

## UTILIZAÇÃO DE ANTRAQUINONA NA PRODUÇÃO DE POLPA SULFATO DE *Eucalyptus saligna* E SEUS EFEITOS NO BRANQUEAMENTO

Lúcia Helena Jerônimo<sup>1</sup>, Celso Edmundo Bochetti Foelkel<sup>2</sup>, Sonia Maria Bitencourt Frizzo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Brasil. Votorantim Celulose e Papel, Piracicaba, SP, Tel: +55-16-686-1616 Ext 416,  
Fax: +55-16-686-1616 Ext. 386. luciahj@vcp.com.br

<sup>2</sup>Brasil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Tel: +55-55-2208915 / +55-55-220-8871,  
Fax: +55-55-220-8031. foelkel@via-rs.net, sofrizzo@fatecnet.ufsm.br

### RESUMO

O presente trabalho avaliou diferentes maneiras de se realizar cozimentos alcalinos de madeira de *Eucalyptus saligna*, tendo como objetivo estudar a influência da antraquinona substituindo total ou parcialmente a sulfidez. Foram determinados os efeitos sobre as características da celulose, deslignificação com oxigênio, branqueamento, refino e propriedades físico-mecânicas das celuloses. Realizaram-se 16 cozimentos com álcali ativo variando de 19 a 21%, sulfidez de 0 a 20% e antraquinona de 0 a 0,1%, visando números kappa de  $15,5 \pm 1,5$ . Foram analisadas duas formas de cozimento controladas pelo fator H: condições alcalinas convencionais (temperatura máxima: 170°C; tempo até temperatura máxima: 60 min.; tempo à temperatura máxima: 45 min.; relação licor/madeira: 4:1) e condições a baixas temperaturas (cozimento longo, temperatura máxima: 155°C; tempo até temperatura de 130°C, 60 min; tempo a 130°C, 30 min.; tempo de 130 a 155°C, 30 min.; tempo a 155°C, 165 min.; relação licor/madeira: 4:1). Após cozimento, as polpas sofreram deslignificação com O<sub>2</sub>, buscando números kappa próximos a 10, e um posterior branqueamento ECF, com uma seqüência D<sub>0</sub> E<sub>OP</sub> D<sub>1</sub>, com alvura objetivo maior que 89% ISO. As celuloses branqueadas foram refinadas em moinho PFI a nível de 30°SR e juntamente com as polpas não refinadas foram submetidas a testes físico-mecânicos e óticos. De um modo geral, a adição de antraquinona melhorou o cozimento, possibilitando a redução da sulfidez. Os cozimentos longos a baixa temperatura apresentaram importante aumento de rendimento (1,4%) e da viscosidade (74 cm<sup>3</sup>/g), porém, foi detectada menor eficiência na deslignificação com O<sub>2</sub> (3%) e necessidade de maior energia de refinação para atingir 30°SR (1970 revoluções). As polpas alcançaram a mesma branqueabilidade, não havendo diferença no consumo de químicos entre os diferentes tipos de cozimentos para alvuras similares. Os cozimentos kraft/AQ com sulfidez de 5 e 10% nas duas formas de cozimentos, apresentaram resultados satisfatórios, podendo ser utilizados em substituição ao kraft convencional, proporcionando redução da sulfidez do processo sem perdas da qualidade da polpa final produzida. O cozimento soda/AQ, apesar de desempenho ligeiramente inferior, apresentou celulose branqueada com mais alto volume específico e mais alta opacidade, para ser utilizada sem refinar e tem potencial para instalações industriais nas quais o problema de odor é crítico.

**Palavras-chave:** Antraquinona, branqueamento, polpação alcalina, *Eucalyptus saligna*, polpação kraft.

## ABSTRACT

### THE USE OF ANTHRAQUINONE IN *Eucalyptus saligna* ALKALINE PULPING AND ITS INFLUENCE ON PULP BLEACHABILITY

The present experiment evaluated different processes and ways of pulping the *Eucalyptus saligna* wood. The objective was to evaluate the influence of the anthraquinone, looking for the reduction on sulfidity. Several steps on pulp production were evaluated: cooking, oxygen delignification, bleaching and final bleached pulps characteristics. The 16 cooking had active alkali varying from 19 to 21%, sulfidity 0 to 20% and anthraquinone 0 to 0.1%, aiming kappa numbers in the range  $15.5 \pm 1.5$ . They were used two cooking procedures: the first, in low temperatures (long-cycle cooking) and the other, in conventional alkaline conditions, in all cases controlling by H factor. After, the pulps were submitted to oxygen delignification, aiming kappa numbers near 10, and to an ECF bleaching sequence  $D_0 E_{OP} D_1$ , to final brightness over 89% ISO. The bleached pulps were refined to 30°SR in a PFI mill. These pulps and the unbeaten pulps were submitted to several tests to evaluate optical properties and resistances. The addition of anthraquinone increased the delignification rate, allowing the reduction on the sulfidity. The long-cycle cooking in the lower temperature presented important increasing on pulping yield and on viscosity. However, they had pulps more resistant to the oxygen delignification and they required more energy to reach 30°SR in refining. The pulps achieved the same bleachability, showing no differences due to the use of the pulping chemicals and different cooking types. The kraft/AQ cooked at sulfidities 5 and 10% presented satisfactory results, making possible the replacement of conventional kraft pulping, allowing a reduction in the sulfidity of the process, without any harm in the final pulp quality. In spite of a slightly lower performance, the soda/AQ pulping proved to have enough potential to be used where the smell is a critical industrial problem.

**Keywords:** anthraquinone, bleaching, alkaline pulping, *Eucalyptus saligna*, kraft pulping

## INTRODUÇÃO

Ao longo dos tempos o Brasil vem se caracterizando como um grande produtor de celulose, principalmente fibra curta de eucalipto, possuindo fábricas modernas que estão cada vez mais procurando avanços tecnológicos. Nesse cenário, a preocupação ambiental aumenta a cada dia. As indústrias de celulose são conhecidas pelos impactos ambientais que podem causar, principalmente em relação à poluição do ar e das águas. Um dos principais processos de transformação da madeira em celulose, o processo kraft, pelo fato de se basear no uso de compostos de enxofre, é uma das causas para formação de odor desagradável. Mudanças nos atuais processos de polpação têm proporcionado ganhos na eficiência de reações, principalmente na redução das emissões atmosféricas de gases de enxofre.

Uma variação na utilização do processo kraft para a redução da emissão dos compostos reduzidos de enxofre (TRS, "total reduced sulfur") é o abaixamento da sulfidez no licor de cozimento. A geração de compostos odorosos, tais como mercaptanas, pode ser minimizada pela manutenção da sulfidez em níveis abaixo de 10%. O uso de aditivos auxiliares de cozimento, principalmente da antraquinona, tem favorecido esta nova alternativa do processo segundo OLIVEIRA et al.(1). A antraquinona já é utilizada em vários países como: Japão, Finlândia, Estados Unidos, Espanha e também no Brasil. Vários estudos já foram feitos, mas muito se faz necessário a fim de que realmente se consiga atingir as melhores condições para sua melhor eficiência de polpação, tanto a nível ambiental, como econômico e tecnológico. Em função desses fatores, este trabalho teve como objetivo principal verificar a influência da

antraquinona na polpação alcalina e subsequente branqueamento de celulose de *Eucalyptus saligna*.

Como objetivos específicos da presente pesquisa procurou-se: a) avaliar diferentes maneiras de se realizar cozimentos alcalinos de *Eucalyptus saligna*; b) determinar as propriedades das celuloses obtidas após cozimento, deslignificação com oxigênio, branqueamento e refino; c) avaliar a branqueabilidade das celuloses obtidas. O processo kraft é o mais empregado atualmente para produção de celulose. Originou-se a partir do processo soda pela introdução de sulfeto de sódio, o qual possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose. Apesar das várias vantagens apresentadas, a formação de compostos de enxofre, característicos do processo, causa poluição odorífica, impossibilitando sua utilização em algumas indústrias conforme GOMIDE et al.(2). O processo kraft apresenta grandes vantagens sobre os demais, tais como adaptação a todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistências e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia segundo GOMIDE et al.(3). Uma das características principais do processo kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (número kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades físico-mecânicas. Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de cozimento, segundo SILVA (4). Como desvantagens do processo, tem-se que aproximadamente metade do peso da madeira é transformado em polpa; o restante, lignina e carboidratos são solubilizados para o licor residual, que é utilizado de modo pouco eficiente como fonte de energia em caldeiras de recuperação. Além disso, a polpa por apresentar coloração mais escura, necessita de seqüências sofisticadas de branqueamento. Cerca de apenas 30% do álcali empregado no processo são utilizados na degradação e solubilização da lignina, sendo o restante consumido na solubilização de polissacarídeos e neutralização de ácidos orgânicos formados, resultando na necessidade de utilização de elevada carga alcalina no digestor, conforme citado por GOMIDE et al.(3).

O odor é o principal problema ambiental de fábricas de celulose, e o processo kraft apresenta como característica emissões aéreas poluentes, que incluem tanto gases malcheirosos, como também material particulado. As principais contribuições para o típico odor das fábricas são os gases de enxofre reduzidos (TRS), sendo constituídos por sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), metil mercaptana ( $CH_3SH$ ), dimetilsulfeto ( $CH_3SCH_3$ ) e dimetildissulfeto ( $CH_3SSCH_3$ ), além dos óxidos de enxofre ( $SO_x$ ), e os óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). Os particulados são constituídos na maior parte por sulfato e carbonato de sódio ou cálcio. Tanto o sulfeto de hidrogênio, como os sulfetos orgânicos, são extremamente mal cheirosos e detectados pela sensibilidade olfativa em níveis de ppb de acordo com FOELKEL et al.(5). Segundo SILVA (4), o melhor método de eliminação dos compostos mal-cheirosos, seria a completa remoção dos compostos de enxofre do processo kraft, o que o transformaria no processo soda.

O processo soda apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft. Essas desvantagens são atribuídas ao tempo de cozimento excessivamente longo, às altas temperaturas e altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas. Porém, esse processo seria uma excelente solução de substituição ao kraft, caso se conseguissem melhoras na taxa de deslignificação, no rendimento e na qualidade da polpa. A antraquinona (AQ), em adição ao processo soda e em condições otimizadas de cozimento, tem demonstrado grande potencial para essas finalidades conforme GOMIDE & OLIVEIRA (6).

Vários reagentes são considerados eficientes para o aumento de rendimento do processo kraft. Alguns não são de uso aconselhado devido aos altos custos, como o boridreto de sódio, a hidrazina e outros, por agravarem ainda mais os problemas de poluição ambiental, como os polissulfetos e os bissulfetos. Destaca-se então, a antraquinona como um eficiente aditivo para a polpação alcalina de acordo com GOMIDE et al.(3).

A antraquinona tem sido utilizada desde o fim do século passado como um produto químico intermediário na fabricação de tintas. A partir dos anos de 1970 começou a ser investigada quanto a sua ação como catalisador para a fabricação de celulose. Entretanto, por alguns anos, a utilização de AQ na indústria de celulose destinada à fabricação de papéis para

embalagem de gêneros alimentícios foi proibida pelo governo americano, que caracterizava-a como um produto químico pouco conhecido e de possíveis efeitos maléficos ao homem. Em 1980, foi liberado o emprego da AQ com uma pureza mínima de 98%, como aditivo para a fabricação de celulose destinada a materiais de embalagens de gêneros alimentícios conforme BUSNARDO (7).

A antraquinona ( $C_{14}H_8O_2$ ) caracteriza-se por ser uma substância orgânica de peso molecular 208,23g, apresentando coloração amarela, cristalina com agulhas rombiformes, temperatura de fusão 286°C, temperatura ebulição de 379,8°C e densidade 1,438, características essas citadas por GOMIDE et al. (3).

Um dos possíveis mecanismos de deslignificação da madeira ocorre através de reações de transferência de elétrons, sendo que a antraquinona possivelmente atua desta forma, conforme analisa SILVA (4). Segundo GOMIDE & OLIVEIRA (6), as reações da AQ durante o processo soda e kraft consistem basicamente na oxidação dos carboidratos da madeira e na hidrólise de ligações éter da lignina. A AQ causa a oxidação do grupo redutor dos carboidratos, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal. Essa estabilização resulta em proteção dos mesmos contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente, causa um aumento do rendimento. A ação da AQ sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise das ligações  $\beta$ -éter, ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor peso molecular, o que resulta em uma intensificação da taxa de deslignificação. De acordo com esse mecanismo, a antraquinona é reduzida primeiramente no licor de cozimento pelos açúcares existentes no mesmo, e como conseqüência há a formação de antrahidroquinona que é facilmente solubilizada em condições alcalinas. A antrahidroquinona juntamente com os agentes inorgânicos do licor de cozimento, penetra na estrutura do material lignocelulósico a ser tratado, acelerando a quebra das ligações éter, melhorando a solubilidade dos fragmentos formados e impedindo a sua condensação. Assim, a antrahidroquinona é reoxidada para antraquinona que por sua vez, oxida os grupos terminais redutores da molécula de celulose, estabilizando-os. Dessa forma, inicia-se novamente o ciclo de reações de oxidação, segundo BUSNARDO et al.(7).

Estudos realizados com antraquinona entre 0,05% a 0,2%, base madeira seca, confirmaram benefícios significativos na aceleração da velocidade de deslignificação e aumento do rendimento para madeiras de folhosas e coníferas, tanto no processo soda como no kraft. Além disso, a antraquinona em substituição ao sulfeto no processo kraft representou uma solução para os problemas odoríferos do processo, conforme BUSNARDO et al.(7).

SILVA (4), cita que em cozimentos kraft, a presença de íons  $HS^-$  em grande quantidade no licor de cozimento é mais eficaz na deslignificação da madeira, do que as pequenas quantidades de antraquinona empregadas em cozimento soda/AQ.

GOMIDE et al. (3), estudando a polpação alcalina para madeiras de folhosas com sulfidez variando de 0 a 25%, indica que em qualquer sulfidez, dentro desse limite, a presença de antraquinona proporcionou benefícios significativos, em termos de taxas mais altas de polpação, menores exigências de álcali, rendimentos e viscosidades mais altos.

FOELKEL et al. (8), concluíram ser possível trabalhar a baixa sulfidez (10%) com a adição de antraquinona e obter polpa com boas características de qualidade e propriedades físico-mecânicas.

De acordo com BLAIN (9), dependendo das características operacionais de cada fábrica, é possível se esperar uma redução de TRS pela redução da sulfidez com a adição de pequenas doses de antraquinona.

Resultados obtidos por LIMA et al. (10), mostraram que com uma redução de 16-18% para 8% na sulfidez, foi possível reduzir as emissões totais de TRS em até 50%, com taxas de antraquinona de 0,05-0,1%.

SILVA (4) comentou que o processo de produção de celulose com antraquinona não afeta as características de branqueamento de celulose de folhosas.

LIMA et al. (10), em um teste industrial, concluíram que a utilização da antraquinona em processo kraft contínuo com sulfidez reduzida não altera a branqueabilidade da polpa. As propriedades físico-mecânicas e óticas da polpa branqueada foram mantidas, sendo notada pequena redução da energia para atingir determinado grau de refino.

Segundo GOMIDE et al. (2), a adição de antraquinona no processo soda para *Eucalyptus spp* acarretou uma maior facilidade de refino e considerável melhora das resistências da celulose. Para o cozimento kraft, a antraquinona acarreta uma economia de energia de refino em cerca de 40%, quando comparado ao cozimento kraft convencional, porém, as propriedades das polpas não são afetadas consideravelmente segundo DIAS(11).

SILVA (4) concluiu que para um mesmo número kappa, a celulose soda/AQ apresenta resistências mecânicas inferiores à polpa kraft.

Segundo LIMA et al. (10), o emprego da antraquinona pode implicar em um acréscimo no custo da produção da celulose em torno de US\$ 2,00 a US\$ 3,00 por tonelada, devido as diferentes alterações processuais exigidas nas linhas de fibras e de licores.

O tempo e a temperatura são as duas principais variáveis a serem consideradas num processo de polpação alcalina, pois afetam diretamente a taxa de remoção da lignina e a qualidade do produto final. São variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento.

De acordo com D'ALMEIDA (12), o ciclo de cozimento consiste em um período de elevação até a temperatura pré-determinada e outro a esta temperatura. A escolha do tempo de cozimento depende da qualidade e da concentração do álcali ativo, da sulfidez e da temperatura. Aumentos em qualquer uma dessas variáveis, dentro de certos limites, reduzem o tempo necessário para se atingir um determinado rendimento ou teor de lignina residual na polpa. Baseado nas reações de dissolução que ocorrem durante a deslignificação, deve-se encerrar o cozimento em um ponto em que a perda de rendimento não tenha sido acentuada por degradação química e onde o teor de lignina residual seja suficientemente baixo para permitir um branqueamento econômico, de acordo com MARQUES (13).

Na fase inicial do cozimento da madeira, removem-se preferencialmente lignina, extrativos e parte dos carboidratos. No final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos aumenta e a remoção da lignina diminui, conforme FOELKEL(14).

Na tentativa de relacionar tempo e temperatura numa só variável, D'ALMEIDA (12), mencionou que foi desenvolvido por Vroom o fator H, no qual o tempo e a temperatura são representados por um único valor numérico. Dessa forma, cozimentos com diferentes combinações de tempos e temperaturas (representados por um mesmo fator H), mas tendo as demais condições constantes, devem produzir pastas com teor de lignina e rendimentos semelhantes. Porém, o uso do fator H como índice de controle de cozimento é questionado por alguns autores. MARQUES (13) comentou que o fator H deve ser usado com certas restrições, pois para um mesmo fator H, usando-se composições de temperatura e tempo diferentes, foram obtidas celuloses com rendimentos depurados e números kappa variados. Isso ocorreria mais acentuadamente no caso de um fator H baixo, no qual os tempos de cozimentos eram curtos.

Na faixa de temperatura entre 150 e 170°C, o rendimento para um determinado teor de lignina não varia significativamente em cozimentos uniformes. Acima de 180°C a celulose torna-se cada vez mais susceptível à degradação, conforme D'ALMEIDA (12).

Uma aceleração na deslignificação pela ação da temperatura mostra que um aumento de 10°C na temperatura máxima reduz o tempo de cozimento à metade, conforme mencionou MARQUES (13).

Com a finalidade de melhorar as condições de deslignificação vários tipos de processo de cozimento têm sido estudados e muitas fábricas têm-se modernizado. A maioria dos processos visam a um aumento da taxa de deslignificação, aumento da resistência das polpas, diminuição do consumo de químicos, tanto para o cozimento como para o branqueamento,

visando a obtenção de um baixo número kappa, além de maiores rendimentos em celulose. Dessa forma, o cozimento ITC (“Isothermal Cooking”) apresenta como característica a homogeneidade de temperatura em todo o digestor, além de distribuição especial de álcali nas diversas circulações, garantindo um polpeamento mais brando em favor do rendimento e da qualidade, cita DONATO (15). Já o processo “Lo-solids” fundamenta-se na diminuição da concentração de álcali e da temperatura durante a deslignificação inicial mais intensa bem como diminuição da lignina dissolvida durante a deslignificação residual, conforme HOBBS(16). O cozimento MCC (“Modified Continuous Cooking”) caracteriza-se pela aplicação fracionada da carga alcalina ao longo do processo e o XMCC (“Extended Modified Continuous Cooking”) visa a prosseguir com o cozimento até níveis mais baixos da taxa de deslignificação (kappa 12, para eucalipto), sem acarretar prejuízos à celulose, citam FERREIRA & DON (17).

Um fator bastante importante para o sucesso dos cozimentos modificados é a impregnação dos cavacos. Segundo BUSNARDO & FOELKEL (18), para que essa etapa ocorra, o licor de cozimento, contendo os agentes de deslignificação deve estar presente no interior dos cavacos. Essa impregnação deve acontecer antes que a temperatura máxima de cozimento seja atingida, para evitar problemas de auto-hidrólise ácida no centro dos cavacos, refletindo negativamente no rendimento e na resistência da polpa.

Para melhor entendimento das relações entre tempo e temperatura na produção de celulose kraft, é importante conhecer a conclusão final do estudo de MARQUES (13): “celuloses kraft branqueáveis de eucalipto podem ser obtidas com maiores resistências à tração e ao arrebentamento, quando a deslignificação for conduzida a temperaturas mais baixas por mais longo tempo à máxima temperatura”.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

O material utilizado para a realização deste trabalho constituiu-se de cavacos cortados manualmente e foram obtidos a partir de discos amostrados provenientes de árvores de *Eucalyptus saligna* com idades entre 6 a 7 anos, originários de horto florestal da empresa Riocell S.A. Os discos foram coletados de 30 árvores, na base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial. Os cavacos tinham em média 2 a 3 mm de espessura, 2 a 3 cm de largura e 3 a 4 cm de comprimento, os quais sofreram processo de seleção para retirada de nós ou qualquer outra anormalidade. Após, foram intensamente misturados e secos ao ar para posterior determinação do teor de secos, posteriormente foram acondicionados em sacos plásticos a fim de não absorverem umidade.

### ***Deslignificação da madeira***

Os cozimentos foram realizados em digestor de laboratório constituído basicamente por um vaso interior de aço inoxidável, altamente resistente a ataques ácidos e alcalinos, de capacidade nominal de 20 litros. Possuía um aquecimento elétrico com resistência interna em forma de manta com 4 kW de dissipação e 220 v, controlada por termostato . Fornece uma pressão máxima de 18 atm, regulada por válvula de segurança, testada a 36 atm, isolamento de lã de vidro e motor trifásico 220 v, 1/6 HP, com caixa de redução para 2 rpm.

### ***Condições dos cozimentos***

Foram realizadas duas formas de cozimentos, uma em condições alcalinas normais e outra à baixa temperatura, aqui denominadas respectivamente de cozimento normal e longo, controlados por fator H com o objetivo de atingir a mesma taxa de deslignificação ( $n^{\circ}$  kappa de  $15,5 \pm 1,5$ ). Para as duas formas de cozimento, trabalhou-se com quatro níveis de sulfidez, variando-se o álcali ativo (expresso como NaOH) e a quantidade de antraquinona adicionada (base madeira seca).

Para se alcançar a mesma taxa de deslignificação necessária em cada tratamento, foram realizados diversos cozimentos preliminares, variando-se o álcali ativo e a carga percentual de antraquinona.

As condições finalmente selecionadas estão apresentadas nos Quadros 1 e 2.

QUADRO 1. Condições dos cozimentos

	NORMAL	LONGO
Temperatura máxima (°C)	170	155
Tempo até temp. máx. (min)	60	60 até 130°C 30 a 130°C 30 de 130 a 155°C
Tempo à temp. máx. (min)	45	165
Relação licor-madeira	4:1	4:1
Sulfidez (%)	0-20	0-20
Álcali ativo (%)	19-21	20-21
Antraquinona (%)	0-0,1	0-0,1
Fator H	842	842

QUADRO 2 . Condições de sulfidez, álcali ativo e antraquinona

	Álcali ativo (%)	Sulfidez (%)	Antraquinona (%)
NORMAL	19	20	0
	20	10	0,05
	20,5	5	0,05
	21	0	0,1
LONGO	20	20	0
	20	10	0,05
	20,5	5	0,05
	21	0	0,1

Para cada cozimento a quantidade de cavacos utilizada foi de 2000 gse (gramas equivalentes secas em estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Em cada tratamento realizaram-se duas repetições, somando-se 16 cozimentos. Ao final de cada cozimento, a celulose marrom resultante, após passar por um refinador, foi lavada, recolhendo-se a seguir, um décimo do seu total para depuração e realização de análises químicas.

#### **Análise dos licores de cozimento**

Amostras do licor de cozimento eram retiradas e submetidas às seguintes análises: pH, álcali efetivo, álcali ativo, álcali ativo residual, álcali ativo consumido e álcali total. As análises foram realizadas utilizando-se a metodologia da Technical Association of Pulp and Paper Industry TAPPI 625 cm-85(19).

#### **Rendimentos em celulose e teor de rejeitos**

O rendimento bruto foi calculado através da relação porcentual entre o peso absolutamente seco da celulose não depurada e o peso absolutamente seco da madeira utilizada. Com a depuração da celulose, os rejeitos ficavam retidos em uma peneira de 0,2mm sendo após coletados e levados para secagem em estufa. Através da relação entre o peso

absolutamente seco dos rejeitos e o peso absolutamente seco da madeira, obtinha-se o teor de rejeitos. O rendimento depurado foi calculado pela diferença entre o rendimento bruto e o teor de rejeitos.

### **Análise das polpas marrons**

Determinação do n° kappa : International Organization for Standardization ISO 302: 1981 (20);

Determinação da viscosidade: ISO 5351-1 : 1981 (21);

Determinação da alvura: ISO 2470 : 1977(22).

### **Deslignificação com oxigênio**

Esta deslignificação, feita na polpa marrom, foi realizada no mesmo equipamento dos cozimentos. As condições de deslignificação com oxigênio foram as seguintes: pressão de oxigênio: 7 kgf/cm<sup>2</sup>, tempo: 45 min., temperatura: 95°C, consistência de trabalho: 10%, peso seco: 750g, % NaOH: -1,8% para polpas com n° kappa > 15,5; 1,6% para polpas com n° kappa < 15,5.

A variação na quantidade de hidróxido de sódio adicionado teve como objetivo criar condições as mais homogêneas possíveis para todas as polpas, já que estas apresentavam uma faixa de variação para o n° kappa (15,5±1,5). Com as polpas obtidas nessa deslignificação foram realizadas as seguintes análises: n° kappa, viscosidade e alvura.

### **Branqueamento das celuloses**

Para o branqueamento das celuloses foram escolhidas polpas (uma de cada tratamento) que, deslignificadas com O<sub>2</sub>, apresentaram n° kappa de 10,0 ± 0,5. As celuloses foram branqueadas em duas repetições, através do processo ECF ("Elemental Chlorine Free") com seqüência D<sub>0</sub> E<sub>OP</sub> D<sub>1</sub>, objetivando uma alvura mínima de 89,0% ISO.

### **Condições do branqueamento**

QUADRO 3. Condições do branqueamento

Carga de cloro ativo total (%)	cerca de 4,5			
Peso seco da polpa (gse)	100			
Consistência de trabalho(%)	10			
Condições dos Estágios				
	Do	Eop	D1	SO2
Tempo (min)	30	10/110	120	15
Temperatura (°C)	75	95	75	ambiente
Carga ClO <sub>2</sub> (%)	1,9-2,09	-	2,5	-
Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	3	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	-	0,5	-	-
MgSO <sub>4</sub> (%)	-	0,2	-	-
SO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	0,15

### **Análise das polpas branqueadas**

Após o branqueamento as polpas foram analisadas quanto a alvura, número de cor posterior (NCP) e solubilidade em soda a 5%.

Alvura: ISO 2470 : 1977 (22)



**Número de cor posterior (NCP):** Para determinação de NCP seguiu-se a metodologia ISO 2470 : 1977(22). O número de cor posterior é obtido comparando-se as relações entre os coeficientes de absorção da luz (K) e de dispersão da luz (S), antes e após a reversão da alvura. O número de cor posterior é obtido pela subtração dos valores de K/S após e antes da reversão da alvura. O número de cor posterior é proporcional à variação na absorção da luz [LORAS, (23); D'ALMEIDA, (12); FOELKEL, (24)]. Quanto maior o número de cor posterior, maior é a absorção da luz, ou seja, maior a reversão. Para uma celulose de boa qualidade, torna-se importante que a alvura seja a mais estável possível, o que significa trabalhar com valores de números de cor posterior tão baixos quanto possível, sempre menores que a unidade, conforme FOELKEL (24).

**Solubilidade em soda a 5% (S<sub>5</sub>):** ISO 692 : 1982 (25).

**Refino das celuloses branqueadas:** O refino e formação das folhas das polpas branqueadas foram feitos conforme metodologias ISO 5264-2 : 1979 (26), ISO 5267-1 : 1979 (27) e TAPPI 205 om-88 (28). Foram testadas polpas ao nível 0 de refino e polpas com 30°SR (graus Schopper Riegler) de refino.

**Ensaio físico-mecânicos e óticos:** As propriedades físico-mecânicas e óticas foram determinadas para as amostras de folhas de celulose de acordo com o nível de refino. Foram analisadas as seguintes propriedades: resistência à tração ISO 1924-1 : 1992(29); resistência à elongação ISO 1924-2 : 1994 (30); resistência ao estouro TAPPI 403 om-91 (31); resistência ao rasgo ISO 1974 : 1990 (32); volume específico [Metodologia Riocell - DT 8020-07-113-3 (33), adaptada das normas TAPPI 411 om-89 e ISO 536 : 1979)]; resistência ao ar Gurley TAPPI 460 om-88 (34); ascensão capilar Klemm [Metodologia Riocell - DT 8020-07-172-3 (35)]; gramatura ISO 536 : 1979 (36); espessura TAPPI 411 om-89 (37); opacidade ISO 2471 : 1977 (38).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para rendimento bruto, rendimento depurado e teor de rejeitos são mostrados nos Quadros 4, 5 e 6, respectivamente.

QUADRO 4 . Rendimento bruto das polpas

Forma de Cozimento	Rendimento Bruto (%)				Média	n
	Sulfidez (%)					
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	Kraft		
Normal	51,4	52,1	50,9	52,2	51,6	8
Longo	52,5	53,8	53,0	52,4	52,9	8
Média	52,0	52,9	52,0	52,3	52,3	
n'	4	4	4	4		

Para efeito prático considerar para todos os quadros: 0% sulfidez: 0,1 % AQ, 21% AA (álcali ativo)

5% sulfidez: 0,05% AQ, 20,5% AA

10% sulfidez: 0,05% AQ, 20% AA

20% sulfidez: 0% AQ, 19% AA (normal),

20% AA (longo)

n: número de observações totais para forma de cozimento: 8

n': número de observações totais para nível de sulfidez: 4

QUADRO 5 . Rendimento depurado das polpas

Rendimento Depurado (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	Kraft		
Normal	51,3	52,0	50,8	52,1	51,5	8
Longo	52,5	53,8	53,0	52,4	52,9	8
Média	51,9	52,9	51,9	52,2	52,2	
n'	4	4	4	4		

Os dados evidenciam que os cozimentos longos apresentaram os melhores rendimentos médios, tanto bruto (52,9%) quanto depurado (52,9%), em relação aos cozimentos normais (51,6 e 51,5%). Isso era esperado devido às condições menos drásticas de deslignificação, resultando em uma maior preservação dos carboidratos. Em uma fábrica de celulose com produção de 1000tad/dia, o aumento de rendimento do cozimento longo em 1,4% representa uma economia de madeira de aproximadamente 103 m<sup>3</sup>/dia, utilizando o *Eucalyptus saligna* (db 0,5 g/cm<sup>3</sup>).

Para a forma de cozimento normal, o cozimento soda/AQ apresentou rendimento inferior (51,3%) em relação ao cozimento kraft (52,1%). Já para o cozimento longo, o rendimento é praticamente o mesmo.

Os melhores rendimentos depurados pertencem ao cozimento longo, 53,8% e 53,0% com sulfidez de 5 e 10%, respectivamente, e a porcentagem de antraquinona de 0,05% (cozimentos kraft/AQ). Isso mostra a interação positiva entre antraquinona, sulfidez e temperatura, no que diz respeito ao aumento de rendimento.

QUADRO 6 . Teor de rejeitos das polpas

Teor de Rejeitos (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	Kraft		
Normal	0,11	0,12	0,07	0,13	0,11	8
Longo	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	8
Média	0,07	0,07	0,04	0,08	0,06	
n'	4	4	4	4		

Observando-se os valores para teores de rejeitos do Quadro 6, esses são praticamente nulos para os cozimentos longos (0,02%), mas também são baixos para cozimentos normais (aproximadamente 0,1%).

FERREIRA (39), trabalhando nas mesmas condições do cozimento normal, com sulfidez de 8%, obteve os mesmos valores para teor de rejeitos e rendimento depurado, ou seja, igual a 51,9%, ficando bem próximo dos valores aqui analisados.

Os resultados apresentados mostram que com adição de antraquinona é possível se obter celulose com rendimentos comparáveis à celulose do processo kraft. Além disso, com a união de variáveis, tais como baixa sulfidez (5-10%), 0,05% de antraquinona e condições modificadas de cozimento (cozimento longo) o ganho em rendimento pode ser significativo.

O Quadro 7 apresenta os resultados obtidos para o n° kappa das polpas marrons.

QUADRO 7. Número kappa das polpas marrons

Número kappa						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	15,3	15,8	14,1	16,3	15,4	8
Longo	16,2	15,4	15,6	14,8	15,5	8
Média	15,8	15,6	14,9	15,5	15,4	
n'	4	4	4	4		

De um modo geral, não houve diferença na taxa de designificação das polpas analisadas, pois foi considerada uma faixa ideal de nº kappa entre  $15,5 \pm 1,5$ .

De um modo geral, as polpas estudadas apresentaram viscosidades altas, como pode ser visto no Quadro 8.

QUADRO 8 .Viscosidade das polpas marrons

Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	1051	1025	1053	1226	1089	8
Longo	1071	1191	1160	1230	1163	8
Média	1061	1108	1107	1228	1126	
n'	4	4	4	4		

Nota-se uma superioridade do processo kraft (1228 cm<sup>3</sup>/g) em relação aos demais, ainda devido às melhores condições proporcionadas pelo sulfeto de sódio. As polpas kraft/AQ com baixa sulfidez (1108 cm<sup>3</sup>/g para 5% de sulfidez e 1107 cm<sup>3</sup>/g para 10% de sulfidez) e soda/AQ (1061 cm<sup>3</sup>/g) apresentaram viscosidades bem próximas, mostrando a eficiência da antraquinona em relação à proteção dos carboidratos, como relatado por GOMIDE & OLIVEIRA (6).

As polpas obtidas no cozimento longo apresentaram viscosidades mais elevadas que as de cozimento normal, em todos os níveis de sulfidez, possivelmente devido às condições mais brandas dessa forma de cozimento.

Os resultados obtidos (Quadro 9) mostram uma pequena oscilação nas alvuras das celuloses não branqueadas, estando elas relacionadas ao nº kappa obtido.

QUADRO 9 . Alvura das polpas marrons

Alvura (%ISO)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	41,5	40,7	42,0	41,0	41,3	8
Longo	41,8	42,3	41,2	42,5	41,9	8
Média	41,6	41,5	41,6	41,8	41,6	
n'	4	4	4	4		

Os valores mostram similaridades com aqueles encontrados por FERREIRA (39), ou seja 42,03%ISO. As polpas obtidas no cozimento longo apresentaram um pequeno ganho final de alvura (41,9%ISO) em relação ao normal (41,3%ISO), entretanto, nada expressivo para celuloses não branqueadas.

O consumo de álcali pelas polpas foi praticamente uniforme, notando-se um acréscimo neste consumo no cozimento longo (11,8% base madeira seca), provavelmente devido ao maior tempo de cozimento. Os resultados estão apresentados no Quadro 10.

QUADRO 10 . Álcali consumido nos cozimentos

Álcali Consumido (% base madeira)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	11,1	10,8	10,2	11,4	10,9	8
Longo	11,1	11,2	13,2	11,7	11,8	8
Média	11,1	11,0	11,7	11,6	11,4	
n'	4	4	4	4		

As polpas obtidas no cozimento longo Kraft/AQ com 10% de sulfidez diferiram das demais por apresentarem o maior consumo de álcali (13,2% base madeira seca), sem contudo, afetar negativamente as suas características.

O principal objetivo da deslignificação com oxigênio foi diminuir o teor de lignina presente na polpa marrom, buscando um nº kappa próximo a 10, facilitando, portanto, as condições para o posterior branqueamento. O Quadro 11 mostra os valores obtidos para o nº kappa.

QUADRO 11 . Valores encontrados para número kappa após O<sub>2</sub>

Número kappa O <sub>2</sub>						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	9,8	10,1	9,0	10,7	9,9	8
Longo	10,7	10,1	10,7	10,3	10,4	8
Média	10,2	10,1	9,8	10,5	10,2	
n'	4	4	4	4		

Apesar de todas as polpas atingirem uma deslignificação próxima do esperado, os cozimentos longos apresentaram uma menor eficiência de deslignificação (32,6%), cerca de 3% a menos que os cozimentos normais (35,7%) (Quadro 12).

QUADRO 12 . Eficiência de deslignificação

Eficiência de Deslignificação (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	36,3	36,0	36,2	34,3	35,7	8
Longo	34,0	34,0	31,7	30,8	32,6	8
Média	35,2	35,0	33,9	32,5	34,2	
n'	4	4	4	4		

O cozimento kraft tanto para a condição normal, quanto para o longo, foi o que apresentou a menor eficiência de deslignificação (32,5%), em oposição ao cozimento soda que mostrou ter a maior eficiência de deslignificação (35,2%).

Os demais parâmetros de qualidade analisados, alvura e viscosidade, seguiram a mesma tendência da polpa marrom como mostrado nos Quadros 13 e 14, respectivamente.

QUADRO 13 . Alvura das polpas após O<sub>2</sub>

Alvura O <sub>2</sub> (%ISO)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	54,6	53,6	55,7	54,4	54,6	8
Longo	53,8	54,9	53,5	55,6	54,4	8
Média	54,2	54,3	54,6	55,0	54,5	
n'	4	4	4	4		

Para a alvura após o O<sub>2</sub> (54,5% ISO) houve um ganho médio de aproximadamente 12%ISO em relação à polpa marrom (41,6%ISO), com valores bem próximos para todas as polpas.

QUADRO 14 . Viscosidade das polpas após O<sub>2</sub>

Viscosidade O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	820	827	894	941	871	8
Longo	957	928	961	946	948	8
Média	889	878	928	944	909	
n'	4	4	4	4		

A viscosidade diminuiu com o ataque de O<sub>2</sub> (909 cm<sup>3</sup>/g) sobre as cadeias de carboidratos, porém dentro de valores normais. Conservou-se a tendência da viscosidade das polpas marrons, com valores mais elevados para polpas de cozimento longo (948 cm<sup>3</sup>/g) e também para as polpas de cozimento kraft (944 cm<sup>3</sup>/g) .

### **Branqueamento das celuloses e suas características**

Com uma seqüência curta de branqueamento ECF (D E<sub>OP</sub> D), obteve-se para todas as polpas alvura superior a 89%ISO, como apresentado no Quadro 15.

QUADRO 15 . Alvura das polpas branqueadas

Alvura da Polpa Branqueada (%ISO)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	89,7	89,5	89,9	89,9	89,7	8
Longo	89,4	89,4	89,8	90,1	89,7	8
Média	89,6	89,4	89,8	90,0	89,7	
n'	4	4	4	4		

Observa-se através das médias finais de alvura que as polpas apresentaram branqueabilidade similar, independente da forma como foram produzidas no cozimento.

Pela análise do número de cor posterior (NCP), que leva em conta a diferença entre a alvura obtida e a alvura revertida, as polpas apresentaram valores dentro do esperado, para uma seqüência curta ECF do tipo  $D_0 E_{OP} D_1$ . Não foram notadas vantagens, quanto a esse parâmetro, para quaisquer das polpas (Quadro 16).

QUADRO 16 . Valores calculados para NCP

Número de Cor Posterior						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	8
Longo	0,8	0,7	0,6	0,7	0,7	8
Média	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	
n'	4	4	4	4		

A viscosidade das polpas branqueadas manteve a tendência das viscosidades das polpas marrons e deslignificada com  $O_2$ , apresentando valores mais elevados para as polpas de cozimento longo ( $752 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e para a celulose kraft ( $769 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) (Quadro 17).

QUADRO 17 . Viscosidade das polpas branqueadas

Viscosidade da Polpa Branqueada( $\text{cm}^3/\text{g}$ )						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	696	708	698	755	714	8
Longo	758	753	713	783	752	8
Média	727	731	706	769	733	
n'	4	4	4	4		

Vale observar que as diferenças dos valores de viscosidades entre polpas obtidas por cozimento normal e longo, foram menores para as polpas branqueadas ( $38 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), quando comparadas com as diferenças de viscosidades das respectivas polpas marrons ( $74 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e deslignificadas com  $O_2$  ( $77 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Isso se deve ao fato de que nas polpas marrons a celulose contém mais impurezas, como lignina e hemiceluloses, que influenciam na sua viscosidade. Ao longo das etapas, como  $O_2$  e branqueamento, essas impurezas tendem a diminuir, deixando de influenciar nos valores obtidos para a viscosidade, causando uma redução na diferença entre a viscosidade das polpas oriundas dos cozimentos normal e longo. Os valores de viscosidade estão dentro do esperado. Segundo D'ALMEIDA (12), polpas branqueadas devem mostrar valores acima de  $550 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; abaixo disso implica em decréscimo de algumas propriedades físico-mecânicas.

As hemiceluloses presentes na madeira ou polpa celulósica são quimicamente extraíveis, normalmente constituídas por açúcares poliméricos com algum grau de ramificação. São geralmente solúveis em água ou em solução alcalina e são fortemente hidrofílicas devido à presença de grupos hidroxila conforme RATNIEKS (40). A presença das hemiceluloses é de grande importância no desenvolvimento das propriedades de resistência das polpas; ajudando nas ligações das fibras, não somente por estarem presentes em suas superfícies, proporcionando uma maior disponibilidade de ligações de pontes de hidrogênio, mas também por atraírem água para o interior das fibras causando um amolecimento da estrutura fibrilar ,

segundo MILANEZ et al.(41). Na determinação das hemiceluloses, a análise que apresenta a maior correlação, de um modo geral, é a solubilidade em soda a 5% (S<sub>5</sub>).

Para a solubilidade em NaOH<sub>5%</sub>(S<sub>5</sub>) os valores obtidos (Quadro 18) mostram indiretamente que os teores de hemiceluloses estão próximos para todas as polpas, sendo que os cozimentos longos e o cozimento kraft normal apresentaram teores ligeiramente mais elevados de hemiceluloses. A celulose soda/AQ mostra os menores valores.

QUADRO 18 . Solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> das polpas branqueadas

Solubilidade em NaOH <sub>5%</sub> da Polpa Branqueada (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	8,8	8,7	9,0	9,1	8,9	8
Longo	8,7	9,4	8,9	9,6	9,1	8
Média	8,7	9,0	8,9	9,3	9,0	
n'	4	4	4	4		

Em relação às cargas químicas aplicadas (Quadro 19) e consumidas (Quadros 20 e 21) durante as etapas de branqueamento observa-se que praticamente todas foram consumidas. Pode-se afirmar que não existem diferenças significativas entre as cargas de cloro ativo total e de peróxido de hidrogênio para os diversos tratamentos.

QUADRO 19 . Cloro ativo total aplicado

Cloro Ativo Total Aplicado (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	4,54	4,55	4,40	4,59	4,52	8
Longo	4,59	4,55	4,54	4,52	4,55	8
Média	4,57	4,55	4,47	4,56	4,54	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 20 . Cloro ativo total consumido

Cloro Ativo Total Consumido (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	4,538	4,550	4,390	4,590	4,517	8
Longo	4,590	4,550	4,520	4,520	4,545	8
Média	4,564	4,550	4,455	4,555	4,531	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 21 . Peróxido de hidrogênio consumido

Peróxido de Hidrogênio Consumido (%)						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	0,497	0,498	0,485	0,498	0,495	8
Longo	0,498	0,498	0,499	0,497	0,498	8
Média	0,498	0,498	0,492	0,498	0,496	
n'	4	4	4	4		

Observando-se o Quadro 20, na etapa de dioxidação nota-se que apenas os cozimentos kraft/AQ-10% sulfidez e o cozimento soda/AQ normal apresentaram residuais, ou seja, 0,015% e 0,002% respectivamente, e ainda assim, muito pequenos. Já a etapa de peroxidação, apresentou residuais ligeiramente mais altos, mas ainda assim com elevado consumo para todas as polpas.

### **Refino e resistências das polpas branqueadas**

O Quadro 22 mostra o grau de drenabilidade das polpas sem refinar.

QUADRO 22 . °SR das polpas sem refinar

°SR Polpas sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	16	18	17	16	17	8
Longo	16	16	17	17	17	8
Média	16	17	17	17	17	
n'	4	4	4	4		

Praticamente todas as polpas apresentaram o mesmo grau de drenabilidade, sendo insignificantes as pequenas diferenças observadas.

O Quadro 23 apresenta os valores de energia necessários para se obter um grau de drenabilidade de 30°SR, para todas as polpas.

QUADRO 23 . Energia necessária para refinar as polpas a 30°SR

Energia de Refino (revoluções x 1000) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	1,82	1,40	1,45	1,45	1,53	8
Longo	2,40	1,80	1,84	1,84	1,97	8
Média	2,11	1,60	1,65	1,65	1,75	
n'	4	4	4	4		

A energia de refino está intimamente ligada a teores de hemiceluloses e à rigidez das fibras. Teoricamente, polpas com teores mais altos de hemiceluloses refinam mais facilmente, requerendo menos energia para a refinação, conforme MILANEZ et al.(41). Neste estudo porém, isto não aconteceu. Através dos dados obtidos observa-se que a energia necessária para refinar as polpas do cozimento longo (1970 revoluções) é cerca de 30% mais alta, quando comparada com as polpas de cozimento normal (1530 revoluções). Os teores de hemicelulose são mais altos para os cozimentos longos, portanto, era de se esperar que suas celuloses refinassem mais facilmente, o que não ocorreu. Uma hipótese para se explicar esse fato decorre do comportamento da fibra durante os diferentes cozimentos (longo e normal). No final do cozimento normal devido as condições serem mais drásticas a reação pode ser interrompida e as hemiceluloses podem depositar-se por reprecipitação nas superfícies das fibras, facilitando assim, a ação de refino. É possível que as razões sejam então topoquímicas e não de quantidades.

O cozimento soda/AQ necessita de maior energia de refino (cerca de 30% a mais) quando comparado ao kraft e kraft/AQ. Esse aumento, assim como a diferença de energia



existente entre cozimento normal e longo, pode ser melhor observado na Figura 1. Cabe ressaltar que a tendência da curva é exatamente a mesma para os diferentes tipos de polpa.

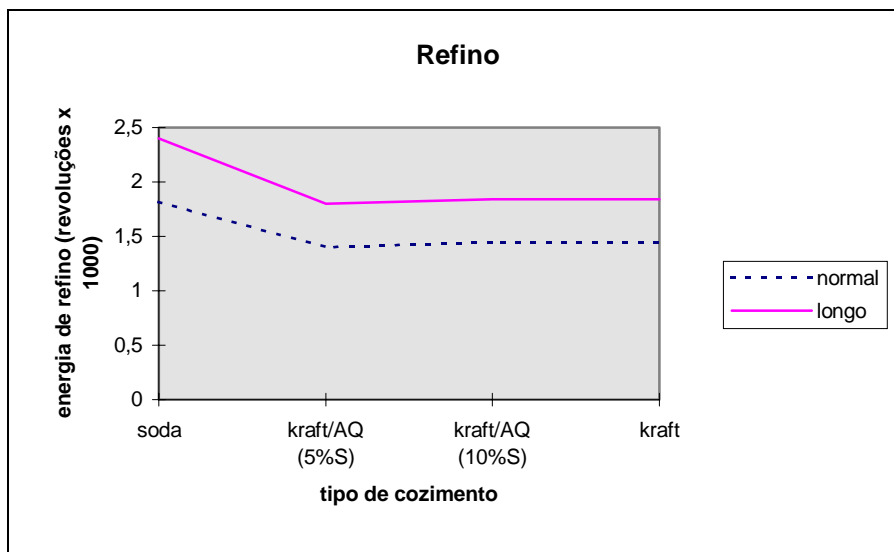


FIGURA 1: Energia de refino para atingir 30°SR necessária às diferentes polpas

Os resultados obtidos para a resistência à tração são apresentados nos Quadros 24 e 25, respectivamente para tração da polpa sem refinar e refinada a 30°SR.

QUADRO 24 . Resistência à tração das polpas sem refinar

Tração (N.m/g) - Polpa sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	20,6	21,6	23,6	25,2	22,8	8
Longo	25,0	32,3	29,4	30,1	29,2	8
Média	22,8	27,0	26,5	27,7	26,0	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 25 . Resistência à tração das polpas refinadas a 30°SR

Tração (N.m/g) - Polpas a 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	69,3	75,7	70,6	72,0	71,9	8
Longo	67,7	66,5	67,2	71,7	68,3	8
Média	68,5	71,1	68,9	71,9	70,1	
n'	4	4	4	4		

Observando-se os Quadros 24 e 25, nota-se uma inversão de comportamento entre as polpas sem refinar e refinadas. Conforme já observamos, as celuloses dos cozimentos longos

possuem maior viscosidade e devem ser menos atacadas quanto à estrutura e quantidade de carboidratos. Por esse motivo no nível zero de refino, ou seja, sem refinar, ocorreu melhor ligação entre fibras e melhor resistência à tração. Já a 30°SR, devido à suposta localização topoquímica preferencial das hemiceluloses nas superfícies das fibras para as celuloses dos cozimentos normais, estas mostravam maior inter-ligação de fibras e resistência ligeiramente melhor. Quanto à influência da sulfidez, apenas os cozimentos soda/AQ, em ambas formas de cozimento, mostraram valores menores (22,8 e 68,5 N.m/g) que os demais. Pode se dizer que a sulfidez entre 5 a 20%, desde que bem associada à antraquinona, não afeta a resistência à tração das celuloses. As polpas ensaiadas não apresentaram variações em relação à elongação, obtendo-se valores aproximados para todos os cozimentos. Os dados estão apresentados nos Quadros 26 e 27. Os resultados obtidos para a resistência ao estouro são mostrados nos Quadros 28 e 29.

QUADRO 26 . Elongação das polpas sem refinar

Elongação (%) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	2,1	2,2	2,1	2,2	2,2	8
Longo	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	8
Média	2,1	2,2	2,2	2,2	2,1	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 27 . Elongação das polpas a 30°SR

Elongação (%) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	3,9	3,9	3,5	3,9	3,8	8
Longo	4,0	3,9	4,2	4,1	4,1	8
Média	4,0	3,9	3,9	4,0	3,9	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 28 . Resistência ao estouro das polpas sem refinar

Estouro (kPa.m2/g) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	1,0	1,6	1,4	1,5	1,4	8
Longo	0,8	0,8	0,9	1,1	0,9	8
Média	0,9	1,2	1,2	1,3	1,1	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 29 . Resistência ao estouro das polpas a 30°SR

Estouro (kPa.m2/g) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	5,4	5,8	5,9	5,9	5,8	8
Longo	5,6	5,1	5,0	5,4	5,3	8
Média	5,5	5,5	5,5	5,7	5,5	
n'	4	4	4	4		

O comportamento das polpas em relação à resistência ao estouro foi semelhante nos níveis não refinado e refinado. A única celulose diferenciada, quanto ao efeito da sulfidez, era a obtida no processo soda/AQ, com valores menores de resistência ao estouro. Por outro lado, para o estouro, as celuloses obtidas pelo cozimento longo eram inferiores em cerca de 8 a 10% nos dois níveis.

Os melhores resultados para resistência ao rasgo foram encontrados para as celuloses kraft e para as celuloses normais, quanto à forma de cozimento. Para a resistência ao rasgo, a celulose soda/AQ teve desempenho similar às celuloses com baixa sulfidez, exceto no nível não refinado, quando mostrou menor resistência (5,1 mN.m<sup>2</sup>/g). Os resultados apresentam-se nos Quadros 30 e 31.

QUADRO 30 . Resistência ao rasgo das polpas sem refinar

Rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	5,7	7,9	6,9	7,7	7,1	8
Longo	4,4	5,2	5,0	5,5	5,0	8
Média	5,1	6,6	6,0	6,6	6,0	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 31 . Resistência ao rasgo das polpas a 30°SR

Rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	12,6	13,0	12,4	13,2	12,8	8
Longo	11,5	12,8	11,5	13,7	12,4	8
Média	12,1	12,9	12,0	13,5	12,6	
n'	4	4	4	4		

Os valores obtidos para volume específico das celuloses não refinadas e refinadas a 30°SR encontram-se nos Quadros 32 e 33.

QUADRO 32 . Volume específico das polpas sem refinar

Volume Específico (cm <sup>3</sup> /g) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	2,39	2,13	2,25	2,18	2,24	8
Longo	2,36	2,34	2,25	2,21	2,29	8
Média	2,38	2,24	2,25	2,20	2,26	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 33 . Volume específico das polpas a 30°SR

Volume Específico (cm <sup>3</sup> /g) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	1,63	1,62	1,61	1,67	1,63	8
Longo	1,59	1,65	1,63	1,61	1,62	8
Média	1,61	1,64	1,62	1,64	1,63	
n'	4	4	4	4		

Para as polpas sem refino, nota-se nítida vantagem para a celulose soda/AQ, com maior volume específico (2,38 cm<sup>3</sup>/g). Com o refino, as diferenças diminuíram e todas as celuloses foram equivalentes.

Os resultados encontrados para resistência ao ar Gurley estão aproximados, tanto entre as formas de cozimento, como nas diferentes sulfidez, notando-se porém, uma inversão dos valores médios da polpa não refinada para a refinada, no cozimento longo (Quadros 34 e 35). Entretanto, levando em conta a variabilidade dessa propriedade e os efeitos práticos desses resultados, pode-se afirmar que os valores da resistência ao ar Gurley das celuloses obtidas por diferentes sulfidez não mostram evidências de se diferenciarem. Já a nível de 30°SR, as celuloses obtidas por cozimento normal foram mais porosas em relação ao cozimento longo, uma vez que a resistência à passagem de ar através da folha foi menor (8,0 s/100 cm<sup>3</sup>).

QUADRO 34 . Resistência ao ar Gurley das polpas sem refinar

Resistência ao Ar (s/100 cm <sup>3</sup> ) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	1,3	1,8	1,5	1,6	1,6	8
Longo	1,0	1,1	1,3	1,4	1,2	8
Média	1,2	1,5	1,4	1,5	1,4	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 35 . Resistência ao ar Gurley das polpas a 30°SR

Resistência ao Ar (s/100 cm <sup>3</sup> ) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	8,2	7,8	8,2	7,8	8,0	8
Longo	8,3	7,3	9,3	9,3	8,6	8
Média	8,3	7,6	8,8	8,6	8,3	
n'	4	4	4	4		

Em relação à ascensão capilar Klemm, novamente as polpas apresentaram resultados semelhantes, com exceção ao cozimento kraft, para o nível não refinado (95 mm/10 min). Com o refino, todas as polpas praticamente se equívalem (Quadros 36 e 37).

QUADRO 36 . Ascensão capilar Klemm das polpas sem refinar

Ascensão Capilar Klemm (mm/10min) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	98	97	99	93	97	8
Longo	104	103	100	97	101	8
Média	101	100	100	95	99	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 37 . Ascensão capilar Klemm das polpas a 30°SR

Ascensão Capilar Klemm(mm/10min) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	43	42	41	47	43	8
Longo	42	51	43	45	45	8
Média	43	47	42	46	44	
n'	4	4	4	4		

Os resultados obtidos para a opacidade das polpas não refinadas e refinadas a 30°SR estão apresentados nos Quadros 38 e 39.

QUADRO 38 . Opacidade das polpas sem refinar

Opacidade (%) - Sem Refinar						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	82,8	80,8	82,2	80,7	81,6	8
Longo	81,2	81,0	81,0	81,0	81,1	8
Média	82,0	80,9	81,6	80,9	81,3	
n'	4	4	4	4		

QUADRO 39 . Opacidade das polpas a 30°SR

Opacidade (%) - 30°SR						
Forma de Cozimento	Sulfidez (%)				Média	n
	0	5	10	20		
	soda/AQ	kraft/AQ	kraft/AQ	kraft		
Normal	76,3	79,4	77,1	77,1	77,5	8
Longo	75,5	76,3	75,9	75,8	75,9	8
Média	75,9	77,9	76,5	76,5	76,7	
n'	4	4	4	4		

Observando-se os resultados obtidos para a opacidade, a celulose soda/AQ mostrou opacidade superior aos demais níveis de sulfidez (82,0%) quando não refinada, mas não conseguiu mantê-la após o refino. Os valores de opacidade foram muito semelhantes para as celuloses kraft/AQ e kraft. As polpas de cozimento longo mostraram menor opacidade ao nível 30°SR. Como elas necessitavam de maior energia para alcançar esse nível de refino, é possível que o grau de colapsamento de algumas fibras tenha sido maior, diminuindo assim, a opacidade.

## CONCLUSÕES

O processo kraft/AQ com baixa sulfidez (5 e 10%) em cozimentos normal e longo apresentou grande viabilidade como alternativa ao processo kraft convencional, tanto por manter as características finais desejadas de resistência para as polpas branqueadas, bem como por apresentar um bom rendimento de cozimento.

O processo kraft convencional deve ser utilizado quando se visa alcançar maiores viscosidades e/ou resistência ao rasgo, da polpa. É possível que o processo kraft/AQ com baixa sulfidez também possa ter essas exigências melhoradas através de um estudo de otimização, que pode incluir outras dosagens de antraquinona. Entretanto, isso não foi objetivo deste estudo.

No cozimento à baixa temperatura (cozimento longo), o maior consumo de energia necessária à refinação da polpa pode ser compensado pelo ganho em produção e pela boa qualidade da polpa, perfeitamente aceitável comercialmente. Deve ficar claro que a alteração na forma de cozimento, saindo do tradicional para cozimentos longos a mais baixas temperaturas, traz vantagens, mas também acarreta algumas modificações no comportamento da celulose. O fabricante e o usuário devem estar conscientes e atentos a isso.

O cozimento soda/AQ apresentou resultados em geral inferiores aos demais, em ambas as formas de cozimento, porém não em uma faixa que desaconselhe seu uso. Algumas desvantagens desapareceram com o refino, principalmente as propriedades dependentes da ligação entre fibras. Por outro lado, o processo soda/AQ mostra potencial para produção de celulose branqueada com volume específico e opacidade mais altos para ser utilizada sem refinar. Devido ao fato de não apresentar sulfidez alguma, o processo demonstrou potencial de utilização em instalações industriais com problemas ambientais de odor.

Todas as celuloses branquearam bem, mostrando que as diferenças em sulfidez, em antraquinona e na forma de cozimento, não são suficientemente importantes para alterar a branqueabilidade.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à indústria KLABIN RIOCELL e à UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA pelo apoio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OLIVEIRA FILHO, A. C, LIMA, E. R., SILVA, F. G. et al. Controle das emissões atmosféricas: uma preocupação permanente do setor. Revista O Papel, São Paulo, n.09, p.84, 1996.
2. GOMIDE, J. L., VIVONE, R. R., MARQUES, A. R. **Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.*** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1987, São Paulo. Anais... São Paulo: ABCP, 1987.

3. GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C., COLODETE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2, p.203-214, 1980.
4. SILVA JR, F. G. **Conversão do processo kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9-10-dihidroxi-antraceno) para madeira de eucalipto**. Piracicaba: USP/ESALQ, 1994. 172p. Dissertação (Mestrado em Ciências- Ciência e Tecnologia da Madeira). - Universidade de São Paulo, 1994.
5. FOELKEL, C. E. B., HERRERA, J., VESZ, J. B. et al. **Controle das emissões de H<sub>2</sub>S no forno de cal através de suas variáveis operacionais**. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 3., 1983, São Paulo. Anais. São Paulo, ABCP, 1983.
6. GOMIDE, J. L., OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v.3, n.2, p.208-220, 1979.
7. BUSNARDO, C. A., GONZAGA, J. V. , PEREIRA, J. C. **Antraquinona: características e testes para a obtenção de uma dispersão estável**. Guaíba: Riocell, 1982. 21p. (Relatório Técnico).
8. FOELKEL, C. E. B., BUSNARDO, C. A., RATNIEKS, E. et al. **Processo kraft-antraquinona: estudo de influência da sulfidez**. Guaíba: Riocell, 1987. 17p. (Relatório Técnico 118).
9. BLAIN, T. J. **Anthraquinone pulping: fifteen years after**. Boston: Tappi Pulping Conference, 1992.
10. LIMA, A. F., TURQUETTI, A., BARRETO, F. et al. **Antraquinona para redução das emissões TRS: a experiência da Riocell**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1993, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1993.
11. DIAS, R. L. V. **Antraquinona, polissulfeto, oxigênio, e hipoclorito- fatores para redução do consumo de energia no refino das polpas de eucalipto**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1979, São Paulo. Anais... São Paulo, 1979.
12. D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1988. 559p.
13. MARQUES, A. R. **Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de eucalipto**. Viçosa: UFV, 1979. 63p. Tese (Mestrado em Ciências Florestais). - Universidade Federal de Viçosa, 1979.
14. FOELKEL, C. E. B. **Processo kraft**. In: Química dos processos de produção de celulose. Belo Oriente, Cenibra/UFV, 1977, 73p.
15. DONATO, E. M. O uso de dióxido de cloro na expansão da Cenibra. **Revista O Papel**, São Paulo, n.7, p.54, 1996.
16. HOBBS, A. Turning weakness into strength. **American Papermaker**, Atlanta, v.59, n.10, p.22, 1996.
17. FERREIRA, A. G., DON, J. V. D. **Cozimento modificado, deslignificação por oxigênio, branqueamento e efluentes: Polpas de *Eucalyptus***. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25-29 nov. 1991, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1991.
18. BUSNARDO, C. A., FOELKEL, C. E. B. **Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I. Penetração**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 26-30 nov. 1979, São Paulo. Anais... São Paulo: ABCP, 1979.
19. TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Analysis of soda and sulfate black liquor**. Atlanta, 1994. 4p. (T625 cm-85).
20. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Pulps: determination of kappa number**. Genève, 1981. 4p. (ISO 302 : 1981).
21. ---. **Cellulose in dilute solutions: determination of limiting viscosity number. Part 1: Method in cupriethylene- diamine (CED) solution**. Genève, 1981. 11p. (ISO 5351-1 : 1981).
22. ---. **Paper and board: measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness)**. Genève, 1977. 4p. (ISO 2470 : 1977).
23. LORAS, V. Bleaching. In: CASEY, J.P. **Pulp and paper: chemistry and chemical technology**. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1980. p. 633-734.

24. FOELKEL, C. E. B. [Número de cor posterior]. [S. l. :s. n.] 1997. Comunicação pessoal.
25. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Pulps**: determination of alkali solubility. Genève, 1982. 4p. (ISO 692 : 1982).
26. ---. **Pulps**: Laboratory beating- Part 2: PFI mill method. Genève, 1979. 5p. (ISO 5264-2 : 1979).
27. ---. **Pulps**: determination of drainability. Part 1: Schopper-Riegler method. Genève, 1979. 5p. (ISO 5267-1 : 1979).
28. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Forming handsheets for physical tests of pulp**. Atlanta, 1994. 3p. (T205 om-88).
29. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Paper and board**: determination of tensile properties. Part 1: constant rate of loading method. Genève, 1992. 5p. (ISO 1924-1 : 1992).
30. ---. **Paper and board**: determination of tensile properties. Part 2: constant rate of elongation method. Genève, 1992. 6p. (ISO 1924-2 : 1994).
31. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Bursting strength of paper**. Atlanta, 1994. 4p. (T403 0m-91).
32. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Paper**: determination of tearing resistance (Elmendorf method). Genève, 1980. 8p. (ISO 1974 : 1990).
33. RIOCELL. **Papel**: espessura e volume. Guaíba, 1994d, 6p. (DT 8020-07-113-3).
34. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Air resistance of paper**. Atlanta, 1994. 3p. (T460 om-88).
35. RIOCELL. **Polpa**: ascensão capilar. Guaíba, 1997, 5p. (DT 8020-07-172-3).
36. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Paper and board**: determination of grammage. Genève, 1979, 4p. (ISO 536 : 1979).
37. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Thickness (capiler) of paper, paperboard and combined board**. Atlanta, 1989. 3p. (T411 om-89).
38. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Paper and board**: determination of opacity- Diffuse reflectance method. Genève, 1977, 5p. (ISO 2471 : 1977).
39. FERREIRA, G. W. **Qualidade da celulose kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunnii* Maiden plantado em cinco espaçamentos em relação ao *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus saligna* Smith**. Santa Maria: UFSM, 1996. 128p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). - Universidade Federal de Santa Maria, 1996.
40. RATNIEKS, E. **Alterações no refino e no teor de hemicelulose da polpa**. Guaíba: Riocell, 1993. 14p. (Relatório Técnico).
41. MILANEZ, A. F., BARTH, P. P. O., PINHO, N. C., et al. **Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1982, São Paulo. Anais... São Paulo: ABCP, 1982.