

RECUPERAÇÃO E AVALIAÇÃO DO REJEITO FIBROSOS INDUSTRIAL DA POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL

Cassiano Geraldo Castanho¹
Rubens Chaves de Oliveira¹

¹Universidade Federal de Viçosa - Viçosa-MG

RESUMO

O potencial uso do rejeito fibroso industrial proveniente do setor de depuração da indústria de celulose kraft de eucalipto para a produção de papéis, motivou estudos do comportamento deste material devido ao potencial tecnológico de suas fibras. Para a recuperação e utilização do rejeito fibroso industrial foram utilizadas técnicas de depuração e desagregação em combinações diferenciadas de tratamento. Papéis produzidos com as polpas recuperadas foram avaliados para verificar o seu comportamento com base em suas propriedades físico-mecânicas e os resultados comparados aos obtidos por polpa normal marrom e polpa reciclada.

Palavras-chaves: Rejeito, Reciclagem, Eucalipto, fibras secundárias

RECOVERY AND EVALUATION OF FIBROUS INDUSTRIAL REJECT FROM EUCALYPTUS KRAFT PULPING FOR PAPERMAKING.

ABSTRACT

The papermaking potential use of industrial fibrous reject that arises from the screening area of the eucalyptus kraft pulp mill, motivated studies addressing the behavior of such material for paper production. De-knotting, defiebring and Screening procedures in different treatment combinations were used. The physical and mechanical behavior of the papers produced from recovered pulps were evaluated. Their physical and mechanical properties were compared to the papers made with normal brown stock and recycled pulp as well.

Keywords: Reject, Recycling; Eucalyptus; Secondary fibers

1. INTRODUÇÃO

A uniformidade da qualidade de um produto não pode ser garantida com total precisão, variações sempre estão presentes. Em processos de polpação não poderia ser diferente, variações, como por exemplo, na qualidade da madeira, são causadores de alterações nas características finais do produto obtido e exigem classificações em etapas posteriores do processo, visando a redução da dispersão desta qualidade. Esta classificação é geradora de resíduos/perdas e está associada ligado ao rendimento total do sistema produtivo.

Em um processo, o rendimento e a qualidade final do produto acabado são funções da qualidade da matéria-prima e processo de obtenção e estimulam trabalhos técnico-científicos na busca pela sua adequação e otimização. Em processos de polpação e da fabricação do papel os fatores pronunciadamente mais relacionados são fatores genéticos (Gênero, espécie, procedência e características da árvore); fatores ambientais (latitude e longitude, topográficos e edafo-climáticos); Práticas silviculturais (fertilização, espaçamento, desbaste e desrama) e fatores tecnológicos (tipo de processo e variáveis da produção de celulose e de papel).

Em processos químicos de obtenção de polpa o objetivo do cozimento é promover a reação dos produtos químicos do licor com a madeira para provocar a deslignificação e individualização das fibras. Boa parte dos compostos orgânicos presentes na madeira são solubilizados no licor de cozimento e separados quase totalmente da fração não solubilizada na etapa de lavagem da polpa. A fração não solubilizada passa posteriormente por uma classificação para que seja retirado da polpa as pequenas porções da madeira, que não tiveram suas fibras individualizadas. O objetivo deste trabalho é gerar alternativas estabelecer uma proposta para aumentar o aproveitamento da matéria-prima em processos produtivos de celulose e incentivar a utilização do rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto para produção de papel marrom.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A interação das variáveis da matéria-prima e do processo de preparação e cozimento dos cavacos impedem a uniformidade da polpa obtida sendo necessário processos classificatórios após o cozimento. Uma das variáveis mais abordadas pelos pesquisadores são as dimensões dos cavacos, principalmente a espessura. Segundo COUTO 1979. A forma dos cavacos influencia todas as características da polpa kraft. Durante o processo de deslignificação da madeira o licor de cozimento deve ser distribuído no interior do cavaco sem gradientes de concentração sob a pena de causar excessiva degradação em zonas de alta concentração e não deslignificação em zonas de baixa concentração. Outros aspectos que também são colocados como causadores da desuniformidade da polpa refere-se a densidade básica e a morfologia dos cavacos, mas, segundo SVEDMAN; TIKKA & LUHTANEN 1998, estas características em diferentes espécies não afetam significativamente o número kappa dos cavacos.

As dimensões dos cavacos exerce influência no rendimento depurado da polpa, no teor de rejeitos, na viscosidade e no número kappa da polpa. Segundo SVEDMAN; TIKKA & LUHTANEN 1998, a desuniformidade dos cavacos provoca variações na qualidade da polpa não apenas dentro do cavaco, mas também entre diferentes cozimentos e ao longo do corpo do digestor. Os mesmos autores colocam que os cavacos com espessura acima de 8mm passam a provocar a formação de rejeitos na polpa.

A entrada do licor de cozimento no interior dos cavacos acontece através de penetração e difusão do licor. Cavacos com maior espessura oferecem maior dificuldade de impregnação e cozimento e resultam em polpas com maior teor de rejeitos e menor nível de deslignificação pelas dificuldades do licor permear em toda a sua extensão ou até o centro do cavaco gerando pontos de maior preservação da lignina dos carboidratos da madeira. GULLICHSEN; KOLEHMAINEN & SUNDQVIST 1992, são ainda mais exigentes quanto a espessura máxima dos cavacos e abordam que valores acima de 5mm já causam deficiência de deslignificação no centro do cavaco sobre condições normais de cozimento e reforçam a importância desta variável afirmando que o excessivo gradiente de deslignificação causa uma perda global de rendimento e resistência da polpa. Portanto, a ação do cozimento sob diferentes tamanhos de cavacos ocorre de maneira diferenciada. Segundo WEHR & BARRICHELLO 1993, em cozimento de misturas de cavacos com diferentes dimensões foi percebido uma desigualdade no consumo de álcali do licor, prevalecendo o maior consumo por parte dos cavacos pequenos e finos, sendo estes os cavacos melhores cozidos. Os mesmos autores também verificaram maiores valores de viscosidade e menor grau de deslignificação em cavacos com maiores espessuras ($\leq 8,00\text{mm}$) quando comparados a diferentes classes de cavacos com espessura menores.

Segundo GULLICHSEN; KOLEHMAINEN & SUNDQVIST 1992, em um cozimento podemos perceber aumento no rejeito e queda na viscosidade da polpa com o aumento da espessura do cavaco. A perda de viscosidade ocorre por que ao se tentar atingir o kappa objetivo, necessariamente deve-se aumentar o tempo de cozimento provocando maior degradação dos carboidratos, ou seja, o sistema perde em seletividade e deslignificação da superfície do cavaco, levando a redução do grau de polimerização da polpa. A desuniformidade de impregnação e consequente gradiente no nível de deslignificação ao longo do cavaco prejudica o rendimento em polpa para se atingir o kappa objetivo.

Segundo TIKKA; TÄHKANEN & KOVASIN 1993, a excessiva espessura do cavaco não impede que as fibras superficiais dos cavacos sejam satisfatoriamente deslignificadas, porém, impede que o mesmo ocorra no seu interior. Em consequência, estas fibras serão mais rígidas, devido a maior presença de lignina, que é hidrófoba, dificulta a hidratação da fibras e exige um consumo maior de energia durante o refino da polpa, além, de impedir a formação de ligações hidrogênio interfibrilares, quando presente em regiões mais externas da fibra.

Quanto ao equipamento digestor, este deve apresentar recursos que possibilitem eliminar gradientes de temperatura e concentração de álcali para garantir a mais uniforme deslignificação ao longo de todo o seu corpo. A penetração e a difusão do licor de cozimento nos cavacos são fenômenos de extrema importância para a deslignificação uniforme, portanto, cavacos com porosidade e densidade fora dos valores considerados adequados ao cozimento também são causadores de desuniformidade de deslignificação e consequente aumento no teor de rejeitos no processo de polpação.

3. METODOLOGIA

3.1. COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostragem das fibras virgens a serem recuperadas foi realizada na saída das prensas de desaguamento do rejeito industrial oriundo da depuração final do processo de polpação kraft, que

utiliza como matéria-prima madeira de eucalipto. O rejeito industrial foi exaustivamente lavado e desarenado em laboratório, através de decantação, e posteriormente desaguado em centrífuga e estocada em sacos de polietileno. Neste ponto o teor de fibras apropriadas ao uso classificadas por depuração em peneiras com malhas de 0,2mm estava em 68,37%. Para otimizar este aproveitamento procedeu-se a desagregação do material em refinador tipo bauer modelo MD/3000 tipo Regmed com discos de desagregação, sistema de recirculação externa e câmara com 50L de capacidade, sob as seguintes condições: Distância entre discos: 1,4 mm; Tempo de exposição ao tratamento: 10 minutos; Potência: 4.2 KW; Corrente: 22 A; Consistência: 4%; Volume total de polpa: 50L; Comprimento total das lâminas (estator e rotor): 313,1 cm. Em seguida a polpa obtida do rejeito foi novamente depurada em depurador laboratorial equipado com peneira ranhurada com fendas de 0,2 mm de abertura, neste ponto o rendimento alcançou níveis de 96.64%. Sem causar alterações no grau de drenabilidade da polpa, determinado de acordo com a norma TAPPI.

A amostra de fibras secundárias para realização deste experimento foi coletada em sistema industrial de repolpeamento de papéis recicláveis, tal sistema é alimentado com matéria prima classificada como ondulado II. A desagregação ocorreu a 4% de consistência, a temperatura de aproximadamente 40°C por um tempo de aproximadamente 25 minutos sem ajuste de pH que se manteve em condições normais de operação entre 6.8 a 7.0. O ponto de coleta da amostra está esquematicamente representado abaixo:

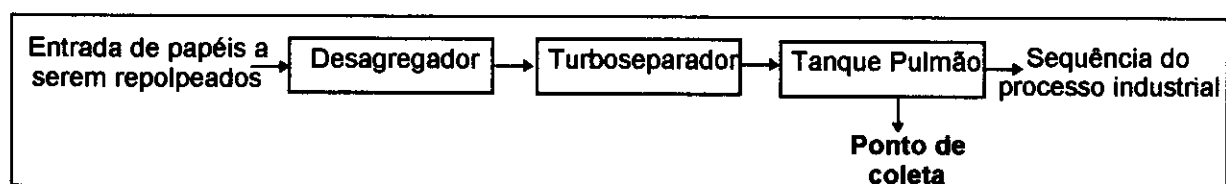


Diagrama 1: Ponte de coleta industrial da amostra de fibras secundárias.

A amostra coletada a cerca de 4% de consistência foi desaguada em centrífuga até teor seco de aproximadamente 30% e acondicionadas em sacos de polietileno para o transporte até à UFV. Como pode ser observado na representação esquemática mostrada acima, a amostra de fibras secundárias foi coletada sem passar por sistemas de eliminação de materiais indesejáveis, os quais neste ponto, estão presentes em percentual de aproximadamente 5%, e por este motivo foi necessário proceder a limpeza do material em laboratório. Para eliminação destas impurezas foram utilizadas técnicas classificatórias que tem como princípio a separação por diferença de peso específico e por diferença de forma. A primeira realizou-se por decantação e a segunda por depuração da matéria prima com dupla passagem por depurador laboratorial tipo flat screen com placa ranhurada e fendas de 0,2mm de abertura. Após a eliminação de impurezas a amostra foi armazenada em refrigerador à aproximadamente 4°C e teor absolutamente seco de 35,54%.

Para a polpa kraft marrom o procedimento de preparação da amostra limitou-se apenas a determinação do teor absolutamente seco, acondicionamento em saco de polietileno e conservação em câmara fria.

Com base em critérios técnicos optamos por duas formas de utilização da polpa recuperada as quais foram identificadas de acordo com a combinação de tratamento para sua utilização como polpa. A identificação das polpas recuperadas, polpas normal marrom e reciclada estão listadas abaixo:

Quadro 1: Identificação das amostras

Identificação	Descrição
LD2	Polpa recuperada de eucalipto lavada, desarenada e depurada.
LD3	Polpa recuperada de eucalipto lavada, desarenada, desagregada e depurada.
PNM	Polpa de eucalipto normal marrom.
Reciclada	Polpa reciclada.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS

Após a etapa inicial de preparação das amostras, determinou-se as características químicas das polpas. As análises realizadas estão listadas no quadro abaixo com as respectivas normas adotadas.

Quadro 2: Análises químicas utilizadas para caracterização das polpas.

Análises	Normas
Extrativos totais	TAPPI T 624 om-82*
Lignina insolúvel	GOMIDE e DEMUNER**
Lignina solúvel	GOLDSHIMID, 1971
Pentosanas	TAPPI T 223 cm-84
Holocelulose	***
Número Kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-89
Índice de retenção de umidade	Norma interna LCP - 001P-96****

* A extração com etanol-benzeno 1:2 foi substituída por etanol-tolueno 1:2 devido a alta toxicidade do benzeno. A análise foi realizada de forma quantitativa. ** Procedimento derivado do método TAPPI T 222 om-83. *** Determinado matematicamente, com base na polpa seca pela subtração dos valores percentuais de extrativos totais, lignina solúvel e insolúvel, respectivamente. **** Norma baseada na TAPPI useful method 256.

Para todas as amostras, foram feitas determinações das dimensões fundamentais de fibras. Cerca de um grama de cada amostra foi diluída em aproximadamente 70mL de água destilada e com o auxílio de agitador magnético as fibras foram individualizadas. A partir desta suspensão, foram montadas lâminas, as quais foram alocadas a um video microscópio, acoplado a um sistema de análise de imagem computadorizado, onde foram mensurados: o comprimento, a largura, o diâmetro de lúmen e espessura da parede da fibra.

3.3. FORMAÇÃO E TESTES FÍSICO-MECÂNICOS DOS PAPÉIS

Foram desenvolvidas curvas de refino, o qual se deu em refinador laboratorial centrífugo jokro, com consistência de 6% e pH ajustado para 7. As folhas produzidas foram acondicionadas em sala climatizada com umidade de $50 \pm 2\%$ e com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e posteriormente submetidos a testes físico mecânicos de acordo com normas TAPPI.

4. RESULTADOS DISCUSSÃO

Fibras rejeitadas em processos de polpação são fibras que por um motivo qualquer não foram individualizadas como acontece com as fibras que compõe a polpa aceita. Fibras rejeitadas, neste contexto, são fibras passíveis de serem utilizadas, mas que ainda precisam de tratamento para que isto ocorra. Para comprovar esta potencialidade de utilização visando o seu aproveitamento para indústria de papéis foram produzidas e avaliadas as características obtidas de folhas de papel com polpa recuperada. Os resultados foram organizados nas Figuras 2 e de 4 a 8. Anteriormente procedeu-se as análises estatística dos resultados através de interpretação gráfica com o auxílio do software SAEG (programa de análises estatísticas) e STATISTIC for WINDOWS, que através de técnicas de regressão seleciona os modelos que melhor se ajustam aos dados observados, com base no F calculado, no coeficiente de determinação ajustado (R^2) e na dispersão dos dados.

Nas representações gráficas (Figuras 2 e de 4a8), os modelos matemáticos que melhor se adaptaram e não apresentam diferenças estaticamente significativas, aparecem representados por uma mesma cor. As equações matemáticas encontram-se no apêndice.

As fibras secundárias e as fibras que compõe as polpas virgens, apresentam características estruturais da parede celular com diferenças na morfologia e na constituição química, além do mais, fibras secundárias, são fibras que já passaram por pelo menos uma vez pelo processo produtivo do papel. Durante a produção do papel operações, como por exemplo, a secagem provocam transformações na extensão da região cristalina, na densidade, na forma química dos constituinte da parede celular, causando perda de flexibilidade e prejudicando a higroscopicidade da fibra.

Uma forma da transformação química que ocorre na parede celular das fibras secundárias é a conversão das hemiceluloses em polímero furfural que segundo Stamm 1964 citado por NAZHAD & PASZNER 1994, as hemiceluloses quando submetidas a altas temperaturas formam o polímero furfural que tem menos afinidade por moléculas de água e prejudica o reumidecimento da fibra.

O teste de WRV ou índice de retenção de umidade demonstra a capacidade da parede celular de reter umidade quando submetida a uma forte ação centrífuga. Segundo KLUNGNESS & CAULFIELD 1982, é função do número de grupos hidroxilas acessíveis a água. Na figura 1 podemos observar que o menor valor de WRV foi encontrado para a polpa reciclada. As transformações químicas e físicas que ocorrem com as fibras secundárias, tomam as fibras mais densas, menos higroscópicas, o que justificam este menor valor. A redução do espaço vazio no interior da fibra

causado pelo adensamento da parede celular, hormificação, transformações química nas hemiceluloses e aumento da região cristalina prejudicam mais do que a retenção da água, mas também o acesso da água ao interior da fibra.

De uma maneira geral podemos associar a maior capacidade de retenção de umidade das polpas virgens ao mais alto teor de pentosanas na polpa em comparação a polpa reciclada. (figura 3)

O índice de retenção de umidade para as três categorias de polpas virgens estudadas, a polpa LD3 foi a que se salientou em relação as outras duas alcançando o valor de 165,35% o que a diferenciou estatisticamente das outras duas. As polpas LD2 e PNM, não apresentaram diferença significativa.

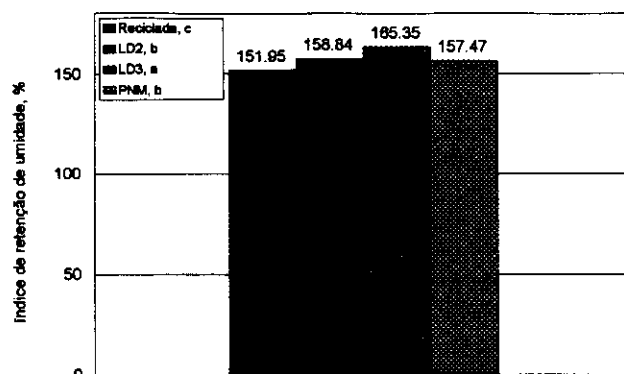


Figura 1: Índice de retenção de água das polpas. (Na legenda, amostras seguidas das mesmas letras não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)

A avaliação morfológica da fibra revela os valores dimensionais das fibras. A polpa reciclada apresentou as maiores oscilações com os maiores desvios padrões em todas as dimensões mensuradas, o que revela a sua grande variabilidade. No caso do comprimento as polpas LD3 e PNM tiveram os maiores valores médios sem apresentar diferença significativa entre si, o que coloca estes materiais em vantagem teórica, já que as propriedades de resistência do papel são beneficiadas com o maior comprimento médio das fibras. Quanto a largura das fibras não foram observadas diferenças significativas entre os valores.

Teoricamente fibras com maiores espessuras de paredes celulares, significam fibras com menores flexibilidades e mais exigente ao refino para que ocorra a fibrilação. A maior espessura de parede celular foi observada para a polpa reciclada, isolada estatisticamente, esta característica da polpa reciclada prejudica a acomodação das fibras na folha de papel e reduz as chances de formação de ligações interfibras. O segundo maior valor médio de espessura foi observado para a polpa LD3 e em termos absoluto o refino desta polpa foi mais difícil quando comparado às polpas LD2 e PNM.

Quadro 3: Resultados das análises morfológicas da fibras.

Amostras*	Polpa reciclada		Polpa LD2		Polpa LD3		Polpa PNM	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
Comprimento, mm	0,948b	0.37	1,003b	0.24	1,104a	0.16	1,100a	0.15
Largura, mm	20,95a	10.52	20,49a	3.53	20,42a	3.36	19,02a	4.58
Diâmetro de lúmem, µm	10,10b	8.48	13,92a	3.95	10,00b	3.33	9,67b	3.56
Espessura de parede, µm	5,427a	2.08	3,286c	1.46	5,212ab	1.44	4,672b	1.35

*Valores médios de uma amostra de 100 fibras.

**Médias seguidas das mesmas letras, em uma mesma linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

A quantidade e a posição da lignina na parede celular influencia direta e indiretamente a capacidade da fibra de formar ligações hidrogênio com as fibras vizinhas e dentro da própria parede celular. A lignina, além, de não apresentar propriedades químicas para a formação de tais ligações pode impedir fisicamente que ocorram entre carboidratos ou entre carboidratos e a água.

As fibras com maior conteúdo de carboidratos tem maior possibilidade de estabelecer ligações interfibrilares, por causa da funcionalidade química para formação de ligações hidrogênio, e

também, por ser a lignina um constituinte que causa maior rigidez da parede celular. Segundo TIKKA, TÄHKANEN & KOVASIN 1993, fibras melhor deslignificadas são mais flexíveis e tem melhor superfície ativa.

Durante o refino a rigidez e hidrofobicidade da lignina são fatores que tomam o refino mais dispendioso, exigindo maior intensidade de refino para que ocorra a fibrilação da parede celular. Segundo D'ALMEIDA 1988, a lignina impede que a água penetre até regiões mais internas da parede celular onde estão os carboidratos.

Com os resultados plotados na Figura 2, notamos a maior dificuldade de refinar a polpa LD3, LD2 e reciclada para alcançar o mesmo índice de tração da polpa normal marrom. O número kappa destas polpas são respectivamente, 40, 50; 31, 80 e 62,95 e o teor de lignina total 4,59%, 4,48% e 13,0%. Enquanto para a polpa marrom o valor de kappa é 15 e teor de lignina 2,59%. Em suma, entre as polpas a de maior kappa ou maior teor de lignina total foi necessário estender por mais tempo a ação do refino.

Para a situação referenciada acima a polpa reciclada não foi exceção, mas, neste caso as modificações estruturais da parede celular ocorridas durante o processo de produção de papel, também devem ser levadas em consideração no momento de avaliarmos o seu comportamento frente ao refino.

As hemiceluloses são formadoras de regiões amorfas na parede celular, regiões estas que são mais susceptíveis a solvatação pela água o que facilita o refino da polpa. A influência das hemiceluloses sob a ação do refino é um fenômeno bastante conhecido e de conclusão mais que comprovada pelos fabricantes e pesquisadores de que estes carboidratos participam positivamente no processo de refinação, permitindo atingir melhores resultados nas propriedades de resistência do papel. A análise de pentosanas permite que se determine o teor de carboidratos formado por monômeros de pentoses, que na madeira de eucalipto são predominantemente as xilanas, ou seja, hemiceluloses.

Portanto é sensato procurar uma correlação entre o teor de pentosanas e a dificuldade para se refinar a polpa. Segundo MALINEN; RANTANEN & RANTONEN. 1994. Polpas com menor teor de pentosanas exige maior demanda energética para alcançar os objetivos do refino. Ao estabelecer uma relação entre os nossos resultados do teor de pentosanas das amostras e a intensidade de refino verificaremos que esta correlação é efetivamente verdadeira. (Veja Figuras 2 e 4)

As propriedades físico-químicas dos carboidratos é que conferem a capacidade destes constituintes da parede celular de estabelecer ligações do tipo hidrogênio em grande número pela grande quantidade de grupos hidroxilas. Estas ligações podem ocorrer tanto com a água quanto com os outras macromoléculas, no primeiro caso facilita o refino e no segundo confere maior resistência mecânica à folha. O teor de holocelulose foi o nosso referencial para o teor de carboidratos nas polpas e os valores estão demonstrados na Figura 3.

Na Figura 3 e 4, podemos observar que os maiores teores de Holocelulose e pentosanas e menores teores de lignina e menor número kappa, ocorrem respectivamente para PNM, LD2 e LD3, comprovando a relação da constituição química da polpa com o refino.

No caso da polpa reciclada a relação entre a constituição química e o refino não ficou evidente, o que era de se esperar. Por se tratar de um material que já passou por todo ciclo produtivo do papel e por esta razão tem suas características alteradas, outros fenômenos que ocorrem na parede celular também participam influenciando o comportamento da polpa reciclada frente a ação do refino.

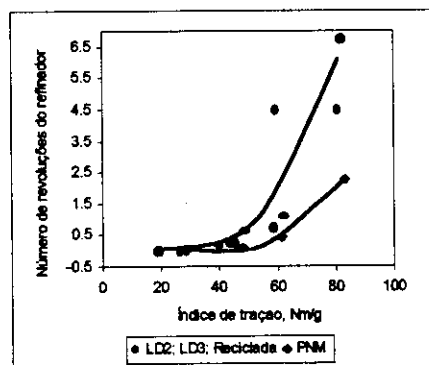
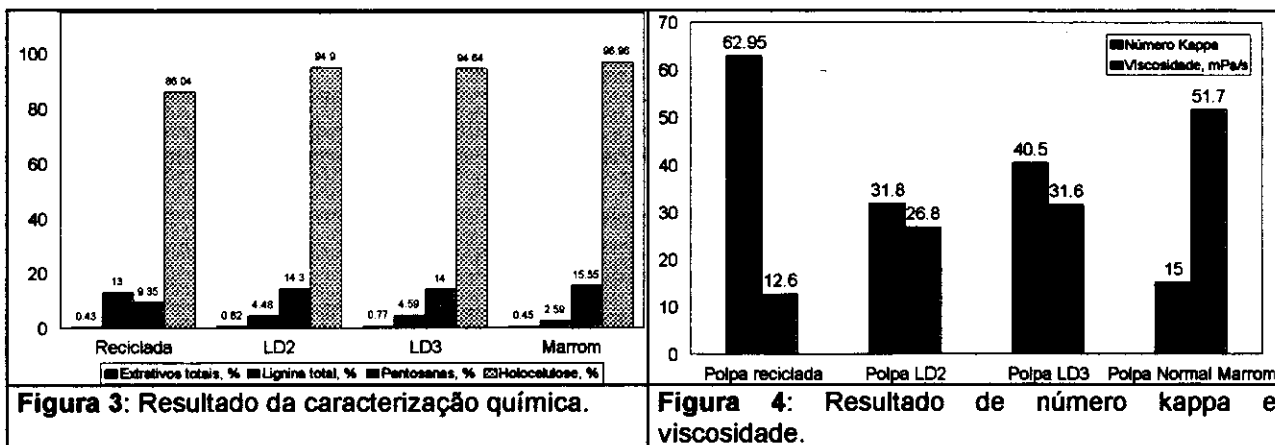


Figura 2: Número de revoluções do refinador em função do índice de tração.



4.2.2. RESISTÊNCIA AO RASGO (IR)

A maior resistência ao rasgo da polpa reciclada, em baixos índices de tração, poderia ser prevista com base no enrijecimento da parede celular das fibras que tenham passado pelo processo de fabricação de papel. Alguns autores acreditam que o efeito de "homification" pode causar a recuperação desta resistência por aumento da fração cristalina na parede celular. (MCKEE 1971; VAN WYK & GERISCHER 1982; BOESEN & BJORKMAN 1983; CHATTERJEE, KORTSCHOT, ROY & WHITING 1993; LAW, VALADE & QUAN 1996 e SMOOK 1990).

Em índices de tração mais altos a polpa reciclada não desenvolve a propriedade de resistência ao rasgo a ponto de continuar com o mais alto índice de rasgo, acontecendo até mesmo uma grande redução em seu valor de 9,02, sem refino, para 5,76 mN.m²/g, quando se atinge índice de tração igual a 59,88 N.m/g. Este fato pode ser atribuído a maior rigidez observadas em fibras de polpa reciclada que oferecem maior resistência ao trabalho do refinador, reduzindo o comprimento médio das fibras sem que se tenha o favorecimento da fibrilação da parede celular. (Figura 5)

Em comparação entre as duas polpas recuperadas e a polpa marrom. O maior número de revoluções necessárias para se atingir o mesmo índice de tração no caso das polpas recuperadas, comprova a maior resistência desta frente a ação do refino, e a menor capacidade de fibrilação da parede celular. Isto ocorre possivelmente pelo maior conteúdo da lignina e menor hidratação da fibra.

O prolongamento do tratamento mecânico sob a parede celular para se atingir o índice de tração objetivo, pode vir a significar redução do comprimento médio das fibras e na resistência intrínseca da fibra, por modificação física de sua estrutura.

Outro aspecto a ser explorado quanto ao índice de rasgo e a correlação com a viscosidade. Em nosso estudo, verificamos que a resistência ao rasgo acompanhou a viscosidade da matéria-prima (Figura 5 e 4) utilizada para produção da folha, sendo positivamente variável nos casos de folhas produzidas com fibras virgens. Porém, alguns autores questionam a veracidade deste tipo de correlação. A base para esta conclusão pode estar na determinação indireta do grau de polimerização dos carboidratos da parede celular através da análise de viscosidade da polpa.

A propriedade de resistência ao rasgo é uma variável regida tanto pela resistência da parede celular quanto pelo número de ligações interfibrilares na folha. Maior quantidade de hemiceluloses presente na polpa pode significar queda no valor de viscosidade da polpa. Porém, não necessariamente significará, perdas em índice de rasgo, porque durante o refino os benefícios da presença de regiões amorfas na fibra, proporciona maior hidratação garantindo ganhos por aumento da fibrilação da parede celular.

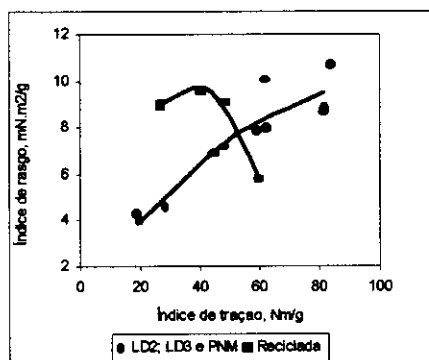


Figura 5: Índice de rasgo em função do índice de tração.

4.2.3. ÍNDICE DE ARREBENTAMENTO (IA)

Pelas condições em que é aplicado o teste de arrebentamento a estrutura da folha é submetida a zonas de tração e de compressão simultaneamente. Em casos como este o comprimento médio das fibras, o número de ligações interfibras e as condições da parede celular são características relevantes.

Polpas com maior comprimento médio de fibra são beneficiadas no índice arrebentamento, o maior número de ligações covalente que unem os monômeros do polissacarídeos da parede celular, garante que no conjunto a parede celular ofereça maior resistência ao seu rompimento. Este tipo de ligação tem uma energia de ativação, 20 vezes superior a energia de ativação da ligação hidrogênio. A forma com que o esforço chega até estas ligações depende do arranjo fibrilar das macromoléculas de carboidratos na parede celular. Com base nesta informação a polpa PNM e LD3, que apresentaram os maiores valores de comprimento médio de fibra sem diferenças significativa entre si, apresentam as melhores chances de produzir um papel com o maior índice de arrebentamento como realmente observamos. Porém, o desempenho da polpa LD3 não foi suficiente para evitar que esta a diferença estatística nos resultados desta propriedade.

Os valores presentes na Figura 6. salientam a diferença do comportamento da polpa reciclada em comparação as polpas virgens. A polpa reciclada apresenta valores superiores em condições de baixa intensidade de refino, provavelmente pelas condições da estrutura da parede celular, que neste ponto esta mais adensada por já ter passado pelo ciclo de fabricação do papel. Porém, este valor superior limitou-se até o nível de 40,13 mN.m²/g de índice de tração. A partir deste ponto o valor de Índice de arrebentamento tende a se estabilizar, enquanto para as polpas virgens, a evolução ainda contínua positivamente variável. Provavelmente, porque a fibra virgem ainda mantém suas propriedades de hidratação e fibrilação ativa.

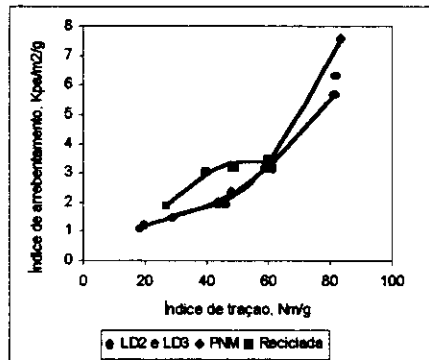


Figura 6: Índice de arrebentamento em função do índice de tração.

4.2.4. MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE)

O módulo de elasticidade é bastante influenciado pelo número de ligações interfibrilares. A presença de fibras mais rígidas oferecem maior resistência a deformação.

Entre as polpas virgens refinadas não foram observadas variações significativas nos valores de módulo de elasticidade e, desta forma, superiores ao encontrado na polpa reciclada. Para as polpas sem refino os módulos de elasticidade das polpas recuperadas são muito próximos e inferiores aos da polpa reciclada e polpa marrom. Neste caso a maior flexibilidade da polpa normal marrom e a condição das fibras colapsadas na polpa reciclada, podem estar permitindo a maior aproximação das fibras no papel, comprovada pelo maior peso específico aparente das folhas, e com isso, o possível maior número de ligação hidrogênio entre fibras adjacentes, o que irá causar no papel maior resistência à deformação em função da carga aplicada, levando a aumento no módulo de elasticidade.

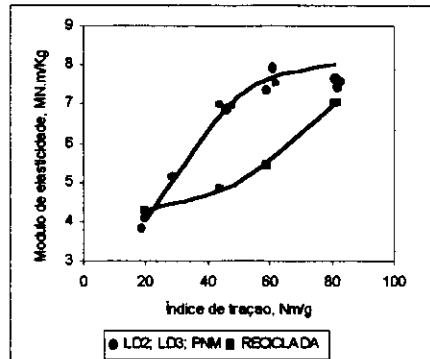


Figura 7: Módulo de elasticidade em função do índice de tração.

4.2.5. ENERGIA DE DEFORMAÇÃO (TEA)

O comportamento da propriedade de energia de deformação ou a energia absorvida pelo papel até a total ruptura da amostra, apresentou evolução estatisticamente semelhante para todas as polpas avaliadas o que permitiu a representação gráfica por apenas uma equação matemática. O limite desta propriedade para a polpa reciclada aconteceu em índice de tração de 48,42 Nm/g com energia de deformação de 47,03 J/m². Em índice de tração próximo a 60 Nm/g a energia de deformação caiu para em torno de 40 J/m². No caso das polpas virgens a energia de deformação variou positivamente com o índice de tração.

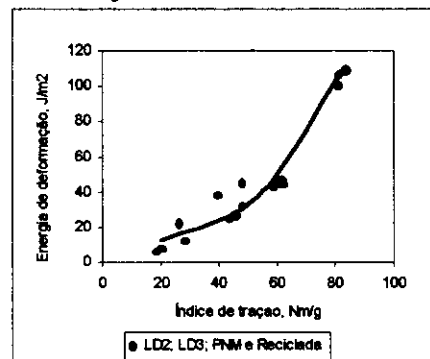


Figura 8: Energia de deformação em função do índice de tração.

4.2.6. RESISTÊNCIA A PASSAGEM DE AR (RPA)

A resistência a passagem de ar nas folhas formadas com a polpa reciclada demonstrou um comportamento muito diferenciado em relação as polpas virgens, o que foi efetivamente comprovado pela análise estatística dos valores que formam as curvas representadas na Figura 9. Duas equações matemáticas foram escolhidas para representar a resistência a passagem de ar em função do índice de tração, uma delas representa o comportamento da polpa reciclada e a outra agrega os valores das polpas LD2, LD3 e PNM. Para melhor ajuste das curvas a serem representadas no gráfico, trabalhou-se com o logaritmo da variável dependente. As equações matemáticas estão representadas no apêndice.

Quanto aos fatores que participam da composição da resistência do papel a passagem do ar estão as características estruturais e dimensionais da fibra, grau de hidratação, orientação e compactação das fibras, e outras que afetam a densidade. Todos estes fatores participam da formação estrutural da folha de papel e com isso determinam a presença de poros em diferentes tamanhos e com variada distribuição.

O colapsamento da fibra durante a fabricação do papel, faz com que a polpa reciclada tenha maior capacidade de formar uma nova folha de papel que ofereça maior resistência a passagem de ar porque sua estrutura esta mais fechada. O expressivo aumento da resistência a passagem de ar com o refino da polpa, principalmente na polpa reciclada, deve-se principalmente ao encurtamento médio das fibras e hidratação das fibras, influenciando a estrutura da folha.

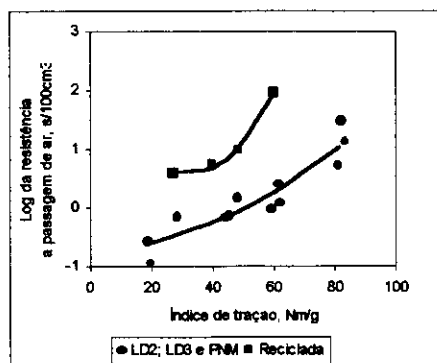


Figura 9: Resistência a passagem de ar em função do índice de tração.

4.2.7. OPACIDADE (O) E COEFICIENTE DE DISPERSÃO DE LUZ (CDL)

Para as propriedades ópticas os fenômenos reflexão, dispersão e absorção que ocorrem com a luz, são fatores de primeira ordem. Na composição do papel o tipo e as características dos materiais que compõe o papel são aspectos que influenciam os fenômenos relacionados a luz, ou seja, as propriedades ópticas do papel.

Opacidade é a propriedade que indica a quantidade de luz transmitida através do papel. Os casos estudados apresentaram pouca variação em seus valores. Infelizmente não foi possível proceder análise estatística destes resultados devido insuficiência de dados para se criar modelos matemáticos em ordem mais elevada. Portanto não apresentada na forma de gráficos. A opacidade normalmente tende a diminuir com o aumento do índice de tração, o que ocorreu, para a polpa PNM, regra que não foi mantida para as demais polpas. Tomando como referência o índice de tração de 60 Nm/g podemos afirmar que tecnicamente não ocorreu diferença entre os valores, neste ponto o valor mínimo atingido foi de 98.41%, ocorrendo para a polpa PNM e o valor máximo de 99,54% para a polpa LD3.

O peso específico aparente da folha pode ser correlacionado com o coeficiente de dispersão de luz. Com a melhor acomodação e compactação da fibra na estrutura do papel ocorre a redução do volume de ar no interior da folha, levando ao aumento do peso específico aparente e redução do número de interfaces ar-fibra. A correlação entre o peso específico aparente e o coeficiente de dispersão de luz foi observada em todas as polpas estudadas. Com redução do coeficiente de dispersão de luz a medida que ocorre aumento do peso específico aparente da folha, o que não serve de regra quando se correlaciona estas propriedades entre polpas diferentes. Ao observarmos a Figura 10 e os quadros 3 a 7, veremos que esta correlação entre polpas é completamente inversa ao que citamos acima. O peso específico aparente da folha formada com a polpa PNM, em todos os níveis de tração, alcançou os maiores valores de PEA, porém, o coeficiente de dispersão de luz também foi superior. No caso da polpa LD3 a folha formada apresentou os mais baixos valores tanto para o PEA quanto para o coeficiente de dispersão de luz. Nas polpas LD2 e Reciclada ficaram com valores localizados em faixas intermediárias.

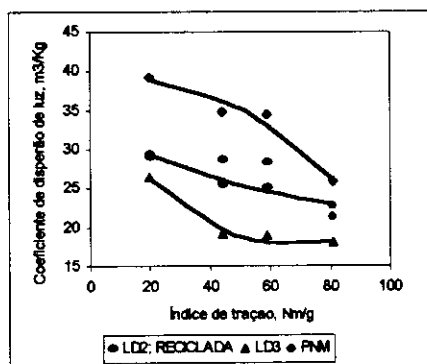


Figura 10: Coeficiente de dispersão de luz em função do índice de tração.

5. CONCLUSÕES

- O rejeito industrial kraft de eucalipto oferece potencial de utilização como matéria prima para a indústria papeleira.
- O nível de aproveitamento do rejeito industrial kraft de eucalipto em polpa recuperada lavada, desarenada, desagregada e depurada (LD3) é bastante satisfatório.
- O comportamento das polpas recuperadas nas propriedades de Resistência a passagem de ar, índice de rasgo, energia de deformação, deformação a máxima carga, módulo de elasticidade não apresentaram diferenças em relação ao comportamento da polpa normal marrom (PNM).
- O nível de aproveitamento do rejeito industrial kraft de eucalipto como polpa recuperada foi superior para a polpa LD3 do que em polpa LD2. O aproveitamento da polpa recuperada LD3 após depuração foi de 96,64% e da polpa recuperada LD2 de 68,37%
- Atualmente o rejeito industrial kraft de eucalipto apresenta menor valor de aquisição e boa regularidade de fornecimento em comparação a polpa reciclada.

6. BIBLIOGRAFIA

1. BOESEN, C.E. & BJORKMAN. **Secondary fibers - secondary quality?**. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37. 1983. 1071-1085p.
2. CHATTERJEE, A.; KORTSCHOT, M.; ROY, D.N. & WHITING, P. **Tear and fracture behavior of recycled paper**. TAPPI journal. 1993. 76(7):109-112p.
3. COUTO, L.C. **Influência da morfologia dos cavacos da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida na qualidade da celulose kraft**. Tese de mestrado. 1979. UFV. Viçosa. 118p.
4. GULLICHSEN, J.; KOLEHMAINEN, H. & SUNDQVIST, H. **On the nonuniformity of the kraft cook**. Paperi Ja Puu Paper And Timber. 74(06):487-490p. 1992.
5. **Jornal da Sociedade de Investigação Florestal - SIF**. 1999. 8(63):6p.
6. LAW, K.N.; VALADE, J.L. & QUAN, J. **Effects of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield**. TAPPI journal. 1996. 79(03):167-174p.
7. MALINEN, R.; RANTANEN, T.; RANTONEN, R. et al. **TCF bleaching to high brightness - bleaching sequences and pulp properties**. In: INTERNACIONEL BLEACHING CONFERENCE, 1994, Vancouver. Anais Vancouver TAPPI, p187-194.
8. MCKEE, R.C. **Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics**. 1971. 155(5):34-40p.
9. NAZHAD, M.M. & PASZNER, L. **Fundamental of strength loss in recycled paper**. TAPPI Journal. 1994. 77(9):171-179p.
10. PAGE, D.H.; SETH, R.S.; GRACE DE, J.H. **The elastic modulus paper**. TAPPI JOURNAL. Atlanta, GA. 62(09):99-102p. 1979.
11. PHILIPP, P. E D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação do Papel**. 2ª ed. Vol.2. SENAI-IPT, 1988. 964p.
12. SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. TAPPI press. 4ª ed. 1987. 396p.
13. SVEDMAN, M.; TIKKA, P. & LUHTANEN, M. **Effects of softwood morphology and thickness on pulping with a displacement kraft batch process**. TAPPI Journal. 81(07):157-168p. 1998.
14. TIKKA, P.; TÄHKANEN, H. & KOVASIN, K. **Chip thickness versus kraft pulping performance: Experimental by multiple hanging basket in batch digesters**. TAPPI Journal. 76(03):131-136p. Março/1993
15. **TAPPI TEST METHODS - T 200 a T1210**, 1996-1997.
16. VAN WYK & GERISCHER. **The influence of recycling on strength properties of machine made paper**. Paeri Ja Puu. 1982. 64(9):529-533p.
17. WEHR, T.R. & BARRICHELLO, L.E.G. **Cozimentos kraft com madeira de *eucalyptus grandis* de diferentes densidades e dimensões de cavacos**. 1993

Apêndice

Quadro 4: Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa recuperada LD2.

Número de revoluções	0	225	750	4500
Grau de refino da polpa, °SR	13.50	17.5	18	29.00
Gramatura, g/m ²	65.40	64.8	64.4	66.09
Espessura, μm	163.50	132.3	121.61	102.10
Volume Específico Aparente, cm ³ /g	2.5	2.04	1.88	1.54
Peso específico aparente, Kg/m ³	400.00	489.8	529.56	647.30
Opacidade, %	99.19	99.76	99.35	99.08
Resistência a Passagem de Ar, s/100cm ³	0.11	0.67	0.96	5.22
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	3.89	6.83	7.87	8.65
Índice de Arrebatamento, Kpa.m ² /g	1.20	2	3.2	5.64
Índice de Tração*, N.m/g	19.98	44.21	58.97	81.23
Energia de deformação(TEA), J/m ²	6.73	23.53	42.09	99.88
Deformação a máxima carga, %	0.81	1.21	1.65	2.71
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0.25	0.33	0.38	0.45
Módulo de elasticidade específico, MN.m/Kg	4.05	6.97	7.34	7.66
Coeficiente de dispersão de luz, m ² /kg	29.39	25.67	25.12	22.70

Quadro 5: Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa recuperada LD3.

Número de revoluções	0	250	1050	6750
Grau de refino da polpa, °SR	16.50	17.5	21	57.50
Gramatura, g/m ²	63.70	64.8	63.8	63.49
Espessura, μm	210.10	149.1	116.94	94.10
Volume Específico Aparente, cm ³ /g	3.29	2.3	1.83	1.48
Peso específico aparente, Kg/m ³	303.20	434.6	545.58	674.71
Opacidade, %	-	99.24	99.54	99.78
Resistência a Passagem de Ar, s/100cm ³	0.28	0.77	1.16	30.45
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	4.32	6.88	8.01	8.88
Índice de Arrebatamento, Kpa.m ² /g	1.08	1.91	3.2	6.30
Índice de Tração*, N.m/g	18.86	45.67	61.95	81.82
Energia de deformação(TEA), J/m ²	5.68	26.96	43.56	106.32
Deformação a máxima carga, %	0.74	1.33	1.66	2.93
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0.26	0.33	0.38	0.50
Módulo de elasticidade específico, MN.m/Kg	3.83	6.86	7.52	7.47
Coeficiente de dispersão de luz, m ² /kg	26.39	19.13	18.85	18.05

Quadro 6: Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa marrom.

Número de revoluções	0	100	450	2250
Grau de refino da polpa, °SR	15.00	16	19.5	26.00
Gramatura, g/m ²	65.00	65.1	64.5	64.20
Espessura, μm	133.28	120.7	112.61	90.55
Volume Específico Aparente, cm ³ /g	2.05	1.85	1.74	1.41
Peso específico aparente, Kg/m ³	487.69	539.3	572.77	709.00
Opacidade, %	98.76	98.72	98.41	96.37
Resistência a Passagem de Ar, s/100cm ³	0.72	1.52	2.48	12.73
Índice de Rasgo, mN.m ² /g	4.63	7.16	10.03	10.71
Índice de Arrebatamento, Kpa.m ² /g	1.47	2.29	3.43	7.57
Índice de Tração*, N.m/g	28.83	48.14	61.44	83.47
Energia de deformação(TEA), J/m ²	11.77	31.39	46.5	109.00
Deformação a máxima carga, %	0.96	1.47	1.75	2.87
Deformação ao limite de proporcionalidade, %	0.33	0.33	0.36	0.46
Módulo de elasticidade específico, MN.m/Kg	5.11	6.95	7.93	7.56
Coeficiente de dispersão de luz, m ² /kg	39.2	34.79	34.35	25.83

Quadro 7: Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos com polpa reciclada.

	Número de revoluções	0	150	600	4500
Grau de refino da polpa, °SR		28.00	31.00	37	72.70
Gramatura, g/m ²		60.30	66.23	66.22	56.20
Espessura, µm		130.00	125.10	121.30	86.33
Volume Específico Aparente, cm ³ /g		2.15	1.88	1.83	1.54
Peso específico aparente, Kg/m ³		463.85	529.42	545.92	650.99
Opacidade, %		99.25	98.77	99.18	97.81
Resistência a Passagem de Ar, s/100cm ³		3.99	5.47	9.61	94.40
Índice de Rasgo, mN.m ² /g		9.02	9.54	9.07	5.76
Índice de Arrebatamento, Kpa.m ² /g		1.87	3.02	3.25	3.42
Índice de Tração*, N.m/g		26.98	40.13	48.42	59.88
Energia de deformação(TEA), J/m ²		22.41	37.66	47.03	40.76
Deformação a máxima carga, %		1.74	2.03	2.10	1.76
Deformação ao limite de proporcionalidade,%		0.33	0.40	0.40	0.43
Módulo de elasticidade específico, MN.m/Kg		4.26	4.82	5.45	7.01
Coefficiente de dispersão de luz, m ² /kg		29.3	28.56	28.27	21.34

Quadro 8: Equações dos modelos matemáticos.

Tratamento*	Equações	R ²
1,2,4 **	Nº Rev. = 1486.775-115.720IT+2.049IT ²	76.21
3	Nº Rev. = 1596.411-87.561IT+1.141IT ²	98.95
1,2,3	Log RPA = -0.779904+.004128IT+0.000222IT ²	82.66
4	Log RPA = 2.446778-0.116904IT+.001816IT ²	98.03
1,2,3	IR = 0.88299+0.171414IT-0.000802IT ²	86.07
4	IR = -1.12867+0.58615IT-0.00785IT ²	96.69
1,2	IA = 1.376454-0.029593IT+0.001012IT ²	99.87
3,2	IA = 3.527948-0.13262IT+0.002165IT ²	99.54
4	IA = -2.26621+0.20237IT-0.0018IT ²	98.23
1,2,3,4	TEA = 19.76403-0.84366IT+0.02248IT ²	94.20
1,3,2	DMA = 0.840136-0.007622IT+0.000378IT ²	99.17
4,2	DMA = 0.294789+0.108388IT-0.001234IT ²	90.62
1,2	DLP = 0.181208+0.003473IT-0.000002IT ²	99.97
3,2	DLP = 0.421829-0.005113IT+0.000067IT ²	99.99
4	DLP = 0.138868+0.009123IT-0.000072IT ²	84.69
1,2,3	MOE = 0.717022+0.190188IT-0.001238IT ²	91.81
4	MOE = 5.661918-0.112189IT+0.002246	99.70
1,4	CDL = 32.41815-0.16985IT+.00064IT ²	93.27
2,4	CDL = 33.49845-0.44408IT+0.00315IT ²	92.77
3	CDL = 39.43011+0.05329IT-0.00255IT ²	88.44

*Tratamentos: 1 – Polpa LD2; 2 – Polpa LD3; 3 – Polpa PNM; 4 – Polpa reciclada

** Na mesma linha representam igualdade estatística entre si ao nível de 5% de probabilidade.