

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**EFEITOS DOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO
COM OXIGÊNIO, DIÓXIDO DE CLORO E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO NA QUALIDADE DAS POLPAS KRAFT DE
PINUS TAEDA E DE *EUCALYPTUS* SPP**

FERNANDA LAGO MORBECK

CRUZ DAS ALMAS

OUTUBRO/2013

FERNANDA LAGO MORBECK

**EFEITOS DOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO
COM OXIGÊNIO, DIÓXIDO DE CLORO E PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO NA QUALIDADE DAS POLPAS KRAFT DE
PINUS TAEDA E DE *EUCALYPTUS* SPP**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao colegiado do curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. José Mauro de Almeida

Coorientadora: Prof. MSc Claudia Marcia Gomes

CRUS DAS ALMAS-BA

OUTUBRO/2013

FICHA CATALOGRÁFICA

M832 Morbeck, Fernanda Lago.
Efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio na qualidade das polpas kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp / Fernanda Lago Morbeck. _ Cruz das Almas, BA, 2013.
82f.; il.

Orientador: José Mauro de Almeida.
Coorientadora: Cláudia Márcia Gomes.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas.

1.Papel – Química – Branqueamento. 2.Peróxido de hidrogênio – Dióxido de cloro. I.Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas. II.Título.

CDD: 660.2

Ficha elaborada pela Biblioteca Universitária de Cruz das Almas - UFRB.

**EFEITOS DOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO COM
OXIGÊNIO, DIÓXIDO DE CLORO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
NA QUALIDADE DAS POLPAS KRAFT DE *PINUS TAEDA* E DE
*EUCALYPTUS SPP***

-

FERNANDA LAGO MORBECK

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Colegiado de Engenharia Florestal da Universidade
Federal do Recôncavo da Bahia como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Florestal.

Aprovado em 17 de Outubro de 2013,

Comissão examinadora,

MSc CLAUDIA MÁRCIA GOMES

DR. JOSÉ MAURO DE ALMEIDA

DRA. ANDRÉIA DA SILVA MAGATON

“Depois você entenderá.

Paciência na vida é a força que te guarda.

Ninguém serve ou se educa sem saber suportar.

O amor de sacrifício e o degrau que te eleva

A dor que te acompanha é o beiral que te ampara

Deus age em toda parte, constituindo o melhor.

Serve com paciência, e depois entenderá.”

Emmanuel

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos meus guias espirituais, por me guiarem e me intuírem durante todo esse ciclo. A todos os professores que tive durante a minha formação acadêmica e também aos que me levaram até ela, muito obrigada pelo conhecimento transmitido, sem dúvidas cada um de vocês foi essencial durante todo esse percurso, e vai continuar sendo durante toda vida.

Como não falar do carrinho, dedicação e amor que tive a toda hora da minha mãe Dulce Maria e do meu pai Fernando, sou eternamente grata a vocês, afinal foram muitas noites perdidas, muitos esforços e restrições, mais valeu a pena, a gente conseguiu! Ao meu filho Joaquim, pela compreensão, afinal foram muitos os dias de falta para conseguir concluir, mais fiz isso por nós, te amo muito.

Ao meu Lhusco e minha Capituzinha, saudades sempre.

Aos meus avôs Joaquim Pereira e Ilda (in memória), Armênio Morbeck e Benedita Morbeck, pelo carinho, compreensão, mimos e amor, vocês foram de fundamental importância.

A professora Claudia Marcia Gomes, muito obrigada pela confiança, disponibilidade, boa vontade e amizade, afinal sem você, esse trabalho não existiria, serei eternamente grata aos seus ensinamentos, muito obrigada por tudo.

Ao meu orientador José Mauro de Almeida, por me aceitar como orientanda e confiar no meu trabalho.

A professora Andréia Magaton pela compreensão e ajuda.

A Universidade Federal do Recôncavo da Bahia e toda sua equipe de funcionários e professores, pois foi nesta que eu dei meus primeiros passos em pró de um futuro como Engenheira Florestal e cada pessoa nela presente foi de

suma importância para minha chegada aqui, não diria o fim, mais sim em um novo começo.

A toda equipe do LCP da Universidade Federal de Viçosa, pelo acolhimento e disponibilidade, em especial ao professor Rubens Chaves de Oliveira pelas diversas dúvidas sanadas, a Carla e Jesus por toda ajuda durante o desenvolvimento do trabalho, a Sr. Carlinhos pelas palavras de forças, a Juliana e Armando pela grande ajuda na elaboração do trabalho, ao professor Humberto Fantuzzi pelas orientações no trabalho e pelos momentos de descontração. Não poderia deixar de agradecer também a Edivan Melo, por todas as palavras de força, ajudas intermináveis e companheirismo.-

A Josi pela disponibilidade, amizade e confiança, afinal o que seria de mim longe de casa sem o seu ponto de apoio, obrigada amiga!! A Thâmara, Flávinha, Kaio, Denise, Domingos, Karyn, Ângelo, Uilla, Flávila, Flávia Machado, Rafael e Lene pelas preocupações e carinho demandado, vocês foram verdadeiros amigos me apoiando e ajudando sempre que tive dificuldades, agora quero partilhar essa vitória com vocês.

Aos grandes mestres e amigos que nunca vou esquecer afinal eles não foram apenas professores foram educadores, foram humanos, agradeço a Deus por ter os professores Clair, Claudia Bloise, Everton, Jesus Delgado, Luciano e Paula Ângela e Ruth por está ao meu lado durante essa jornada.

A todos os colegas de curso, obrigada por contribuir com meu desenvolvimento não só científico mais também moral e social. A todos que torceram e confiaram em mim, muito obrigada, a energia positiva de vocês, isso fez toda a diferença.

Obrigada a todos do fundo do meu coração.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivo Geral	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3.1. Pinus	3
3.2. Eucalipto	6
3.3. Composição química da madeira de pinus e eucalipto	9
3.4. O processo kraft.....	12
3.5. Branqueamento.....	13
3.6. Refino.....	20
3.7. Propriedades físico-mecânicas do papel.....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Material	27
4.2.1. Branqueamento	27
4.2.2. Refino	31
4.2.3. Avaliação das propriedades físico-mecânicas	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Branqueamento.....	39
5.2. Efeitos dos estágios de branqueamento no refino e nas propriedades físico-mecânicas das polpas.....	41

6-CONCLUSÕES	62
7-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- A) Traqueóides de lenho juvenil e traqueóides de lenho tardio de pinus. B) Imagem do lenho de pinus (Fonte KLOCK, 2005).....	6
FIGURA 2- Elementos constituintes da madeira de folhosa. A, B, C – elementos de vaso largos; D, E, F – elementos de vaso estreitos; G – traqueóide; H – fibrotraqueóide; I – fibra libriforme; J – células de parênquima radial; K – células de parênquima axial. (Fonte CHIMELO, 1989).	8
FIGURA 3- Cadeia de celulose (Fonte JARDIM, 2012)	9
FIGURA 4- Estrutura de uma hemicelulose (galactoglucomanana) (Fonte MORAIS, 2005)	10
FIGURA 5- Unidade básica de C em lignina onde H:hidroxifenilpropano, G:guaracilpropano e S:siringilpropano. (Fonte MORAIS, 2005).....	11
FIGURA 6- Estruturas representativas de alguns extrativos encontradas na madeira (Fonte MORAIS, 2005).....	12
FIGURA 7- A)Desintegrador de polpa B)Polpa preparada para ser transferida para o PFI C) Painel do PFI com polpa D) PFI	32
FIGURA 8- A e C) Formador de folhas laboratoriais B) Homogeneizador de polpa D) Folhas prontas	33
FIGURA 9- A e B máquina de ensaio universal INSTRON, modelo 4204 ..	34
FIGURA 10- Aparelho Elmendorf	35
FIGURA 11- Aparelho de Mullen	35
FIGURA 12- Porosímetro GURLEY	36
FIGURA 13- Balança de precisão.....	37
FIGURA 14- Micrômetro REGMED.....	37
FIGURA 15- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).	43
FIGURA 16- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	44

FIGURA 17- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E).	44
FIGURA 18- Resistência à passagem de ar (s/100 cm ³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	46
FIGURA 19- Resistência à passagem de ar (s/100 cm ³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	46
FIGURA 20- Resistência à passagem de ar (s/100 cm ³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguida de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)	47
FIGURA 21- Índice de rasgo (mN.m ³ /g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	49
FIGURA 22- Índice de rasgo (mN.m ³ /g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	49
FIGURA 23- Índice de rasgo (mN.m ³ /g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)	50
FIGURA 24- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	52
FIGURA 25- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	52
FIGURA 26- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido	

de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)	53
FIGURA 27- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	54
FIGURA 28- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-P) e drásticas (kraft-P*)	55
FIGURA 29- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-DE) e drásticas (kraft-D*E).....	55
FIGURA 30- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	57
FIGURA 31- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	58
FIGURA 32- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E)	58
FIGURA 33- Energia de deformação(J/m ²) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)	60
FIGURA 34- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)	60
FIGURA 35- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E)	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Composição química da madeira de eucalipto e pinus (Fonte MORAIS, 2005).....	9
TABELA 2-- Função, vantagens e desvantagens do oxigênio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio no processo de branqueamento.	19
TABELA 3- Características das polpas kraft de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus</i> spp.	27
TABELA 4- Condições do branqueamento com oxigênio (Pré-O ₂ /kraft-O) das polpas kraft marrons de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus</i> spp.....	27
TABELA 5- Condições gerais dos estágios de branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração alcalina, com estágio de dioxidação em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) das polpas kraft marrons de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus</i> spp.	28
TABELA 6- Condições gerais dos estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*) das polpas kraft marrons de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus</i> spp.....	28
TABELA 7- Procedimentos para avaliação das propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos através das polpas celulósicas.	38
TABELA 8- Resultados do branqueamento com oxigênio (Pré-O ₂) das polpas kraft de <i>Eucalyptus</i> spp e <i>Pinus taeda</i> em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).	40
TABELA 9- Resultados do branqueamento das polpas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).	41

RESUMO

MORBECK, Fernanda Lago. TCC: Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; Outubro, 2013; Título: **Efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio na qualidade das polpas kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp.** Orientador: José Mauro Almeida; Coorientadora: Claudia Marcia Gomes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio (Pré-O₂), dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em condições normais (O, DE e P) e drásticas (O*, D*E e P*) na qualidade das polpas kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp. Como material de pesquisa foram utilizadas polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. As polpas marrons foram branqueadas com oxigênio em condições normais (O) e drásticas (O*). Em seguida, as polpas kraft-O de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. foram branqueadas com peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (P, DE) e drásticas (P*, D*E). Os estágios de branqueamento foram avaliadas quanto ao número kappa, viscosidade, alvura da polpa e pH final e consumo de reagentes do processo. A partir destas análises foram calculadas a eficiência, seletividade e ganho de alvura dos estágios de branqueamento. Por fim, as polpas branqueadas foram refinadas em quatro níveis de refino até a faixa de 45-55 °SR e avaliadas quanto as suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados alcançados permitiram concluir que o branqueamento da polpa kraft de *Pinus taeda* pelos estágios O e O* apresentou maior eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparada com o branqueamento da polpa kraft de *Eucalyptus* spp., possivelmente ao seu maior conteúdo de lignina inicial e menor teor de Hex-A da polpa. Os estágios com dióxido de cloro apresentaram maiores eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparados com os estágios com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft-O de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp. O aumento do nível de refino resultou em aumento das interações interfibrilares e da resistência da polpa. Quanto maior o grau de refino da polpa, menor a drenabilidade da polpa e maior a resistência a passagem de ar

(RPA). Polpas branqueadas de pinus e apresentaram menor e maior RPA do que polpa marrom, respectivamente. Para polpas de pinus o branqueamento com dióxido de cloro resultou em polpas com maior RPA do que o branqueamento com peróxido. E esta tendência foi ao contrário para polpa de eucalipto. O branqueamento das polpas kraft de pinus e de eucalipto resultaram em aumento do índice de arrebetamento e este efeito foi mais pronunciado para os estágios em condições normais. Os estágios com peróxido resultaram em maior índice de arrebetamento do que os estágios com dióxido de cloro. Quanto maior a energia de refino gasta, maior índice de tração, maior MOE para todas as polpas estudadas. Para as polpas de pinus e eucalipto o índice de tração das polpas branqueadas são menores do que os das polpas marrons. As polpas de pinus e eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio resultaram em menor e maior índice de tração, respectivamente, quando comparadas com as branqueadas com dióxido de cloro. O MOE e o TEA aumentam com o grau de refino. As polpas kraft de pinus e eucalipto branqueadas apresentaram menor MOE e TEA do que as polpas marrom. A única exceção é para o MOE e TEA da polpa de pinus branqueada em condições drásticas. Para a polpa kraft de pinus o branqueamento com dióxido resultou em polpas com maior TEA e MOE, quando comparadas com as polpas branqueadas com peróxido de hidrogênio. Esta tendência é contrária para as polpas de eucalipto.

ABSTRACT

MORBECK, Fernanda Lago. TCC: Universidade do Recôncavo da Bahia; Outubro, 2013; Titulo: **Efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio na qualidade das polpas kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp.** Orientador: José Mauro Almeida; Coorientadora: Claudia Marcia Gomes

The main objective of this study was to evaluate the effects of bleaching stages with oxygen (Pre-O₂), chlorine dioxide and hydrogen peroxide in standard (O, A and P) and drastic (O*, D*E and P) conditions in the quality of kraft pulps of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp. As research material, brown kraft pulps of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp were used. The brown kraft pulps were bleached with oxygen under standard (O) and drastic (O*) conditions. Then kraft pulps of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp. were bleached with hydrogen peroxide and chlorine dioxide followed by alkaline extraction in standard (P, DE) and drastic (P*, D*E) conditions. The bleaching stages were evaluated by kappa number, viscosity, pulp brightness and final pH and reagent consumption in the process. From these analyses the efficiency, selectivity and gain in brightness of bleaching stages were calculated. Finally, the bleached pulps were refined into four levels by refining the range of 45-55 °SR and evaluated for their physical and mechanical properties. It was concluded that the bleaching of kraft pulp by *Pinus taeda* stages O and O* showed higher delignification efficiency, selectivity and gain in brightness compared to the bleaching of kraft pulp from *Eucalyptus* spp. Possibly due to their higher content of lignin initial and lower content of Hex-A. The bleaching stages with chlorine dioxide delignification showed higher efficiency, selectivity and gain in brightness when compared with the stages with hydrogen peroxide for kraft pulps of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp. The increased level of refinement resulted in an increase of the interfibrillar interactions and pulp strength. The higher the degree of pulp refining, the lower the drainability of the pulp and the greater the resistance to airflow (RPA). Bleached pulps of pine and eucalyptus had lower and higher RPA than brown pulp, respectively. For pine pulps,

bleaching with chlorine dioxide resulted in pulps with higher RPA than peroxide bleaching. And this trend was the opposite for eucalyptus pulp. The bleaching of kraft pulps of pine and eucalyptus resulted in increased burst rate, and this effect was more pronounced for the stages in standard conditions. The stages with peroxide resulted in a higher rate than the burst stages with chlorine dioxide. The higher the refining energy spent, the higher tensile index, higher MOE for all pulps studied. For pine and eucalyptus pulps, the tensile index of bleached pulps are lower than those of brown pulp. The pine and eucalyptus pulps bleached with hydrogen peroxide resulted in lower and higher tensile index, respectively, when compared with the bleached with chlorine dioxide. The MOE and the TEA increase with the degree of refining. Bleached kraft pulps of pine and eucalyptus showed lower MOE and TEA than the brown pulp. The only exception is for the MOE and TEA pulp bleached pine in drastic conditions. For kraft pulp pine, bleaching with dioxide resulted in pulps with higher TEA and MOE when compared to pulps bleached with hydrogen peroxide. This trend is contrary to the eucalyptus pulps.

1. INTRODUÇÃO

O grande diferencial do Brasil como produtor de celulose é a produção da matéria-prima, madeira. Nas últimas décadas, avanços científicos e tecnológicos resultaram em melhorias significativas da produtividade, resistência a doenças, grau de uniformidade dos plantios florestais, qualidade da madeira etc, especialmente dos *Eucalyptus* spp. que apresentam excelente adaptabilidade às condições edafoclimáticas do país.

No entanto, todos esses avanços são perdidos, quando a polpa não resulta no papel com as características requeridas para o seu uso e, por este motivo, perde mercado.

Na prática industrial, a viscosidade é utilizada para classificar a polpa celulósica. No entanto, verifica-se que polpa com viscosidades semelhantes podem resultar em propriedades físico-mecânicas diferentes. Neste trabalho, a qualidade das polpas foram determinadas por suas propriedades físico-mecânicas.

Os estágios de branqueamento têm efeitos diferenciados na qualidade da polpa. No entanto, na maioria das vezes, estes efeitos são avaliados na sequência de branqueamento de forma cumulativa. Neste trabalho, o efeito dos estágios de branqueamento O, DE e P foram avaliados na polpa de forma individual, permitindo assim uma maior compreensão do efeito destes estágios na qualidade das polpas kraft de pinus e de eucalipto

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- O principal objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em condições normais (O, DE e P) e drásticas (O*, D*E e P*) na qualidade da polpa kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus spp.*

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito dos estágios de branqueamento O, O*, DE, D*E, P e P* na eficiência, na seletividades e no ganho de alvura das polpas polpa kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus spp.*

- Avaliar as propriedades físico-mecânica das polpas kraft de de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus spp.* branqueadas pelos estágios O, O*, DE, D*E, P e P*.

3. REVISÃO DE LITERATURA

A produção de celulose e papel no Brasil tem 100% da sua matéria prima extraída de florestas plantadas. Em áreas de florestas plantadas as árvores são cultivadas com insumos de alta qualidade, devido ao fato destas áreas anteriormente serem utilizadas como pasto ou ter o solo degradado por alguma monocultura anterior (BRACELPA, 2010).

As florestas plantadas de pinus e de eucalipto no Brasil somam mais de 6,7 milhões de hectares. A produção de pinus representa 23,4% do total de floresta plantada, com uma produtividade média é de 36,9 m³/ha ano. A produção de eucalipto representa 69,6% do total de floresta plantada, com uma produtividade de 40,1 m³/há.ano. No período de 2005 a 2010 a área de floresta plantada teve um aumento de 27,9%. O principal fator deste crescimento é devido à grande demanda dos projetos do segmento de celulose e papel no Brasil (ABRAF, 2011).

3.1. Pinus

A implantação de pinus no Brasil teve como intuito inicial a substituição da madeira de araucária, já que, esta vinha sofrendo exploração intensiva, prejudicando todo o bioma da região Sul. Mais foi na década de 50, quando o governo estimulou as indústrias de celulose e papel, com grandes investimentos fiscais, que o plantio de pinus passou a ser implementado de forma intensa, com finalidade industrial (DOSSA et al; 2002).

A concentração do plantio de pinus ficou restrito à região Sul e Sudeste, devido ao clima ameno e favorável a seu desenvolvimento, onde os estados que mais se destacaram com o plantio foram São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina e Paraná (Embrapa Floresta, 2005). Porém o plantio de pinus sofreu redução em área cultivada, pois parte do seu plantio foi substituído pelo plantio de eucalipto, pois o seu rendimento em volume é superior ao do pinus em torno de 17 % (ABRAF, 2011).

Já foram estudados no Brasil 55 espécies de pinus com finalidade de testar seu desempenho e rendimento industrial. As espécies de pinus que melhor se destacaram, ao longo dos estudos, se tornando as mais usuais em implantações florestais, com finalidade industrial, foram os *Pinus elliotti* e o *Pinus taeda*, pelo fato de apresentar facilidade na adaptação, nos tratos silviculturais, rápido crescimento e reprodução intensa (BRACELPA, 2010).

- **Características tecnológicas**

O gênero *Pinus*, da família das *Pinaceae*, é composto por plantas lenhosas, com altura que varia de 3 a 50 m. As plantas têm tronco reto, mais ou menos cilíndrico e copa em forma de cone. Sua madeira apresenta massa específica que varia de 400 a 520 kg m⁻³, a 15% de umidade. A cor da madeira do cerne varia do amarelo-claro ao castanho-avermelhado (MOREIRA, 1999).

A madeira de pinus ficou conhecida no mercado como madeira softwood. Sua utilização na indústria abrange diferentes setores como: produção de celulose, papel, madeira serrada, chapas, madeira reconstituída, produção de resina entre outros, essa diversidade torna-se vantagem com relação a sua implantação e aproveitamento. Na indústria de celulose e papel, seu lenho serve de matéria prima para fabricação de celulose de fibras longas, que por sua vez apresenta boas características físicas e mecânicas, como excelente grau de limpeza, alta alvura e elevada resistência mecânica. Suas fibras dão origem a papeis mais resistentes, como embalagem, papel jornal, camada interna de papel cartão, dentre outros (BRACELPA, 2010).

As coníferas apresentam uma anatomia mais simples com relação às folhosas, por serem mais antigas na ordem evolutiva. Os elementos principais da sua constituição são os traqueoides axiais comumente chamados de fibras, que ocupam 95% do volume da madeira. Os traqueoides são células alongadas e estreitas, seu comprimento varia em torno de 2 a 5 mm (BARRICHELO et al., 1981).

Os traqueoides axiais, afirma Dueñas (1997) citado por Klock (2005), cumprem a dupla função de transportar líquidos e sustentação na estrutura

lenhosa, sendo que os traqueoides de lenho tardio por apresentarem paredes mais espessas tem como função sustentação e os traqueoides de lenho inicial com o seu grande diâmetro conduz água e minerais. Geralmente os traqueoides possuem dimensões que podem variar entre 2,50 mm e 3,80 mm para o comprimento e larguras que podem oscilar de 20 µm a 70 µm, sendo que pode haver variações para mais ou para menos (MENEGAZZO, 2012).

As propriedades da madeira de pinus se diferenciam na mesma árvore, pois esta apresenta o lenho juvenil e adulto bem distinguido. Segundo Ramay & Briggs (1986) citado por Vidaurre et al. (2011) o lenho juvenil é definido como o xilema secundário, formado durante a fase jovem do câmbio vascular da árvore, no seu estágio inicial de vida. O lenho juvenil apresenta baixa densidade, os seus traqueoides são mais curtos além de apresentar excessivo teor de madeira de compressão (FOELKEL, 1975). O lenho adulto se diferencia do lenho juvenil pela diferença no comprimento dos traqueoides, com isso a densidade da madeira aumenta e suas características anatômicas, como comprimento, diâmetro do lúmen e espessura da parede da fibra também apresentam diferença quando comparado com o lenho juvenil (VIDAURRE et al; 2011), conforme se pode visualizar na Figura 1. O lenho adulto para uso industrial se mostra em diversos estudos mais vantajoso, quando comparado ao lenho juvenil, pois apresenta, além de melhor rendimento, melhor qualidade de fibras e maior teor de celulose.

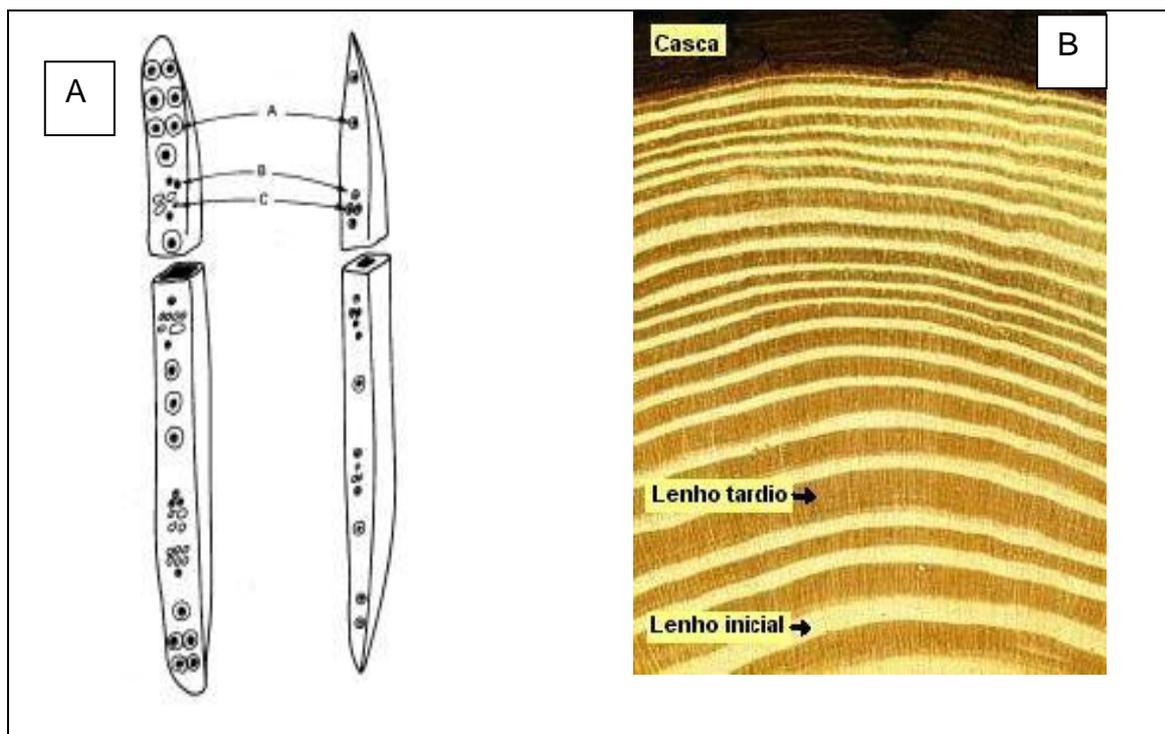


FIGURA 1- A) Traqueóides de lenho juvenil e traqueóides de lenho tardio de pinus. B) Imagem do lenho de pinus (Fonte KLOCK, 2005).

3.2. Eucalipto

O eucalipto pertence à família Myrtaceae é nativo da Austrália, onde cobre 90% da área do país. O Serviço Florestal da Austrália já identificou 670 espécies. Além do elevado número de espécies, existe um número muito grande de variedades e híbridos (MARTINI, 2013). Teve seu primeiro registro no Brasil em 1825, quando colonos portugueses o trouxe como planta ornamental, implantando no Jardim Botânico, Rio de Janeiro. Anos depois começou a ser utilizado no Rio Grande do Sul para a produção de lenha e formação de barreira de vento (BRACELPA, 2010).

Mas foi no século XX que o eucalipto passou a ser estudado e explorado, com fins industriais e comerciais. Edmundo Navarro de Andrade foi o percussor desses estudos, quando observou o bom desenvolvimento do eucalipto no cerrado Paulista. Logo o eucalipto passou a ser explorado com finalidade energética e dormentes para as ferrovias, substituindo a exploração de espécies nativas do cerrado Paulista (MOREIRA, 2009).

Desde então o eucalipto é utilizado em diferentes fins industriais como: celulose, papel, chapa de fibra, madeira serrada, móveis, painéis, óleos essenciais e geração de energia (SILVA, 2005).

Entre as décadas de 50 e 60 que houve a expansão do seu plantio, graças a incentivos fiscais dados pelo governo Brasileiro, incentivando o plantio de matéria prima para indústrias de base florestal, com a finalidade de substituir material importado (MOREIRA, 2009).

O sucesso da implantação do eucalipto no Brasil não foi por um acaso, essa escolha foi em função das suas inúmeras vantagens quando comparado com outras espécies, como: ciclo curto, rápido crescimento volumétrico, características silviculturais desejáveis, bom incremento, facilidade com manejo e melhoramento. Além da grande plasticidade do gênero, que se adaptou às mais diversas condições de clima e solo (SILVA, 2005).

Na indústria de celulose o eucalipto passou a ser importante depois de muitas pesquisas. Segundo Foelkel (2007) citado por Menegazzo (2012), a celulose oriunda do eucalipto era vista como secundária de pouco valor, com o avanço nos estudos notou-se características únicas nas fibras de eucalipto, que passaram a ser muito requisitadas, devido à presença de qualidades como: volume específico aparente, opacidade, formação, maciez, porosidade, lisura, absorção e estabilidade dimensional, com isso as polpas de eucalipto passaram a ser as mais recomendadas para a fabricação de um grande número de papéis.

A celulose proveniente do eucalipto é conhecida como, celulose de fibra curta. Essa celulose tem como finalidade papéis que não demandam de altos níveis de resistência à tração, como papéis de imprimir e escrever e de fins sanitários. Essas fibras também dão origem a papéis especiais, devido a sua alta maciez e boa absorção (BRACELPA, 2010).

•

- **Características tecnológicas do eucalipto**

A madeira de eucalipto apresenta coloração que varia do amarelo rosado até o marrom avermelhado, alburno e cerne bem distintos. A densidade do eucalipto varia de acordo com idade, com local do seu desenvolvimento, com a taxa de crescimento e na mesma árvore podem variar de acordo com sentido do lenho (base-topo) e na distância medula casca (FOELKEL, 2007), os valores da densidade fica em torno de 470 Kg/m³ a 510 Kg/m³. Sua madeira é moderadamente dura e os seus anéis de crescimento não são definidos (NISGOSKI et al., 1998).

Quando comparado com os traqueóides dos pinus as dimensões das fibras de madeira de eucalipto são menores, suas fibras apresentam um comprimento médios de 0,7 a 1,4 mm de comprimento (FOELKEL, 2007). Apresentam parede celular mais espessa e o lume com menor diâmetro, e os lenhos iniciais e tardios não se diferenciam tanto quanto nas coníferas (KLOCK et al., 2005). A Figura 2 ilustra alguns componentes anatômicos do eucalipto.

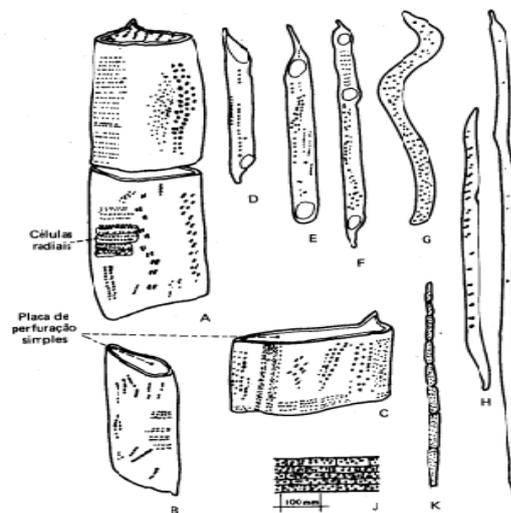


FIGURA 2- Elementos constituintes da madeira de folhosa. A, B, C – elementos de vaso largos; D, E, F – elementos de vaso estreitos; G – traqueóide; H – fibrotraqueóide; I – fibra libriforme; J – células de parênquima radial; K – células de parênquima axial. (Fonte CHIMELO, 1989).

3.3. Composição química da madeira de pinus e eucalipto

A composição química da madeira é constituída de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos orgânicos e cinzas o valor desses compostos variam de acordo com a espécie, locais e clima (SALVADOR et al.,2000). Na TABELA 1 está apresentada a composição química da madeira de pinus e eucalipto.

TABELA 1- Composição química da madeira de eucalipto e pinus (Fonte MORAIS, 2005).

Componentes químicos	Composição(%)	
	Madeiras de pinus	Madeira de eucalipto
Celulose	42 a 46	47 a 49
Hemicelulose	27 a 29	30 a 35
Lignina	28 a 32	20 a 24
Extrativos	3 a 2	3 a 2
Cinzas	1	0,4 a 1

- **Celulose**

A celulose é um composto químico bem comum na natureza. Ela compõe cerca de 40 e 50% das plantas. É um componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas (KLOCK, et al., 2005).É caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose (Figura 3), sendo o principal composto da parede celular, onde está localizada em maior percentagem na parede secundaria das células vegetais (KLOCK, 1988).

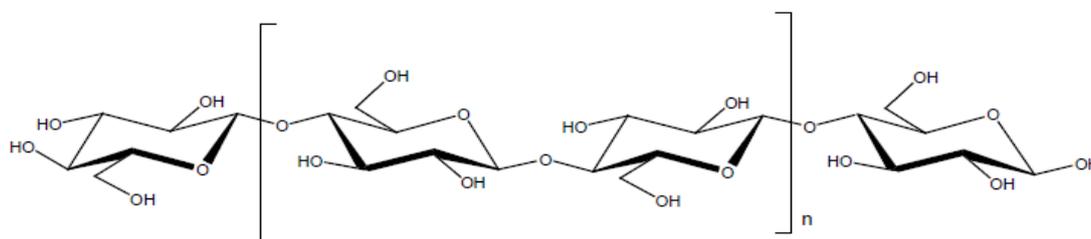


FIGURA 3- Cadeia de celulose (Fonte JARDIM, 2012)

- **Hemiceluloses**

As hemiceluloses compreendem um grupo de polissacarídeos, constituídos de vários tipos de unidades de açúcares, além de serem polímeros ramificados de cadeia mais curta, de baixa massa molecular, intimamente ligadas com a própria celulose dentro da estrutura dos tecidos vegetais. (D'ALMEIDA, 1988). Os principais açúcares neutros que constituem a poliose são: glucoses, manose e galactose; e as pentoses xilose e arabinose. Algumas polioses contém adicionalmente ácidos urônicos (KLOCK, 2005).

De acordo com Rabelo (2006) a fração de hemiceluloses é composta, principalmente, por duas classes de substâncias: as xilanas que são moléculas formadas por polimerização de formas anidro de pentoses, típica de madeiras de folhosas e as glucomananas, as quais são formadas pela polimerização de formas anidro de hexoses, típicas da madeira de coníferas.

A xilana é uma hemicelulose e o segundo mais abundante polissacarídeo natural localizado principalmente na parede celular secundária e na lamela média das plantas (PASQUINI, 2004), perdendo somente para a celulose. Exemplo de sua figuração pode ser vista na Figura 4.

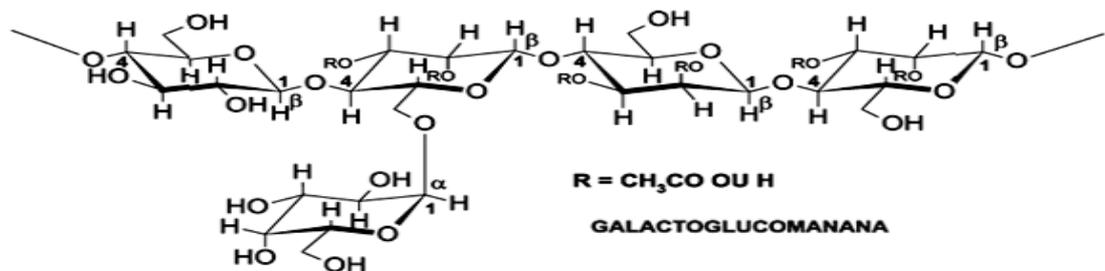


FIGURA 4- Estrutura de uma hemicelulose (galactoglucomanana) (Fonte MORAIS, 2005)

- **Lignina**

Segundo Klock (2005) a lignina é o terceiro composto macromolecular que compõe a madeira. É constituída por um sistema aromático composto por unidade de fenilpropano, unida por ligação éter (C-O-C) e carbono/carbono. Há maior teor

de lignina em coníferas do que em folhosa, além de existir diferenças nas suas estruturas entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (KLOCK, 2005). Na Figura 5 é ilustrado alguns unidades básicas de C que vem a compor a lignina.

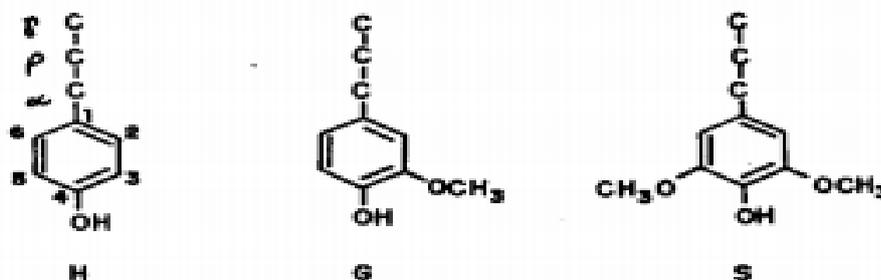


FIGURA 5- Unidade básica de C em lignina onde H:hidroxifenilpropano, G:guaracilpropano e S:siringilpropano. (Fonte MORAIS, 2005)

- **Extrativos**

Os extrativos influenciam em algumas propriedades das madeiras. O odor e a coloração típica de muitas madeiras se devem aos extrativos, e estes também influenciam no consumo de reagentes nos processos químicos de utilização da madeira e na permeabilidade (SILVA, 2005).

Segundo Moreira (1999) os extrativos mais importantes em termos de quantidade, ocorrência natural e importância econômica são as resinas da madeira e os polifenóis. Relata também que a resina da madeira contém cerca de 25% de compostos voláteis conhecidos como terebintina e 75% de um resíduo não volátil denominado breu e ainda que os polifenóis ocorrem tanto em madeiras de coníferas quanto em folhosas e incluem vários compostos de importância como os taninos, os flavonóides, as lignanas e fenóis simples. A Figura 6 mostra

alguns exemplos desses extrativos.

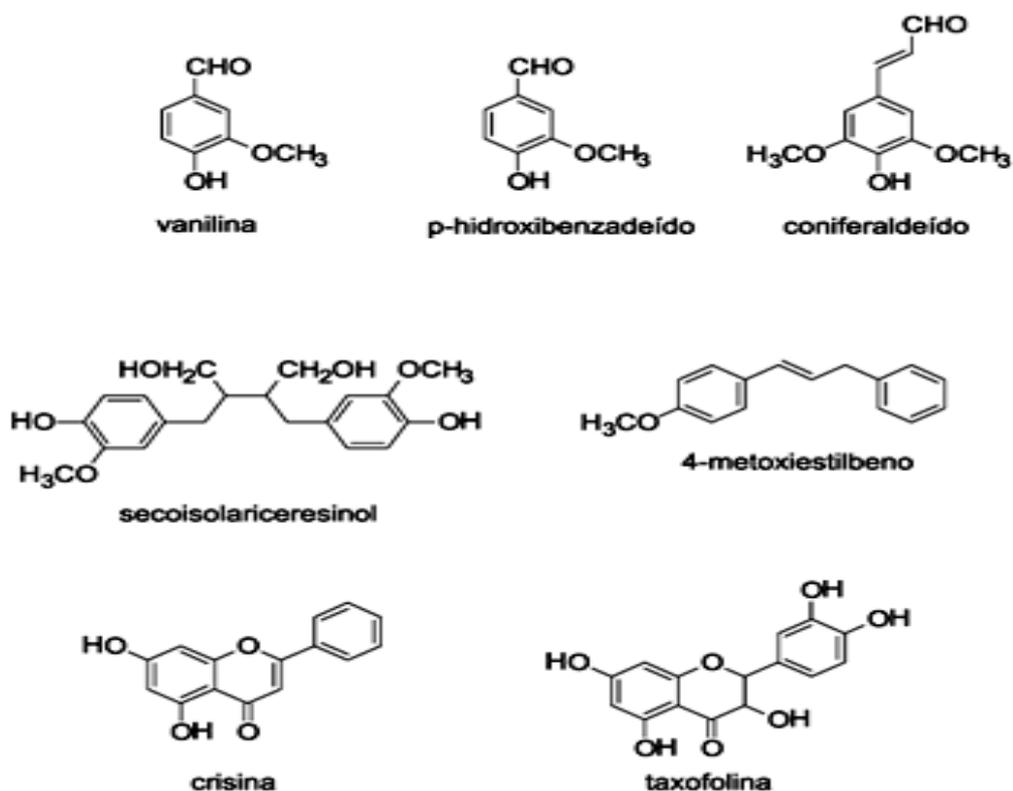


FIGURA 6- Estruturas representativas de alguns extrativos encontradas na madeira (Fonte MORAIS, 2005).

T

3.4. O processo kraft

A polpa celulósica é produzida a partir da degradação e remoção da lignina da madeira. A lignina tem como função unir as fibras de celulose, logo, com a sua retirada, é possível separar e individualizar as mesmas.

Para produção de celulose com boa qualidade, é necessário fazer a retirada da lignina de forma que a fibra não sofra muita degradação, para isso são utilizados produtos químicos e energia térmica capazes de causar a degradação e solubilização da lignina e ao mesmo tempo manter as fibras. Existe vários processos químicos para a produção de celulose, dentre eles o processo kraft, usado em 90% da produção de celulose química do Brasil (MIELI, 2007).

C.J. Dahl, é tido como o percurso do processo kraft ou sulfato. O processo kraft iniciou-se da tentativa de substituir o carbonato de sódio (cinza da soda) do ciclo químico do processo de soda, essa troca aconteceu quando, Dahl adicionou sulfato de sódio na fornalha de recuperação. Desde então o processo kraft é o mais usual nas indústrias de celulose (KLOCK, 1988).

No processo kraft, é usado como reagente de mistura de sulfeto sódio e hidróxido de sódio. O uso do sulfeto acelera a deslignificação, que por sua vez, contribui para que os cavacos de madeira não fiquem expostos ao álcali por mais tempo, o que aconteceria se fosse usado apenas o hidróxido de sódio. Conseqüentemente, as fibras ficam mais preservadas (GEORG, 2010).

O processo kraft pode ser exemplificado da seguinte forma: cavaco (fibra + lignina) + reagentes químicos (licor branco)= celulose + licor negro (reagente químicos + lignina solúvel) (FOELKEL, 2007).

As razões que levaram o processo kraft a ser o mais empregado industrialmente foram a sua grande flexibilidade com espécies de madeira diferentes, qualidade na pasta produzida e ao fato de o seu processo ter eficiência econômica na parte de recuperação dos reagentes (Klock, 1988).

O teor de lignina removido no processo kraft fica entre 90 a 95%. A coloração escura que permanece na polpa é devido a lignina residual, extrativos da madeira, íons metálicos, entre outros grupos cromóforos (DENCE E REEVE, 1996). Para que a polpa chegue à alvura desejada é necessário prosseguir o processo de branqueamento, onde será retirado, com ajuda de agentes químicos específicos, a lignina residual e os demais grupos cromóforos.

3.5. Branqueamento

Branqueamento é o processo químico aplicado aos materiais celulósicos para elevar a alvura. Alvura é a reflectância da luz visível das fibras celulósicas que vão formar as folhas de papel (VERSON, 2008). O branqueamento aumenta a utilidade do papel, já que, quanto mais branqueado maior a capacidade do papel em receber imagens escritas, o que aumenta sua utilidade, além de

estabilidade e realçar algumas de suas propriedades. O branqueamento é eficaz em remover as partículas não desejadas que contaminem fibras da polpa (REEVE, 1996).

A finalidade do branqueamento é remover os compostos orgânicos presente na madeira, que venham dar algum tipo de coloração indesejada na polpa de celulose. Ou seja, trata-se de um processo de purificação, onde reagentes químicos são usados para extrair ou modificar, compostos com cor, provenientes de extrativos cromóforos (estruturas contendo ligações duplas conjugadas) da madeira e da lignina residual (FOELKEL, 2005).

O branqueamento é realizado em sequencias de múltiplos estágios, que variam de acordo com o tipo, qualidade da polpa e qual grau de alvura que se deseja obter. Os estágios tendem a otimizar os reagentes químicos para diminuir os gastos finais, além disso a sequencia de branqueamento deve ser realizada de forma adequada para a polpa não perder as qualidades físicas e mecânica no fim do processo, como resistência e opacidade (FOELKEL, 2005).

Devido as diferentes reatividades e localização (acessibilidade) dos compostos responsáveis pela cor das polpas, esses não podem ser eliminados simultaneamente em uma única etapa (DENCE e REEVE, 1996). Por isso, o processo de branqueamento é dividido em diferentes estágios para maximizar a eficiência do processo. Cada estágio de branqueamento consiste em misturar a polpa com reagente químico, vapor e pressões elevadas. Nas fabricas essa reação ocorre em torres denominadas torres de branqueamento. Pós-reação a polpa é lavada com finalidade de separar o material solubilizado da polpa, e prepara a superfície desta, caso seja necessário mais uma sequencia de branqueamento (MIELI, 2007).

• **Branqueamento com oxigênio (Pré-O₂)**

A pré-deslignificação com oxigênio após a polpação kraft tornou-se uma tecnologia estabelecida (SALVADOR et al., 2000). Quando se realiza a deslignificação com oxigênio após o processo kraft, a polpa chega ao estágio de

branqueamento seguinte com uma taxa de efluentes baixa, baixo número kappa além de diminuir as cargas dos reagentes.

A oxidação dos grupos cromóforos da lignina se processa através de diversos produtos intermediários, podendo ser através do hidroperóxido ou dos radicais orgânicos. Porém a formação dos radicais de oxigênio deve ser controlada, pois eles são agentes oxidantes não-seletivos que acarretam severa degradação da celulose, diminuindo a qualidade da pasta para papel (MENEGAZZO, 2012).

O oxigênio se torna mais hábil em solução aquosa de álcali, para tornar a lignina da polpa mais solúvel . A degradação e dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio ocorre devido as reações das estruturas fenólicas com os hidroperóxidos e superóxidos (HOO^- e O_2^-) (AZEVEDO, 2011). Existem alguns fatores que influenciam a operabilidade do estágio com oxigênio, entre elas a carga de álcali a temperatura (ZOU *et al.*,2000).

A eficiência da deslignificação com O_2 (pré- O_2) tende a ser baixa em polpas que contem alta concentração de ácidos hexenurônicos, esses ácidos são formados durante a polpação alcalina, na modificação dos ácidos urônicos presentes como grupos laterais das cadeias de xilana (CHAKAL *et al.*,2000). O O_2 não reage com esse ácido, logo a eliminação se torna mínima durante a deslignificação. Porém se a polpa passar por um processo de hidrolise ácida a eficiência do branqueamento tende a melhorar (VUORINEN *et.al.*, 1996)

- **Branqueamento com dióxido de cloro-D**

Durante muitos anos o cloro (Cl_2) foi usado como agente de branqueamento, porém o uso deste agente promove a formação de dioxinas e compostos organoclorados, resistentes à biodegradação, responsáveis por grandes danos ambientais e por efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos no organismo. Para substituir o cloro surgiram diversas sequências de branqueamento livres de cloro elementar, ECF (elemental chlorine free), na qual o dióxido de cloro se tornou mais usual (AFONSO, 2010), uma vez que este reagente é um oxidante bastante seletivo (a relação entre o ataque preferencial

do oxidante à lignina e aos carboidratos) (MIELI, 2007). Porém a substituição do cloro teve como propósito inicial reduzir as perdas de resistência da polpa causadas pelo cloro e aumentar a seletividade do processo (EIRAS, 2002).

O dióxido de cloro é uma espécie eletrofílica que ataca na maioria das vezes, os anéis aromáticos com grupo hidroxílicos fenólicos livres, formadores da estrutura da lignina (DENCE e REEVE, 1996). O ClO_2 pode ser utilizado no processo de branqueamento da maioria das polpas de celulose, principalmente quando se deseja uma elevada alvura e boas propriedades mecânicas são exigidas (AZEVEDO, 2012). Logo é possível obter uma pasta para papel com elevado grau de pureza, estabilidade boa, baixa degradação além de reduzir o consumo de hidróxido de sódio na fase de extração (JARDIN, 2010).

Para a deslignificação com dióxido de cloro, a temperatura usual não é muito alta, varia de 40 a 60°C, pelo fato da reação do ClO_2 com a lignina ser muito rápida (EIRAS, 2002), segundo Lachenal et al.. (1996), quando se opera um estágio de dióxido em alta temperatura, ocorre a redução de tempo da sua reação com a lignina. Segundo Eiras e Colodette (2003), o pH de estágio D pode ser facilmente ajustado, porém a capacidade do branqueamento com dióxido de cloro é maior em pH que varia de 4,5 a 5,5, principalmente quando a polpa vinda do estágio anterior apresenta pouca lignina, logo o pH final do estágio D vai depender dos estágios anteriores. A alta temperatura também não afeta a qualidade da polpa quando o pH é mantido maior que dois (LACHENAL et al., 1996).

Atualmente foi sugerido para estágio de branqueamento com dióxido, uma elevação da temperatura, onde esta tem tecnologia parecida com A/D e passa a ser conhecida como D_{HT} (LACHENAL et al., 2000). O estágio D_{HT} basea-se como dito anteriormente, no fato em quer a velocidade da reação do dióxido com a lignina é muito mais alta em temperatura elevada.

Em alta temperatura (95°C), o dióxido é consumido em pouco tempo, além de a polpa tratada ter o número kappa reduzido. Comparando a polpa kraft de folhosa com a de conífera, a folhosa apresenta uma redução de 15 a 20% do uso

dióxido, quando comparado com o estágio D convencional, para atingir o mesmo número kappa, porém a alvura da polpa um estágio de D_{HT} seguido de uma extração alcalina tende a ser influenciada negativamente (LACHENAL et al., 1996).

- **Branqueamento com peróxido de hidrogênio-P**

A aplicação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) teve início em 1940, com sua aplicação no branqueamento de polpa mecânica, atuando no alvejamento final da polpa (SILVA, 2005). O uso do peróxido no processo de branqueamento teve um aumento, devido às novas legislações ambientais de controle de dioxina (CARTER et al., 1997), pois o seu uso melhora a eficiência do branqueamento livre de cloro elementar (TCF), além de ser especialmente importante nas plantas que tem limitação no uso de dióxido de cloro. Podendo ser usado no estágio de extração alcalina, peróxido pressurizado e a alta temperatura (VALENTE et al., 1992).

A polpa celulósica quando branqueada com peróxido de hidrogênio tende a oxidar os polissacarídeos presentes, aumentam os grupos carboxílicos e carbonílicos, pois o peróxido apresenta uma oxidação não seletiva (DANG et al., 2007). Mas ocasiona maior estabilidade da alvura além de combinar com um menor custo dos reagentes, o que o torna preferencial para as indústrias. Em meio alcalino, o peróxido reage com íons hidroxila (HO^-) formando o ânion hidroperóxido (HOO^-). O ânion apresenta-se como um nucleófilo, atuando na remoção de estruturas cromóforas da lignina residual (DENCE E REEVE, 1996). Porém os carboidratos também estão sujeitos ao ataque nucleofílico do ânion hidroperóxido, que reage através de reação de adição da carbonila (GRATZL, 1990). A região de carboidratos atacados pelos ânions hidroperóxidos tende a apresentar baixa resistência, já que as fibrilas dessa região estarão danificadas.

O efeito alvejante do peróxido de hidrogênio é atribuído à ação oxidante do ânion peridroxila (HOO^-), o produto da reação entre peróxido e álcali (equação 1), que reage nucleofilicamente com o grupo de carbonila conjugado, os cromóforos

(C) formando aldeídos e ácidos carboxílicos incolores (P) (equação 2) (EIRAS, VENTORIM E COLODETTE, 2009).



Como o peróxido de hidrogênio é um reagente efetivo na eliminação de grupos carbonilas e estruturas quinonóides, as polpas branqueadas com peróxido tendem a apresentar baixa reversão de alvura, além de causar baixo impacto ambiental durante o branqueamento (RABELO, 2006).

Segundo Venson (2007) o peróxido é geralmente, aplicado na extração alcalina ou no final da sequencia. A oxidação da lignina com o peróxido de hidrogênio elimina os grupos cromóforos presente na polpa, o que vai refletir na alvura final da polpa, geralmente os grupos carboxílicos formados estão ligados ao C 1 do anel aromático degradado.

O peróxido de hidrogênio pode atuar no branqueamento químico de polpas de duas maneiras distintas. A primeira como agente de branqueamento verdadeiro, pois sua ação se dá de forma específica e eficiente dos grupos carbonílicos. O ânion hidroperóxido pode destruir muitos grupos cromóforos presentes na polpa, inclusive aqueles gerados em estágios prévios, pela aplicação de outros reagentes químicos. A segunda maneira de ação do peróxido é como agente de deslignificação. Em temperaturas acima de 80 °C, o peróxido de hidrogênio começa a ter ação efetiva em polpas não branqueadas ou deslignificadas com oxigênio (LACHENAL, 1996).

De forma geral, o peróxido de hidrogênio atua na polpa celulósica, oxidando os polissacarídeos, com isso há um aumento no grupo carboxílicos e carbonílicos. No processo produtivo do papel, essa reação oxidativa vai fornecer propriedades diferenciadas no produto final, Dang et al., (2007) citado por Jardim (2010).

Segundo Azevedo (2011), a peroxidação tem apontado um aumento de 10 a 25%, na carga superficial da fibra, o que por sua vez resulta em melhorias nas propriedades de tração e resistência do papel. Isso ocorre devido ao inchamento da superfície da fibra, que vai proporcionar melhor flexibilidade, além da melhoria na interação interfibrilar na formação de papel.

- **Extração alcalina simples (E)**

Depois de submetida a tratamentos oxidativos com cloração e ozonólise, a polpa deve ser tratada com hidróxido de sódio (NaOH), pois quando adicionado o NaOH ocorre a hidrólise da lignina, que participa das reações de saponificação de extrativos que foram oxidados. Já a celulose que sofreu oxidação, durante a extração alcalina é reativa frente à solução de NaOH. Essa extração é um complemento essencial nos estágios oxidativos de branqueamento, pois removem ligninas cloradas e oxidadas, resinas e ácidos graxos, além de estabilizar a alvura da polpa por meio da eliminação de compostos carbonílicos formados nos estágios oxidativos (DANG et al., 2007).

Seja qual for a sequência seguida, para cada reagente é sempre necessário otimizar as variáveis operatórias como o tempo, temperatura, pH, consistência e carga de reagente inicial e residual. O que irá ajudar a atingir o nível de brancura pretendido com a mínima perda de rendimento e de resistência da pasta.

TABELA 2-- Função, vantagens e desvantagens do oxigênio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio no processo de branqueamento.

Reagentes	Função	Vantagem	Desvantagem
Oxigênio(O)	Oxidar e solubilizar a lignina	Baixo custo	Custo elevado do equipamento, além de poder causar perda da resistência da pasta.
Dióxido de cloro (D)	Oxidação, descoloração e solubilização da lignina e proteção contra a degradação da celulose	Confere elevada alvura sem perdas de resistência da pasta reduzidas além se um bom agente branqueador	Necessidade de ser produzido no local, custo elevado, formação de organoclorados e altamente corrosivo

Peróxido de hidrogênio(P)	Oxidação e descoloração da lignina	Fácil utilização	Elevados custos químicos. Pode causar perda de resistência da pasta
Hidróxido de sódio (E)	Neutralização dos ácidos e remoção solubilização da lignina oxidada.	Eficiente e econômico	Pasta escura

3.6. Refino

As fibras naturais não apresentam características que possibilitam sucesso na sua utilização na fabricação de papeis que requeiram níveis mínimos de resistência mecânica, como os destinados à escrita e impressão, embalagens, etc. As fibras devem ser submetidas a um tratamento que contribua para uma melhor ligação entre elas, o que vai conferindo resistência mínima necessária à estrutura desse papel. Esse tratamento é o refino (MANFREDI, 1998).

Refino é um processo mecânico realizado sobre a fibra de celulose, em refinadores, visando o desenvolvimento de determinadas características físicas necessárias para uma boa formação do papel (SMOOK, 1987).

Nas fabricas de papel, o setor de refino é um dos mais importantes, devido ao fato deste está ligado diretamente ao produto final, pois o refino modifica a estrutura das fibras em função das características e da qualidade da folha desejada. Além de ser responsável pelo maior consumo de energia (MANFREDI, 1998).A celulose ideal é aquela que consome baixa energia de refino e conserve ao máximo as propriedades importantes para cada tipo específico de papel (SMOOK, 1987).

Quando a polpa é refinada, os grupos hidrofílicos da celulose perdem água, com isso as valências residuais dos grupos hidroxilas são compensadas pelas moléculas de celulose vizinha, onde se ligam por ligações de hidrogênio (SMOOK, 1987). Quando imersas em água, uma parte das ligações é quebrada, e a fibra fica parcialmente dissolvida, nesse estado as fibras são separadas mais

facilmente durante o processo de refino. A medida em que a fibra seca, as ligações de hidrogênio vão se reestabelecendo (MANFREDI, 1998).

No processo de refinação a polpa tem propriedades modificadas que vai contribuir com o aumento da sua flexibilidade, redução da sua dimensão e a fibrilação. O atrito entre a lâmina do refinador e a fibra, causa a fibrilação interna, externa, o que ajuda a aumentar a superfície da área de ligação entre as fibras (MOREIRA, 2009).

As classificações dos efeitos do refino são: primários e secundários que estão relacionados com as propriedades físicas da folha formada (D'ALMEIDA, 1988) afirma que a fibrilação pode ocorrer em três níveis: externa, interna e molecular. A externa ocorre quando há o desprendimento total ou parcial da parede primária e secundária, liberando finos lamelares e fibrilares, aumentando a superfície de contato. A interna consiste em cisões internas à parede celular, ditas delaminações, e sua conseqüente hidratação. A molecular é definida como a solubilização ou rearranjo parcial de compostos da parede celular.

Com o aumento da refinação há uma diminuição da drenabilidade da polpa celulósica além de melhorar algumas propriedades do papel, entre elas a tração, estouro e rigidez. A resistência ao rasgo após um ligeiro aumento decresce. Outras propriedades como alvura e opacidade também são afetadas. As principais variáveis que afetam o processo de refinação são referentes ao tipo da matéria-prima, ao tipo de equipamento e às condições do processo como o pH, a temperatura e a consistência (MENEGAZZO, 2012).

Foelkel (2009) comenta que os principais efeitos da refinação são, o corte e o colapso/achatamento das fibras, a liberação das fibrilas (desfibrilamento) e o rompimento da parede celular (micro-fraturas). As dimensões das fibras se alteram tanto no seu comprimento, como largura. Essas ações mecânicas aumentam a ligação entre as fibras, o que é fundamental para o aumento das resistências das folhas de papel. Caso não provoquemos esse aumento das ligações entre as fibras, a folha de papel será fraca e as quebras de folha se

tornarão mais frequentes ao longo da fabricação do papel. Também o produto final terá pior desempenho nas gráficas, nas embalagens, e nos demais produtos.

O grau de refinação é indicado para determinar o grau de drenabilidade de uma solução de polpa celulósica, ou seja, o grau de ligação entre as fibras (D'ALMEIDA, 1988) e interfere positivamente nas propriedades de resistência à tração e ao arrebatamento, além de interferir nas propriedades ópticas e físicas do papel (SMOOK, 1989).

As propriedades finais do papel serão influenciadas diretamente pelo do tempo ou revolução do refino, que por sua vez gera alterações na parede celular e no comprimento das fibras.

- **Schopper Riegler (°SR)**

O ensaio de *Schopper Riegler* é utilizado para determinar a resistência à drenagem da pasta celulósica. Essa propriedade é influenciada pelas condições da superfície de inchamento das fibras, ou seja, é um índice que indica a quantidade de tratamento mecânico ao qual a pasta celulósica foi submetida (ABNT, 2004).

Segundo Pasquini (2004), o grau Schopper Riegler (°SR) é a análise do grau de refinação da polpa, sendo medido com relação à quantidade de água que escoar através da rede das fibras. O grau Schopper Riegler é inversamente proporcional ao volume de água que atravessa o retículo do filme de fibras, ou seja, quanto menor a drenabilidade de água, maior será o grau Schopper Riegler, ou quanto maior a retenção de água na suspensão fibrosa, maior será o seu valor. Esta medida relaciona-se com a intensidade de desfibrilação das fibras, onde fibras muito desfibriladas apresentam valores elevados de grau Schopper Riegler, uma vez que há maior ligação entre as fibras, formando uma superfície fibrosa mais entrelaçada, menos porosa e mais resistente à passagem de líquido.

3.7. Propriedades físico-mecânicas do papel

As características do papel são determinadas através de propriedades ópticas, físicas e mecânicas que são influenciadas pelo tipo de fibra, processo de cozimento, branqueamento e grau de ligação entre as fibras (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Klock (2009), para determinar o desempenho de um papel, só um ensaio mecânico não é significativo ou suficiente, para poder afirmar se o papel reúne as condições necessárias para sua utilização. É muito importante obter pelo menos um par de ensaios mecânicos diferentes, significativos para uma determinada aplicação. Existem vários ensaios de resistência que podem ser feitos no papel, os mais comuns são: resistência à tração, resistência ao arrebentamento ou estouro, resistência ao rasgo e resistência a passagem de ar. Nenhum destes ensaios é uma medida fundamental, mas uma combinação de vários fatores, como flexibilidade, ligações de fibras e resistência da fibra, ou seja, os ensaios mecânicos permitem a observação de propriedades a parti das reações a esforços que são submetidas às folhas de papel.

- **Gramatura**

Afeta todas as propriedades mecânicas e algumas propriedades ópticas. É importante do ponto de vista econômico na venda e compra do papel. Expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2) (D'ALMEIDA, 1988).

A gramatura é comumente especificada na venda e compra do papel. O consumidor, na compra de papel em bobinas ou folhas, está interessado na gramatura, porque um papel mais pesado que o especificado resulta em menos folhas, sacos ou outras subunidades após a conversão, mas é deficiente em, por exemplo, na resistência e opacidade (KLOCK, 2013).

- **Espessura**

É a distância perpendicular entre as duas faces de uma folha de papel determinada nas condições do método de ensaio normalizado. A medição se realiza através de um micrômetro padronizado que possui dois discos planos e

paralelos, entre os quais se coloca o corpo de prova, o valor é expresso em milímetros.

A espessura é afetada pela composição fibrosa, grau de refino e principalmente pela secagem que por sua vez, afeta as propriedades mecânicas e ópticas do papel e é relevante no desempenho de papéis para fins elétricos (KLOCK, 2013).

- **Índice de tração ou resistência à tração (IT)**

O índice de tração ou resistência tração é uma propriedade fundamental do papel, pois ao analisar está detalhadamente, percebe-se que o índice de tração é uma propriedade complexa, que envolve força de tração, cisalhamento e flexãodas fibras, além de agir internamente sobre as fibras (SCOTT et al.,1995). Segundo Smook (1992), a resistência tração é determinada pela relação entre a força axial requerida para romper um atira de papel.

Para a realização desse teste utiliza-se um dinamômetro e submete-se o corpo de prova a um esforço de tração uniformemente crescente até a sua ruptura. A resistência individual das fibras, comprimento médio, formação e estrutura do papel afetam esse teste. A resistência à tração pode ser expressa pelo comprimento de auto-ruptura, que é o comprimento necessário para uma fita de papel romper-se devido ao seu peso quando suspensa por uma de suas extremidades.(D'ALMEIDA, 1988).

- **Resistência ao rasgo**

O rasgo mede o trabalho total necessário para o rasgo completo do papel, a uma distância fixada depois de o rasgo ter sido iniciado, é medido em um aparelho tipo pêndulo Elmendorf. Entre os fatores que afetam essa propriedade, está o comprimento das fibras e ligação entre elas (D'ALMEIDA,1988). Dois fatores que afetam a resistência ao rasgo diretamente são a força para arrancar a fibra da estrutura e a força para romper a fibra. Esses dois fatores estão relacionados diretamente com o comprimento médio das fibras (SCOTT et al., 1995).

A resistência ao rasgo, expressa em mN, o trabalho necessário para rasgar o papel, por uma distância padronizada, depois de a ruptura ter sido iniciada por meio da lâmina de corte do aparelho. Esse ensaio é usado na avaliação de sacos de papel, etiquetas, papéis com fins higiênicos entre outros (D'ALMEIDA,1988).

- **Resistência ao arrebentamento (RA)**

É a pressão necessária para produzir a ruptura do material, transmitida por um diafragma elástico de área circular. O aparelho mais utilizado é o do tipo Mullen. A resistência ao arrebentamento é afetada por fatores como grau de refinação, gramatura e espessura (D'ALMEIDA, 1988).

A resistência ao arrebentamento é a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, quando uma pressão uniformemente crescente é aplicada. Esta pressão é expressa em kPa.

- **Resistência à passagem de ar (R.P.A)**

A resistência à passagem de ar refere-se à dificuldade com que determinado volume de ar atravessa uma folha de papel.

O método de mensuração determina o tempo necessário para uma determinada quantidade de ar transpassar um corpo de prova fixado em dois anéis concêntricos, sob pressão gerada por um cilindro com deslocamento vertical sob a ação da gravidade e selado com óleo. Esta propriedade varia com relação às características estruturais e dimensionais das fibras (OLIVEIRA e CASTANHO, 2000)

- **Modo elasticidade (M.O.E)**

Módulo de elasticidade específico expressa a habilidade do corpo-de-prova em resistir à deformações em função das tensões aplicadas. É obtido pela divisão do módulo de elasticidade pelo peso específico do corpo-de-prova. O módulo de elasticidade é determinado pela inclinação da porção inicial linear do diagrama da relação tensão-deformação. É obtido, pela divisão do valor da tensão aplicada

pela correspondente deformação sofrida pelo corpo-de-prova, em qualquer ponto da porção inicial linear do diagrama, onde a tensão é proporcional à deformação. expresso em MN.m/Kg (OLIVEIRA e CASTANHO, 2000).

- **Energia de deformação (T.E.A)**

Energia de deformação ou “Tensile Energy Absorption” - TEA, representa a habilidade de um corpo-de-prova em absorver energia sob condições de aplicação de carga e indica o trabalho realizado pelo mesmo, ao ser submetido a variações crescentes de carga até o ponto de ruptura. TEA é calculada pela relação da área sob a curva de Força-deformação, dividida pela área facial do respectivo corpo-de-prova. É obtida utilizando a seguinte expressão, em conformidade com a norma TAPPI T 494 om-81:

$$TEA= 10.000 A/LW$$

onde, A= área sob a curva de força-deformação; L= distância inicial entre garras; W= largura do corpo-de-prova.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Como material de pesquisa foram utilizadas polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp. produzidas no Laboratório de Celulose e Papel da UFV, cujas principais características estão descritas na Tabela 3.

TABELA 3- Características das polpas kraft de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Parâmetros	<i>Pinus taeda</i>	<i>Eucalyptus</i> spp.
Número kappa	29,9	16,2
Viscosidade, dm ³ /kg	892,0	1220
Alvura, %ISO	26,3	36,2

4.2. Métodos

4.2.1. Branqueamento

As polpas kraft marrons de pinus e de eucalipto foram branqueadas com oxigênio (Pré-O₂) em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*) apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4- Condições do branqueamento com oxigênio (Pré-O₂/kraft-O) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Condições e Resultados	<i>Pinus taeda</i>		<i>Eucalyptus</i> spp.	
	kraft-O	kraft-O*	kraft-O	kraft-O*
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100*	120	100	120*
Tempo, min	60*	120	60	120*
Pressão, KPa	600	600	600	600
NaOH, kg/t	20*	40	20	40*
O ₂ , kg/t	20*	40	20	40*

Em seguida, as polpas kraft de pinus e eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) foram branqueadas com dióxido de cloro

seguido de extração alcalina simples, com estágio de dioxidação em condições normais (DE) e drásticas (D*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (P) e drásticas (P*). As condições gerais dos estágios de branqueamento com dióxido de cloro (DE e D*E) e com peróxido de hidrogênio (P e P*) estão descritas na Tabela 5 e 6, respectivamente.

TABELA 5- Condições gerais dos estágios de branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração alcalina, com estágio de dioxidação em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Condições e Resultados	kraft-O de <i>Pinus taeda</i>				kraft-O de <i>Eucalyptus</i> spp.			
	D	E	D*	E	D	E	D*	E
Consistência	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	60	90	95	90	60	90	95	90
Tempo, min	30	120	120	120	30	120	120	120
Fator Kappa	0,24	-	0,50	-	0,24	-	0,50	-
ClO ₂ , kg/t	38,9	-	81,0	-	22,8	-	47,4	-
H ₂ SO ₄ , kg/t	1,5	-	5,0	-	6,0	-	10,0	-
NaOH, kg/t	-	13,0	-	25,0	-	7,0	-	20,0

TABELA 6- Condições gerais dos estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Condições e Resultados	Kraft-O <i>Pinus taeda</i>		Kraft-O <i>Eucalyptus</i> spp.	
	P	P*	P	P*
Consistência	10	10	10	10
Temperatura, °C	70	110	70	110
Tempo, min	120	240	120	240
H ₂ O ₂ , kg/t	5,0	20,0	5,0	20,0
NaOH, kg/t	4,0	16,0	4,0	7,0

Foram avaliadas após cada etapa do branqueamento o número kappa (TAPPI T218 om 91), a viscosidade (TAPPI 230 om 82), a alvura (TAPPI T525 om 86) da polpa e pH final, residuais de reagentes de branqueamento (McDonald, 1967) e o rendimento (gravimetria) dos processos. Com os resultados de número kappa, viscosidade e alvura foram calculados os valores de ganho de alvura, eficiência de deslignificação e seletividade.

- Ganho de alvura

Em que:

GA = Ganho de alvura, %;

$$GA, \% = \frac{(A_2 - A_1)}{A_2} * 100$$

A1 = Alvura inicial, % ISO; e

A2 = Alvura final, % ISO.

- Eficiência de deslignificação

Em que:

E = Eficiência de deslignificação, %;

Ki = Kappa inicial;

Kf = Kappa final.

$$E, \% = \frac{(K_i - K_f)}{K_i} * 100$$

- Seletividade

Em que:

S = seletividade, cP-1;

ΔK = unidades removidas do número Kappa;

ΔV = unidades removidas da viscosidade, cP.

$$S, \% = \frac{(\Delta K)}{(\Delta V)}$$

- ***Branqueamento com oxigênio (Pré-O₂) em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)***

Os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V-Quantum Technologies, utilizando-se amostras de 170 gramas de polpas absolutamente secas. A polpa marrom, hidróxido de sódio e água destilada foram adicionadas ao reator até atingir consistência adequada e, então, aquecida. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionadas as cargas de O₂ ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo pré-estabelecido. Ao final do tempo de reação a pressão foi aliviada e foram coletadas amostras do licor residual para análises de pH. Em seguida, as polpas foram lavadas com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca e armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4°C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

- ***Branqueamento com dióxido de cloro em condições normais (kraft-OD) e drásticas (kraft-OD*)***

Este estágio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras equivalente de 170 gramas de polpa absolutamente secas. O licor de

branqueamento contendo água e ácido sulfúrico (para ajuste do pH) foi adicionado à polpa. E, em seguida foi adicionada a carga de dióxido de cloro. Após mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura de reação e transferida para um banho de vapor termostatizado. Terminado o tempo de reação, amostras do licor residual foram coletadas para análise de pH e residual de dióxido de cloro. Por fim, as polpas foram lavadas com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca e armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4°C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

- ***Branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)***

O branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) foi realizado em sacos de polietileno com amostras equivalente de 170 gramas de polpa absolutamente secas. O licor de branqueamento, contendo peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio (para o ajuste do valor de pH de reação) e água foi adicionado à polpa. Após mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até temperatura de reação e transferida para um banho de vapor termostatizado.

O branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições drásticas (kraft-OP*) foi realizado num reator/misturador Mark V-Quantum Technologies, utilizando-se amostras equivalente de 170 gramas secas de polpa. A polpa e o licor de branqueamento contendo peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio (para o ajuste do valor de pH de reação) e água foi adicionado à polpa. Ao atingir a temperatura desejada, a mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo pré-estabelecido.

Terminado o tempo de reação, amostras do licor residual foram coletadas para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. Por fim, as polpas foram lavadas com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca e armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4°C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

- ***Extração alcalina simples (E)***

O estágio de extração alcalina simples foi realizado em sacos de polietilenos com amostras correspondente a 170 gramas absolutamente secas de polpa. O licor de branqueamento contendo água e hidróxido de sódio foi adicionado à polpa. Após mistura manual, a polpa foi pré-aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor termostaticado. Terminado o tempo de reação, amostras do licor residual foram coletadas para análise de pH. Por fim, as polpas foram lavadas com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca (a.s). As polpas tratadas foram armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4°C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

4.2.2. Refino

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI 248 om-08. A intensidade de refino foi expressa em graus Shopper-Riegler (°SR), segundo a norma TAPPI 200sp-01. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter quatro níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refino até 45-55 °SR. Foi utilizado 30 g a.s. para cada nível de refino e 16 g a.s. para o tempo zero. Antes de ser levado para o moinho PFI as amostras das polpas foram desagregadas a 3000 revoluções, em desagregador laboratorial do tipo Regmed.

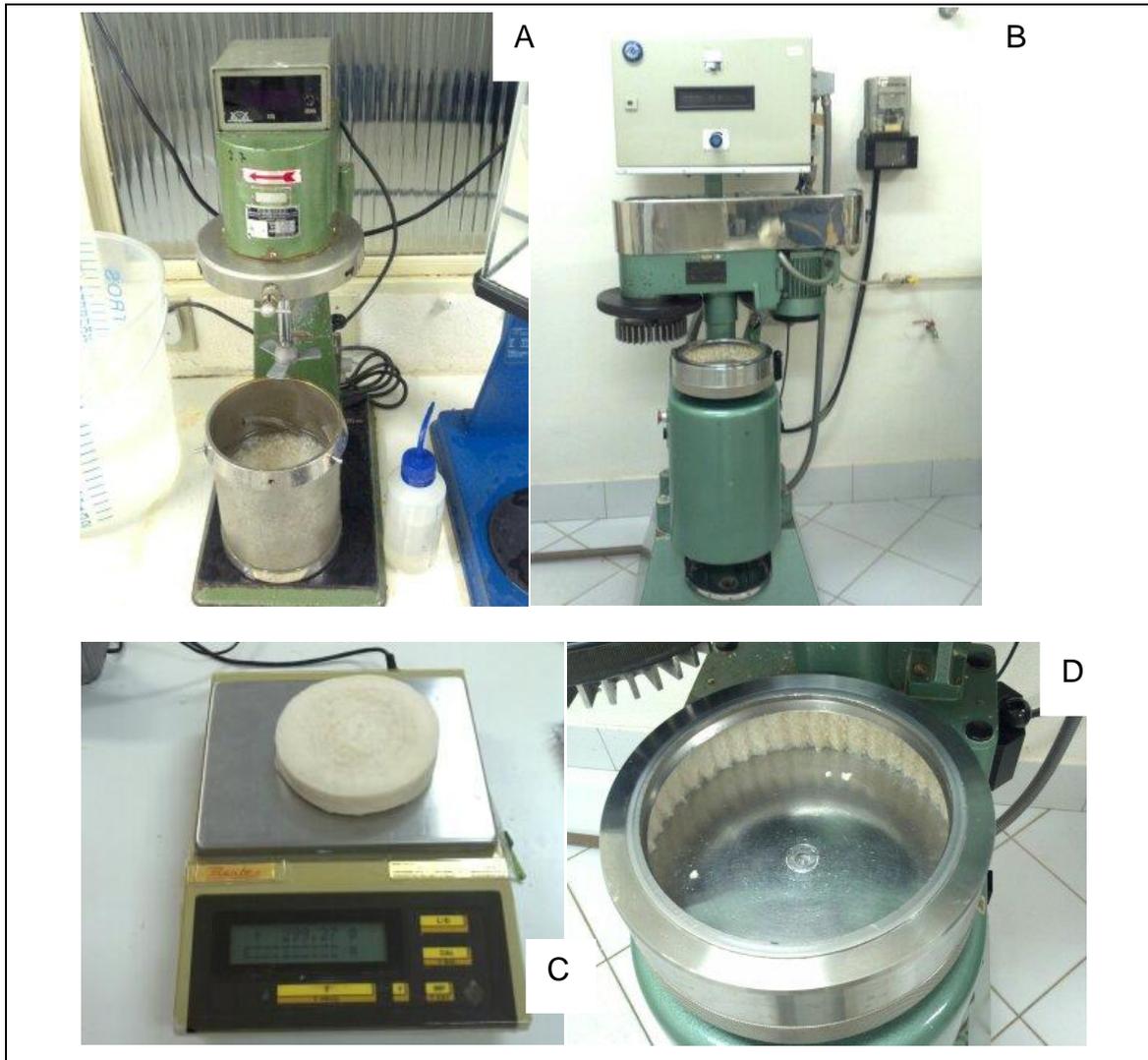


FIGURA 7- A)Desintegrador de polpa B)Polpa preparada para ser transferida para o PFI C) Painel do PFI com polpa D) PFI

4.2.3. Avaliação das propriedades físico-mecânicas

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da “Technical Association of Pulp and Paper Industry” – TAPPI. Para a discussão dos resultados, 30 Wh, foi fixado como referencia de consumo específico de energia para avaliar as diferenças entre as polpas.

- **Formação de folhas para os testes**

Para realização dos testes físicos-mecânicos e ópticos das polpas no tempo zero e os demais tempos de refino foi necessário à formação de folhas em laboratório. As folhas foram formadas para cada nível de refino em formador tipo TAPPI, com gramatura de aproximadamente 60 g/m^2 , de acordo com a norma TAPPI205 sp-06, e acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$. Em seguida foram selecionadas cinco folhas, para serem submetidas aos testes físicos-mecânicos.

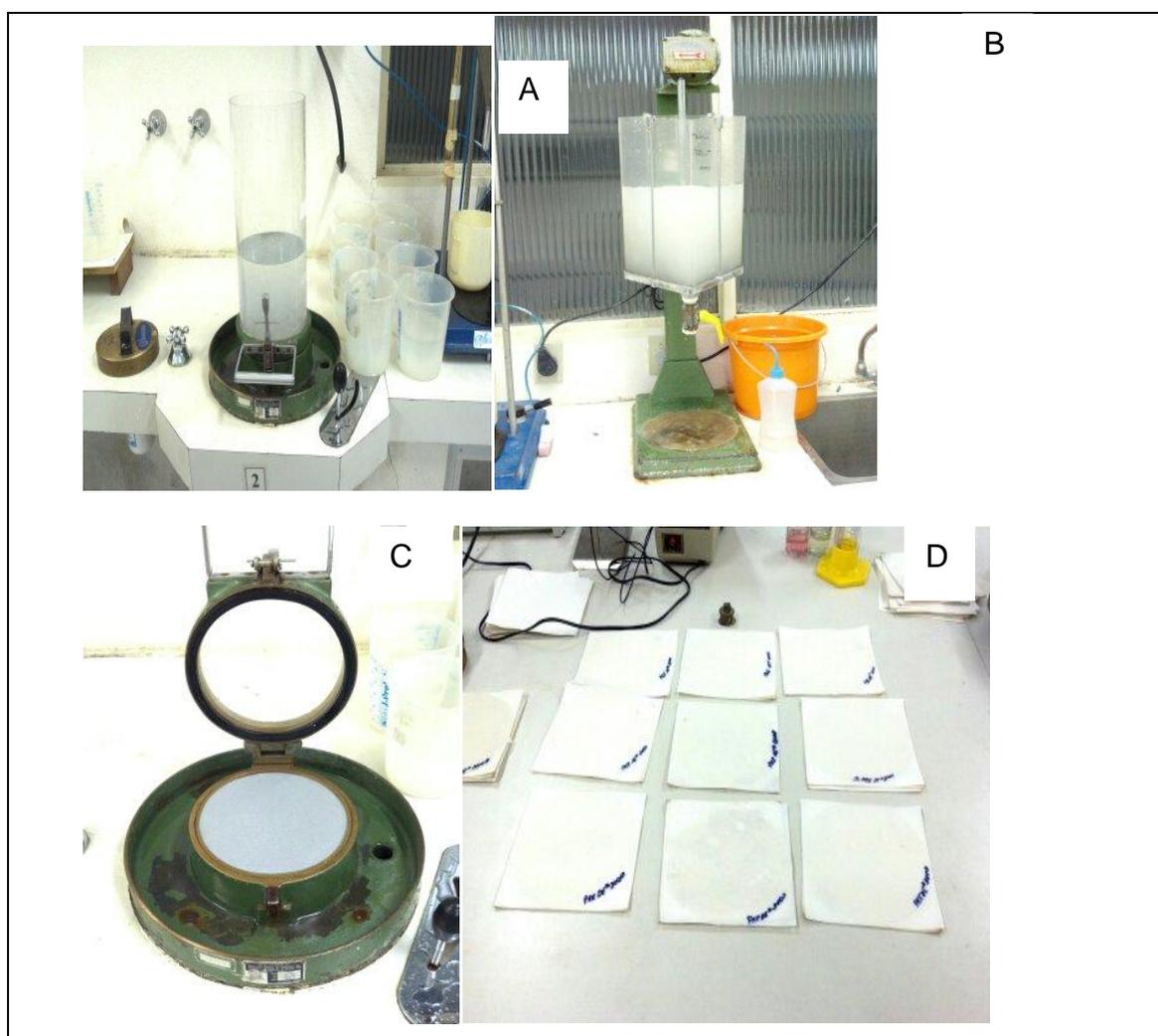


FIGURA 8- A e C) Formador de folhas laboratoriais B) Homogeneizador de polpa D) Folhas prontas

- **Avaliação do índice de tração, modo elasticidade (M.O.E), energia de deformação (T.E.A) e alongamento.**

Os testes foram realizados, com base no método TAPPI 494 om-06, em uma máquina de ensaio universal INSTRON, modelo 4204, com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados. A distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, capacidade da célula de carga de 1.000 N e o corpo de prova com dimensões de 160 x 15 mm. Simultaneamente, este teste nos fornece resultados das seguintes propriedades: força a ponto de ruptura, índice de tração, tensão e deformação ao limite de proporcionalidade (elasticidade), energia de deformação (T.E.A) e módulo de elasticidade (M.O.E). A Figura 9 apresenta imagens dos equipamentos utilizados.

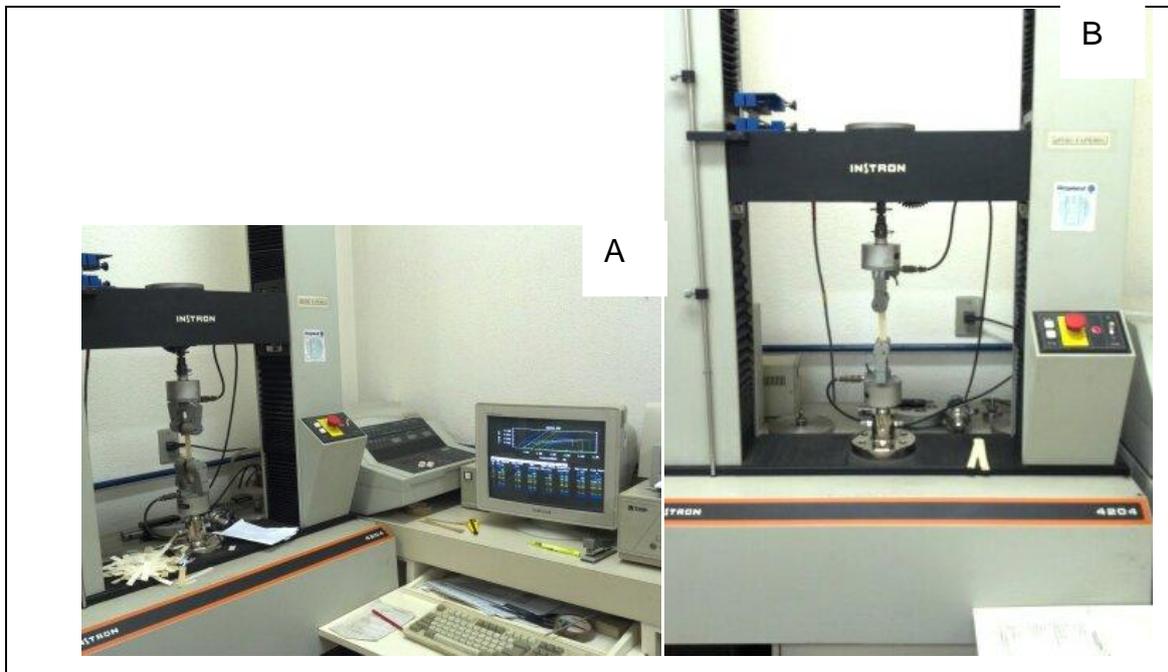


FIGURA 9- A e B máquina de ensaio universal INSTRON, modelo 4204

- **Índice de rasgo (I.R)**

Os experimentos foram realizados no aparelho Elmendorf. Cada medida foi realizada utilizando quatro folhas juntas, para cada polpa refinada, com base no método TAPPI 414 om-04. O índice de rasgo, expresso em $\text{mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A Figura 10 apresenta a imagem do aparelho Elmendorf.

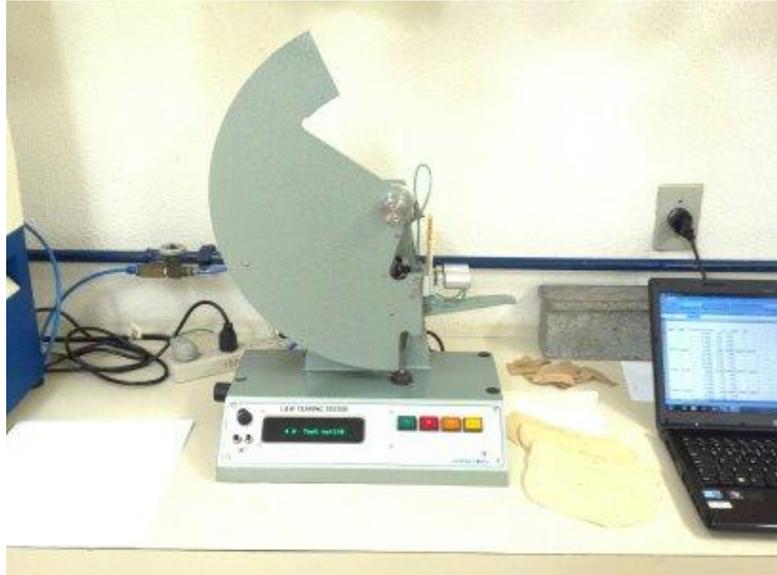


FIGURA 10- Aparelho Elmendorf

- **Índice de arrebatamento (I.A)**

O teste foi realizado em aparelho MULLEN, baseado no método TAPPI 403 om-02. O índice de arrebatamento é expresso em kPa. A Figura 11 apresenta o aparelho de Mullen.



FIGURA 11- Aparelho de Mullen

- **Resistência à passagem de ar (R.P.A)**

Para este teste, utilizou-se um porosímetro GURLEY (Figura 12). Foi medido o tempo em segundos, necessário para que um volume de ar de 100 cm³ passasse através da folha (método TAPPI 460 om-02). Avaliou-se cinco folhas para cada tempo de refino, assim como para o tempo zero, os resultados foram expressos em s/100 cm³.



FIGURA 12- Porosímetro GURLEY

- **Gramatura**

A gramatura de cada folha foi calculada dividindo-se a sua massa, determinada em balança analítica, pela área 0,0201 m², com base no método TAPPI 410 om-08. A gramatura é a medida (Figura 13) da massa do papel por unidade de área, expressa em g.m⁻².



FIGURA 13- Balança de precisão

- **Espessura**

A espessura de folhas individuais foi medida em cinco pontos distintos da folha, em micrômetro REGMED (Figura 14), modelo ESP/AS/10 e expressa em μm , baseado no método TAPPI 551om-06.



FIGURA 14- Micrômetro REGMED

TABELA 7- Procedimentos para avaliação das propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos através das polpas celulósicas.

Propriedades	Normas
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
Resistência ao ar	TAPPI T 406 om-96
Resistência a tração	TAPPI T 494 om-96
Índice de tração	TAPPI T 494 om-96
Modo elasticidade (M.O.E)	TAPPI T 494 om-96
Energia de deformação (T.E.A)	TAPPI T 494 om-96
Gramatura	TAPPI T 410 om-08
Espessura	TAPPI T 551 om-06
Formação de folhas	TAPPI T 205 sp-06

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Branqueamento

- **Branqueamento com oxigênio (Pré-O₂)**

Na Tabela 8 estão apresentadas os resultados do branqueamento com oxigênio (Pré-O₂) em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

O rendimento do estágio de branqueamento com oxigênio em condições normais foi 3,62% maior para polpa de eucalipto e 3,47% maior para polpa de pinus, quando comparado com o processo estágio em condições drásticas.

A eficiência da deslignificação é medida pela redução do n^o kappa na Pré-O₂ em valores percentuais. Os valores encontrados para eficiência de deslignificação das polpas na pré-O₂ de pinus foram maiores do que as de eucalipto. Este fato é explicado pelo maior conteúdo de lignina residual na polpa com maior número kappa.

A remoção de lignina sempre é acompanhada por alguma degradação dos carboidratos. A seletividade é um parâmetro que relaciona ao mesmo tempo a redução da viscosidade e o número kappa removido. Quanto maior a seletividade, melhor a preservação dos carboidratos durante a deslignificação, o que é desejável no processo de produção de polpa celulósica.

A seletividade da Pré-O₂ para polpa kraft de pinus foi maior do que a de eucalipto. Este resultado mostra claramente a tendência de aumento da seletividade da Pré-O₂ com o aumento do número kappa da polpa marrom. Este comportamento é explicado pelo fato de as ligninas das polpas com menores número kappa serem mais difíceis de serem removidas, portanto, um maior ataque aos carboidratos é observado.

TABELA 8- Resultados do branqueamento com oxigênio (Pré-O₂) das polpas kraft de *Eucalyptus* spp e *Pinus taeda* em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

Resultados	<i>Pinus taeda</i>		<i>Eucalyptus</i> spp	
	kraft-O	kraft-O	kraft-O*	kraft-O*
pH final	10,4	11,8	10,2	9,2
Rendimento, %	97,8	99,2	95,6	94,4
Nº Kappa	16,2	9,48	6,25	6,44
Viscosidade, dm ³ /kg	714,5	780,0	534,0	523,5
Alvura, %ISO	26,5	48,7	68,4	44,0
Ganho de Alvura, %	0,75	25,7	47,1	40,2
Eficiência, %	45,8	41,5	61,4	78,5
Seletividade, kg/dm ³	0,077	0,015	0,014	0,064

*Características Iniciais das Polpas Marrom:

Eucalyptus spp: N° kappa:16,2; Viscosidade: 1220 dm³/kg, Alvura: 36,2 %ISO;

Pinus taeda: N° kappa: 29,9; Viscosidade: 892,0 dm³/kg, Alvura: 26,3 %ISO.

- **Branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração e branqueamento com peróxido de hidrogênio**

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados do branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

Os estágios de branqueamento em condições drásticas com dióxido de cloro seguido de extração (kraft-OD*E) e de peróxido de hidrogênio em condições drásticas (kraft-OP*) apresentaram maior eficiência de deslignificação para as polpas de pinus e de eucalipto. Para a polpa kraft de eucalipto, este efeito foi mais pronunciado com o estágio D*.

Os estágios com dióxido apresentaram maior seletividade do que os estágios com peróxido de hidrogênio, Com exceção para o estágio kraft-OD*E e kraft-OP* no branqueamento da polpa de pinus, que apresentaram seletividade igual a 0,05.

Os estágios de branqueamento com dióxido de cloro apresentaram maiores ganhos de alvura do que os estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft de pinus e de eucalipto.

TABELA 9- Resultados do branqueamento das polpas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

Condições e Resultados	<i>Pinus taeda</i>							<i>Eucalyptus spp</i>						
	O	D	E	D*	E	P	P*	O	D	E	D*	E	P	P*
pH final	-	2,9	10,8	1,9	11,0	10,8	10,0	-	2,8	10,9	2,0	10,5	10,8	9,9
Consumo, %	-	99,7	-	100	-	99,75	100	-	99,5	-	100	-	95,7	99,97
Rendimento, %	-	99,9		94,0		99,5	99,3	-	99,0		95,6		100	99,98
Nº Kappa	16,2	-	3,47	-	1,02	12,9	8,6	9,48	-	3,11	-	0,96	7,4	7,2
Viscosidade, dm ³ /kg	714,5	-	682	-	406	649	550,5	780	-	744	-	471	743	522
Alvura, %ISO	26,5	-	53,0	-	67,1	34,0	41,0	48,7	-	76,3	-	77,9	63,7	69,3
Ganho de Alvura, %	-	-	50,0	-	60,5	22,1	35,4	-	-	36,2	-	37,5	23,5	29,7
Eficiência, %	-	-	78,6	-	93,7	20,4	46,9	-	-	67,2	-	89,9	21,9	24,1
Seletividade, kg/dm ³	-	-	0,39	-	0,05	0,05	0,05	-	-	0,18	-	0,03	0,06	0,01

5.2. Efeitos dos estágios de branqueamento no refino e nas propriedades físico-mecânicas das polpas

As polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus spp.* branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*), branqueadas com dióxido de cloro em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*) foram refinadas em moinho PFI e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas, com o objetivo de avaliar os efeitos dos estágios de branqueamentos O, O*, DE, D*E, P, P* na qualidade da polpa kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus spp.*

As polpas marrons foram utilizadas como referências para os branqueamentos com oxigênio e as polpas kraft-O foram utilizadas como referências para os branqueamentos com P, P*, DE e D*E. Todas as polpas tiveram 30 Wh no consumo específico de energia de refino como ponto de referência, para manter a uniformidade nas avaliações das suas respectivas características físicas e mecânicas.

- **Resistência à drenagem (°SR)**

Nas Figuras 15, 16 e 17 estão apresentadas a capacidade de refino das polpas branqueadas com oxigênio (kraft-O e kraft-O*), dióxido de cloro seguido de extração alcalina simples (kraft-ODE e kraft-OD*E) e peróxido de hidrogênio (kraft-OP e kraft-OP).

A polpa de pinus marrom quando comparada com a polpa kraft-O* apresentou aproximadamente 3% a mais de consumo de energia para atingir um °SR similar quando comparada com a kraft-O. Já a diferença de consumo de energia entre a kraft-O e kraft-O* é de 2,85%, onde a kraft-O consome mais energia para obter uma maior grau de °SR.

A polpa de pinus kraft-OD*E quando comparadas com a kraft-O, apresentou redução no consumo de energia muito significativa para atingir um °SR similar, essa redução ficou em torno de 36,72%. Para a kraft-ODE com relação a kraft-O, o consumo não foi muito significativo, atingindo uma redução de apenas 3,6%. Entre as kraft-ODE e kraft-OD*E a redução de energia para atingir um ponto máximo de °SR foi de 42,5%, onde a redução de energia se mostrou mais expressivo do que as anteriores.

A polpa marrom de eucalipto comparada com kraft-O* apresentou uma drenabilidade 19% maior, diferente das polpas kraft-OP e kraft-OP*, que quando comparadas obitem uma diferença de drenabilidade 9,7%.

Quando branqueada com peróxido a polpa de eucalipto apresentou uma redução na drenabilidade, tanto para polpa kraft-OP quanto para polpa kraft-OP*, onde a diferença da kraft-O para a kraft-PO foi de 11.8% de drenabilidade.

Já a polpa de eucalipto branqueada com dióxido apresentou maior drenabilidade. A polpa kraft-OD*E, apresentou 12,86% a mais de drenabilidade quando comparado com as demais polpas no mesmo nível de consumo de energia de refino (30 Wh). Já a diferença da drenabilidade da polpa kraft-ODE para kraft-OD*E é de apenas 2,91%.

A drenabilidade não teve variações, expressivas na polpa de eucalipto com relação ao tipo de branqueamento, a polpa marrom foi a que mais consumiu energia para o refino, para obter o maior grau de drenabilidade.

Este resultado seria esperado uma vez que a polpa marrom ainda apresenta lignina residual capaz de dificultar a hidratação da polpa e conseqüentemente seu refino.

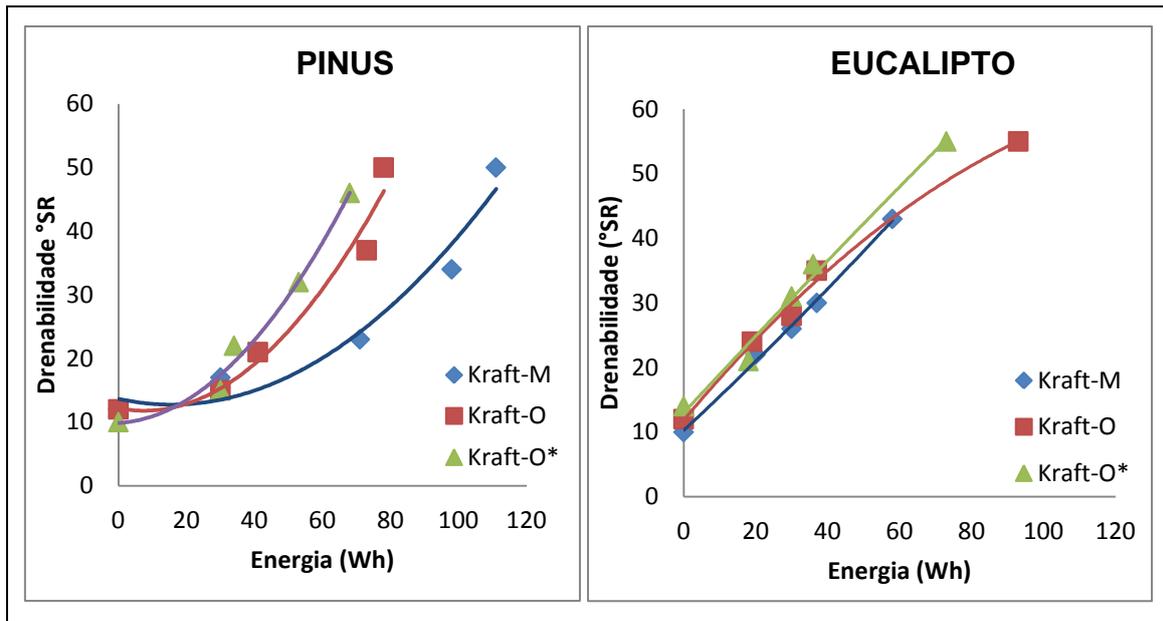


FIGURA 15- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*). .

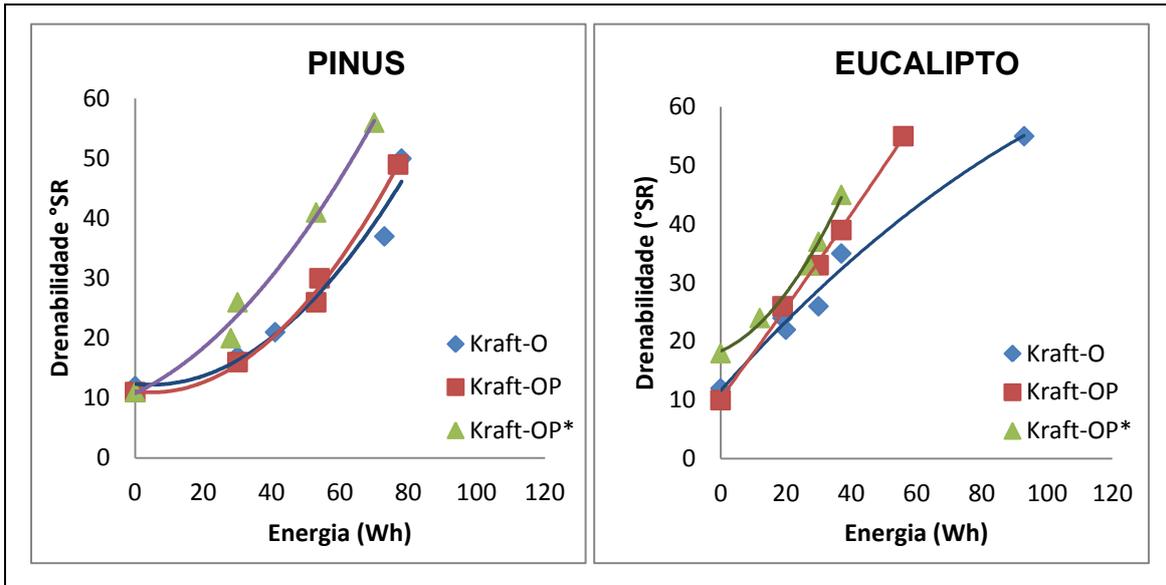


FIGURA 16- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

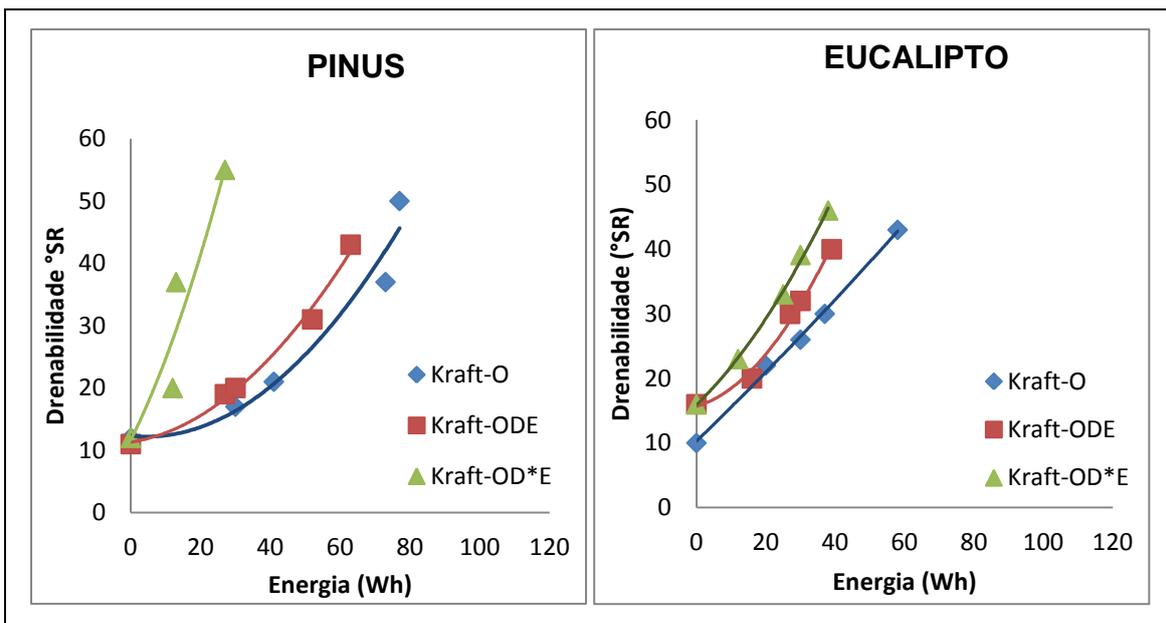


FIGURA 17- Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E).

- **Resistência à passagem de ar-(RPA)**

Nas Figuras 18,19 e 20 estão apresentadas as curvas de tendências de RPA em função do consumo de energia de refino para polpas branqueadas com oxigênio (kraft-O e kraft-O*), dióxido de cloro seguido de extração alcalina simples (kraft-ODE e kraft-OD*E) e peróxido de hidrogênio (kraft-OP e kraft-OP).

.A polpa marrom de pinus teve uma maior RPA, quando comparada com a polpa kraft-O, que foi a polpa que obteve o menor RPA, essa diferença foi de 21,05%. Quando tratadas com peróxido, as polpas tenderam a aumentar o RPA, onde kraft-O comparada com a kraft-OP, teve uma diferença de RPA próxima a 23%. Já as polpas tratadas com dióxido foram as que mais obtiveram uma discrepância na RPA, onde seu valor variou 37% quando comparada a kraft-ODE com a kraft-OD*E.

As polpas de eucaliptos não apresentaram uma RPA muito variada, como observado nas figuras 18,19 e 20. A polpa marrom comparada com as polpas kraft-O e a kraft-O* não apresentaram diferença de RPA entre elas. Já a RPA da polpa kraft-O e da polpa kraft-O* apresentou uma variação a 4%. As polpas tratadas com peróxido obtiveram uma RPA que variou 8% quando comparando as polpas kraft-OP e kraft-OP*, quando comparadas com kraft-O essa variação foi de 7 %.

As polpas tratadas com dióxido de cloro obtiveram RPA 8% superior, quando comparado a polpas kraft-O e kraft-OD*E, já as polpas kraft-O comparada com kraft-ODE e as polpas kraft-OD*E, apresentam uma mesma variação na RPA de 4%, ou seja, os diferentes tratamentos de branqueamento na polpa de eucalipto, não interferiu a na RPA destas.

A resistência à passagem de ar está diretamente relacionada à estrutura da folha, como o grau de entrelaçamento entre as fibras e porosidade. Com isso pode ser sugerido que as polpas que obtiveram menor porosidade apresentam maior grau de ligação interfibrilar do papel formado.

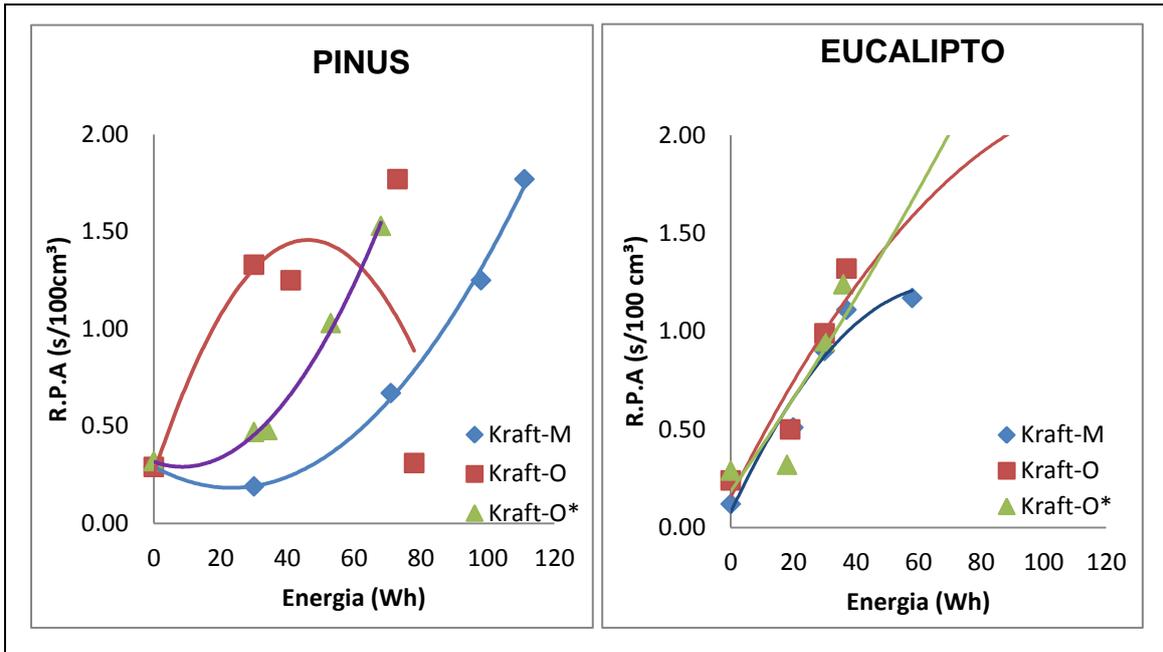


FIGURA 18- Resistência à passagem de ar (s/100 cm³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

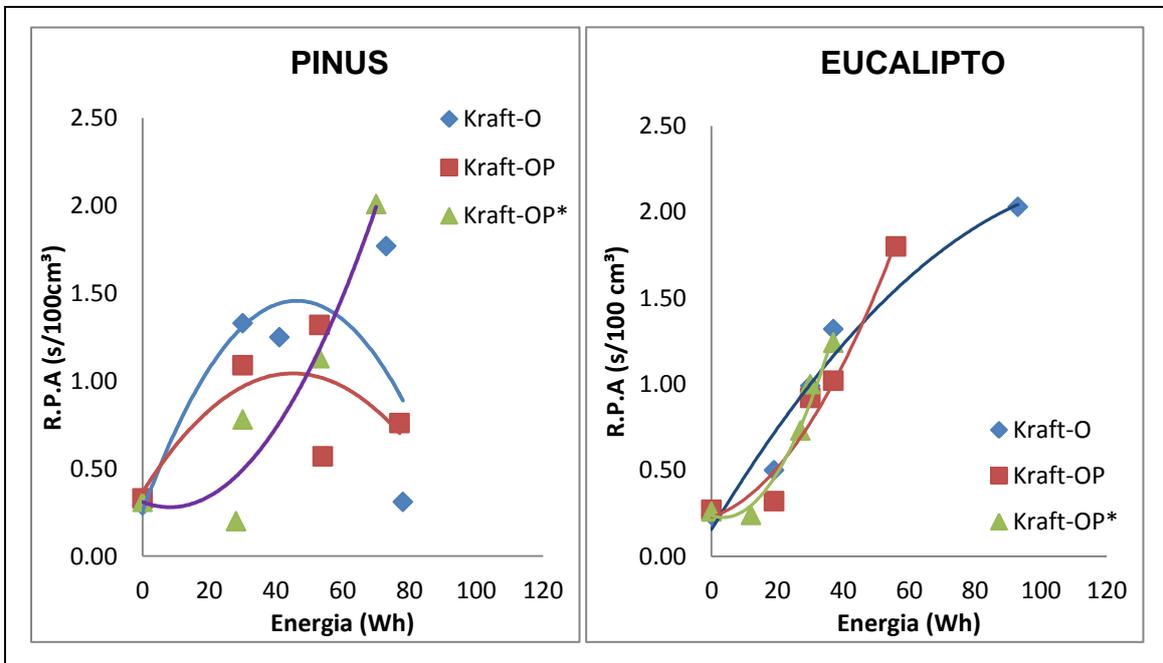


FIGURA 19- Resistência à passagem de ar (s/100 cm³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

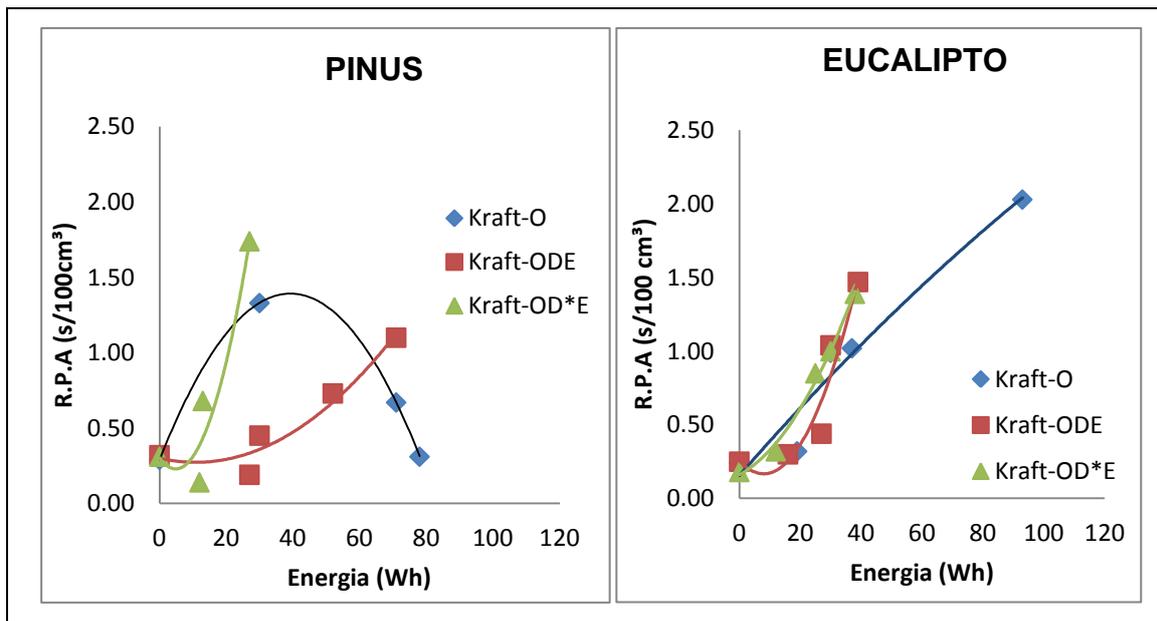


FIGURA 20- Resistência à passagem de ar (s/100 cm³) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguida de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)

- **Índice de rasgo (IR)**

A resistência ao rasgo é o trabalho executado por um pêndulo, para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial ter sido previamente realizado nas amostras (SMOOK, 1990). Para polpas de eucalipto, o IR é muito afetado pela resistência de ligação interfibras, comprimento de fibras, espessura de parede e número total de fibras que participam na ruptura da folha (Foelkel, 2009).

Os gráficos da figura 21,22 e 23 apresentam as curvas de tendência da propriedade IR para as polpas produzidas, em função do consumo de energia de refino, a partir das polpas obtidas pelos tratamentos com oxigênio, peróxido e dióxido.

A polpa de pinus marrom apresentou maior valor de IR. Quando comparado a polpa marrom e com a polpa kraft-O* o IR apresenta diferença de

8,79%, já que a polpa kraft-O*, foi a polpa com menor IR. Quando comparado as polpas kraft-O e kraft-O*, o IR entre elas variou 6,7%, sendo superior para esta última (kraft-O*).

A polpa de pinus tratada com peróxido apresentou a mesma variação de aproximadamente 13%, quando comparada as polpas kraft-O e kraft-OP e kraft-OP com kraft-OP*. Já a polpa kraft-OP comparada com a marrom não apresentou variação IR, para o nível de consumo de energia específica de refino adotado (30 Wh).

As polpas de pinus tratadas com dióxido obtiveram médias próximas de 64% superior de IR quando comparada as polpas kraft-O com kraft-ODE e as polpas kraft-ODE com kraft-OD*E, já a polpa kraft-O comparada com a kraft-OD* apresentou um IR que variou apenas 8%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio a nível drástico foi a que obteve menor IR, quando comparada com a polpa marrom, onde essa variação foi de 23,35% superior. A variação do IR entre as polpas kraft-O e kraft-O* foi de 18%. Já as polpas branqueadas com peróxido apresentaram uma variação de IR bem próxima onde a mais discrepante foi entre a polpa kraft-OP e kraft-OP* de 6%. A polpa tratada com dióxido foi a que mais se diferenciou da tratada com oxigênio, onde, a polpa kraft-O com a kraft-ODE teve uma diferença de IR próxima de 72%, e polpa kraft-O com a kraft-OD*E teve uma variação de IR igual a 77,6%.

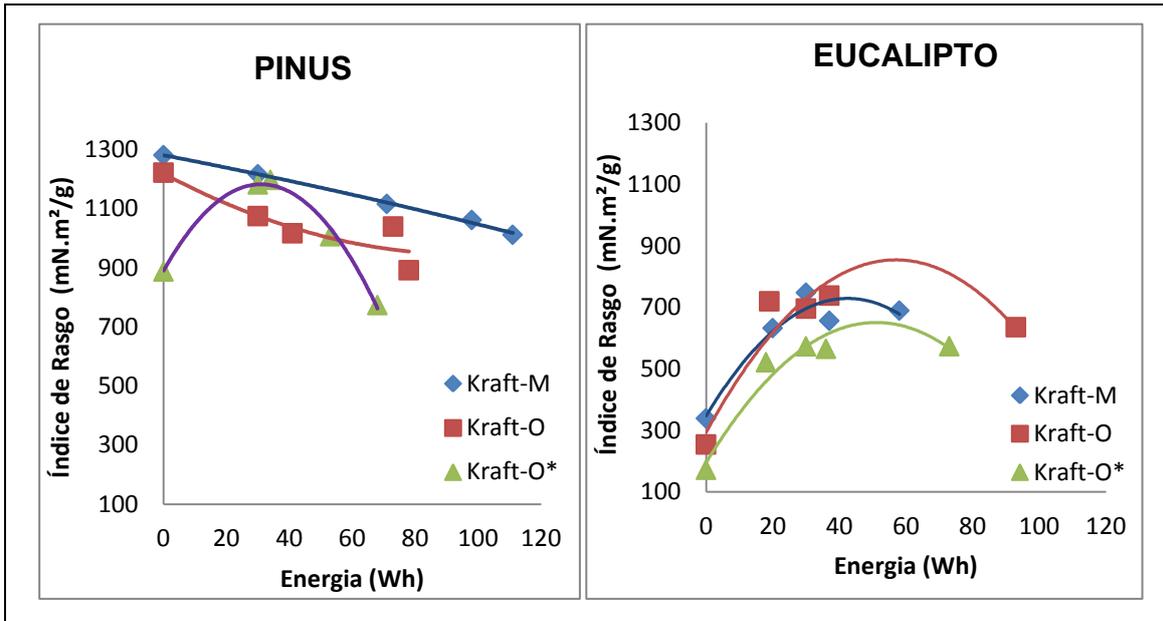


FIGURA 21- Índice de rasgo (mN.m³/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

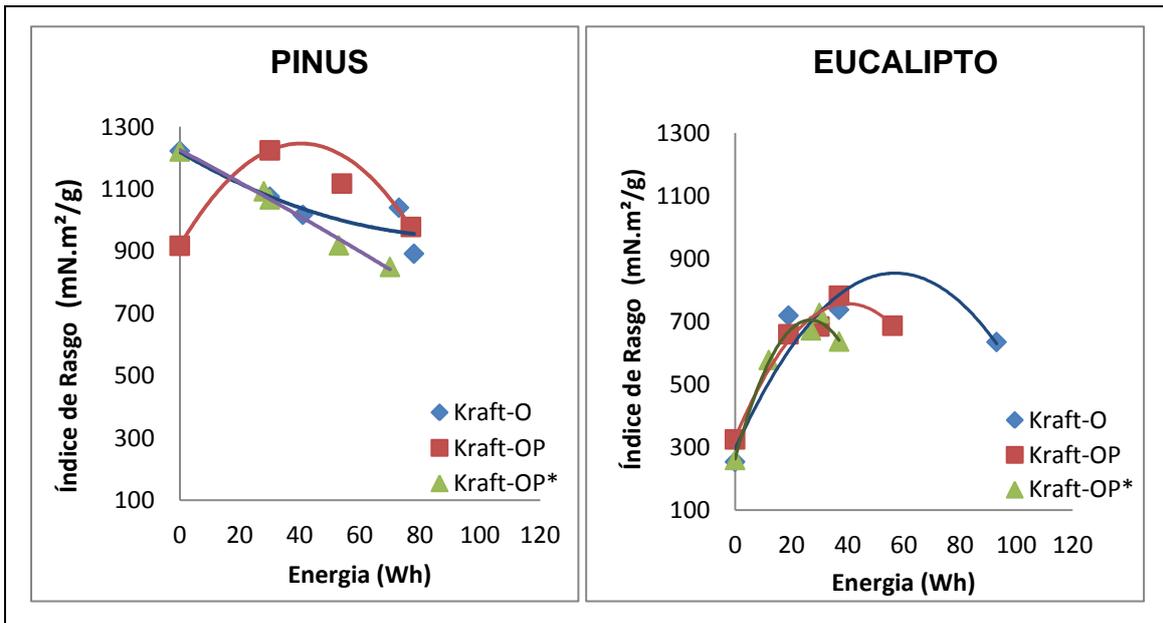


FIGURA 22- Índice de rasgo (mN.m³/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

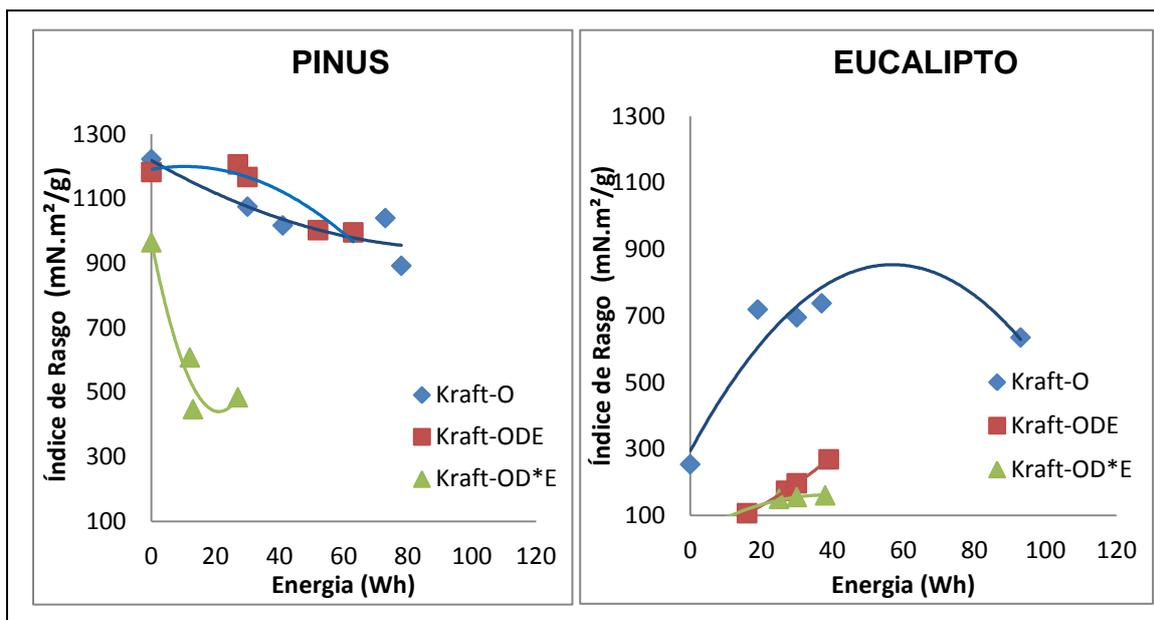


FIGURA 23- Índice de rasgo (mN.m²/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)

- **Índice de arrebentamento (I.A)**

A resistência ao arrebentamento é definida como a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel, ao aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (Smook, 1990). O valor da propriedade é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações.

Nos gráficos abaixo, Figura 24, 25 e 26, apresentam as curvas tendências da propriedade IA para as polpas produzidas, em função do consumo de energia de refino, a partir das polpas de pinus e de eucalipto obtidas pelos tratamentos com oxigênio, peróxido e dióxido.

A polpa de pinus marrom apresentou um IA menor do que as polpas kraft-O e kraft-O* onde quando comparando a marrom com kraft-O o IA tratado com oxigênio é 65.7% maior, o mesmo acontece com kraft-O*, quando comparada com a polpa marrom, ela apresenta um IA 61.4% superior a polpa marrom.

Quando comparado as polpas kraft-O e kraft-O*, a diferença do IA é de apenas 11%. Logo as polpas tratadas com oxigênio se mostraram mais resistentes ou nível de consumo de energia de refino de 30 W, considerado como referencia.

Quando tratadas com peróxido, as polpas de pinus tendem a apresentar mais IA, onde as polpas kraft-OP e kraft-OP* são 98% mais resistentes que a polpa kraft-O. Comparadas entre si a polpa kraft-OP* é 22,89% mais resistente do que a polpa kraft-OP. A polpa tratada com dióxido tende a ter esse mesmo comportamento, pois as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E apresenta uma IA próxima de 98% quando comparada com a polpa kraft-O. Quando comparadas entre si a polpa kraft-ODE apresenta uma IA 57% superior do que a polpa kraft-OD*E.

A polpa de eucalipto marrom, apresenta um RA menor que as polpas kraft-O e kraft-O*, onde esse aumento varia de 6 a 9,2%. Já as polpas tratadas com peróxido, kraft-OP e kraft-OP* quando comparada com a polpa kraft-O, apresenta um IA 98,5% superior, e não há variação de IA entre elas. Quando tradas com dióxido de cloro, as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E apresentou o mesmo resultado das polpas kraft-OP e kraft-OP*.

Tanto a polpa do pinus quanto do eucalipto mostraram o IA crescente de acordo com aumento do gasto de energia de refino.

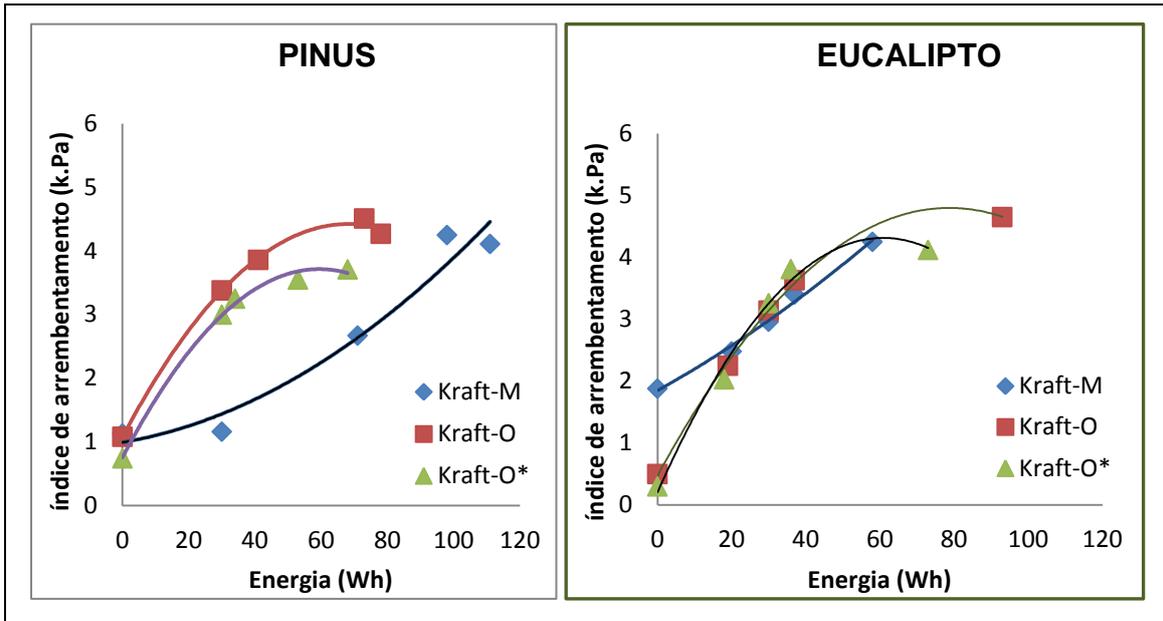


FIGURA 24- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

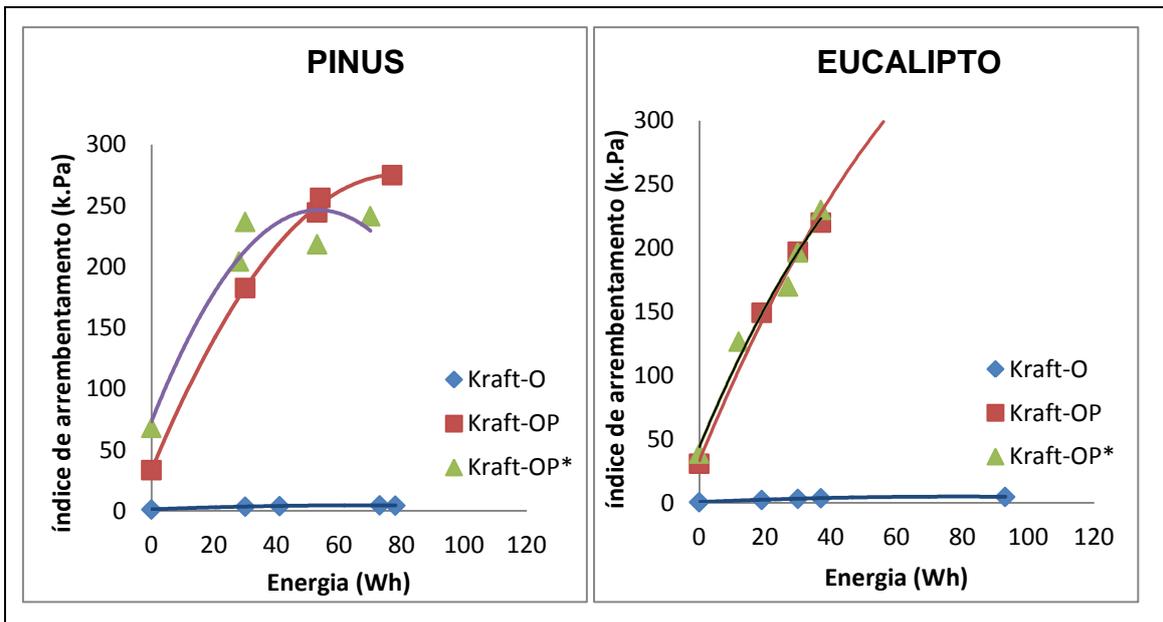


FIGURA 25- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

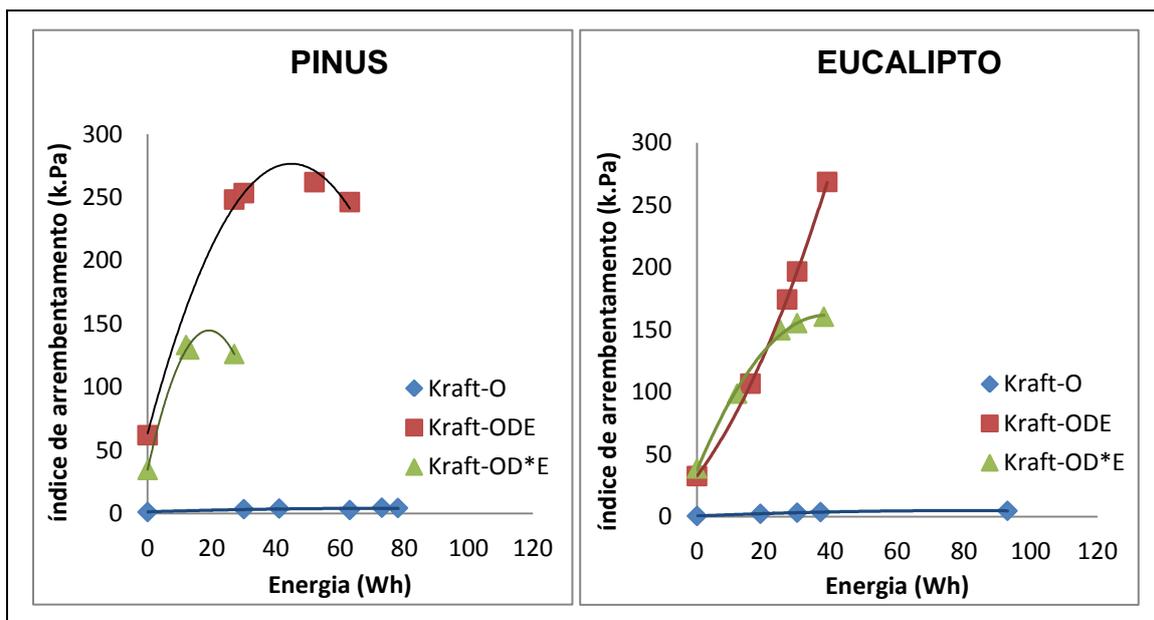


FIGURA 26- Índice de arrebentamento (K.Pa) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)

- **Índice de tração (IT)**

O índice de tração expressa a resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade. A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagens, e outros usos sujeitos a tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando os mesmos estão sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

Os gráficos (Figura 27,28 e 29) apresentam as curvas de tendência do IT para as polpas produzidas, em função do consumo de energia de refino, a partir dos tratamentos de branqueamento específico.

O IT na polpa marrom de pinus e na kraft-O não apresentam diferença, porém as polpas kraft-O e kraft-O* quando comparadas apresentam uma diferença de aproximadamente 3%. Quando tratada com peróxido a polpa que melhor apresenta IT é a kraft-OP*, que obtem um IT de 12,48% superior que a polpa kraft-OP. Quando tratada com dióxido a polpa de pinus que melhor se destaca é a kraft-OD*E com um IT 40% superior que a polpa kraft-O e 42% superior que a polpa kraft-ODE.

Para todas as polpas o IT apresentou aumento crescente de acordo com consumo de energia de refino.

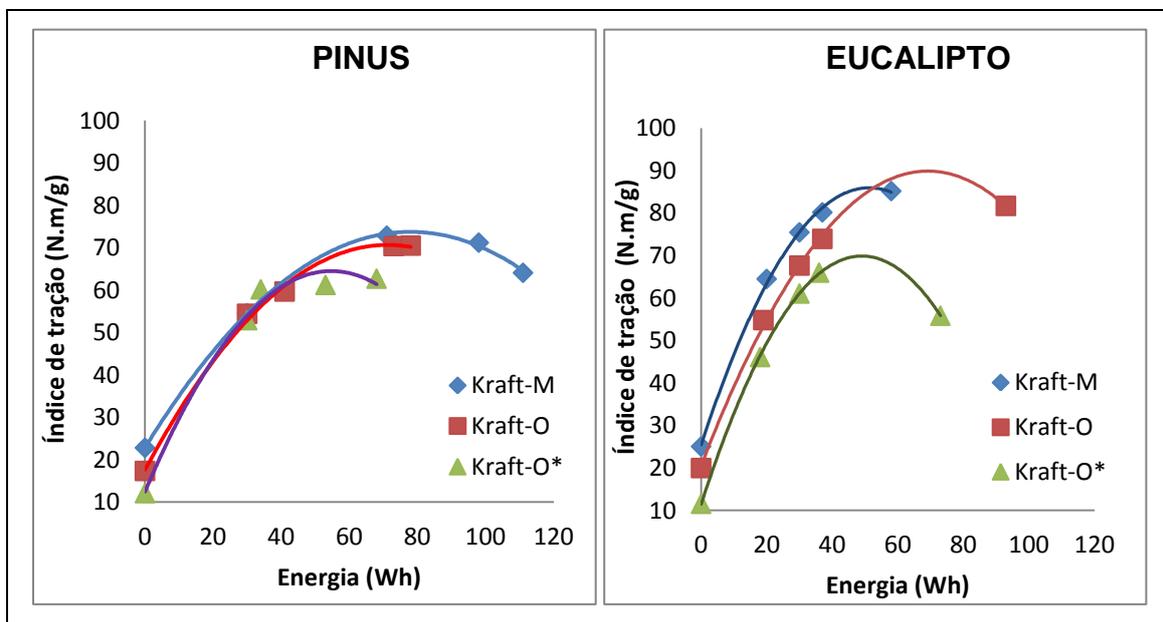


FIGURA 27- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

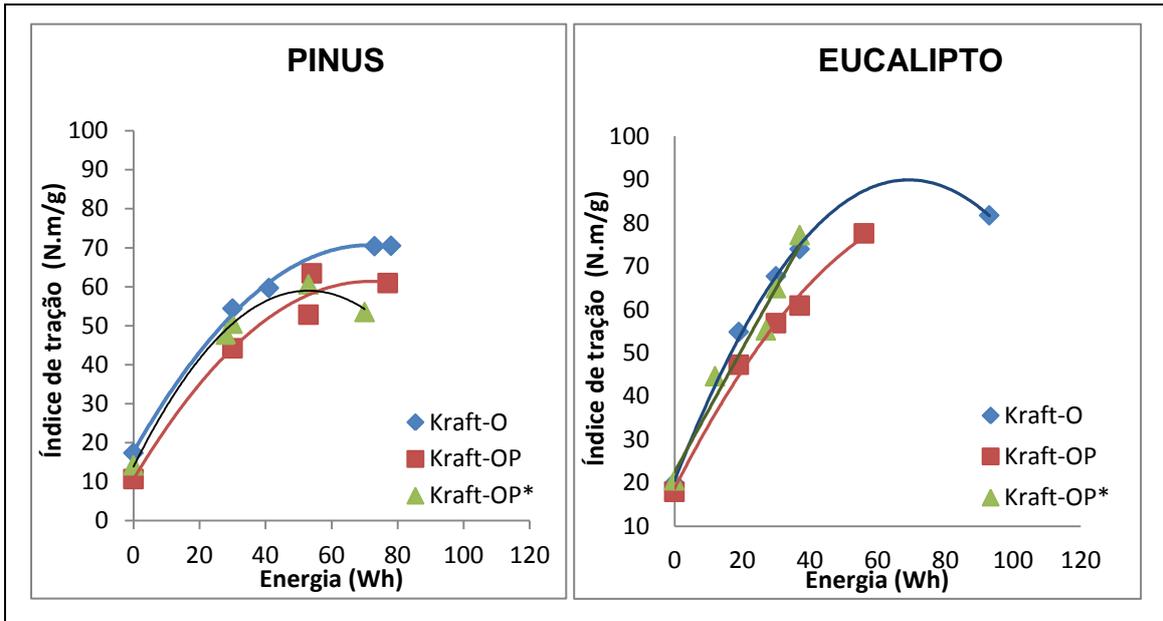


FIGURA 28- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-P) e drásticas (kraft-P*)

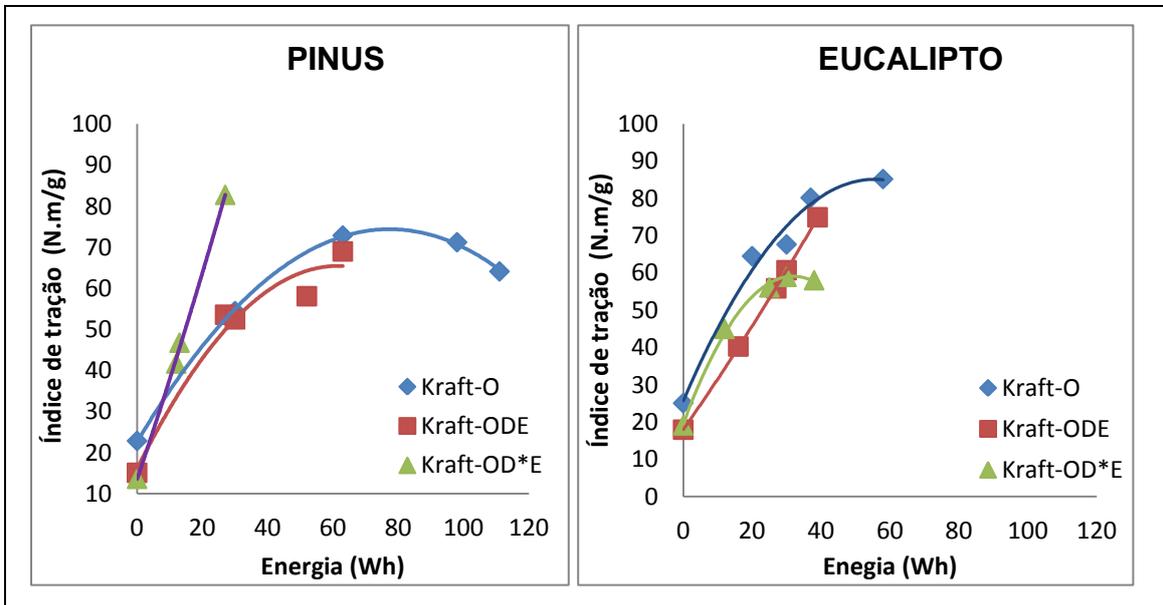


FIGURA 29- Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-DE) e drásticas (kraft-D*E)

- **Modulo de elasticidade especifica (MOE)**

O módulo de elasticidade específico (MOE) expressa à capacidade da folha de papel resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. O MOE é derivado da inclinação da seção linear elástica da curva de tensão versus deformação, comumente obtida em regime de tração. Em outras palavras, maiores valores de MOE indicam a capacidade do material de absorver carga sem sofrer deformações substanciais, o que expressa o seu potencial de rigidez (SILVA E OLIVEIRA, 2000). Este comportamento torna-se importante para inúmeras aplicações papeleiras, principalmente para papéis de imprimir, onde os mesmos estão sujeitos à absorção de forças durante o processo de impressão. Fatores que influenciam o MOE do papel vão além do número de ligações interfibras, a presença de imperfeições nas paredes das fibras, como dobras, torções e microcompressões, e a rigidez das fibras no papel formado, elevam o valor de MOE. Fibras mais rígidas alongam menos, portanto, resistem mais às deformações quando sob a aplicação de força (PEDRAZZI, 2009).

Os gráficos (Figura 30,31 e 32) apresentam as curvas de tendências da propriedade MOE para as polpas produzidas, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de branqueamento específicos.

A polpa de pinus tratada com oxigênio teve uma queda no MOE onde as kraft-O e kraft-O* apresentaram um MOE 20% menor que a polpa marrom de pinus. Quando tratada com peróxido, as polpas kraft-OP e kraft-OP* tem uma queda de MOE em torno de 25% a 29%, quando comparada com a polpa kraft-O. Já as polpas tratadas com dióxido apresentam um MOE crescente, onde a polpas kraft-OD*E apresentou um MOE 34.78% superior que o da polpa kraft-O, a variação do MOE entre as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E foi de 40, 90%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio apresentou um MOE inferior, onde as polpas kraft-O e kraft-O*, quando comparada com a polpa marrom mostraram uma redução que variou de 20% até do MOE. Quando tratada com peróxido as polpas kraft-OP e kraft-OP*, apresentam valores próximo onde seu MOE difere uma da outra em apenas 5%, quando comparada com a polpa kraft-O a varias do MOE apresentou redução de 7% a 2%, respectivamente. Polpa tratada com dióxido tem MOE menor que a polpa tratada com oxigênio, porém a variação das polpas kraft-ODE e kraft-OD*E não passa de 3% quando comparada com a kraft-O.

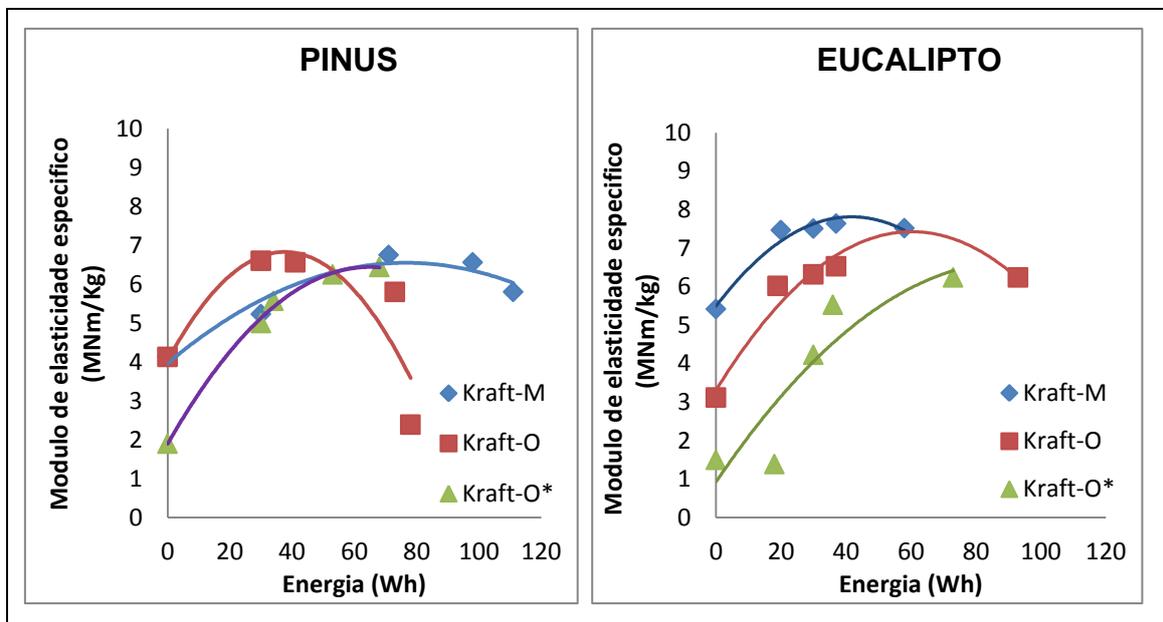


FIGURA 30- Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

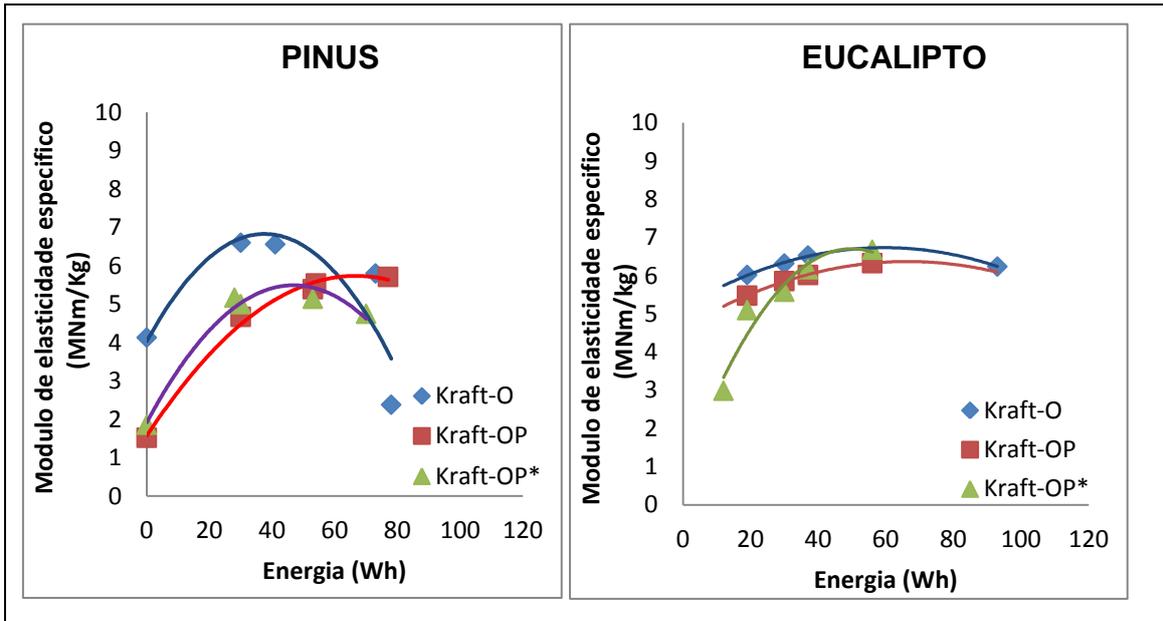


FIGURA 31- Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

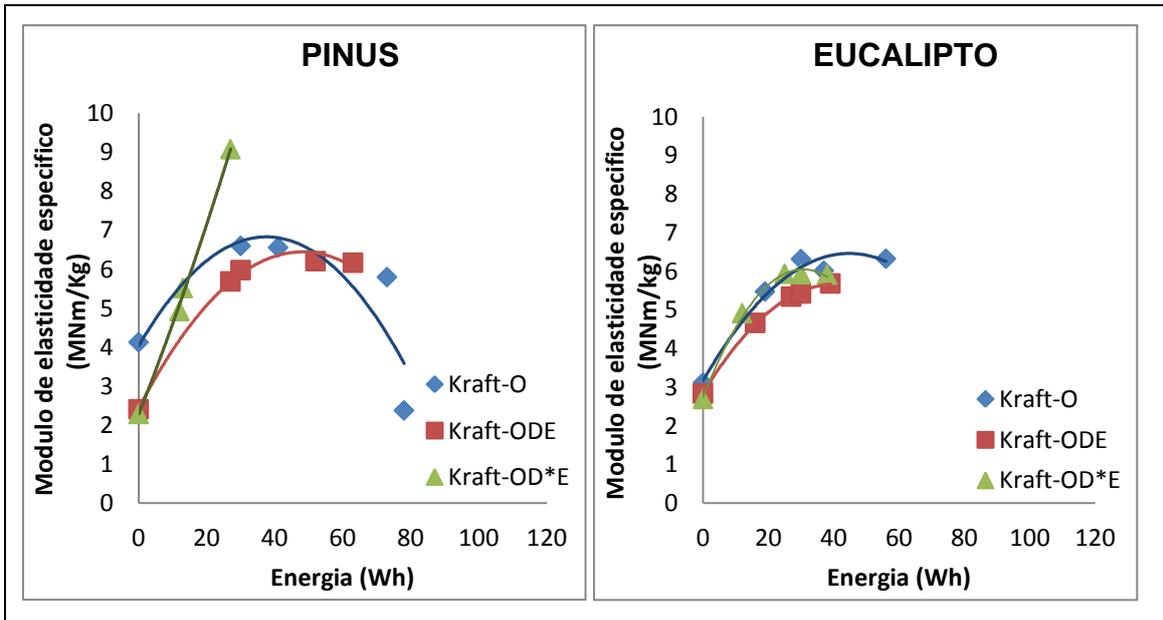


FIGURA 32- Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E)

- **Energia de deformação (TEA)**

A energia de deformação TEA, é a habilidade que um corpo de prova tem de absorver energia sob condições de aplicações de carga. A energia de deformação é indicador da qualidade do papel quando este é submetido a repetitivos ciclos de deformação e estresse como é o caso de sacos multifoliados (OLIVEIRA, 2000).

Os gráficos (Figura 33,34 e 35) apresentam a tendência das curvas da propriedade TEA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de branqueamento específico.

A polpa de pinus tratada com oxigênio apresenta uma grande variação no TEA, onde a polpa kraft-O quando comparada com a marrom tem mostrado TEA 92% menor e a polpa kraft-O* apresenta um TEA 46% superior. As polpas quando tratadas com peróxido apresentar aumento a aumentar o valor do TEA, onde não variações entre as polpas kraf-OP e kraft-OP*, mais a variação dessas polpas entre a polpa kraft-O é de 93%, logo o TEA das polpas tende a aumentar com o tratamento com peróxido. O ocorre o mesmo comportamento na polpa tratada com dióxido onde as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E não tem variação de TEA entre si, e quando comparada com a polpa kraft-O a uma variação de 90%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio apresenta um TEA menor quando comparada com a polpa marrom, essa diferença é de 20%, mas quando comparada entre si as polpas kraft-O e kraft-O* não demonstram variação no TEA. Já a polpa tratada com peróxido tem um comportamento desuniforme, onde a kraft-O tem um TEA maio 16% da polpa kraft-OP e quando comparada com kraft-OP* tem um TEA menor 20%, logo as polpas tratadas com níveis drásticos apresentou um melhor valor de TEA.

A polpa de eucalipto tratada com dióxido de cloro obteve a mesma variação do TEA quando comparada as kraft-O, kraft-ODE e kraft-OD*E, seja qual for a comparação o TEA de uma para outra cresce ou decresce 10%.

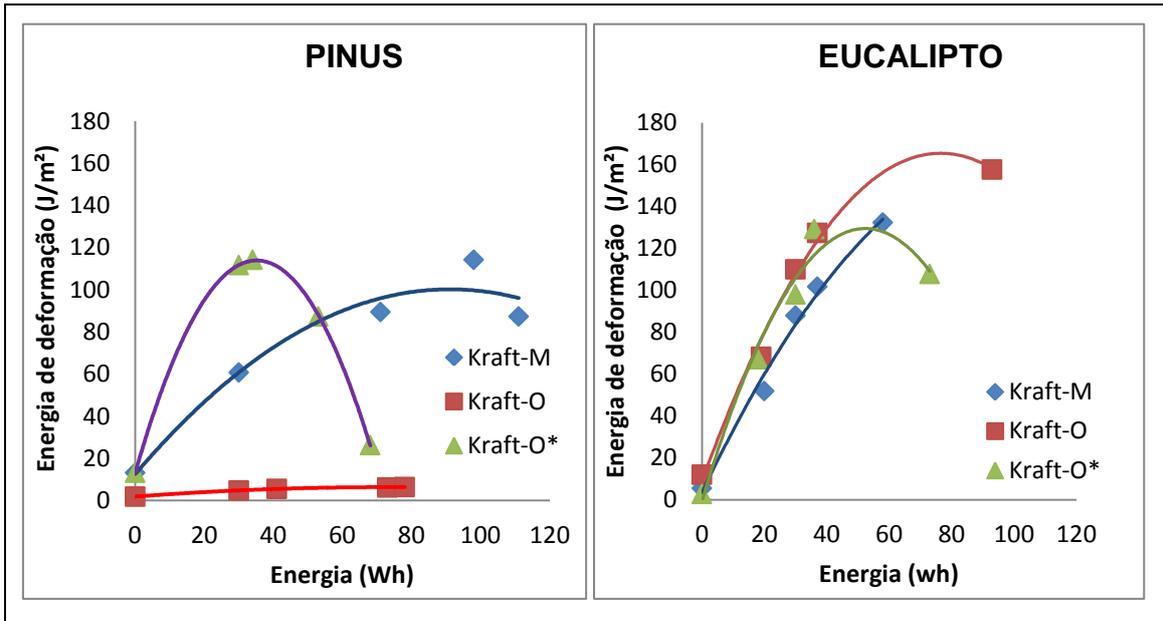


FIGURA 33- Energia de deformação(J/m²) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

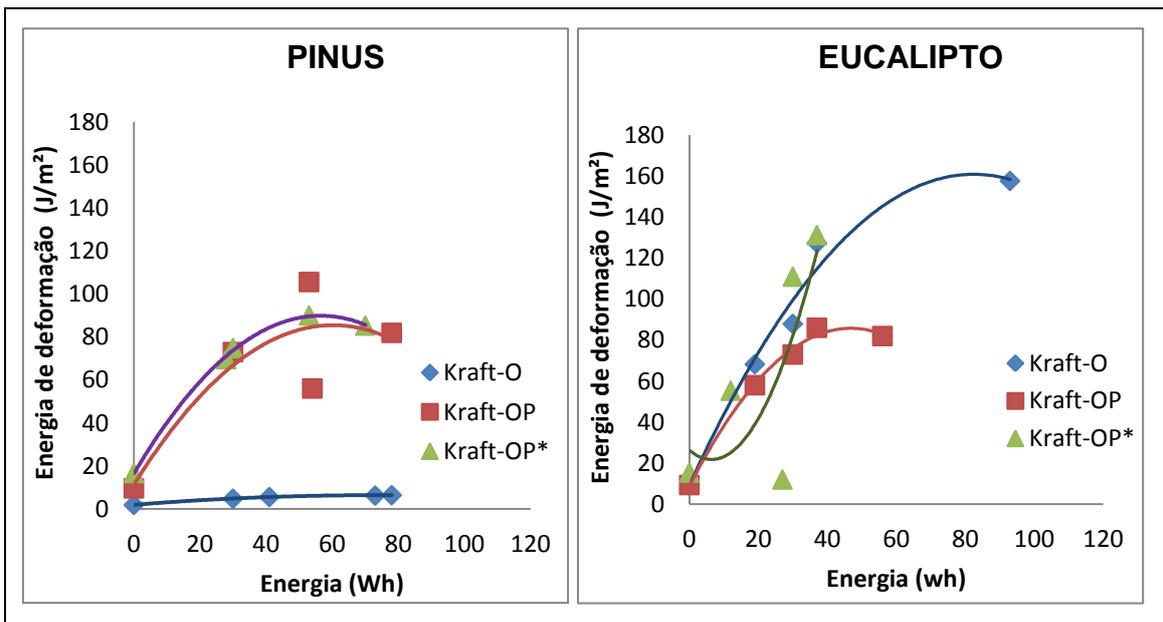


FIGURA 34- Modo elasticidade específica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

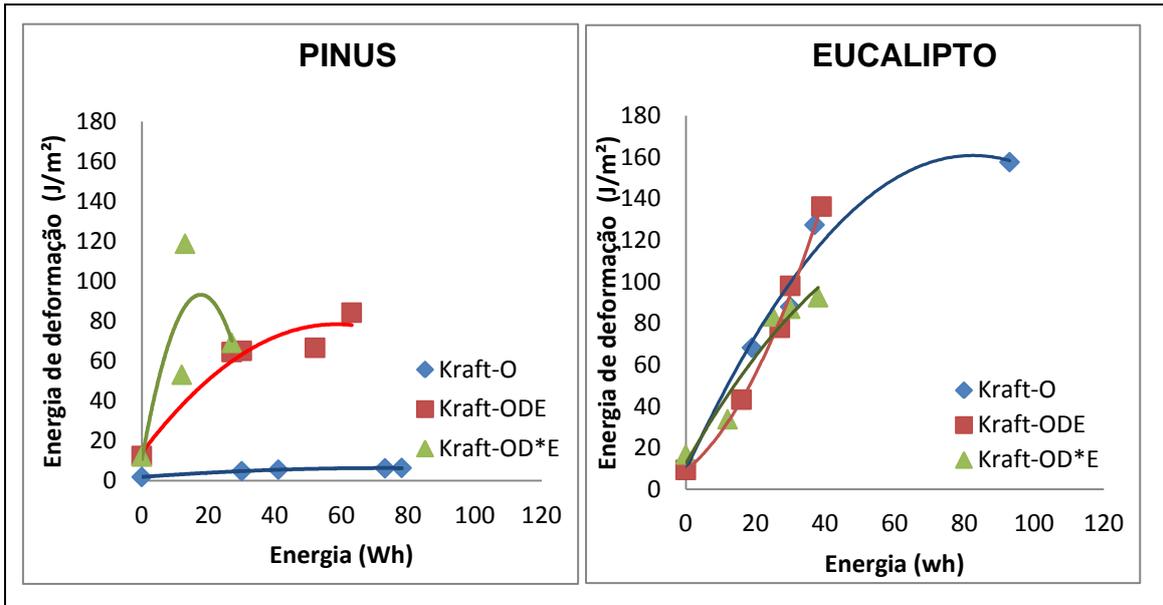


FIGURA 35- Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E)

6-CONCLUSÕES

Os resultados permitiram alcançar as seguintes conclusões:

- O branqueamento da polpa kraft de *Pinus taeda* pelos estágios O e O* apresentou maior eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparada com o branqueamento da polpa kraft de *Eucalyptus* spp., possivelmente ao seu maior conteúdo de lignina inicial e menor teor de Hex-A da polpa.

- Os estágios com dióxido de cloro apresentaram maiores eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparados com os estágios com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft-O de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp.

- O aumento do nível de refino resultou em aumento das interações interfibrilares e da resistência da polpa.

- Quanto maior o grau de refino da polpa, menor a drenabilidade da polpa e maior a resistência a passagem de ar (RPA). Polpas branqueadas de pinus e apresentaram menor e maior RPA do que polpa marrom, respectivamente. Para polpas de pinus o branqueamento com dióxido de cloro resultou em polpas com maior RPA do que o branqueamento com peróxido. E esta tendência foi ao contrário para polpa de eucalipto.

- O branqueamento das polpas kraft de pinus e de eucalipto resultaram em aumento do índice de arrebentamento e este efeito foi mais pronunciado para os estágios em condições normais. Os estágios com peróxido resultaram em maior índice de arrebentamento do que os estágios com dióxido de cloro.

- Quanto maior a energia de refino gasta, maior índice de tração, maior MOE para todas as polpas estudadas. Para as polpas de pinus e eucalipto o índice de tração das polpas branqueadas são menores do que os das polpas marrons. As polpas de pinus e eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio

resultaram em menor e maior índice de tração, respectivamente, quando comparadas com as branqueadas com dióxido de cloro.

- O MOE e o TEA aumentam com o grau de refino. As polpas kraft de pinus e eucalipto branqueadas apresentaram menor MOE e TEA do que as polpas marrom. A única exceção é para o MOE e TEA da polpa de pinus branqueada em condições drásticas. Para a polpa kraft de pinus o branqueamento com dióxido resultou em polpas com maior TEA e MOE, quando comparadas com as polpas branqueadas com peróxido de hidrogênio. Esta tendência é contrária para as polpas de eucalipto.

7-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2011 ano base 2010** / ABRAF. – Brasília: 2011. 130p.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. Projeto de estruturas de Madeira** –NBR 14031. Rio de Janeiro: ABNT. 2004.

AFONSO, A. C. R. **Avaliação da influência de um estágio DHT na branqueabilidade das pastas de *E. globulus***. Aveiro 2010, tese de Mestrado. Universidade de Aveiro.

AMIDON, T. E.– **Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties**.Tappi 1981, 64 (3): 123-125.

AZEVEDO, M. A. B.- **Diferentes processos de branqueamento da-celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. Belo Horizonte 2011, Tese de Mestrado, Universidade Federal Minas Gerais.

BARRICHELLO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel**. Brasília PNUD/FAO/IBDF/BRA, 1979. 145 p.

BARRICHELO, L. E. G; BRITO.J. O. **A utilização de madeira na produção de celulose**. IPEF, circular técnica nº68, setembro de 1981.

BRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **“Relatório estatístico florestal 2009/2010”**. 12p. 2010.

BRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **“Relatório estatístico florestal 2010/2011”**. 49p. 2011.

BUGAJER, J. KUAN, G. S. S. **Comportamento das misturas de pastas celulósicas de eucalipto e pinho na fabricação de papel**. In: CONGRESSOANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 1980, São Paulo. ANAIS... São Paulo: ABTCP, 1980. p. 53-65

BURGER, M. L.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.154 p.

COMELATO, J. S. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. 2011. 1132 f. Dissertação (Mestrado) - Unesp, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel - Tecnologia de fabricação do papel**. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT. v. 2. 1988. 964p.

DENCE, C. W.; REEVE, D. **Pulp bleaching**. Atlanta: Tappi Press, 1996.

DOSSA, D. Disponível em: www.embrapa.br Acesso em: agosto de 2013.-
http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivodoPinus/03_2_pinus_taeda.htm

DINWOODIE, J. M. The relationship between fiber morphology and paper properties: A review of literature. **Tappi Journal**, v.48, n.8, p.440-447, Aug. 1966.

DANG, Z.; ELDER, T.; HSIEH, J. S.; RAGAUSKAS, A.J. (2007b) **Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps**. Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. *Holzforschung*, 2007:451-458.

EIRAS, K. M. M; VENTORIM, G; COLODETTE, J. L. Branqueamento com dióxido de cloro em altas temperaturas. Artigo técnico, agosto 2009, **O Papel** 39p.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptus e as qualidades requeridas na celulose Kraft para fabricação de papel. In: **Eucalyptus Online Book**, 2007. 48p.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: **Eucalyptus Online Book**, cap.14, 2009. 110p.

FOELKEL, C. E. B. **Qualidade da Madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel**. ° Celsius Degree / Grau Celsius.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1975.

GEORGE, T. **Science and Technology of Wood**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, p. 15

GRATZL, J. S. **Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species**. In: Oxygen Delignification Symposium, Toronto.1990 Toronto: TAPPI, p.1-22.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira de *Pinus oocarpa* Schied e *Pinus caribaea* Morelet var *hondurensis* Barr e Golf**. 1988. Curitiba. Mestrando. 143 p. Universidade Federal do Paraná. Curso de Engenharia Florestal.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, FUPEF, 2005. 85 f.

JARDIM,C,M, **Impactos de modificações físico-químicas das fibras de eucalipto na qualidade da polpa branqueada** 2010 Viçosa. Doutorado 191p Universidade Federal de Viçosa.

LACHENAL, D.; CHIRAT, C. High temperature ClO₂ bleaching of kraft pulp. In: international pulp bleaching conference, Helsinki, 1998. **Anais...** Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1996, p. 95-98.

LACHENAL, D.;CHIRAT, C. and VIARDIN, T. **High temperature chlorine dioxide delignification**. A breakthrough in ECF bleaching of Hardwood kraft pulps. *Tappi*, 2000. 83. (8): p. 96.

MANFREDI, V. **O refino da celulose**. In: Curso de especialização em papel. Módulo 6 – preparação da massa. ABTCP/UFV: Mucuri, 42p., 1998.

MARTINI, A. **A Introdução do Eucalipto no Brasil Completa 100 Anos**, Disponível em : <<http://www.canalrioclaro.com.br/colunas/?coluna=61>> Acesso em 3 de setembro de 2013.

MENEGAZZO, M. L.**Características morfológicas de celuloses branqueadas de *Pinus* e *Eucalyptus* em analisador óptico automático de fibras**. Botucatu 2012 Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista.

MCDONALD, R. G. **Pulp & paper manufacture: kraft pulping**. Vol. 1, 2, ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967. P.628-725

MIELI, J. C. A. **Sistema de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**, 2007 Viçosa Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Curso de Engenharia Florestal.

MOCELIN, E, Z, **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com *Pinus spp***. Curitiba 2005 84f. Dissertação de Mestrado.

MOREIRA, W. S. - **Relações entre propriedades físico-mecânicas e características anatômicas e químicas da madeira**. Viçosa: UFV, 1999, 107p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade Federal de Viçosa, 1999.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L**. Curitiba. 2005. 160f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

OLIVEIRA, R. C; CASTANHO, C. G. **Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados**.Outubro 2000.Pulp and Paper International Congress.

PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180f. Tese (Doutorado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RABELO, M. S. **Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa Kraft de eucalipto**. 2006. 242f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2006.

REEVE, D.- **Pulp bleaching Practices and issues-Short Course**, march 7 , 1996-Tappi, New Orleans L.A 1996

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. (2000) **Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft**. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.

SANTOS, C. R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa Kraft-AQ**. 2000. 117p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

SCOTT, W. E.; ABBOTT, J. C.; TROSSET, S. **Properties of paper: an introduction**. 2 ed TAPPI PRESS. Atlanta, 1995. 191p.

SETH, R. S.; CHAN, B. K. Measurement of fiber coarseness with optical fiber length analyzers. **Tappi Journal**, v. 80, n.5, p.217-221, 1997.

SHIMIZU, J. Y. **Cultivo do pinus**. Embrapa Florestas, Sistemas de Produção, 5 ISSN 1678-8281 Versão Eletrônica Nov./2005.

SILVA, J. C. Cresce presença do eucalipto no Brasil. **Revista da Madeira**, n. 92, p.61-66, 2005.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 4. ed. Atlanta: TAPPI press, 1987. 396 p.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists** 2.ed. Vancouver: A. Wilde, 1992. 419p.

VALENTE, C. A.; FURTADO, F. P.; SOUZA, A. P. M. et al. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at PORTUCEL: Technological component. **APPITA**, v. 45. n. 6, p. 403-407, nov. 1992.