o índice de tração é recuperado, alcançando valores maiores para as polpas derivadas dos branqueamentos alternativos em relação aquelas oriundas dos branqueamentos de referência.

É importante notar que a alta integridade das

TABELA 4: Caracterização química da madeira.

TABLE 4: Wood chemical characterization.

Características Químicas		Repetição 1	Repetição 2	Média
Celulose, %		47,3	46,8	47,0
Lignina total, %		28,9	29,4	29,1
Ácidos Urônicos, %		5,7	6,2	5,9
Pentosanas, %		15,4	15,6	15,5
Glicanas, %		48,1	47,7	47,9
Extrativos, %	Etanol/Tolueno	4,2	4,1	4,1
	Totais*	4,2	4,1	4,1
Hemiceluloses, %	Xilanas	11,2	11,2	11,2
	Galactanas	0,90	0,91	0,90
	Mananas	0,86	0,86	0,86
	Arabinanas	0,13	0,13	0,13
Relação S/G	Siringila, mmol	2,6	2,4	2,5
	Guaiacila, mmol	1,2	1,2	1,2
	S/G	2,1	2,0	2,1

Em que: \* = Etanol/tolueno – Etanol -Água quente.

TABELA 5: Resultados do cozimento a número kappa 17 e 14.

TABLE 5: Kappa number 17 and 14 cooking results

Parâmetros	Polpa kappa 17		Polpa kappa 14	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Número kappa	16,8	0,3	14,1	0,1
Álcali efetivo, % como NaOH	17,5	-	19,5	-
Viscosidade, mPas	69,4	0,4	50,4	0,9
Pentosanas, %	17,3	0,1	16,0	0,2
HexA's, mmol/kg	70,6	0,7	67,9	1
Rendimento, %	51,2	0,3	49,4	0,3
Rejeito, %	0,0	0	0,0	0

TABELA 6: Sumário dos resultados de branqueamento das polpas de kappa 17 e 14, com as seqüências AD(EO)D – kappa 17 e D<sub>HT</sub>(EPO)DP - kappa 14 e suas respectivas referências.TABLE 6: Summary of kappa number 17 and 14 pulp bleaching with AD(EO)D – Kappa 17 and D<sub>HT</sub>(EPO)DP– Kappa 14, and their references.

Parâmetros	Kappa 17		Kappa 14	
	AD(EO)D	O-A/D(EO)D	D <sub>HT</sub> (EPO)DP	O-D <sub>HT</sub> (EPO)DP
Alvura final, %ISO	90,0	90,0	90,0	90,0
Reversão de alvura,	2,8	2,5	1,5	1,9
Viscosidade final, mPas	26,9	15,2	15,6	12,3

TABELA 7: Importantes propriedades das polpas de kappa 17, branqueadas pelas seqüência AD(EO)D e O-A/D(EO)D, e refinadas a 750 revoluções no PFI (tissue) e a 35°SR (P&amp;W).

TABLE 7: Important properties of kappa number 17 pulps, bleached with AD(EO)D and O-A/D(EO)D, beaten at 750 revolutions in PFI (tissue) and 35°SR (P&amp;W).

Seqüência	AD(EO)D		O-A/D(EO)D	
	750	3617	750	2733
Revoluções PFI	750	3617	750	2733
°SR	14	35	19	35
VEA, cm <sup>3</sup> /g	2,33	1,39	2,00	1,43
Índice Tração, N.m/g	23,9	68,0	37,6	65,9
Índice Rasgo, mN.m <sup>2</sup> /g	7,46	11,4	6,16	10,2
Opacidade, %	80,8	71,6	78,9	74,2
RPA, s/100cm <sup>3</sup>	3,68	31,7	1,98	15,2

TABELA 8: Importantes propriedades das polpas de kappa 14, branqueadas pelas seqüências D<sub>HT</sub>(EPO)DP e O-D<sub>HT</sub>(EPO)DP, e refinadas a 750 revoluções no PFI (tissue) e a 35°SR (P&W).TABLE 8: Important properties of kappa number 14 pulps, bleached with D<sub>HT</sub>(EPO)DP and O-D<sub>HT</sub>(EPO)DP, beaten at 750 revolutions in PFI (tissue) and 35°SR (P&W).

Seqüência	D <sub>HT</sub> (EPO)DP		O-D <sub>HT</sub> (EPO)DP	
	750	3000	750	2350
Revoluções PFI	750	3000	750	2350
°SR	19	35	22	35
VEA, cm <sup>3</sup> /g	2,34	1,36	2,09	1,30
Índice Tração, N.m/g	35,7	73,6	42,3	68,9
Índice Rasgo, mN.m <sup>2</sup> /g	6,12	8,59	7,35	9,16
Opacidade, %	81,1	72,7	79,8	73,2
RPA, s/100cm <sup>3</sup>	2,29	18,6	0,84	13,6

polpas branqueadas sem a pré-O<sub>2</sub> dificulta o seu refino. Para se alcançar o grau de drenagem de 35°SR com as polpas provenientes dos processos alternativos de branqueamento, foi necessário aplicar cerca de 30% a mais de energia em relação à referência, independente do número kappa inicial da polpa (17 ou 14). Obviamente, esse é outro aspecto negativo dos processos alternativos de branqueamento, já que para o segmento de papéis P&W, a energia gasta na operação de refino é o maior componente de custo do processo.

A seguir, é apresentada uma discussão mais detalhada das propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas pelos processos alternativos e de referência.

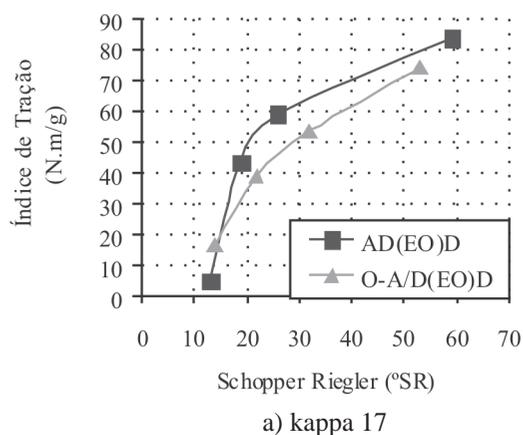
### Índice de tração

A Figura 1 apresenta curvas de índice de tração em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes sequências estudadas e suas referências.

Comparando as polpas de kappa 17 com as de kappa 14, observa-se que de uma maneira geral, as polpas de kappa 14 resultaram em maiores valores de tração que as polpas de kappa 17, sendo que as amostras não refinadas obtiveram valores bastante expressivos, tanto para as amostras de polpa com as novas sequências estudadas como para as amostras produzidas pelas sequências referências.

### Índice de rasgo

A Figura 2 apresenta curvas de índice de



rasgo em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes sequências estudadas e suas referências.

Como mostra a Figura 2, os maiores valores de índice de rasgo foram encontrados para a sequência AD(EO)D na faixa de grau de refino desejada (30-40 °SR), indicando maior integridade desta polpa. Para as amostras de polpa de kappa 14, foi observado que a amostra branqueada pela sequência referência (O-D<sub>HT</sub>(EPO)DP) quando não refinada alcançou valores superiores a sequência D<sub>HT</sub>(EPO)DP.

Comparando-se as polpas de kappa 17 com as de kappa 14, os maiores valores foram observados nas amostras de kappa 17, o que também já era esperado devido à maior integridade das fibras das polpas oriundas de um cozimento com condições menos drásticas do que as fibras de uma polpa de kappa 14.

Porém, a resistência ao rasgo de uma determinada polpa é mais bem interpretada quando correlacionada com o seu índice de tração em vez de com o seu grau de refino (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000). No próximo item é apresentada a relação entre índice de tração e índice de rasgo.

### Índice de rasgo versus índice de tração

A Figura 3 apresenta curvas de índice de rasgo em função do índice de tração para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes sequências estudadas e suas referências.

Para as polpas de kappa 17, os valores de índice de tração na faixa de 60-70 N.m/g, considerada ideal para polpas de eucalipto, observa-se que a polpa branqueada pelo processo AD(EO)D apresenta maior

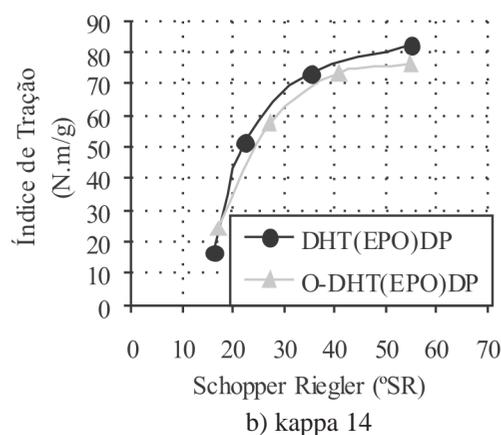


FIGURA 1: Índice de tração em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b), respectivamente.

FIGURE 1: Tensile index versus beating degree for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

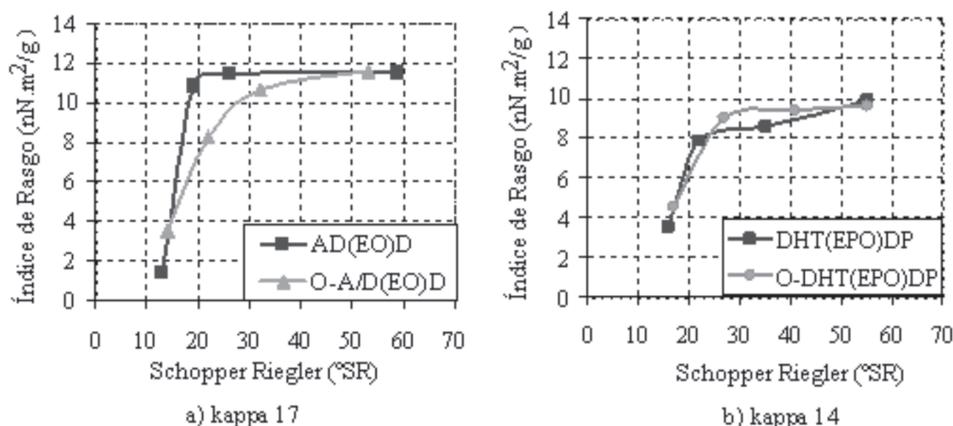


FIGURA 2: Índice de rasgo em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 2: Tear index *versus* beating degree for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

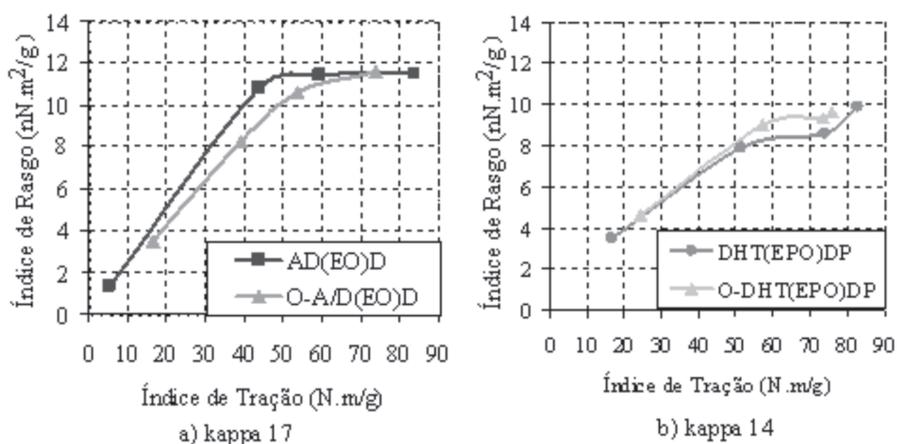


FIGURA 3: Comportamento das polpas em relação a índice de rasgo *versus* índice de tração para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 3: Pulp behavior in relation to tear index *versus* tensile index for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

índice de rasgo que a polpa referência, indicando novamente a maior integridade dessas polpas.

O mesmo fato foi encontrado para as polpas de kappa 14, ou seja, o índice de tração na faixa de 60-70 N.m/g foram encontrados os maiores valores para a amostras obtidas da seqüência  $D_{HT}(EPO)DP$ .

#### Resistência à passagem do ar (RPA)

A Figura 4 apresenta curvas da resistência à passagem do ar (RPA) em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Observou-se que a polpa de kappa 17

branqueada pela tecnologia AD(EO)D apresenta valores significativamente mais altos de RPA em relação a sua referência, especialmente nas faixas mais elevadas de grau de refino (40-60 °SR). Altos valores de RPA são especialmente desejáveis para a fabricação de papéis revestidos (MARK, 1984).

Já para a polpa de kappa 14, a amostra obtida da seqüência  $D_{HT}(EPO)DP$  resultou em valores bastante superiores quando refinadas a um grau de refino na faixa de 50-60 °SR comparada a referência (O- $D_{HT}(EPO)DP$ ).

A interpretação dos dados de RPA é mais precisa quando correlacionada com o índice tração da polpa. Essa correlação é discutida no próximo item.

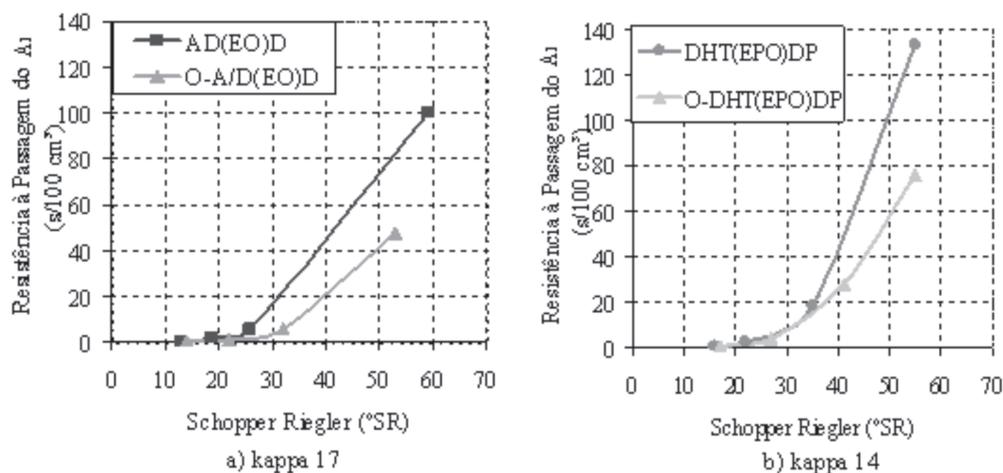


FIGURA 4: Resistência à passagem do ar em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 4: Air resistance *versus* beating degree for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

#### Resistência à passagem do ar *versus* índice de tração

A Figura 5 apresenta curvas de resistência à passagem do ar (RPA) em função do índice de tração para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Para valores de índice de tração na faixa de 60-70 N.m/g, considerada ideal para polpas de eucalipto de kappa 17 e 14 (SILVA e OLIVEIRA, 2000), observa-se que a polpa branqueada pelo processo AD(EO)D, apresenta maior RPA que as polpas de referência. Já para as polpas de kappa 14, na faixa de 60-70 N.m/g a polpa obtida da seqüência referência O-D<sub>HT</sub>(EPO)DP alcançou os maiores

valores de RPA em relação a seqüência alternativa.

#### Opacidade

A Figura 6 apresenta curvas de opacidade em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Observou-se que a polpa de kappa 17 branqueada pela tecnologia AD(EO)D apresenta valores mais baixos de opacidade em relação a sua referência, na faixa de 20-40 °SR. Valores mais altos de opacidade são desejáveis para a fabricação de papéis de impressão e escrita (MARK, 1984). Os menores valores de opacidades da polpa branqueada

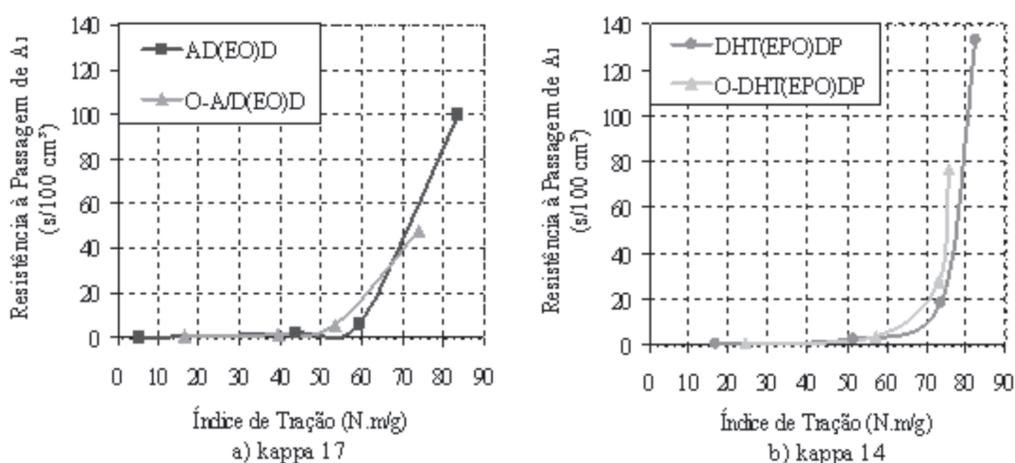


FIGURA 5: Resistência à passagem do ar *versus* índice de tração para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 5: Air resistance *versus* tensile index for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

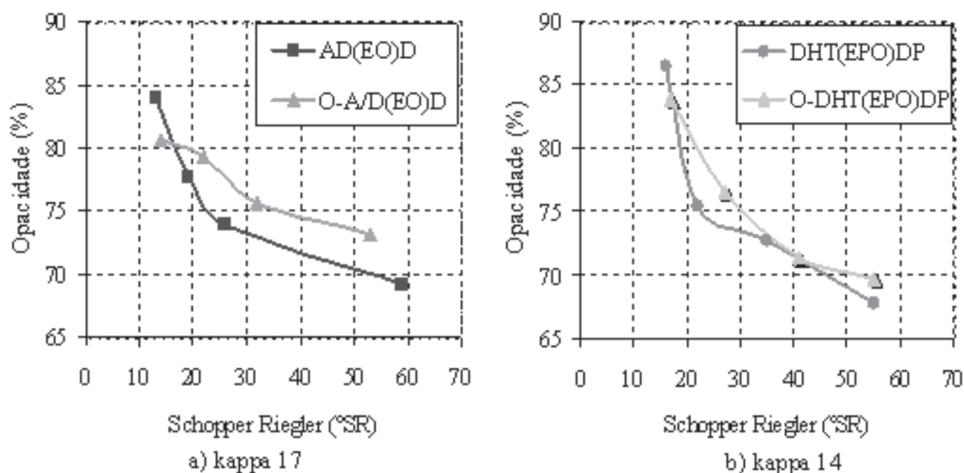


FIGURA 6: Opacidade em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 6: Opacity *versus* beating degree for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

pelo processo AD(EO)D se deve, provavelmente, à sua maior integridade. Polpas mais íntegras produzem menos finos durante a refinação e, conseqüentemente, apresentam menor opacidade já que o teor de finos da polpa tem correlação positiva com a sua opacidade (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

Para as polpas de kappa 14, novamente na faixa de 20-40 °SR a seqüência referência resultou em maiores valores de opacidade, provavelmente pelo mesmo motivo já explicado anteriormente.

A interpretação dos dados de opacidade é mais precisa quando correlacionada com o índice tração da polpa. Tal correlação é discutida no próximo item.

#### Opacidade *versus* índice de tração

A Figura 7 apresenta curvas de opacidade em função do índice de tração para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Para valores de índice de tração na faixa de 60-70 N.m/g, não se observa nenhum efeito claro do processo de branqueamento na opacidade da polpa. Isso porque o impacto do teor de finos na opacidade é contrabalançado pelo seu efeito na propriedade de tração. Portanto, os valores de opacidade devem ser interpretados em relação ao índice de tração em vez de grau de refino.

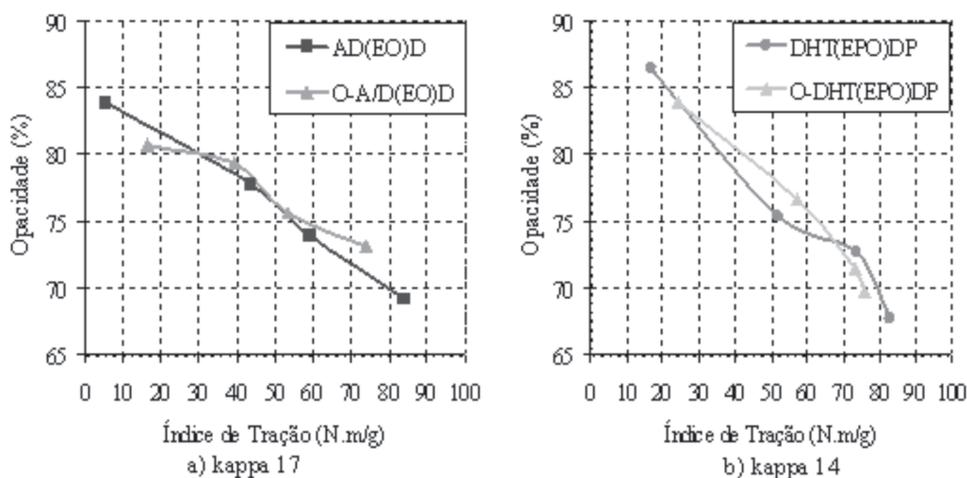


FIGURA 7: Opacidade *versus* índice de tração para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 7: Opacity *versus* tensile index for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

### Volume específico aparente (VEA)

A Figura 8 apresenta curvas de volume específico aparente (VEA) em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Para as polpas de kappa 17, observou-se que a polpa branqueada pela tecnologia AD(EO)D apresentou valores mais baixos de VEA em relação a sua referência, em praticamente toda a faixa de graus de refinação.

Para as polpas de kappa 14, da mesma maneira que para a seqüência já mencionada de polpas de kappa 17, a seqüência referência apresentou em quase todas as faixas de refino os maiores valores para essa propriedade (VEA).

A interpretação dos dados de VEA é mais precisa quando correlacionada com o índice tração da polpa. Esta correlação é discutida no próximo item.

### Volume específico aparente *versus* índice de tração

A Figura 9 apresenta curvas de volume específico aparente (VEA) em função do índice de tração para as polpas de kappa 17 e 14 branqueadas pelas diferentes seqüências estudadas e suas referências.

Para valores de índice de tração na faixa de 60-70 N.m/g, não se observa nenhum efeito claro do processo de branqueamento no VEA para as polpas de kappa 17 e 14.

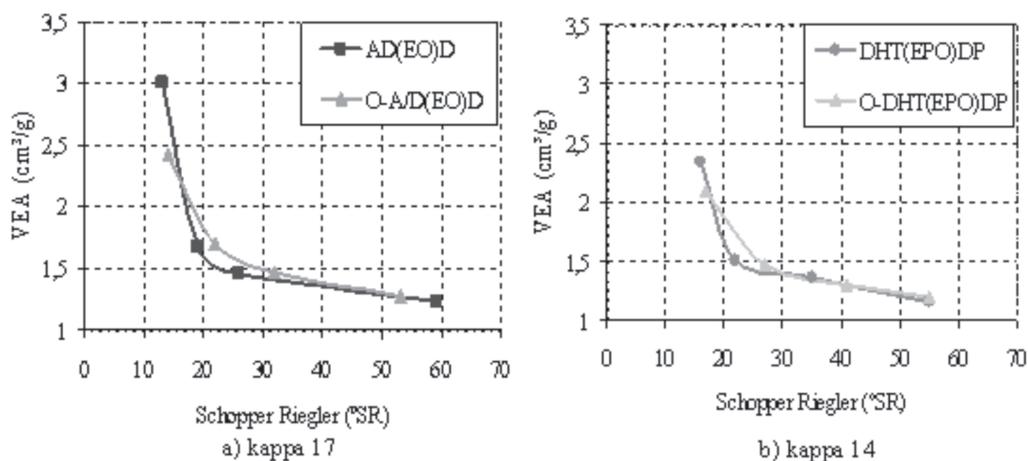


FIGURA 8: Volume específico aparente em função do grau de refino para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 8: Bulk *versus* beating degree for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

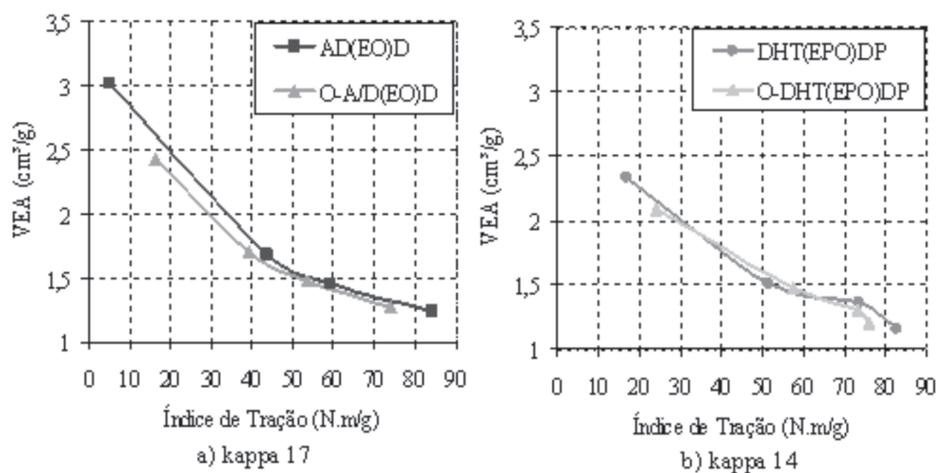


FIGURA 9: Volume específico aparente *versus* índice de tração para as polpas de kappa 17 (a) e kappa 14 (b) respectivamente.

FIGURE 9: Bulk *versus* tensile index for kappa number 17 (a) and 14 (b) pulps, respectively.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos as polpas branqueadas pelos processos com sequências alternativas resultaram em fibras de maior integridade comparada às suas referências, sendo necessária maior energia de refino (30%) o que economicamente não as torna atrativas para o segmento de papéis de imprimir e escrever (P&W).

Porém, o processo  $D_{HT}$ (EPO)DP, sem deslignificação com oxigênio, é economicamente atrativo para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto de número kappa 14, e resulta em polpa de alta integridade com boas características para a fabricação de papéis tissue.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papeis reciclados. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 33., 2000, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABTCP.2000
- COLODETTE, J. L. *et al.* Effect of pulp delignification degree on fibre line performance and bleaching effluent load. **Bioresources**, Raleigh, v. 2, n. 2, p.223-234, 2007.
- GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm,1991. p. 73.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992, p.578,.
- MARK, R. **Handbook of Physical and Mechanical testing of paper and paperboard**. New York: State University of New York. Syracuse: College of Environmental Science and Forestry, 1984. v. 2
- MOKFIENSKI, A. *et al.* 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, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: 2003. p. 15-28.
- SALVADOR, E. *et al.* Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpa kraft. **O Papel**, São Paulo, n. 2, p.75-96, 2000.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **Scan Test Methods**, 1989.
- SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 24, n.3, p. 349-360, 2000.
- SUNDBERG, A. K. *et al.* Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 11, p. 216-220, 1996.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 1983, 1993, 1996 e 2000.
- VUORINEN, T. *et al.* Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNACIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, DC. **Proceedings ...**Washington, DC: Tappi, 1996, p. 43-51.
- WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalyptus woods and pulps. **Appita Journal**, v. 4, p.258-262, 1996.