



ABTCP-TAPPI 2000

Congresso Internacional de Celulose e Papel
23 a 26 de Outubro de 2000
São Paulo - Brasil

Pulp and Paper International Congress
October 23rd to 26th, 2000
Sao Paulo - Brazil

Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft



Elias Salvador
BAHIA SUL CELULOSE

Rubens Chaves de Oliveira
Jorge Luiz Colodette
José Lívio Gomide
UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Português / Portuguese



Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft

Elias Salvador - BAHIA SUL CELULOSE - Mucuri, Brasil

Rubens Chaves de Oliveira

Jorge Luiz Colodette

José Lívio Gomide

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Extrato

O efeito da deslignificação com oxigênio, antes e após o branqueamento foi avaliado em quatro tipos de polpas kraft. Uma polpa composta de uma mistura de Spruce e Pine, uma polpa de Southern Pine, duas polpas de eucalipto, sendo uma produzida pelo processo kraft modificado, ITC (Isothermal Cooking). Inicialmente, foram determinadas as características morfológicas das fibras, número kappa, viscosidade, alvura e o teor de metais (Fe, Cu, Mg, Mn e Ca) das polpas. Posteriormente, as polpas foram pré-deslignificadas com oxigênio em único e em duplo estágio e branqueadas pela sequência ECF (Elemental Chlorine Free), DEopDD. As propriedades físico-mecânicas das polpas (kraft, kraft-O, kraft-(OO)), e das polpas (kraft-DEopDD, kraft-ODEopDD e kraft-(OO)DEopDD), foram avaliadas em função do índice de tração. Verificou-se que o efeito da deslignificação com oxigênio não é igual e generalizado para todos os quatro tipos de polpas. A intensidade do seu efeito depende das características tecnológicas de cada matéria-prima. O efeito foi mais pronunciado em polpas não branqueadas. Nestas polpas, seu efeito, quando não beneficiou, também não prejudicou as propriedades que dependem da flexibilidade e do potencial de ligações das fibras. As propriedades que dependem do potencial de rigidez das fibras tendem a ser prejudicadas. Em geral, o efeito da deslignificação com oxigênio, observado para as polpas não branqueadas, foi minimizado ou não se manifestou após o branqueamento. As pequenas diferenças encontradas nas propriedades, em termos práticos, são irrelevantes. A opção de deslignificar as polpas com oxigênio em único ou em duplo estágio, em termos práticos, não diferencia os valores de propriedades entre suas polpas.

Palavras Chave: Deslignificação, Oxigênio, Branqueamento, Propriedades -
Delignification, Oxygen, Bleaching, Properties.

1. Introdução

É reconhecido no meio celulósico-papeleiro que as fibras de madeiras possuem características peculiares que contribuem de forma favorável para a qualidade de inúmeros tipos de papéis. Devido às melhorias qualitativas, adequação ambiental, redução de custos de produção e demandas mercadológicas, as empresas e instituições de pesquisa passaram a se dedicar ao melhoramento da madeira. Entretanto, não é suficiente produzir florestas com boa qualidade para a produção de celulose. É necessário que o processamento desta matéria-prima durante as fases de cozimento e de branqueamento seja adequado para o máximo aproveitamento do seu potencial, para a produção de papéis.

O branqueamento de polpas kraft com compostos derivados do oxigênio, como ozônio e peróxido de hidrogênio está cada vez mais evidente, e a tendência é que tais reagentes dominem as plantas de branqueamento do futuro.

O oxigênio, devido ao seu baixo custo e eficiência deverá ser usado cada vez mais em várias etapas de processos de branqueamento ECF e TCF, como pré-deslignificação com oxigênio em único estágio (O) ou em dois estágios (OO), extração oxidativa com oxigênio (Eo) e/ou peróxido de hidrogênio (Eop) e branqueamento com peróxido pressurizado (PO).

A deslignificação com oxigênio após a polpação kraft é hoje uma tecnologia estabelecida. Muitos estudos tem sido feitos sobre a pré-deslignificação com oxigênio visando a redução dos reagentes de branqueamento, da toxidez dos efluentes, melhoria da viscosidade da polpa branqueada, etc. Entretanto, são poucos os estudos que foram desenvolvidos com o objetivo de investigar a influência que a pré-deslignificação com oxigênio exerce sobre as propriedades das polpas. Propriedades estas, fundamentais para sua comercialização. Como atualmente questionado, os possíveis reflexos nas propriedades dos papéis, podem ocorrer devido à degradação dos carboidratos e a perda de viscosidade da polpa, causadas pela pré-deslignificação com oxigênio. Estas situações podem ter início pela oxidação de grupos alcoólicos situados nas cadeias de celulose e hemiceluloses. Essa oxidação requer oxidantes de alto poder como é o caso do radical hidroxila, gerado no processo pela redução do oxigênio. A reação de oxidação, consiste do ataque do radical hidroxila nas hidroxilas ligadas ao carbono (C₂, C₃ ou C₆) da molécula de celulose. A estrutura iônica radicalar formada é então atacada pelo oxigênio, presente no meio de reação, com formação de uma carbonila e a liberação de um radical com conseqüente fragmentação da cadeia de celulose ou hemicelulose (GRATZL, 1990).

Por outro lado, a deslignificação com oxigênio tem como finalidades alvejar a polpa, remover extrativos saponificáveis em meio alcalino, e, principalmente, degradar e dissolver fragmentos de lignina residual presentes na polpa após a polpação kraft. No entanto, não é suficiente apenas estudar o efeito da pré-deslignificação com oxigênio e transferir os resultados deste estudo à comunidade de forma generalizada. Tratamentos semelhantes para matérias-primas diferentes podem mostrar que seus potenciais tecnológicos de qualidade papelreira diferem. Portanto, neste estudo procuramos utilizar polpas que representam de forma diversificada as espécies mais empregadas para o setor de celulose e papel.

O objetivo deste estudo é investigar o efeito do pré-tratamento com oxigênio em único e em duplo estágio nas propriedades físico-mecânicas de quatro polpas kraft provenientes de diferentes matérias-primas. As polpas foram testadas e analisadas após o cozimento, após a pré-O₂ em único e em duplo estágio e após o branqueamento pela seqüência DEopDD a uma alvura de 90,5 ± 0,5 % ISO.

2. Revisão de literatura

Várias literaturas existentes sobre qualidade de matéria-prima abordam a influência de suas características químicas, físicas e anatômicas nas propriedades de polpação e da produção de papéis (CARPIM et al., 1987; DE VASCONCELLOS DIAS e CLÁUDIO-DA-SILVA JR., 1985). Na prática os procedimentos de seleção da madeira, levando-se em consideração, principalmente, a sua densidade básica e seu comportamento na etapa de cozimento (rendimento em celulose), trouxeram aumentos significativos de produtividade (DEMUNER e BERTOLUCCI, 1993). O conhecimento da importância de variáveis tecnológicas e de processo (cozimento, deslignificação com oxigênio e branqueamento) sobre a qualidade final da polpa tem também sido reportado. Estudos têm sido realizados no sentido de identificar as perdas nas propriedades de resistência da fibra ao longo do processo (MACLEOD, 1987 e PAAVILAINEN, 1994).

A prática de obtenção de números kappas baixos após o cozimento tem sido utilizada pelas indústrias, objetivando a redução de impacto ambiental. Além das modificações em etapas de branqueamentos e a necessidade de aumento de produtividade, tem levado a redefinições de parâmetros de processos, a considerar a qualidade da madeira como fundamental. Um exemplo prático desta observação é a otimização do grau de deslignificação final das polpas kraft/kraft-O. É conhecido que o rendimento da polpação kraft é melhorado com a obtenção de polpas com números kappas elevados (LEITE e KIVIAHO, 1994). Outro fator que tem sido considerado importante, e observado em polpas kraft de maiores números kappas, é o maior teor de hemiceluloses, os quais contribuem para um menor consumo de energia em procedimentos de refino da polpa (GENCO et al., 1990). Outro parâmetro que tem mostrado ser de grande influência na qualidade da polpa é a utilização de compostos à base de oxigênio no branqueamento da polpa. Estes compostos são sensíveis à presença de metais de transição, os quais são fortes catalizadores para sua decomposição, desencadeando a formação de radicais livres altamente reativos. Tais radicais provocam uma sensível queda de viscosidade, podendo reduzir a qualidade da polpa (JAYAWANT e DE GRAW, 1994).

A viscosidade é uma das propriedades usadas como referência da qualidade de polpas. Os métodos de determinação da viscosidade, são tradicionalmente adotados como referência do grau de degradação química da celulose causada pelos processos de cozimento e de branqueamento. Entretanto, existe muita controvérsia quanto à validade deste parâmetro como um indicador das propriedades físico-mecânicas das polpas (COLODETTE et al., 1993; MILANEZ, 1980; KAPPEL et al.,

1994; SHIN e MERA, 1994; MACLEOD, 1994). As correlações entre viscosidade e resistência são incertas e dependem dos processos de cozimento e branqueamento empregados (SANSÍGOLO, 1988).

O desenvolvimento de novos processos de polpação e de branqueamento, baseados em modificações dos processos convencionais ou no uso de novos reagentes, tem despertado a atenção para o relacionamento entre a viscosidade da polpa obtida e suas propriedades de resistência. Informações divergentes das tradicionais têm sido obtidas e, de um modo geral, indicando que o valor da viscosidade isoladamente é um fraco indicativo da resistência da polpa (CARNEIRO et al., 1995)

Diversos trabalhos indicam que as modificações de processos de cozimento ou novas sequências de branqueamento muitas vezes conduzem a viscosidades menores, porém, em muitos casos as propriedades de resistência são preservadas ou até mesmo melhoradas (CARNEIRO, 1991; GOTTIEB et al., 1994; 1991 e OLM et al., 1994). Essa tendência tem sido observada em especial quando se comparam sequências de branqueamento TCF com outras sequências tradicionais (COLODETTE et al., 1993; SHIN e MERA, 1994 e ANDREWS, 1989).

Estudos do efeito da degradação na resistência de polpa kraft de conífera, mostram que, a uma dada viscosidade e respectivo peso molecular dos carboidratos, as fibras da polpa degradada com oxigênio/álcali são menos deformadas e mais resistentes do que aquelas tratadas por álcali a uma alta temperatura. Temperatura e modificação química durante o tratamento podem ser de maior importância para a resistência das fibras do que o tamanho da cadeia polimérica de carboidratos (SJOHLM et al., 1997).

2.1. Qualidade da polpa kraft não branqueada

Dahl, nos anos 70 do século passado, descobriu que adicionando sulfeto de sódio como um ingrediente extra no licor de cozimento soda poderia ter um cozimento mais rápido e mais seletivo para a remoção da lignina. Como resultado, obteve um significativo aumento nas propriedades de resistência da polpa (CYR et al., 1989). Nasceu assim, o processo de cozimento kraft, que atualmente, é adotado pela grande maioria das fábricas de celulose.

Com relação aos equipamentos, a polpação kraft passou através de várias gerações de digestores, até que finalmente, nos anos 50 deste século, a Kamyr desenvolveu digestores contínuos que vieram a dominar o campo da polpação kraft (CYR et al., 1989).

Embora o processo kraft não mostre qualquer limitação quanto à espécie de matéria-prima fibrosa, produzindo celulose de qualquer material vegetal, evidentemente a qualidade e a quantidade de celulose obtida varia conforme a espécie.

O processo kraft mostra-se como o mais importante processo para deslignificar madeiras de espécies de eucalipto, *Pinus*, *Araucária* e outros. Outras matérias-primas fibrosas como bagaço-de-cana, bambu, etc podem ser empregadas. Qualquer tipo de vegetal fibroso é possível de ser tecnicamente empregado no processo kraft. No entanto, das matérias-primas utilizadas, a madeira é a mais importante. Os principais tipos de madeira comercialmente empregados podem ser classificados entre coníferas e folhosas. As coníferas se caracterizam por possuírem fibras longas e as folhosas, fibras curtas. Conseqüentemente, produzem celuloses com características diferentes. A celulose proveniente de coníferas mostra uma maior resistência ao rasgo e aquela proveniente de folhosas uma satisfatória resistência à tração e ao arrebentamento e um maior rendimento em celulose.

O controle do grau de deslignificação da madeira e das propriedades da polpa, nas fábricas kraft, são, geralmente, realizados satisfatoriamente, apesar de ocorrerem variações, às vezes substanciais, entre os cozimentos. Essas variações são normalmente explicadas como devido a variações imprevisíveis e incontroláveis na qualidade da madeira. A qualidade da madeira, sem dúvida, afeta a polpação, mas não deve ser utilizada como explicação e justificativa únicas da variabilidade da polpa. A variação das condições de polpação, durante a produção, é, muitas vezes, a causa da variabilidade das características da polpa (GOMIDE e COLODETTE, 1983).

A composição química da polpa não branqueada varia de acordo com a carga de álcali utilizada no cozimento. Com o aumento da carga de álcali, o teor de hemiceluloses na polpação de madeiras de fibras curtas tende a diminuir, o que induz a uma queda no rendimento em polpa (RYDHOLM, 1965). Entretanto, segundo GRACE et al. (1989), as condições específicas empregadas no processo kraft, combinadas com a natureza química e física peculiares da madeira a ser processada, determinam a composição química e física da polpa resultante. CHIANG et al., (1988) com estudo comparativo entre madeira de folhosa e conífera para produção de polpa kraft, conclui que o consumo de álcali ativo é maior para conífera do que para folhosa e que esta razão pode ser atribuída à natureza reativa da lignina de folhosa.

Segundo OLIVEIRA et al., (1980), as misturas de madeiras de *Pinus Strobus* e *E. urophylla* para cozimento kraft são viáveis e permitem a obtenção de polpas com qualidades diferentes, sendo que a proporção ideal de cada espécie na mistura depende das características desejadas do produto

final. Em razão das diferenças de características químicas e anatômicas, as madeiras se comportam de modo diferente durante a deslignificação e transmitem suas características à polpa final. A madeira de *Pinus Strobus* que contém mais lignina, é de mais difícil deslignificação que a de *E. urophylla*, necessitando de condições mais drásticas de cozimento. A madeira de *Pinus strobus*, por apresentar menor densidade e menores rendimentos, quando deslignificada em mistura com *E. urophylla* ocasiona maior consumo de madeira por tonelada do produto final.

A vantagem proporcionada pelas fibras longas do pinus, em termos de propriedades mecânicas, é a maior resistência ao rasgo, à tração e ao arrebatamento, no início de refino. As desvantagens conferidas pelo *Pinus strobus* em mistura na polpa são o tempo de refino mais elevado para atingir o grau de refino preestabelecido e menor resistência à tração, em altos níveis de refino.

2.2. Qualidade da polpa após deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio, introduzida comercialmente nos anos setenta, atualmente é considerada uma tecnologia bem estabelecida e importante na produção de polpas ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free), com redução do impacto ambiental e com baixo custo operacional (McDONOUGH, 1986). De acordo com PARSAD et al. (1994), a remoção da lignina na etapa de deslignificação com oxigênio e álcali é mais seletiva do que a polpação convencional.

No entanto, quando comparado com outros reagentes como por exemplo o dióxido de cloro, a dificuldade em ter uma eficiente transferência de massa e a pouca seletividade são os aspectos considerados fundamentais na etapa de deslignificação com oxigênio (McDONOUGH, 1986). Segundo este autor o problema da seletividade surge da tendência natural de o oxigênio formar radicais livres de alta reatividade, que podem atacar a celulose, conforme é mostrado na Figura 1, e outros carboidratos, além da lignina. Portanto, o conhecimento das reações das espécies derivadas do oxigênio com a lignina e com os carboidratos se faz necessário para alcançar alta seletividade. O problema com a transferência de massa é causado pelo sistema heterogêneo de reação (gás-líquido-sólido) e pela baixa solubilidade do oxigênio em meio aquoso (HSU e HSIEH, 1987; LIEROP, 1995).

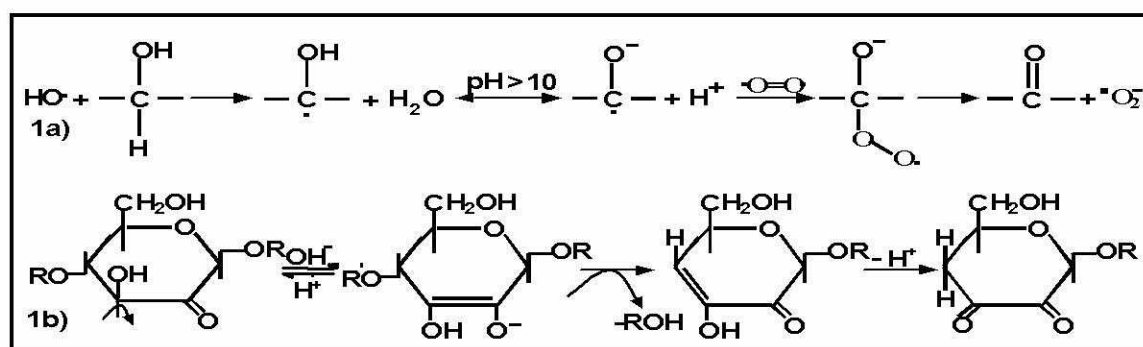


Figura 1. Mecanismo de formação das carbonilas pelo ataque dos radicais aos carboidratos (1a) com posterior ruptura das ligações glicosídicas em meio alcalino no estágio de pré-deslignificação com oxigênio (1b).

A etapa de deslignificação com oxigênio é utilizada entre a polpação e o branqueamento. Quimicamente, o oxigênio atua de preferência em estruturas fenólicas livres da lignina, provocando sua fragmentação, resultando, assim, em estruturas mais solúveis e de mais fácil remoção (SINGH, 1979).

Segundo Hartler et al. (1970), citados por McDONOUGH (1986), no cozimento, tanto a deslignificação quanto a degradação dos carboidratos são substancialmente aceleradas pelo aumento da concentração de álcali. Com respeito à deslignificação causada pelo oxigênio, McDONOUGH (1986) revela que, como as reações com os carboidratos são de maneira aleatória, existe pouco ou nenhum efeito no rendimento da polpa; contudo sua viscosidade é reduzida, podendo reduzir também a resistência da polpa. A redução do rendimento em polpa pode ser causada pela reação de despolimerização terminal, considerando que o meio é alcalino. Entretanto, o oxigênio contribui para redução desse tipo de reação, pois oxida os grupos terminais redutores dos carboidratos, tornando-os em formas mais estáveis.

2.3. Deslignificação com oxigênio

A pré-deslignificação com oxigênio também denominada "pré-O₂" realizada na polpa após o cozimento, é um processo industrial já estabelecido. Desde o início dos anos 70, o oxigênio tem sido

utilizado no processo de pré-branqueamento de polpa celulósica antes do primeiro estágio de branqueamento. Nos dois sub-ítem posteriores é discutido as formas mais usuais de deslignificação de polpas com oxigênio.

2.3.1 . Deslignificação com oxigênio em único estágio (O)

A deslignificação com oxigênio pode remover cerca de 50% da lignina sem afetar significativamente os carboidratos. Um estágio envolvendo cloração, por outro lado, realizado com cloro ou dióxido de cloro, ou pela combinação de ambos, pode remover mais de 90% da lignina. Mas, mesmo possuindo uma baixa capacidade de remoção de lignina, comparando-se com compostos a base de cloro, o uso da deslignificação com oxigênio tem crescido muito nos últimos anos, motivado principalmente por restrições ambientais. A redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO) e da cor do efluente tornou-se uma necessidade no final dos anos 60, e o uso do oxigênio foi a principal alternativa para se atingir tal objetivo.

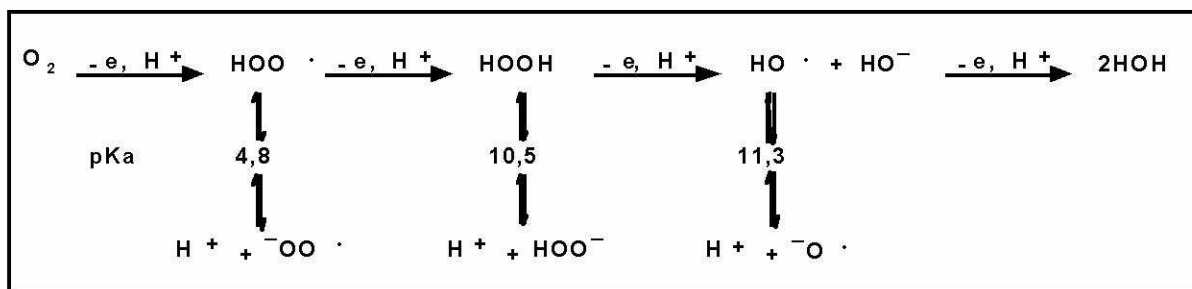


Figura 2 – Etapas de redução do oxigênio com ocorrência de radicais livres

Existem obstáculos para a aplicação da deslignificação com oxigênio, como por exemplo a baixa seletividade do processo. A degradação dos carboidratos causada, principalmente, por radicais livres formados durante o processo (Figura 2), contribui para a baixa seletividade da deslignificação com oxigênio. No entanto, existem muitas vantagens quando o oxigênio é utilizado para a deslignificação, principalmente quando utilizado em sistemas não convencionais de branqueamento (JOHNSON et al., 1993; LIEROP, 1995).

Durante o cozimento kraft, o processo de deslignificação resulta em fragmentos de lignina que são solúveis em álcali. Essa solubilidade é causada pela presença dos fragmentos de lignina de natureza fenólica (I) e enólica (II) na polpa após polpação (Figura 3), os quais são gerados pelas reações de clivagem das ligações éter-álquil-árla. A degradação e dissolução da lignina durante a deslignificação com oxigênio ocorre através de reações dessas estruturas com os radicais perhidroxila (HOO·) e superóxido (O₂⁻) derivados do oxigênio. A reação do oxigênio com estruturas fenólicas gera um intermediário chamado de hidroperoxido ciclohexadienona (III) e fenóxido (IV), os quais podem sofrer ataques nucleofílicos intramoleculares pelo ânion hidroperoxido, anteriormente inserido na molécula de lignina. Dependendo da posição do anel onde ocorrer esse ataque pode haver abertura do anel aromático (VI), formação de estruturas de oxirano (V) ou, então, eliminação da cadeia lateral (VII) por quebra da ligação C α -C β (Figura 3) (ECKERT citado por GIERER, 1982).

Apesar de ser eficiente, a deslignificação com oxigênio pode ainda ser melhorada em sua seletividade, pela utilização de aditivos protetores dos carboidratos durante o processo. COLODETTE et al. (1989) avaliando metais de transição (Fe, Mn, Cu, Sn, Mo, e W), agentes sequestrantes (Albristab, TEA, EDTA, DTPA e NTA) e outros aditivos (H₂O₂, Na₂SO₃, MgSO₄ e KNO₃) na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto, relatam: Dentre os metais de transição, o estanho e o manganês apresentam melhores resultados, com aumento da viscosidade da polpa da ordem de 52 e 19%, respectivamente. O polifosfanado, Albstrab, é o mais eficiente, dentre os agentes quelantes, aumentando a viscosidade de 23,5 cP para 32,5 cP, com uma dosagem de 0,5% base polpa. O peróxido de hidrogênio, quando aplicado juntamente com sais de manganês, resulta em leve melhoria da viscosidade (6%). A utilização de 0,1% do sal de magnésio causa significativa melhoria da seletividade. O sal de magnésio é o aditivo mais utilizado nos sistemas de deslignificação com oxigênio, com mecanismo de ação com base na prevenção de geração de radicais livres ou na minimização de seus efeitos sobre os carboidratos.

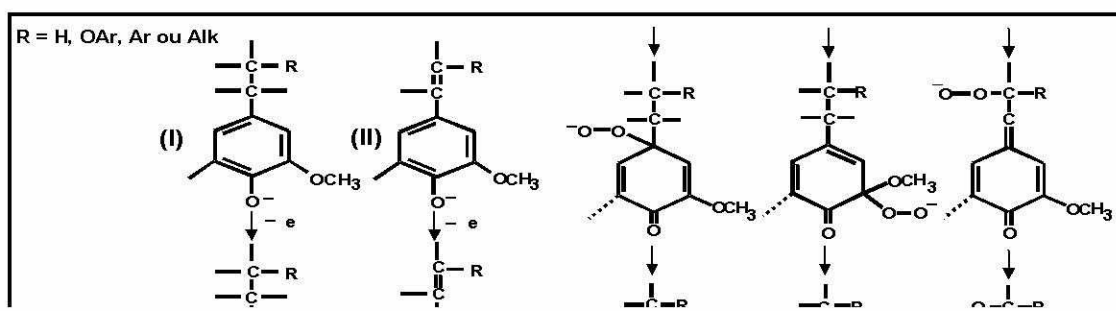


Figura 3 – Mecanismo de reações das estruturas de lignina fenólicas e enólicas em meio alcalino na presença de oxigênio (GIERER, 1982)

Experimentos laboratoriais foram realizados para determinar os efeitos da deslignificação com oxigênio na resistência das ligações interfibras de polpa kraft de folhosas. As resistências das ligações interfibrilares foram medidas em polpas branqueadas por sequências de branqueamento modernas, incorporado um estágio de oxigênio; O(CD)EDD e O(CD)EDED. Os resultados são comparados com outras sequências de branqueamento não contendo o estágio com oxigênio; CEHDED e (CD)EDED. Os resultados mostram que as forças das ligações interfibras aumentam com o estágio de oxigênio desde que as condições de reação não sejam excessivamente severas (SNOWMAN et al., 1996).

Polpas kraft de conífera e folhosa pré-deslignificadas com um estágio de oxigênio a 7 e 25 % de consistência e branqueadas com a sequência C/DEoDED mostram que a inclusão de um estágio de oxigênio na sequência reduz o requerimento de dióxido de cloro nos estágios D, aumenta o teto de alvura para polpas semi-branqueadas e totalmente branqueadas, diminui a carga de efluente por pelo menos 40 % e, apesar da redução da viscosidade não afeta as propriedades de resistência da polpa (LIEBERGOTT et al, 1984).

Estudos feitos por JAMEEL et al. (1997), mostram que não ocorre diferenças significativas entre polpas tratadas com oxigênio em único e duplo estágio com relação às propriedades de resistência à tração e ao rasgo.

Polpa kraft comercial de Southern Pine foi usada para estudo do efeito da variação da concentração de oxigênio, álcali e metais de transição para avaliar o potencial de deslignificação com oxigênio. Os resultados indicam que a degradação da polpa está relacionada com a quantidade de oxigênio consumido na reação. Na presença de metais de transição a influência do oxigênio na degradação da polpa é evidente, o que também está diretamente relacionado com a alcalinidade do sistema. Neste estudo é sugerido que a degradação da celulose será reduzida quanto menos oxigênio é utilizado para a deslignificação ou quando o efeito do peróxido intermediário formado na estrutura da fibra é minimizado (THOMPSON e CORBETH, 1975).

2.3.2. Deslignificação com oxigênio em duplo estágio (OO)

No pré-branqueamento o oxigênio funciona como um agente de deslignificação e alvejamento, sendo que a deslignificação se limita a uma redução do número kappa de 30-40 % para polpas de fibra curta e 40-50 % para polpas de fibra longa. Esta limitada redução do número kappa na deslignificação com oxigênio tem estimulado alterações no processo. Dentre as principais mudanças destacam-se o uso de sistemas de lavagem mais eficientes, o uso de pré tratamentos da polpa para remoção de metais, o uso de aditivos protetores de viscosidade, a ativação da lignina entre estágios e o processo em dois estágios, que, potencialmente, permite atingir até 60 % de deslignificação apenas com a mistura de mais oxigênio à polpa entre os dois estágios.

O primeiro sistema industrial de pré-deslignificação com oxigênio em dois estágios entrou em funcionamento em 1985 numa fábrica japonesa e, em 1996 já existiam 14 sistemas em operação. Entretanto, esta tecnologia por alguns autores considerada como a melhor maneira de se aumentar a eficiência da deslignificação com oxigênio é por outros considerada pouco atrativa tendo em vista a

baixa relação custo/benefício oriunda da aplicação desta técnica que requer alto investimento de capital para ser implantada.

A tendência tem sido para o processo em duplo estágio, processo (OO), principalmente pelo crescente interesse em tecnologias de branqueamento que favoreçam o fechamento do circuito de águas em fábricas de celulose. O processo (OO) remove mais lignina da polpa, lignina esta que volta ao sistema de recuperação. O branqueamento posterior da polpa se torna mais fácil e o fechamento do circuito de águas da planta de branqueamento mais viável. Sabemos, por outro lado, que grande parte dos compostos organoclorados em branqueamento ECF são gerados no estágio D_0 , os quais podem ser significativamente reduzidos pela diminuição do número kappa da polpa que entra nesta etapa (COLODETTE et al 1996)

Uma variação da deslignificação com oxigênio em duplo estágio é a inclusão de um estágio de lavagem entre os dois estágios. Os resultados laboratoriais obtidos (BARNA et al., 1996) para polpas com número kappa variando entre 30 e 60, indicam que a lavagem da polpa entre estágios proporciona uma menor deslignificação. Entretanto, a viscosidade é significativamente menor para polpas produzidas sem lavagem intermediária. De acordo com os autores, isso ocorre porque sem a lavagem, o álcali residual arrastado com a polpa do primeiro estágio aumenta a concentração de álcali total no segundo estágio. Por outro lado, acredita-se que com a lavagem o peróxido gerado no primeiro estágio é eliminado afetando negativamente as reações de deslignificação, branqueamento e degradação dos carboidratos.

Estudos efetuados com polpa kraft de eucalipto indicam que a quebração da polpa previamente à deslignificação com oxigênio convencional não afeta significativamente a taxa de deslignificação mas melhora a seletividade do processo e o alveamento da polpa. Tendências similares são observadas no processo em duplo estágio quando a etapa de remoção de metais é inserida entre os dois estágios (BARNA et al., 1996).

2.4. Considerações sobre a qualidade da polpa branqueada

Nos últimos anos as pressões de mercado para produção de celulose ECF (Elemental Chlorine Free), tem utilizado argumentos de caráter ambiental. O enfoque principal é a geração de organoclorados pelo uso de cloro elementar na sequência de branqueamento.

Visando a redução da geração de organoclorados, tem-se adotado modificações nos processos de cozimento e deslignificação com oxigênio, para redução do teor de lignina (número kappa) ou extrativos na polpa não branqueada, (GENCO et al. e JAYAWANT & DE GRAW, 1994). Já nos processos de branqueamento da celulose, inclui-se alto nível de substituição de cloro por dióxido de cloro e estágios de extração mais intensivos em branqueamento para alta alvura.

A tecnologia de branqueamento ECF, comparada com a tecnologia TCF (Totally Chlorine Free), produz polpas com melhores características de resistência, apesar de existirem argumentos, principalmente ambientais, desfavorecendo a utilização da tecnologia ECF no branqueamento. Apesar dos riscos ambientais advindos dos compostos organoclorados gerados pela utilização de dióxido de cloro em sequências ECF serem significativamente menores, trata-se de uma tecnologia já bem estabelecida no mercado (MALINEN et al 1994).

A etapa de polpação e, particularmente a de branqueamento tendem a reduzir o potencial de resistência da fibra. Isto ocorre devido, principalmente, ao uso de reagentes como oxigênio e seus derivados (ozônio, peróxido de hidrogênio e perácidos) os quais são menos seletivos para a preservação do potencial de resistência da fibra.

A química do branqueamento com peróxido de hidrogênio é similar à do oxigênio, já que as espécies intermediárias das reações são as mesmas. Estas espécies são os ânions hidroxila (OH^\cdot), hidroperóxido (HOO^\cdot) e hidroperóxidos orgânicos (ROO^\cdot), os radicais hidroxila (OH°) e perhidroxila (OOH°), radical ânion superóxido (O_2°) e outros (ANDERSON, 1992). Desta forma as reações de degradação dos carboidratos, envolvem o ataque eletrofílico dos radicais supra citados, e portanto são semelhantes aquelas que ocorrem durante o branqueamento com oxigênio.

Nesse estágio os carboidratos também estão sujeitos a ataque nucleofílico. Entretanto, o ânion hidroperóxido espécie ativa desse estágio é pouco reativo com os carboidratos, pois apesar dos carbonos (C_2 , C_3 e C_6) dos carboidratos apresentarem uma carga parcial positiva são estáveis, já que o HOO^\cdot é um nucleófilo fraco. Neste contexto, as reações nesse estágio com os carboidratos ocorrerá principalmente na estrutura já oxidada, como mostrado na Figura 4. Segundo GRATZL (1990) o ânion hidroperóxido reage através de reações de adição às duplas ligações. A fragmentação do hidroperóxido orgânico, inicia-se pelo grupo hidroxila (OH^\cdot) que ataca o carbono que contém o grupo carbonila, o que induz a quebra da ligação carbono-carbono, levando a formação de dois fragmentos de ácido carboxílico e regenerando a hidroxila. Embora as reações entre peróxido de hidrogênio e carboidratos não levem a quebra da cadeia de celulose, os radicais gerados da decomposição do peróxido podem atacar os carboidratos levando a degradação destes, como mostrado na Figura 4.

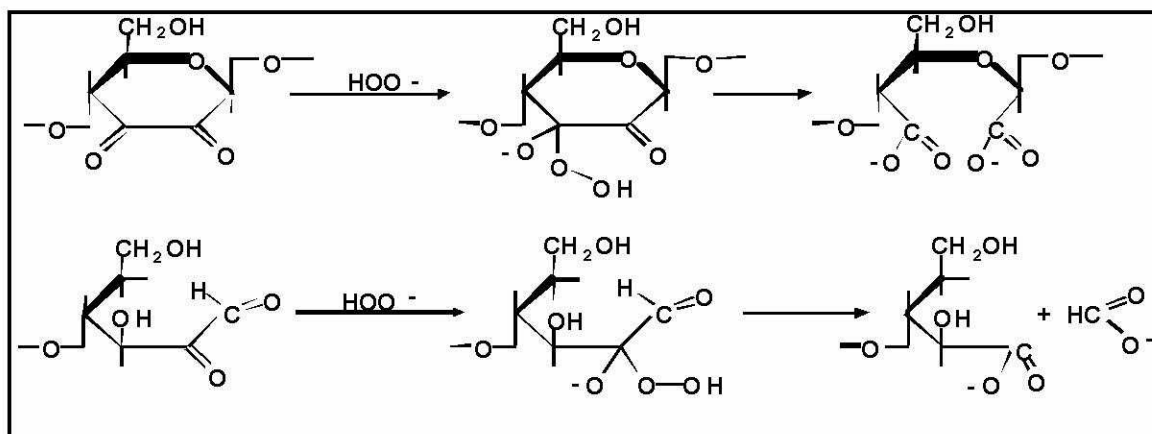


Figura 4 - Reações da celulose oxidada no estágio com peróxido de hidrogênio.

No branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, o ânion hidroperóxido (HOO^-) é a principal espécie ativa. Este por sua vez é efetivo na remoção de estruturas da lignina residual constituídas por quinonas e α -carbonila através da adição nucleofílica. O ataque do ânion hidroperóxido às estruturas de quinonas leva a abertura do anel, enquanto que, por outro lado, ocorre a fragmentação da lignina residual com estruturas α -carbonila. Em ambas as reações ocorre a eliminação de uma hidroxila e produção de intermediários instáveis de oxirano, podendo gerar como produto final ácidos carboxílicos, facilitando a solubilização da lignina residual (GIERER, 1982).

Segundo estudos descritos por GRATZL, (1990), os radicais hidroxila podem ser gerados por decomposição homolítica do peróxido de hidrogênio e/ou hidroperóxidos orgânicos (transitórios) formados durante a oxidação dos carboidratos ou da lignina. Esta decomposição pode ser induzida termicamente e/ou por metais de transição que catalizam as reações em cadeia via radical livre (HO^\bullet , HOO^\bullet , $^-\text{O}_2^\bullet$). A formação de radicais hidroxila (HO^\bullet) através da decomposição dos hidroperóxidos resulta no aumento da degradação dos polissacarídeos, o que é evidenciado pela perda de viscosidade da polpa.

3. Material e Métodos

3.1. Material

Foram utilizadas neste estudo quatro polpas industriais provenientes de diferentes matérias-primas. As características iniciais das polpas são descritas no Quadro 1.

As três primeiras polpas, a seguir, foram produzidas pelo processo kraft convencional: a) Uma mistura de Spruce e Pine, 55 e 45 % respectivamente, proveniente do Canadá, identificada como polpa Spruce/Pine; b) Polpa kraft de Southern Pine proveniente dos EUA, identificada como polpa Southern Pine; c) Polpa kraft de eucalipto produzida em São Paulo, identificada como polpa de eucalipto (1); e finalmente, d) Polpa de eucalipto obtida pelo processo kraft modificado ITC (Isothermal Cooking), identificada como polpa de eucalipto (2).

Quadro 1 - Características iniciais das polpas usadas neste estudo

Características	POLPAS KRAFT			
	Spruce/ Pine	Southern Pine	Eucalipto (1)	Eucalipto (2)
Número kappa	31.1	23.0	18.1	15.8
Viscosidade, mPa.s	42.7	28.0	43.4	54.6
Alvura, % ISO	26.4	24.5	36.8	37.2
Compr. de fibra, mm	3.43	3.76	1.08	1.07
Diâmetro da fibra, μm	38.03	37.85	17.80	20.50

Diâmetro do lumen, μm		23.72	15.36	7.22	8.25
Espessura da parede, μm		7.15	11.24	5.29	6.13
Metais ppm	Cu	2.6	4.3	0.4	2.2
	Mg	496.6	306.2	269.6	182.2
	Mn	95.2	96.2	15.7	12.4
	Fe	27.1	16.9	7.0	16.7
	Ca	2429.7	2019.6	2349.1	1960.3

Spruce/Pine, Southern Pine e Eucalipto (1): polpas produzidas industrialmente pelo processo kraft convencional; Eucalipto (2): polpa produzida industrialmente pelo processo kraft ITC.

3.2. Métodos

As polpas foram branqueadas à 90-91 % ISO utilizando-se a sequência de branqueamento ECF - Elemental Chlorine Free ($D_0EopD_1D_2$). As análises foram realizadas de acordo com as normas da TAPPI com as especificações dos procedimentos mostradas no Quadro 2.

Quadro 2 - Métodos utilizados nas análises das polpas

Análises	Normas
Número kappa	TAPPI T 236 om-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-89
Alvura A.D.	TAPPI T 525 om-92
Alvura O.D.	TAPPI T 525 om-92

A.D - alvura medida antes do envelhecimento em estufa a 105 ± 3 °C por um período de uma hora. O.D.- alvura medida após o envelhecimento em estufa.

3.2.1. Deslignificação com oxigênio em único estágio (O)

A etapa de deslignificação com oxigênio (O) foi conduzida num reator/misturador Mark V fabricado pela Quantum Technologies, com amostras equivalentes a 300g a.s. (absolutamente seca) de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 3. A polpa foi inserida no reator com consistência adequada e então aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH e O_2 ao sistema, nesta ordem, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e, após completada a reação, a pressão foi aliviada e foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. Em seguida, a polpa foi exaustivamente lavada com água destilada. O controle da taxa de deslignificação foi efetuado pelo ajuste da dosagem de álcali. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.2.2. Deslignificação com oxigênio em duplo estágio (OO)

A etapa de deslignificação com oxigênio em duplo estágio (OO) também foi conduzida no reator/misturador Mark V descrito no item 3.2.1, com amostras de 300g a.s. (absolutamente seca) de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 3. Os procedimentos adotados foram semelhantes aos utilizados na deslignificação com oxigênio em único estágio, ou seja, a polpa foi depositada no reator na consistência adequada e então aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH e O_2 ao sistema, nesta ordem, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e, após completada a reação, a pressão foi aliviada e foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH. Em seguida, a polpa foi exaustivamente lavada com água destilada. O controle da taxa de deslignificação foi efetuado pelo ajuste da dosagem de álcali. Este estágio também foi conduzido com duas repetições.

3.2.3. Branqueamento das polpas

O branqueamento das polpas foi efetuado empregando-se a tecnologia ECF com a sequência $D_0EopD_1D_2$. As condições que foram utilizadas na deslignificação com oxigênio e, em cada estágio de branqueamento são mostradas no Quadro 3.

Quadro 3 - Condições de branqueamento utilizando a sequência ECF

Condições de	Estágios de Branqueamento
--------------	---------------------------

Branqueamento	O	(OO)	D₀	Eop	D₁	D₂
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	60	90	30	(15+75)	180	180
Temperatura, °C	95	95	60	90	70	70
Fator kappa, FK	-	-	0.24	-	-	-
NaOH, %	2.0	2.0	-	-	-	-
O ₂ , %	1.8	1.8	-	0.8	-	-
H ₂ O ₂ , %	-	-	-	0.5	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, %	0.2	0.2	-	0.2	-	-
Pressão de O ₂ , kPa	600	600	-	(200+0)	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ , %	-	Variável	-	-	Variável	Variável
pH inicial	-	-	-	12.0	-	-

Fator kappa, FK = % ClO₂ aplicado como Cl₂/número kappa

3.2.3.1. Branqueamento com dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂)

Foi efetuado com amostras equivalentes a 250g a.s. de polpa para o estágio (D₀), 200g para (D₁) e 150g para (D₂), nas condições apresentadas no Quadro 3. O licor de branqueamento contendo ClO₂, NaOH/H₂SO₄ e H₂O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini amostras de polpa. Após a mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com aquecimento elétrico, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e de residual de dióxido de cloro. A polpa foi exaustivamente lavada com água destilada. Após o último estágio de dioxidação, foi determinada a viscosidade e as alvuras A.D. (alvura antes do envelhecimento) e O.D. (alvura após o envelhecimento em estufa a 105 ± 3 °C, por uma hora). Neste estágio, a polpa foi lavada, de forma que o pH se tornasse próximo à neutralidade para se prosseguir com as etapas seguintes de refino, de formação de folhas e a determinação das propriedades físico-mecânicas e ópticas.

3.2.3.2. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop)

Já esta etapa, foi realizada no reator/misturador Mark V fabricado pela Quantum Technologies, com amostras equivalentes a 280g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 3. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de NaOH, MgSO₄.7H₂O, H₂O₂ e O₂ ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo determinado e a pressão foi aliviada após 15 minutos de reação. Após completada a reação, foram extraídas amostras de licor residual, para análises de pH e residual de peróxido, e então a polpa foi exaustivamente lavada com água destilada. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.2.4. Testes físico-mecânicos e óptico das polpas

Inicialmente, para o preparo das amostras, cada polpa foi desagregada a 1,5% de consistência por 3000 rotações, em um desagregador laboratorial tipo Regmed. Alcançado o número de rotações a polpa foi desaguada, com conseqüente formação de uma manta, a qual teve sua consistência elevada para 10% (peso da manta 300 g = 30 g a.s. + 270 g de água). Para cada polpa foram preparadas quatro mantas que corresponderam por quatro níveis de refino.

O refino foi realizado em moinho laboratorial PFI, que foi previamente ajustado para os níveis de revoluções desejados. A polpa, na forma de manta à temperatura ambiente era uniformemente distribuída na câmara, que após devidamente fechada, iniciava-se o refino, à temperatura ambiente. Foram realizadas curvas de refino para as polpas kraft, kraft-O, kraft-(OO) e para estas respectivas polpas, branqueadas pela seqüência DEopDD. Foram considerados quatro níveis de revoluções do moinho, adequados a cada polpa, possibilitando o tratamento equivalente a 30g a.s., a 10% de consistência. A intensidade de refino foi expressa em graus Schopper-Riegler (°SR), seguindo norma da ABCP C10/73.

Após cada nível de refino, a polpa era desagregada por mais 1000 rotações, a uma consistência de 1,5%, e transferida para um homogeneizador laboratorial, tendo sua consistência ajustada para 0,2%. Em seguida foi efetuada a formação de folhas em formador laboratorial tipo tappi com base na metodologia TAPPI T205 om-88. A polpa sem refino, após desagregada por 3000 rotações foi transferida diretamente do desagregador para o homogeneizador com conseqüente formação de folhas.

As folhas formadas foram submetidas à climatização em sala apropriada, com temperatura controlada (23 ± 1 °C e teor de umidade relativa de $50 \pm 2\%$) para secagem, acondicionamento e realização dos testes. Os testes foram realizados conforme os procedimentos descritos no Quadro 4 com no mínimo cinco repetições. Foram confeccionadas 11 folhas para cada nível de refino.

Quadro 4. Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos e ópticos das polpas

Propriedades	Procedimentos
Gramatura (G)	TAPPI T 410 om-93
Volume Específico Aparente (VEA)	TAPPI T 220 sp-96
Índice de Rasgo (IR) ¹	TAPPI T 414 om-88
Índice de Arrebentamento (IA) ²	TAPPI T 403 om-91
Índice de Tração (IT)*	TAPPI T 494 om-88
Opacidade (OPC) ³	TAPPI T 519 om-96

* Testes realizados no aparelho Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25mm/minuto e capacidade da célula de carga de 1000 N. (IR)¹ e (IA)² foram realizados nos aparelhos Elmendorf e Mullen, respectivamente. (OPC)³ realizado no aparelho Datacolor 2000.

3.2.5. Análise dos resultados

A análise dos resultados para as polpas estudadas foi realizada por meio de comparação das propriedades físico-mecânicas e ópticas entre polpas kraft, kraft-O e kraft-(OO) e entre polpas branqueadas kraft-DEopDD, kraft-ODEopDD e kraft-(OO)DEopDD.

As polpas foram avaliadas considerando o desenvolvimento das propriedades com o decorrer do refino, e comparadas em função da evolução do índice de tração, inclusive com ênfase a um determinado índice de tração previamente fixado de 80 N.m/g. Com auxílio do software SAEG (Programa de análises estatísticas), foram testadas equações matemáticas, que através de técnicas de regressão, foram selecionados modelos que melhor se ajustaram aos dados observados, com base no *F calculado*, no coeficiente de determinação ajustado (R^2), no erro de estimativa da regressão e observação do resíduo num total de, no mínimo, cinco repetições para cada propriedade.

Foram testadas igualdades entre parâmetros das regressões entre as propriedades das polpas kraft, kraft-O e kraft-(OO) e entre as propriedades das polpas branqueadas kraft-DEopDD, kraft-ODEopDD e kraft-(OO)DEopDD. A igualdade entre os modelos (comparações estatísticas entre as curvas), foi definida comparando-se *F calculado* com *F tabelado* dos parâmetros das regressões, a 5% de probabilidade, com base no exposto por REGAZZI (1993).

4. Resultados e Discussões

4.1. Características das polpas kraft

As diferentes características iniciais das polpas (número kappa, viscosidade e alvura), apresentadas no Quadro 5 contribuíram para a realização deste estudo. As polpas além de possuírem viscosidades e kappas distintos, são provenientes de madeiras de coníferas (Spruce/Pine e Southern Pine) e folhosas (eucalipto), sendo as polpas de eucalipto produzidas por processos de cozimentos convencional e modificado.

Os resultados obtidos da deslignificação com oxigênio (Quadro 5) para as diferentes matérias-primas estão de acordo com os observados em literatura. Nota-se percentualmente, uma maior deslignificação e menor queda de viscosidade para polpas de coníferas em relação às folhosas de eucalipto. Este fato pode ser explicado pelas menores viscosidades e maiores números kappas iniciais das polpas não branqueadas de coníferas, já que as condições para a deslignificação com oxigênio foram iguais para todas as polpas.

Quadro 5. Características das polpas kraft não branqueadas, após deslignificações com oxigênio e branqueadas

Características	Spruce/ Pine	Southern Pine	Eucalipto (1)	Eucalipto (2)
POLPAS KRAFT				
Número kappa	31.1	23.0	18.1	15.8
Viscosidade, mPa.s	42.7	28.0	43.4	54.6
Alvura AD, % ISO	26.4	24.5	36.8	37.2
POLPAS KRAFT-O				
Número kappa	18.9	12.9	12.1	10.2
Viscosidade, mPa.s	28.9	20.1	27.9	32.3

Alvura AD, % ISO	28.0	29.2	45.2	50.7
Δ Kappa, %	39.2	43.9	33.1	35.4
Δ Viscosidade, %	32.3	28.2	35.7	40.8
POLPAS KRAFT-(OO)				
Número kappa	15.8	10.9	11.4	9.7
Viscosidade, mPa.s	27.1	19.0	27.1	30.5
Alvura AD, % ISO	30.2	30.7	47.2	53.2
Δ Kappa, %	49.2	52.6	37.0	38.6
Δ Viscosidade, %	36.5	32.1	37.6	44.1
POLPAS KRAFT-DEopDD				
Viscosidade, mPa.s	24.2	20.1	23.2	23.2
Alvura AD, % ISO	90.2	90.0	90.4	91.0
Alvura OD, % ISO	87.3	86.6	88.1	88.5
Δ Viscosidade, %	43.3	49.6	46.5	57.5
POLPAS KRAFT-ODEopDD				
Viscosidade, mPa.s	18.4	13.9	18.7	20.5
Alvura AD, % ISO	90.0	90.3	90.2	91.0
Alvura OD, % ISO	87.3	87.0	87.7	88.6
Δ Viscosidade, %	56.9	50.4	56.9	62.4
POLPAS KRAFT-(OO)DEopDD				
Viscosidade, mPa.s	19.1	14.0	17.1	21.8
Alvura AD, % ISO	90.4	90.2	90.0	91.0
Alvura OD, % ISO	88.2	86.9	87.6	88.6
Δ Viscosidade, %	55.3	50.0	60.6	60.0

Spruce/Pine, Southern Pine e Eucalipto (1): polpas produzidas industrialmente pelo processo kraft convencional; Eucalipto (2): polpa produzida industrialmente pelo processo ITC; A.D.: alvura medida antes do envelhecimento em estufa a 105 ± 3 °C por um período de uma hora; O.D.: alvura medida após o envelhecimento em estufa.

A deslignificação com oxigênio em duplo estágio em relação a um único estágio causou nas polpas de coníferas e nas de eucalipto tendências semelhantes de reduções de números kappa e de viscosidades.

As alvuras das polpas kraft não branqueadas, kraft-O e kraft-(OO) foram determinadas apenas para fins de monitoramento com o decorrer do branqueamento. As polpas branqueadas pela tecnologia ECF atingiram alvuras finais entre 90 e 91 % ISO, conforme objetivado inicialmente. Também suas respectivas viscosidades encontram-se dentro dos limites comercialmente aceitos pelas indústrias papeleiras. No entanto, as polpas branqueadas que foram submetidas à deslignificação com oxigênio, tanto em único como em duplo estágios possuem viscosidades inferiores àquelas que não foram deslignificadas com oxigênio, conforme mostra o Quadro 5. Isso é explicado pela maior seletividade do dióxido de cloro no branqueamento em relação ao oxigênio na deslignificação. Não houve diferenças significativas na reversão de alvura entre as polpas branqueadas com e sem as deslignificações com oxigênio.

4.2. Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas

As propriedades das polpas são apresentadas em forma de gráficos plotados em função dos correspondentes índices de tração. A avaliação das polpas foi realizada em função da evolução do índice de tração obtidos das polpas não refinadas e refinadas. As equações referentes aos modelos que melhor se adequam estatisticamente, encontram-se no Apêndice .

O índice de tração foi escolhido para relacionar graficamente com as demais propriedades, por se tratar de uma das propriedades mais exigidas para se produzir papéis para diversas finalidades. Além disso, essa propriedade é influenciada pelas variáveis dos processos usados para a sua produção que podem alterar, por exemplo, o número de ligações interfibras, resistência das ligações e outras características importantes da estrutura dos papéis que dependem da composição química e física das polpas. Os gráficos foram confeccionados com o auxílio do programa excel for windows.

4.2.1. Peso Específico Aparente (PEA) e Volume Específico Aparente (VEA)

O peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) são propriedades estruturais associadas com a habilidade de consolidação da estrutura do papel. O PEA tende a aumentar com o aumento do refino, devido ao colapsamento das fibras e produção de finos, enquanto que o VEA tem comportamento contrário, que por definição matemática, $VEA = 1/PEA$.

A importância dessas propriedades, entre outras, está na fabricação de papéis para impressão e escrita, onde uma alta opacidade é essencial para a qualidade do produto. Para uma mesma matéria-prima, e com aumento do VEA e, conseqüentemente, redução do PEA, há um aumento da opacidade do papel.

As Figuras 5 e 6 mostram o comportamento do PEA em função do índice de tração com a evolução do refino. Os modelos matemáticos que descrevem cada curva estão no Apêndice.

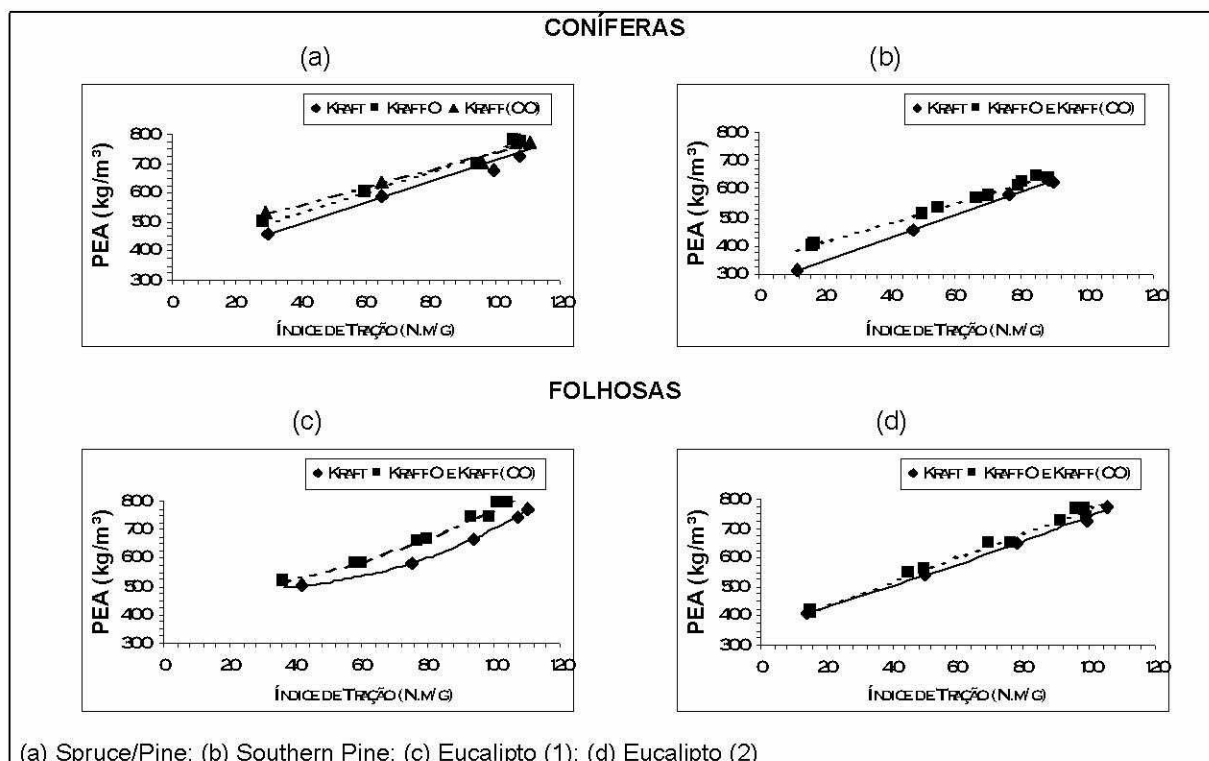
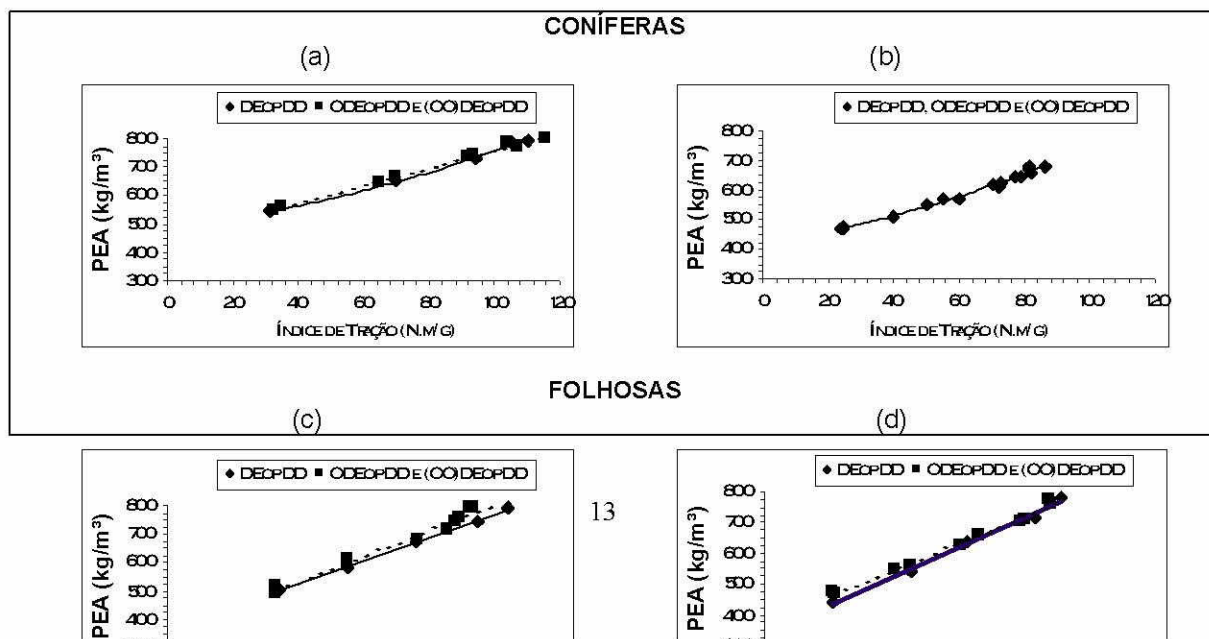
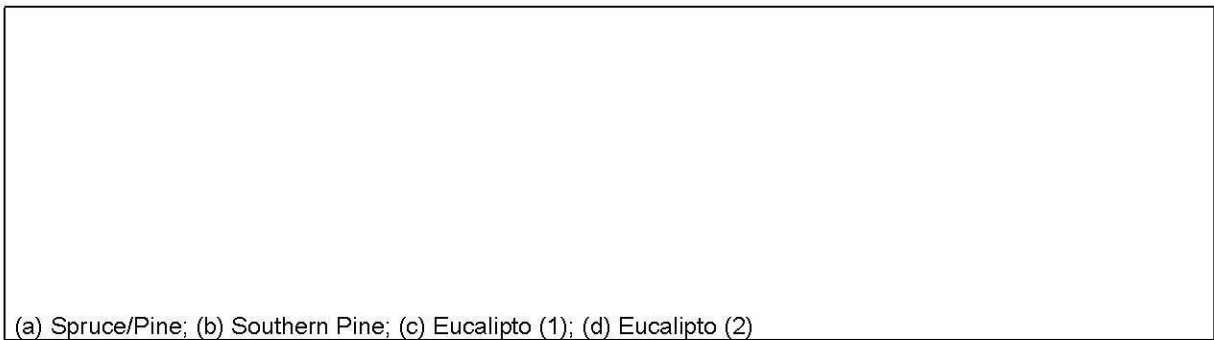


Figura 5. Peso específico aparente em função do índice de tração das polpas não branqueadas

A Figura 5 mostra graficamente o comportamento do PEA das polpas não branqueadas. De maneira geral, nota-se nitidamente maiores valores de PEA para as polpas kraft-O e kraft-(OO), sendo que entre estas não se percebe diferenças significativas. No entanto uma pequena diferença é observada para as polpas de Spruce/Pine onde as polpas deslignificadas com oxigênio em duplo estágio apresentam valores pouco superiores (em média menor que 1 %) para essa propriedade, principalmente quando comparadas para índice de tração de 80 N.m/g. Dentre as coníferas esse efeito pode estar associado à menor espessura da parede celular dessas fibras comparadas com as de Southern Pine (Quadro 1). A influência da espessura da parede celular também pode ser notada para as polpas de eucalipto. Além disso, as polpas kraft apresentam viscosidades mais elevadas e possuem maiores quantidades de lignina na estrutura de suas fibras. Isto causa maior rigidez em suas fibras o que as tornam mais resistentes ao colapsamento durante o refino, proporcionando valores de VEA mais elevados e, conseqüentemente, menores valores de PEA.





(a) Spruce/Pine; (b) Southern Pine; (c) Eucalipto (1); (d) Eucalipto (2)

Figura 6. Peso específico aparente em função do índice de tração das polpas branqueadas

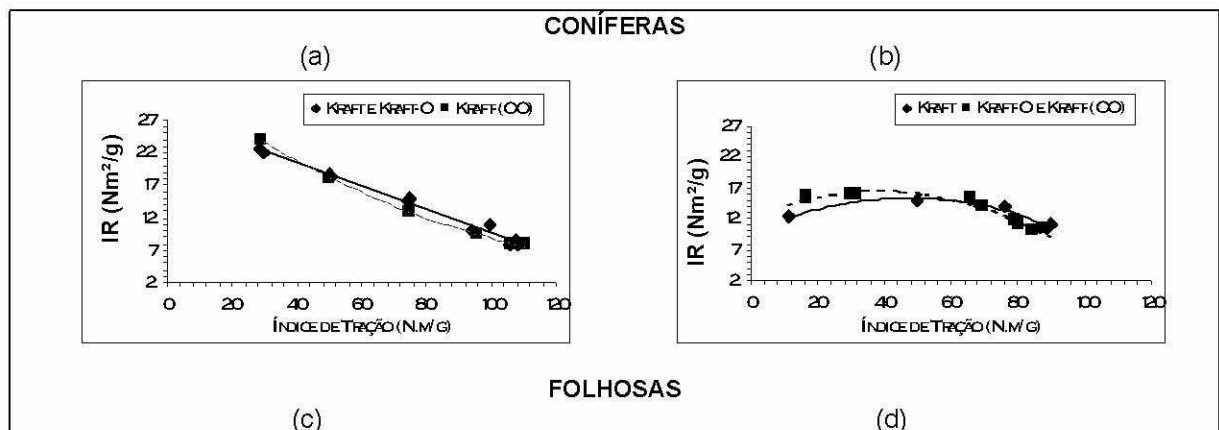
O comportamento das polpas branqueadas, mostrados na Figura 6 de maneira geral, é semelhante aos das polpas não branqueadas. Os valores de PEA para as polpas submetidas à deslignificação com oxigênio em único e em duplo estágio são superiores, entretanto, não tão pronunciados quanto para as polpas não branqueadas, com exceção das polpas de Southern Pine que apresentam valores de PEA estatisticamente semelhantes, devido, possivelmente, aos maiores valores de espessura de parede celular, onde os efeitos da deslignificação com oxigênio são minimizados e praticamente desaparecem com o branqueamento. Para as polpas branqueadas de Spruce/Pine, Eucalipto (1) e (2), as polpas kraft-DEopDD possuem viscosidades mais elevadas, ou seja, suas fibras foram menos danificadas com o branqueamento, são mais rígidas e menos propícias ao colapso. De forma que possuem menores valores de PEA e, conseqüentemente, maiores valores de VEA.

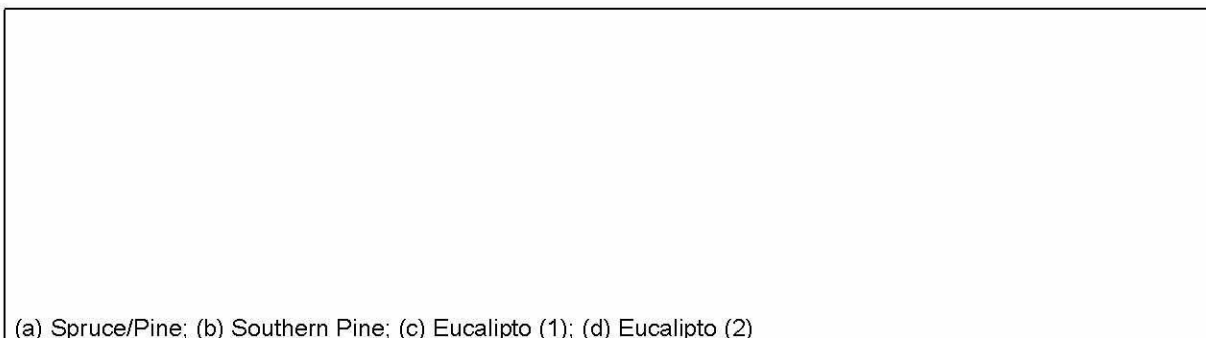
4.2.2. Índice de Rasgo (IR)

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento especificado ter sido previamente realizado nas amostras. O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela gramatura da mesma.

Para as polpas não branqueadas, conforme mostra a Figura 7, o índice de rasgo não apresenta diferenças significativas entre as polpas deslignificadas com oxigênio em único e em duplo estágio, exceto para a de Spruce/Pine, porém apresentando comportamento estatisticamente semelhante para as polpas kraft e kraft-O. Para as outras matérias-primas estudadas as polpas kraft-O e kraft-(OO) são representadas por apenas uma equação matemática.

O comportamento notoriamente diferente das polpas não branqueadas de Spruce/Pine e Southern Pine, mostrados nos gráficos (a) e (b) da Figura 7 talvez possa ser em parte explicado pela diferença de peso específico aparente (Figura 5) entre as polpas, ou seja, baixos valores de PEA das polpas de Southern Pine não contribuíram para uma boa consolidação de suas fibras na formação das folhas devido certamente à elevada espessura da parede de suas fibras, ou seja, da ordem de 57 % a mais quando comparadas às de Spruce Pine (veja Quadro 1). Esta explicação é reforçada por PAAVILAINEN (1994) que relata a influência da flexibilidade e da espessura da parede celular das fibras, no desenvolvimento de resistência ao rasgo.

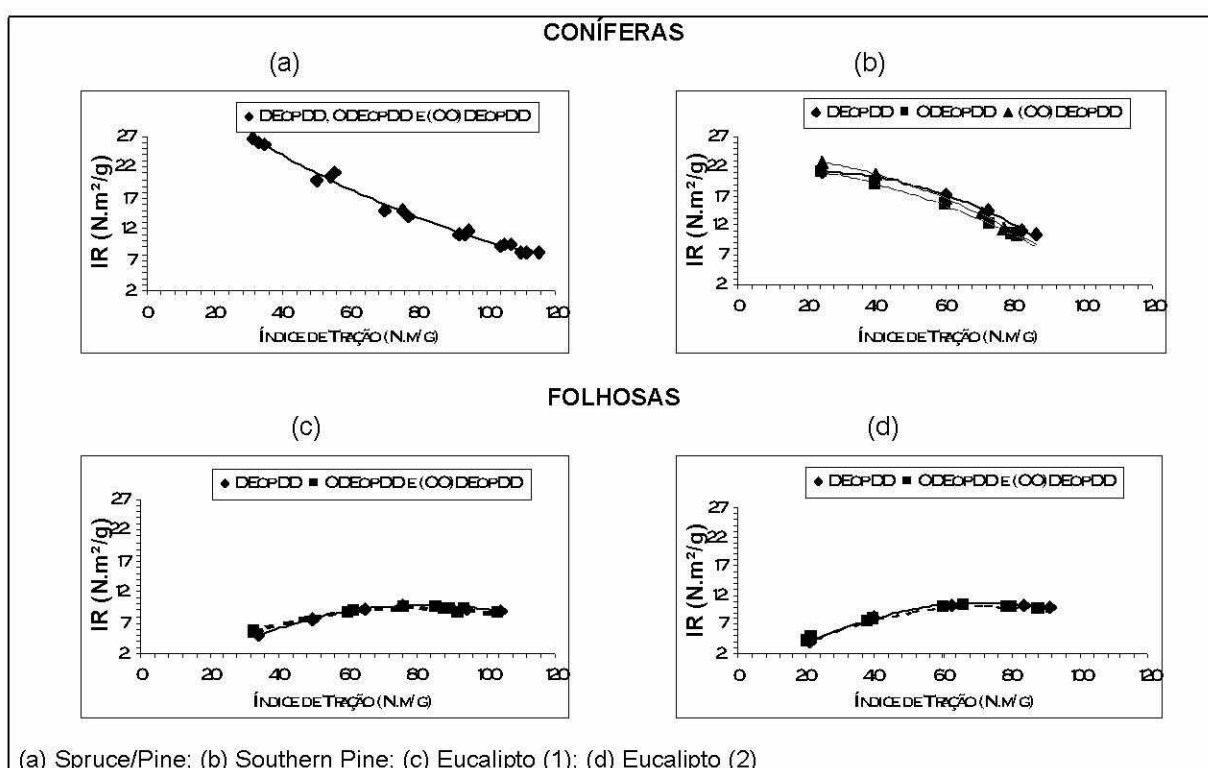




(a) Spruce/Pine; (b) Southern Pine; (c) Eucalipto (1); (d) Eucalipto (2)

Figura 7. Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas não branqueadas

Para as polpas branqueadas mostradas na Figura 8, nota-se tendências similares de comportamento ao observado para as polpas não branqueadas. Em níveis de índices de tração elevados, os índices de rasgo são estatisticamente superiores para as polpas que não sofreram deslignificação com oxigênio, exceto as polpas kraft, kraft-O e kraft-(OO) de Spruce/Pine que apresentam comportamento estatisticamente iguais ao longo de toda a faixa de índice de tração estudada. Portanto representadas por uma curva gerada por apenas uma equação matemática.



(a) Spruce/Pine; (b) Southern Pine; (c) Eucalipto (1); (d) Eucalipto (2)

Figura 8. Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas branqueadas

Embora, CARNEIRO et al. (1995) relatam que a viscosidade é um fraco indicativo da resistência das polpas é importante ressaltar que, em níveis de refino mais severo, a maior viscosidade das polpas branqueadas que não foram deslignificadas com oxigênio pode, em parte explicar esse comportamento. As cadeias de celulose maiores podem beneficiar o número de ligações interfibras ocasionando maiores valores para índice de rasgo a altos níveis de refino, como observado para índice de tração igual ou superior a 80 N.m/g.

Portanto, nota-se uma tendência das polpas deslignificadas com oxigênio possuírem maiores índices de rasgo a níveis baixos de refino. Isto é observado tanto para polpas branqueadas quanto para as não branqueadas. As polpas deslignificadas com oxigênio, possivelmente desenvolvem maior potencial de ligações em níveis mais suaves de refino. As polpas não submetidas a este estágio, permanecem mais intactas necessitando de maiores níveis de refino para desenvolverem maior potencial de ligações interfibras.

4.2.3. Índice de Arrebatamento (IA)

A resistência ao arrebatamento é definida como a força necessária para promover o arrebatamento da folha de papel, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular igual a 962 mm².

O índice de arrebatamento é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações, portanto, com o aumento do grau de refino, ocorre colapsamento das fibras resultando em maior compactação e maior área de contato entre elas, favorecendo o número e a força das ligações, conseqüentemente, ocorre aumento da resistência ao arrebatamento.

Polpas com menores teores de finos e maior comprimento de fibras geram papéis com maior resistência ao arrebatamento, devido à presença de maior número de ligações do tipo β 1-4. Estas ligações possuem maior energia de ligação que as do tipo pontes de hidrogênio, abundantes em polpas com maior teor de finos e fibras de menor comprimento, que são facilmente rompidas quando da aplicação de uma força.

As Figuras 9 e 10 mostram o comportamento do índice de arrebatamento em função do índice de tração. Os modelos matemáticos que descrevem cada curva estão no Apêndice.

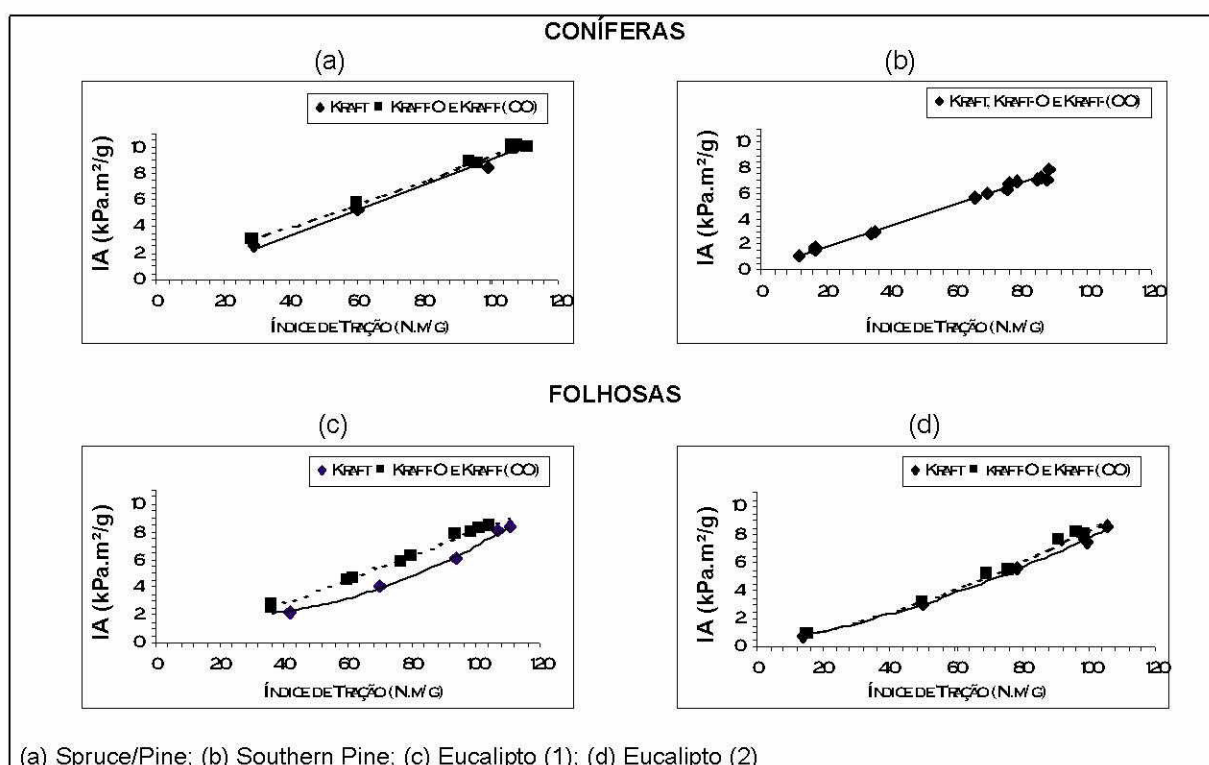


Figura 9. Índice de arrebatamento em função do índice de tração das polpas não branqueadas

Para as polpas não branqueadas, Figura 9, com exceção das polpas de Southern Pine, nota-se uma superioridade, embora pequena, do índice de arrebatamento para as polpas designificadas com oxigênio. As fibras de Southern Pine possuem espessura de parede celular 57 % mais espessas do que as de Spruce/Pine, (Quadro 1). Portanto, é possível que os efeitos deletérios da designificação com oxigênio não tenham sido significativos na estrutura das fibras. Para o Eucalypto (1) e (2), Figura 9c e 9d, respectivamente, quando analisamos o índice de arrebatamento para índice de tração igual 80 N.m/g nota-se uma diferença maior entre as polpas kraft e designificadas com oxigênio para o Eucalypto (1) comparado ao Eucalypto (2). Essa diferença pode estar associada à espessura da parede celular que é 13,7 % maior para o Eucalypto (2) (Quadro 1). Autores como D'ALMEIDA (1999) e BARRICHELO e BRITO discorrem sobre as características morfológicas das fibras como sendo decisivas no desenvolvimento de resistência ao arrebatamento.

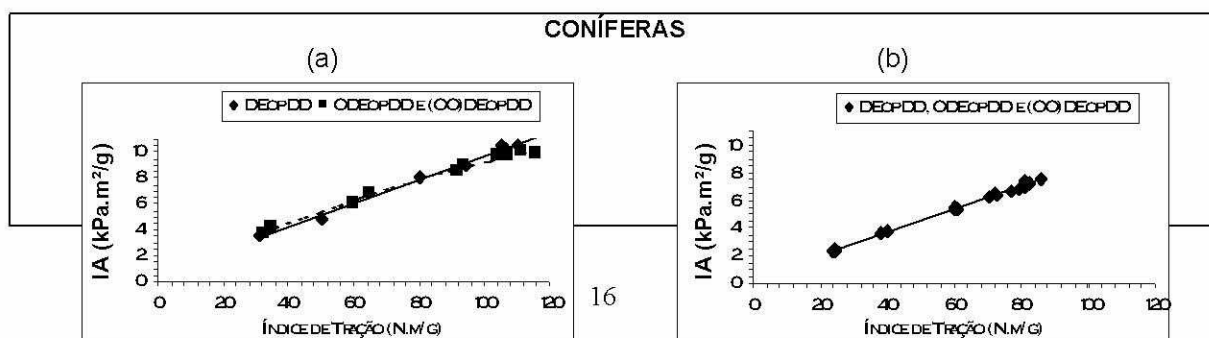




Figura 10. Índice de arrebentamento em função do índice de tração das polpas branqueadas

Em relação às polpas que foram branqueadas não é notada grandes diferenças, principalmente quando comparadas para índice de tração de 80 N.m/g, conforme mostra a Figura 10. O pequeno efeito provocado pela deslignificação com oxigênio nesta propriedade, nas polpas não branqueadas, praticamente desaparece com o branqueamento. Esta diferença estatística desaparece completamente para as polpas de Southern Pine e Eucalypto (2), as quais são caracterizadas por maiores espessuras de parede celular de suas fibras.

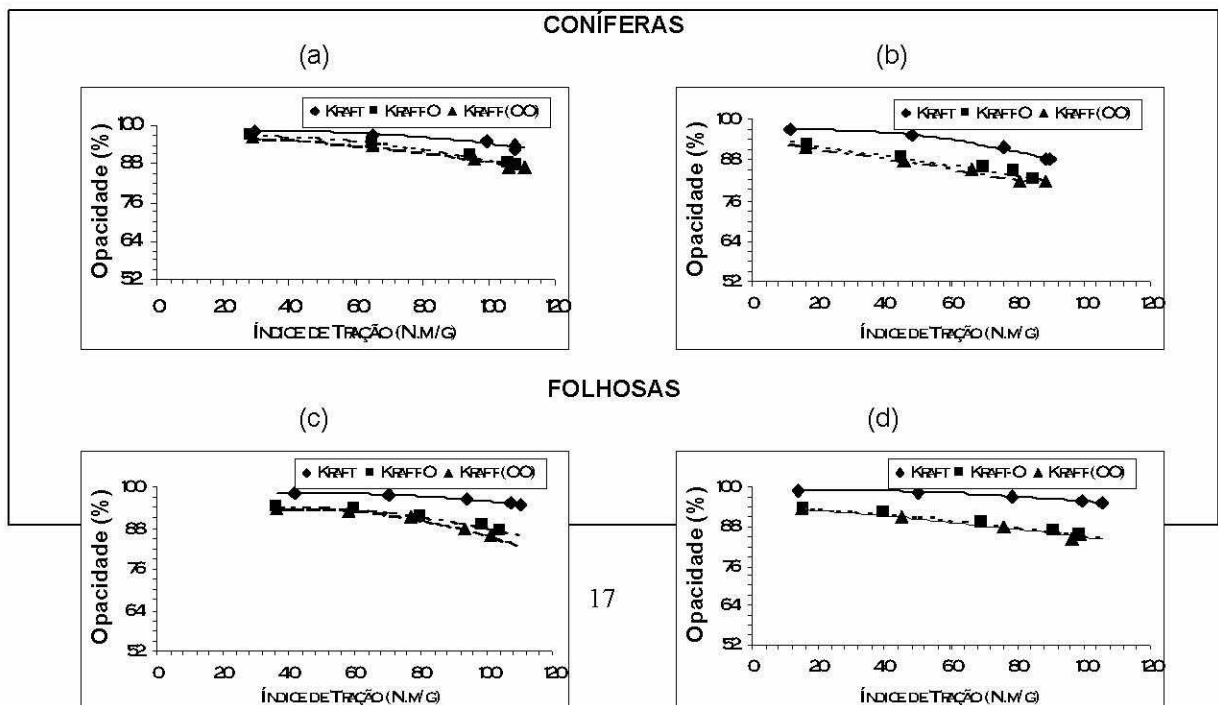
4.2.4. Opacidade (OPC)

Esta propriedade é importante principalmente quando o papel é usado para fins de impressão e escrita.

A opacidade e a capacidade de dispersão de luz de uma folha de papel dependem do tipo e características de fibras presentes em sua estrutura, da característica e quantidade de aditivos, do grau de branqueamento da polpa, do material de revestimento, etc., que causam fenômenos ópticos de reflexão, dispersão e absorção de luz. Estes fenômenos determinam a habilidade da folha de papel em dispersar e obstruir a passagem de luz.

As diferenças das quantidades de ligações interfibras, do número de superfícies óticas de refração e de partículas com potenciais de dispersão de luz, são as causas das grandes diferenças entre as propriedades óticas dos papéis (Giertz, 1965, citado por CARPIM et al., 1987). Em resumo, as características físicas e químicas de todos os constituintes do papel e seus respectivos índices de refração é que determinam a quantidade de luz a ser refletida, refratada ou dispersa.

Os resultados de opacidade das polpas não branqueadas e branqueadas em função do índice de tração são mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.



(a) Spruce/Pine; (b) Southern Pine; (c) Eucalipto (1); (d) Eucalipto (2)

Figura 11. Opacidade em função do índice de tração das polpas não branqueadas

Para as polpas não branqueadas os resultados foram semelhantes para todas as matérias-primas, conforme mostra a Figura 11. A designificação com oxigênio em único e em duplo estágio influencia significativamente esta propriedade.

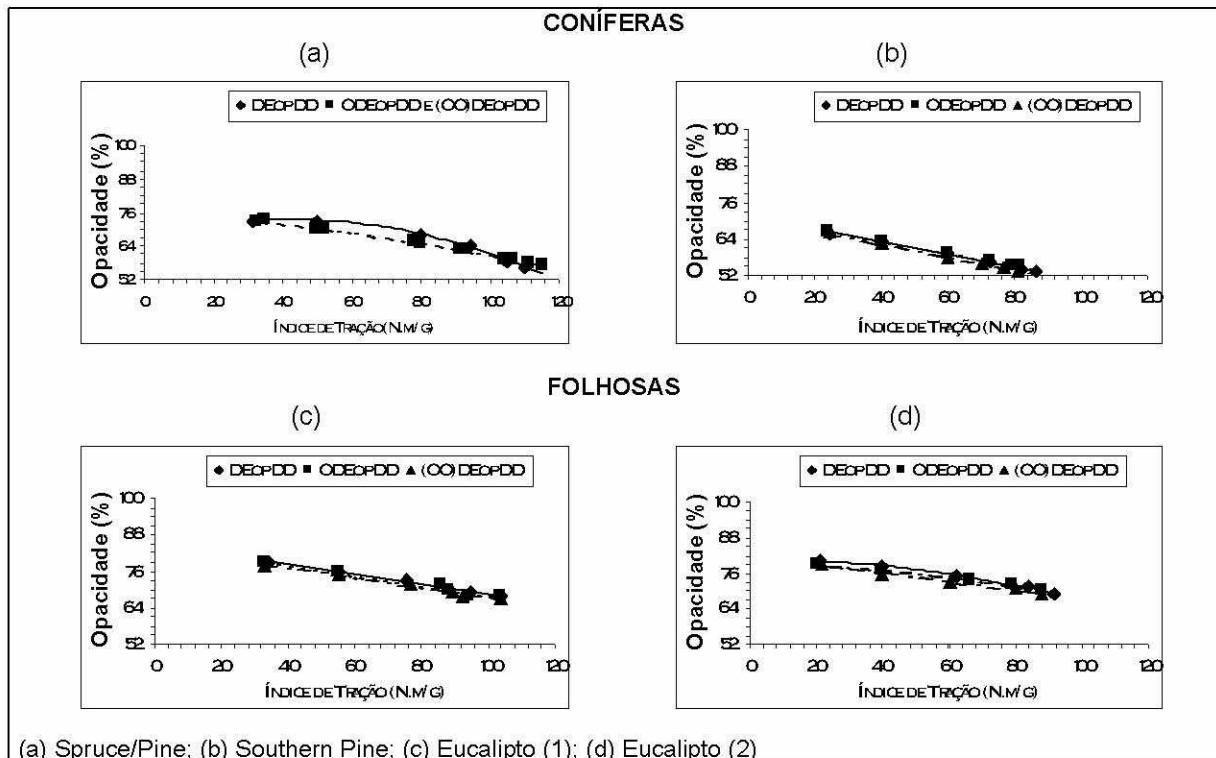


Figura 12. Opacidade em função do índice de tração das polpas branqueadas

A opacidade das polpas kraft são bastante superiores às das polpas deslignificadas com oxigênio. No entanto, a superioridade das polpas kraft-O em relação às kraft-(OO), ao longo de toda a evolução do índice de tração, não é tão pronunciada. A opacidade diminuiu com o aumento do índice de tração, para todas as polpas, sem exceção. Além da maior quantidade de lignina as polpas kraft possuem pesos específicos aparentes – PEA inferiores às demais polpas. O mesmo ocorre para as polpas kraft-O em relação às polpas kraft-(OO).

Além da remoção de parte da lignina residual, os efeitos deletérios da deslignificação com oxigênio nas cadeias de celulose e hemiceluloses, provoca um afrouxamento na parede celular tornando as fibras mais flexíveis favorecendo uma melhor compactação no momento da formação da folha. Este fenômeno reduz os espaços com ar no interior da folha ocorrendo uma diminuição das interfaces de refração de luz e, conseqüentemente, reduzindo a opacidade. Também, para as polpas branqueadas nota-se a mesma tendência, entretanto, com menor intensidade. Essas polpas não sofrem o efeito da quantidade de lignina, mas apenas os fenômenos associados ao PEA.

Como descrito anteriormente, o número, o tamanho e a forma das fibras ou de outros materiais que fazem parte da estrutura do papel e seus respectivos índices de refração são os fatores que determinam a quantidade de luz a ser refletida, refratada e dispersa pelo papel. Polpas não refinadas possuem maiores coeficientes de dispersão de luz, entretanto, esta propriedade é inversamente proporcional ao grau de refino da polpa.

5. Resumo e Conclusões

Neste estudo, foram utilizadas uma polpa kraft de Spruce/Pine e outra de Southern Pine. Duas polpas de eucalipto, sendo uma produzida pelo processo kraft modificado (*ITC*). Na primeira fase dos estudos, as polpas foram deslignificadas com oxigênio em único (O) e em duplo (OO) estágio. Na segunda fase, essas polpas foram branqueadas em laboratório por tecnologia ECF utilizando-se a sequência DEopDD. As polpas kraft, kraft-O e kraft-(OO), assim como as polpas kraft-DEopDD, kraft-ODEopDD e kraft-(OO)DEopDD foram refinadas e avaliadas em função da evolução do índice de tração. Foram realizadas análises estatísticas comparativas entre os modelos matemáticos que representam as propriedades de: índice de rasgo, índice de arrebitamento, peso específico aparente e opacidade.

Os resultados obtidos nos permitem concluir que:

- O efeito da deslignificação com oxigênio não deve ser considerado igual e generalizado para todas as matérias-primas, pois as propriedades das polpas, também dependem das características tecnológicas peculiares a cada matéria-prima.
- O efeito da deslignificação com oxigênio não deve ser considerado igual e generalizado para todas as propriedades, pois cada propriedade, apresenta distinta exigência de qualidade de fibras.
- O efeito da deslignificação com oxigênio é mais pronunciado nas polpas não branqueadas.
- Em geral, a deslignificação com oxigênio das polpas não branqueadas, quando não beneficia, também não prejudica as propriedades que dependem da flexibilidade e do potencial de ligações das fibras.
- A propriedade de arrebitamento das polpas não branqueadas é beneficiada pela deslignificação com oxigênio.
- A deslignificação com oxigênio das polpas não branqueadas, prejudica as propriedades que dependem do potencial de rigidez das fibras e, conseqüentemente, da rigidez estrutural dos papéis, ou seja: volume específico aparente e opacidade. No entanto, seu efeito deletério na resistência ao rasgo, para a maioria das polpas, se manifesta apenas em níveis elevados de refino.
- Em geral, o efeito da deslignificação com oxigênio, observado para as polpas não branqueadas, é minimizado ou tende a não se manifestar após o branqueamento das polpas.
- De maneira geral, as pequenas diferenças encontradas nas propriedades das polpas branqueadas, devido à deslignificação com oxigênio, em termos práticos não são relevantes.
- Propriedades que dependem diretamente do potencial de compactação das fibras, na formação das folhas como peso específico aparente tendem a ser beneficiadas com a deslignificação com oxigênio. A opacidade tende a ser prejudicada.
- Em geral, não ocorre diferenças entre as propriedades das polpas deslignificadas com oxigênio em único e em duplo estágio. Pequenas diferenças, quando encontradas, na prática são irrelevantes.
- O índice de tração e índice de arrebitamento das polpas de coníferas são significativamente maiores quando comparados com as polpas de folhosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R. Peroxide delignification and bleaching. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1992, Amelia Island. Anais... Amelia Island: s.n., 1992. n.p.
- ANDREWS, E.K. RDH kraft pulping to extend delignification, decrease effluent, and improve productivity and pulp properties. *Tappi*, v.72, n.11, p.55-61, nov. 1989
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. **Normas técnicas ABTCP**. São Paulo, 1974, 1v.
- BARNA, J., SALVADOR, E., COLODETTE, J.L., DENILSON, V.C.S., Efeito da adição de H₂O₂ na deslignificação com oxigênio em duplo estágio. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 29, 1996, São Paulo, Anais... São Paulo: ABTCP, 1996, 04-08 Novembro, p.107-122.
- BARRICHELO, L.E.G., BRITO, J.O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para produção de celulose sulfato branqueada. IPEF, Piracicaba, (13): 9-38, 1976 b.
- CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION – CPPA. **Technical section**: Standard test methods. Montreal, 1986. 1v.

- CARNEIRO, A.M.O., Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto. Viçosa, Universidade Federal, 1991, 66p. (Trabalho de Dissertação apresentado à U.F.V. para obtenção de título de Mestrado).
- CARNEIRO, C.J.G., WEHR, T.R., MANFREDI, V., Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 28. 1995, São Paulo, 6-10 Novembro, 1995, p.227-234.
- CARPIM, M.A. et al. As influências do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20^o, SÃO PAULO, 16-20 Novembro, 1987. Anais... São Paulo: ABTCP, 1987, 1074p. p. 183-205.
- CHEN, K.S.A. & SCRIVEN, L.E. Liquid penetration into a deformable porous substrate. *Tappi Journal*, v.73, n.1, p.151-161, jan. 1990.
- CHIANG, V.L. et al. Comparison of softwood and hardwood kraft pulping. *Tappi Journal*, v. 71, n.9, p.173-176, Sep., 1988.
- COLODETTE, J.L. et al. Novos processos para branqueamento de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, São Paulo: 71-909 (1993).
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., BATISTA, J.C. Efeito de aditivos na deslignificação com oxigênio de polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 22, 1989, São Paulo. Anais..., São Paulo: ABTCP, 1989, p. 217-236.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C. et al. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. Anais... Orlando: TAPPI, 1996. p.1-20.
- COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C. et al. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft com oxidantes derivados do oxigênio. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 28, 1995, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1995. p.49-67.
- CYR, M.E., EMBLEY, D.F. e MACLEOD, J.M. Stronger kraft softwood pulp – achieved! *Tappi Journal*, v.72, n.10, p.157, oct., 1989.
- DA SILVA, M.R., Sequências de branqueamento de celulose kraft para processos em circuito fechado. Universidade Federal de Viçosa, 1997, 118 p. (Trabalho de Dissertação apresentado à U.F.V. para obtenção de título de mestrado).
- D'ALMEIDA, M.L.O (Coord.) **Celulose e papel**. Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988.v.1, 559p.
- D'COSTA, M.M. Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa TCF de *Eucalyptus* spp para dissolução. Universidade Federal de Viçosa, 1996, 100 p. (Trabalho de Dissertação apresentado à U.F.V. para obtenção de título de mestrado).
- DE VASCONCELLOS DIAS, R.L. & CLÁUDIO-DA-SILVA Jr, E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *E. grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18^o, SÃO PAULO, 1985. Anais... São Paulo: ABTCP, 1985, p. 31-56.
- DEMUNER, B.J. & BERTOLUCCI, F.L.G. Seleção florestal: uma nova abordagem a partir de estimativas de parâmetros genéticos e fenotípicos para características da madeira e polpa de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 26^o, SÃO PAULO, 22-26 Novembro. Anais... São Paulo: ABTCP, 1993, 889p., p.411-423.
- DEMUNER, B.J., VIANA DÓRIA, E.L., CLÁUDIO-DA-SILVA Jr., E. et al. As propriedades do papel e as características das fibras de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, 1991, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1991. p.621-640.
- FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C. Hardwood pulping in Brazil. *Tappi*, v.63, n.3, p.39-42, Mar. 1980.
- FUHRMANN, A., LI, X.L., RAUTONEN, R. Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington D.C. Anais... Washington D.C.: TAPPI, 1996. p.71-79.
- GELLERTEDT, G. Impact of residual lignin on bleachability. In: EMERGENCY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. Anais... Durham: Tappi, 1995, n.p.
- GENCO, J.M.; BUSAYASAKUL, N.; MEDHORA, H.K. & ROBINS, W. Hemicellulose retention during kraft pulping. TAPPI 73(4): 223, Apryl, 1990.
- GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 1. *Holzforschug*, V. 36,n. 1, p. 43-51, 1982.
- GOTTLIEB, P.M., NUTT, W.E., MILLER, S.R., MACAS, T.S. Mill experience in high-consistency ozone bleaching of *Southern pine* pulp. *Tappi Journal*, 77(6): 117-124, 1994.
- GIERTZ, H.W. A influência da moagem sobre as fibras individuais e seus efeitos sobre as propriedades do papel. *O Papel*, v.50, n.1, p.62-66, jan. 1989.

- GOMIDE, J.L. e COLODETTE, J.L. Avaliação estatística da otimização de parâmetros da polpação kraft de eucalipto. IN: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, vol. 1, 1983, São Paulo, Anais..., São Paulo, 1983, p. 317-327.
- GRACE, T.M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E. W. et al. Process variables. In: **Pulp and Paper manufacture**. 3. ed. Atlanta: TAPPI, CCPA, 1989. v. 5, cap.a 5, p. 74-128.
- GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: OXYGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, Toronto, 1990. Anais... Toronto: Tappi, 1990. p.1-21.
- HAAPAMAKI, P., REEVES, R., STEFFES, F. et al. Extending oxygen delignification. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, Amalia Island: TAPPI, 1994, p.1-13.
- HILLIS, W.E. Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry. **Appita**, v.26, n.9, p.113-122, sep. 1972.
- HSU, C.L., HSIEH, J.S. Oxygen bleaching kinetics at ultra-low consistency. **Tappi Journal**, v. 70, n.12, p.107-111, 1987.
- JAMEEL, H., KIRKMAN, A. e GRATZL, J. High kappa pulping followed by extended oxygen delignification. In: PULPING CONFERENCE, 1997, San Francisco. **Proceedings**... San Francisco: Tappi, 1997, oct. 19-23.
- JAYAWANT, M.D. & De GRAW, E.J. Practical implications of metals management in totally chlorine-free (TCF) pulp production. In: INTER NATIONAL NBC™ CONFERENCE, Florida, 1994. **Proceedings**... March 6-10, 1994. 15 p.
- JOHNSON, D.C., CONKLE, J., HASHIMOTO, S. et al. Simpson Tacoma kraft operates dioxin-free with high-percentage ClO₂ substitution. **Tappi Journal**, v.76, n.3, p.89-98, 1993.
- KAPPEL, J., BRÄUER, P., KITTEL, F.P. High-consistency ozone-bleaching technology. **Tappi Journal**, 77(6): 109-116, 1994.
- KIVIAHO, I. Optimizing oxygen delignification. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1995, Raleigh. Anais... Raleigh: TAPPI, 1995. p.1-12.
- LEITE, M.M. & KIVIAHO, I. Cooking to different kappa numbers: the impact on bleaching chemical consumption and consumption and recovery cycle. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1º, VITÓRIA, 8-12, Agosto. Anais... Espírito Santo, 1994, 179p., p. 33-44.
- LIEBERGOTT, N. et al. Bleaching a softwood kraft pulp without chlorine compounds. TAPPI JOURNAL, Atlanta, 67 (8): 76-80, August 1984.
- LIEROP, B.V. Oxygen delignification: basics and new developments. In: EMERGENCY PULPING AND BLEACHING TECHNOLOGIES WORKSHOP, 1995, Durham. Anais... Durham: Tappi, 1995.
- MACLEOD, J.M. The physical properties of kraft pulp along a brownstock line, TAPPI JOURNAL VOL. 70(7): 135, July, 1987.
- MACLEOD, J.M. et al., Pulp strenght delivery along complet kraft mill fibres lines. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Diego: 183-91 (1994).
- MALINEN, R., RANTANEN, T., RANTONEN, R. et al. TCF bleaching to higt brightness-bleaching sequences and pulp properties. In: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. Anais... Vancouver: TAPPI, 1994, p.187-194.
- McDONOUGH, T.J. Oxygen bleaching processes. **Tappi Journal**, v.69, n.6, p.46-52, Jun. 1986.
- MILANEZ, A.F. et al. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, São Paulo: 155-7(1980).
- OLM, L. et al., Pretreatment of softwood with sulfide-containing liquor prior to kraft cook. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Diego: 29-40 (1994).
- OLIVEIRA, R.C. et al. Misturas de Madeiras de *Pinus Strobus* e *Eucalyptus urophylla*. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 13, 1980, São Paulo, Anais..., São Paulo: ABTCP, 1980, p 31-42.
- PAAVILAINEN, L. Influence of fibre morphology and processing on the paper making potential of softwood sulphate pulp fibres. IN: TAPPI PULPING CONFERENCE, San Diego, Califórnia, Nov. 6-10. **Proceedings**... Book 2, p. 857-867, 1994.
- PAGE, D.H., SETH, R.S., GRACE DE, J.H. The elastic modulus or paper. **Tappi Journal**, Atlanta, GA, v.62, n.9, p.99-102, 1979.
- PARSAD, B., GRATZL, J., KIRKMAN, A. et al. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. **Tappi Journal**, v.77, n.11, p.135-147, nov. 1994.
- PIKKA, O., VILPPONEN, A., VEHMAA, J. The two-stage oxygen delignification process and recent experiences. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington D.C. Anais... Washington D.C.: TAPPI, 1996. p.105-113.
- REGAZZI, A.J., Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal, Revista Ceres, 40(228): 176-195, 1993.

- RYDHOLM, A.S. **Pulping processes**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.
- ROBINSON, J.V. Optical properties of paper as affected by wet-end chemistry. *Tappi Journal*, v.59, n.2, p.77-83, feb. 1976.
- SANSÍGOLO, C.A. Efeitos da viscosidade nas propriedades da polpa de *E. saligna*. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, 1988, 66p. (Trabalho de Dissertação apresentado à ESALQ para obtenção do Título de Mestrado).
- SHIN, N.H. e MERA, F. The impact of RDH extended delignification on bleaching. In: 1^o CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, ABTCP, Vitória: 103-14 (1994).
- SILVA, D.J., OLIVEIRA, R.C., COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e na qualidade da polpa kraft de clones de eucalipto. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 29, 1996, São Paulo, Anais..., São Paulo: ABTCP, 1996, p 453-470.
- SINGH, R.P. Oxygen bleaching. In: **The bleaching of pulp**. 3 ed. Atlanta: Tappi Press, 1979. cap.7, p.159-209.
- SJOHOLM, E. et al., The effect of degradation on the strength of hardwood kraft pulp fibres. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Montréal, Québec, Canada, 9-12, jun., 106-1, 1997.
- SNOWMAN, V.R. et al. Bond strength of oxigen delignified hardwood kraft pulps. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Nashville, October 27-31. *Proceedings...* Book 1, p.481-489, 1996.
- THOMPSON, S.N. e CORBETTH.M., The effect of oxygen consumption during bleaching on the properties of a southern pine kraft pulp. Symposium - North Carolina, May 27-29, p.89-95, 1975
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Test methods. Atlanta, 1994. 1v.

APÊNDICE

As propriedades físico-mecânicas foram correlacionadas com o índice de tração das polpas. As equações e os coeficientes de determinação que melhor se adequaram às propriedades, estão apresentados nos quadros a seguir.

Quadro 1A. Índice de Rasgo

POLPA		EQUAÇÃO	R ²
Spruce/Pine	Kraft e Kraft-O	$IR = 27.568 - 0.179366IT^{**}$	96.43
	Kraft-(OO)	$IR = 34.0781 - 0.391431IT^{**} + 0.00138516IT^{2**}$	97.83
	DEopDD, ODEopDD e (OO)DEopDD	$IR = 38.2561 - 0.414509IT^{**} + 0.00132438IT^{2**}$	98.53
Southern Pine	Kraft	$IR = 9.62917 + 0.257815IT^{**} - 0.00271485IT^{2**}$	70.58
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IR = 12.4546 + 0.225391IT^{*} - 0.00291222IT^{2**}$	83.55
	DEopDD	$IR = 21.6893 + 0.00788029IT^{N.S.} + 0.00160213IT^{2*}$	95.87
	ODEopDD	$IR = 23.52 - 0.07491IT^{**} - 0.00111IT^2$	98.52
Eucalipto (1)	(OO)DEopDD	$IR = 24.9355 - 0.054499IT^{N.S.} - 0.001485IT^{2*}$	98.19
	Kraft	$IR = -1.45531 + 0.217674IT^{**} - 0.00114832IT^{2**}$	97.28
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IR = 0.146103 + 0.215259IT^{**} - 0.00129031IT^{2**}$	76.08
	DEopDD	$IR = -4.2313 + 0.343365IT^{**} - 0.00209348IT^{2**}$	97.32
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$IR = -2.43231 + 0.306153IT^{**} - 0.00197691IT^{2**}$	95.45
	Kraft	$IR = -0.791327 + 0.02890961IT^{**} - 0.00179356IT^{2**}$	98.32

Eucalipto (2)	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IR = -1.27029 + 0.288274IT^{**} - 0.00181918IT^{2***}$	98.32
	DEopDD	$IR = -2.46652 + 0.359146IT^{**} - 0.00247018IT^{2***}$	98.63
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$IR = -1.55559 + 0.327949IT^{**} - 0.00229978IT^{2***}$	96.63

Quadro 2A. Índice de arrebentamento

POLPA		EQUAÇÃO	R ²
Spruce/Pine	Kraft	$IA = -0.247032 + 0.0937923IT$	97.83
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IA = 0.481374 + 0.0887017IT$	99.23
	DEopDD	$IA = 0.633286 + 0.0925722IT$	97.82
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$IA = -0.43411 + 0.14458IT - 0.00045578IT^2$	98.21
Southern Pine	Kraft, Kraft-O e Kraft-(OO)	$IA = 0.23245 + 0.084645IT$	98.40
	DEopDD, ODEopDD e (OO)DEopDD	$IA = 0.204509 + 0.0886217IT$	98.64
Eucalipto (1)	Kraft	$IA = 0.828269 + 0.012274IT + 0.00051919IT^2$	98.98
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IA = -0.730615 + 0.0903686IT$	98.72
	DEopDD	$IA = -0.695858 + 0.0880682IT$	98.23
Eucalipto (2)	ODEopDD e (OO)DEopDD	$IA = -0.677443 + 0.0909956IT$	98.33
	Kraft	$IA = -0.18441 + 0.064773IT + 0.0001652IT^2$	99.25
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$IA = -0.170085 + 0.0609564IT + 0.000239663IT^2$	98.63
	DEopDD, ODEopDD e (OO)DEopDD	$IA = 0.192834 + 0.0495187IT + 0.0003543IT^2$	98.19

Quadro 3A. Peso específico aparente

POLPA		EQUAÇÃO	R ²
Spruce/Pine	Kraft	$PEA = 347.615 + 3.63015IT$	94.05
	Kraft-O	$PEA = 394.348 + 3.4981IT$	98.33
	Kraft-(OO)	$PEA = 447.792 + 2.88012IT$	96.42
	DEopDD	$PEA = 451.371 + 2.61818IT + 0.0045615IT^2$	97.08
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$PEA = 448.476 + 3.10417IT$	96.71
Southern Pine	Kraft	$PEA = 268.98 + 4.0548IT$	99.19
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$PEA = 347.303 + 3.3514IT$	98.74
	DEopDD, ODEopDD e (OO)DEopDD	$PEA = 388.98 + 3.31344IT$	97.35
Eucalipto (1)	Kraft	$PEA = 547.070 - 2.78637IT + 0.04371IT^2$	97.65
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$PEA = 434.020 + 1.68063IT + 0.0165097IT^2$	97.29
	DEopDD	$PEA = 375.158 + 3.9483IT$	99.05
Eucalipto (2)	ODEopDD e (OO)DEopDD	$PEA = 365.717 + 4.3573IT$	95.18
	Kraft	$PEA = 369.134 + 2.88194IT + 0.00861986IT^2$	98.82
	Kraft-O e Kraft-(OO)	$PEA = 348.589 + 4.21633IT$	97.90
	DEopDD	$PEA = 341.807 + 4.63566IT$	97.40
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$PEA = 373.473 + 4.3641IT$	97.81

Quadro 4A. Opacidade

POLPA		EQUAÇÃO	R ²
Spruce/Pine	Kraft	$OPC = 96.5169 + 0.099977IT^{N.S.} - 0.00120463IT^{2***}$	90.88
	Kraft-O	$OPC = 95.3354 + 0.0946286IT^* - 0.00152752IT^{2***}$	98.29
	Kraft-(OO)	$OPC = 97.492 - 0.0347IT^* - 0.0006IT^{2***}$	96.21
	DEopDD	$OPC = 68.7329 + 0.238111IT^* - 0.00311996IT^{2***}$	95.08
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$OPC = 76.9109 - 0.0983453IT^{**} - 0.000630594IT^{2*}$	98.06
Southern Pine	Kraft	$OPC = 96.3372 + 0.0608999IT^{N.S.} - 0.0016816IT^{2***}$	94.01
	Kraft-O	$OPC = 94.8127 - 0.137338IT^{**}$	95.40
	Kraft-(OO)	$OPC = 94.4969 - 0.149261IT^{**}$	97.38
	DEopDD	$OPC = 70.9126 - 0.203071IT^{**}$	97.47
	ODEopDD e (OO)DEopDD	$OPC = 74.7309 - 0.395645IT^{**} + 0.00192905IT^{2*}$	96.10
Eucalipto (1)	(OO)DEopDD	$OPC = 71.5821 - 0.222048IT^{**}$	99.30
	Kraft	$OPC = 94.6533 + 0.134937IT^{**} - 0.00121753IT^{2***}$	93.99
	Kraft-O	$OPC = 93.5736 + 0.0611959IT^{N.S.} - 0.00114252IT^{2***}$	94.25
	Kraft-(OO)	$OPC = 90.18 + 0.176022IT^{**} - 0.00216476IT^{2***}$	97.75
	DEopDD	$OPC = 84.5415 - 0.158215IT^*$	99.26
Eucalipto (2)	ODEopDD	$OPC = 84.5177 - 0.165811IT^{**}$	94.47
	(OO)DEopDD	$OPC = 83.1630 - 0.157846IT^{**}$	96.52
	Kraft	$OPC = 98.1233 + 0.037665IT^{**} - 0.000626726IT^{2***}$	96.04
	Kraft-O	$OPC = 94.4632 - 0.0631131IT^{**} - 0.000268077IT^{2*}$	98.58
	Kraft-(OO)	$OPC = 94.2076 - 0.0620693IT^* - 0.000328109IT^{2*}$	96.30

DEopDD	$OPC = 81.4376 - 0.045171IT^{N.S.} - 0.00094621IT^{2**}$	97.12
ODEopDD	$OPC = 80.1105 - 0.0489588IT^* - 0.00071872IT^{2**}$	98.87
(OO)DEopDD	$OPC = 81.8758 - 0.143231IT^{**}$	98.78