

CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DE CLONES PARA MAXIMIZAR RENDIMENTO E QUALIDADE DA CELULOSE

Cláudio Ferreira – Veracel Celulose S/A
Moacyr Fantini Junior – Veracel Celulose S/A
Rubens C. Oliveira – Universidade Federal de Viçosa
Jorge L. Colodette – Universidade Federal de Viçosa
José L. Gomide – Universidade Federal de Viçosa

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar o comportamento de clones de eucalipto da Veracel Celulose S/A, no cozimento Kraft modificado e branqueamento ECF, bem como a qualidade da polpa produzida. Os resultados mostraram que os clones apresentaram rendimento em celulose muito satisfatório e que há diferenças bastante significativas nos valores encontrados entre os clones. Embora tenha havido diferença entre os clones no processo de cozimento, não houve variações significativas na branqueabilidade da polpa marrom. Os testes físicos realizados na polpa branqueada revelaram diferenças significativas entre os clones. Este estudo mostrou que os dados de densidade básica da madeira e rendimento em celulose são insuficientes para caracterizar a qualidade da madeira para o processo de seleção de clones para o fim específico de produzir celulose de mercado.

SUMMARY

This work was aimed at evaluating the behavior of various Veracel Celulose S/A eucalyptus wood clones during kraft pulping and ECF bleaching, and the quality of the pulp produced pulps. Considerable differences were observed in pulping yield among the various clones, although yield values were in general satisfactory. The yield variation had no significant impact on pulp bleach ability. The pulp strength property data showed considerable variability among the various wood clones, indicating that such data must be taken into account in the tree selection criteria. A criterion based solely on wood density and yield may not be sufficient for a wood clone selection program aimed at market pulp production.

1 - INTRODUÇÃO

A Veracel Celulose S.A. possui atualmente mais de 65.000 ha de florestas plantadas com eucalipto. Estas florestas apresentam um índice de produtividade dos mais elevados do Brasil, com uma média de 43 m³/ha.ano de IMA líquido (sem casca e sem topo) aos 7 anos de idade. Esta elevada produtividade é proporcionada pelo clima favorável, pela rigorosa seleção de sítios adequados ao cultivo do eucalipto e, principalmente, pelo programa de melhoramento genético adotado pela empresa. A seleção dos clones baseia-se na produtividade florestal e nas características tecnológicas da madeira, como densidade básica e rendimento em celulose.

A busca cada vez mais acentuada por clones que tendem a apresentar densidade básica da madeira mais elevada, para aumentar a produtividade dos processos industriais, pode causar perda de características desejáveis das fibras para a produção de papel para imprimir e escrever. Por exemplo, a introdução acentuada de características de *Eucalyptus urophylla* em híbridos de *Eucalyptus urograndis* é uma ferramenta que pode promover uma elevação da densidade básica da madeira.

O rendimento em celulose é um parâmetro muito importante no processo de produção de celulose e papel. A maneira mais efetiva de aumentar o rendimento é aumentar o teor de celulose na madeira.

Este trabalho teve o objetivo caracterizar a madeira de alguns clones comerciais da Veracel Celulose S.A. e gerar informações que permitam selecionar material genético com base na qualidade da polpa branqueada. Além disso, este trabalho objetivou o desenvolvimento de um sistema de ordenamento de clones baseado na qualidade do papel.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Matéria-prima

Este estudo envolveu 12 clones de eucalipto da Veracel Celulose S.A., quais sejam: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e L. Estes clones abrangem no mínimo 70% da madeira a ser utilizada nos primeiros 5 anos (2005 a 2009) de funcionamento da fábrica. A idade das madeiras era de, aproximadamente, 7 anos, sendo que três clones (C, F e H) apresentavam idade próxima aos 9 anos.

2.1.1 - Obtenção dos cavacos de madeira

Para realização dos estudos, os troncos (toretos de 1m retirados a cada 25% da altura comercial) de duas árvores de cada clone foram transformados em cavacos, utilizando um picador de disco Demuth com três facas. Os cavacos foram classificados em peneiras com malhas de 32x32 e 16x16mm e, após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade.

2.2 - Polpação Kraft modificada

Amostras de cavacos (1000g a.s.) foram saturadas com água, utilizando-se uma autoclave acoplada a bomba de vácuo e aplicando-se vácuo por 14 horas. Ao final deste tratamento, o teor de umidade dos cavacos era cerca de 50% de umidade, teor comum em cavacos industriais. Após saturação, os cavacos foram transferidos para o Sistema de Simulação de Digestor Contínuo (SSDC) do Laboratório de Celulose e Papel da UFV. O sistema é dotado de um digestor MK de 7 litros, aquecido eletricamente por meio de controles eletrônicos, com manômetro, sensor de temperatura, trocador de calor e bomba de circulação. O digestor é conectado a um conjunto de vasos aquecidos e pressurizados, possibilitando injeções parceladas de licores diferenciados. O licor branco utilizado para as simulações dos cozimentos foi preparado na concentração de 105g/L de AE (como NaOH) e sulfidez de 30%.

A remoção dos cavacos ao final do cozimento foi realizada por sucção a vácuo. Foram realizados dois cozimentos para cada amostra, após o estabelecimento da carga de álcali necessária para obter número kappa $18 \pm 0,5$.

2.2.1 - Lavagem e depuração

Completado o ciclo de cozimento, o digestor foi descarregado e a celulose foi lavada com água corrente até completa remoção do licor residual. A individualização das fibras foi realizada em "hidrapulper" laboratorial de 20 litros e a celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith dotado de placa perfurada com aberturas de 0,2mm. As polpas foram desaguadas em centrífuga numa consistência de 32-35%. Foram seguidas normas Tappi e Scan para determinação do número kappa e da viscosidade das polpas celulósicas, respectivamente.

2.2.2 - Análise química da polpa marrom

Os teores de ácidos hexenurônicos das polpas foram determinados de acordo com o método proposto por Vuorinen et al. [15]. Os teores de carboidratos da polpa foram determinados por técnicas cromatográficas.

2.3 - Branqueamento

O branqueamento foi realizado utilizando-se uma seqüência ECF, onde os estágios pressurizados foram realizados em um reator/misturador Quantum - Mark V. Os estágios atmosféricos foram realizados em banho-maria, utilizando-se sacos de polietileno.

A branqueabilidade foi determinada a $90 \pm 0,5$ % ISO através da medição do consumo de reagentes. Foi avaliada também a qualidade do efluente gerado no branqueamento. A qualidade da polpa branqueada foi medida segundo a sua viscosidade, estabilidade de alvura e a sua composição de carboidratos.

2.4 - Propriedades do papel

2.4.1 - Caracterização morfológica das fibras branqueadas

As polpas branqueadas foram hidratadas por, no mínimo, 24 horas, em seguida submetidas à agitação para completa individualização das fibras. Com auxílio de um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens) foi mensurado 100 fibras para cada amostra de polpa. Na mensuração das fibras determinou-se o comprimento da fibra, diâmetro da fibra e do lúmen e a espessura da parede celular.

2.4.2 - Análise do material fibroso

Para caracterização da suspensão de fibras da polpa branqueada, foram determinadas as seguintes propriedades: comprimento médio do material fibroso (polpa), nº de fibras/grama de polpa, coarseness e teor de finos.

Para realização das análises foram confeccionadas para cada polpa, folhas com gramatura aproximada de 200g/m² em malhas que permitem a retenção de finos. Estas folhas foram condicionadas em ambiente climatizado com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°C para determinação dos seus teores de umidade. A partir destas folhas foram preparadas amostras de suspensões do material fibroso em água na consistência de 0,001% para realização das análises após a hidratação por no mínimo 4 horas. A preparação das suspensões foi feita utilizando balão volumétrico, água destilada e dispersante (2,0% base polpa). Após a hidratação do material fibroso, as análises de comprimento médio, do número de fibras por grama, coarseness e teor de finos das polpas foram determinadas em equipamento Galai CIS-100.

A suspensão da amostra, equivalentemente a 700mL foi inserida no referido equipamento. O sistema computadorizado permite a sua circulação através de uma cubeta de quartzo numa velocidade constante onde há incidência de um feixe de laser gerador das imagens que são coletadas por um sistema de vídeo-câmara e então armazenadas e analisadas com ajuda de um software-*Wshape*, apropriado para análises de material fibroso. Os resultados das análises fornecidos pelo próprio software (*Wshape*) que acompanha o aparelho são transferidos para o programa *Excel* utilizado para tabulação dos dados e confecção gráfica.

2.4.3 - Propriedades físico-mecânicas do papel

As polpas depois de hidratadas por quatro horas foram refinadas em moinho PFI utilizando intervalos de revoluções do moinho de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas com a ação da refinação.

Para a realização dos testes físico-mecânicos das polpas sem refino e as respectivas polpas refinadas, foram formadas folhas laboratoriais, em formador do tipo Tappi, obedecendo à metodologia estabelecida pela Tappi. As folhas foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1°C. Os seguintes testes físico-mecânicos foram realizados: Volume específico aparente (VEA), Rasgo, Arrebentamento, Resistência à passagem de ar, Tração, Módulo de elasticidade específico (MOE), Energia absorvida em regime de tração (TEA), Alongamento, Opacidade e Coeficiente de dispersão de luz.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Polpação Kraft modificada

Os resultados dos cozimentos realizados estão apresentados no Quadro 1. Os resultados de rendimento de todos os clones estudados foram plotados na Figura 1, para uma melhor visualização das diferenças entre os clones.

Quadro 1: Cozimentos Kraft de das madeiras de *Eucalyptus* da Veracel

Clone	AE, %	Número Kappa	Pentosanas, %	Rendimento Depurado, %	Viscosidade, mPa.s
A	16,5	18,0	15,8	51,2	82,8
B	16,0	17,9	16,0	51,2	94,0
C	17,5	18,1	14,8	50,2	73,1
D	16,5	17,8	16,2	50,6	83,8
E	14,0	18,1	13,2	55,5	88,7
F	17,0	18,4	16,4	50,5	73,4
G	15,0	18,4	15,0	53,0	93,6
H	16,5	17,9	16,1	51,0	84,4
I	15,5	18,1	13,8	55,2	78,8
J	15,5	17,7	14,9	53,4	87,4
K	16,0	17,8	14,8	51,7	69,0
L	15,0	17,9	14,3	54,0	85,6
Média	15,9	18,0	15,1	52,3	82,9
Desvio Padrão	0,97	0,22	1,02	1,86	7,97
Mínimo	14,0	17,7	13,2	50,2	69,0
Máximo	17,5	18,4	16,4	55,5	94,0

Os clones que necessitaram cargas de AE superiores a 15,5%, para obtenção de kappa 18, foram os que apresentaram os menores rendimentos. Os melhores rendimentos, superiores a 55%, foram obtidos com os clones E e I. Todos os clones analisados apresentaram rendimentos acima de 50% e, dos doze clones analisados,

cinco proporcionaram rendimentos superiores a 52%, demonstrando a alta qualidade tecnológica destes clones da Veracel.

A alta qualidade dos clones refletiu, também na viscosidade das polpas, tendo sido obtidas viscosidades variando de 69 a 94mPa.s. De um modo geral, as viscosidades mais elevadas foram alcançadas com a aplicação das menores cargas de álcali.

O teor de pentosanas nas polpas variou de 13,2 a 16,4%, tendo os clones B, D, F e H apresentados os mais elevados teores, todos acima de 16%, o que poderá constituir-se numa vantagem tecnológica, dependendo do produto final a ser produzido.

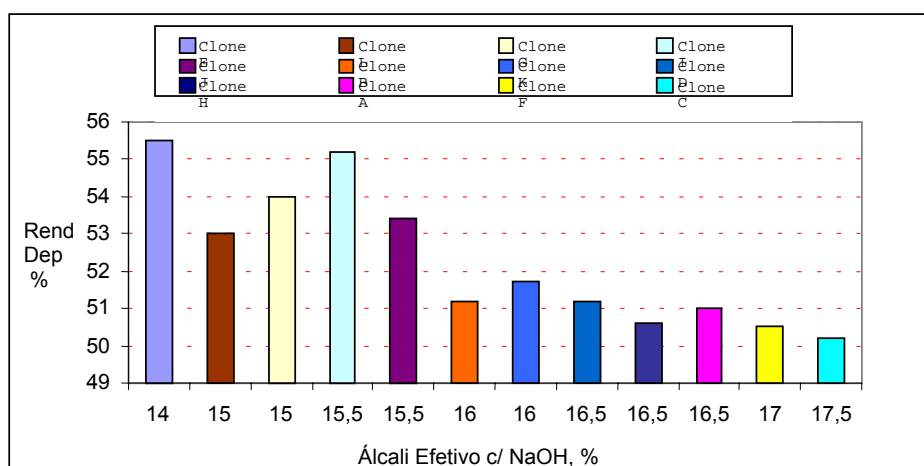


Figura 1: Rendimento depurado dos cozimentos ITC dos clones da Veracel, utilizando cargas de álcali efetivo diferenciadas para obter número kappa 18

3.1.1 - Constituição química dos carboidratos da polpa marrom

Os resultados das análises de carboidratos nas polpas marrom (kappa ~ 18) estão apresentados no Quadro 2. A análise da polpa marrom indica um teor de médio de celulose e de hemiceluloses de 78,2 e 17,8%, com variações nas faixas de 76,7-79,4% e 15,8-19,2%, respectivamente. O teor de celulose na polpa marrom apresentou uma correlação bastante acentuada com o rendimento do cozimento, conforme Figura 2, confirmando a resistência deste constituinte frente aos reagentes do licor de cozimento. Neste estudo não foi medido o teor de celulose na madeira, mas espera-se que a tendência encontrada para polpa seja a mesma entre os clones estudados. Portanto, quanto maior for o teor de celulose na madeira, maior a possibilidade de obter um elevado rendimento no cozimento.

As amostras de polpa marrom apresentaram em média 48,1mmol de ácidos hexenurônicos (HexAs)/kg de polpa, com variações de 39,9-51,4mmol/kg de polpa (Quadro 2). Esta variação é também bastante significativa, considerando-se que as condições gerais de cozimento foram mantidas constantes, exceto pelo álcali ativo que variou na faixa de 14-17,5%. Deve ser notado que as variações no conteúdo de HexAs não se correlacionaram com o álcali ativo empregado no cozimento, o que indica que elas são devidas, provavelmente, a diferenças nos conteúdos de ácidos 4-O-metil-glicurônicos das madeiras.

Na literatura especializada [1, 3-8, 10, 11, 17], são reportados valores de HexAs na faixa de 0,5 a 70mmol/kg de polpa. O valor muito baixo é típico de polpas produzidas pelo processo soda e soda-AQ. Polpas de fibra curta, produzidas por processos Kraft modificados, raramente apresentam valores menores que 30mmol/kg. Especificamente para polpa Kraft de eucalipto, valores típicos são da ordem de 40-60mmol/kg de polpa [3, 4, 7, 8, 10].

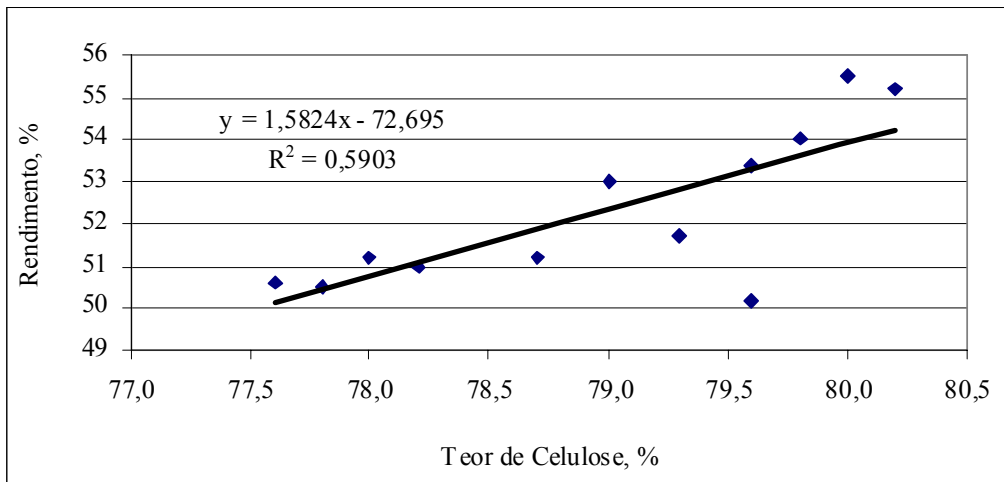


Figura 2: Efeito do teor de celulose sobre o rendimento do processo de cozimento.

3.2 - Branqueamento das polpas marrom

3.2.1 - Deslignificação com oxigênio

No Quadro 3 estão apresentados os resultados médios das características iniciais da polpa marrom previamente à deslignificação com oxigênio. No Quadro 4 estão apresentados os resultados médios da deslignificação com oxigênio das polpas provenientes das 12 madeiras de eucalipto.

Verifica-se no Quadro 4 que a eficiência da deslignificação com oxigênio, medida pela queda do número kappa nesta etapa, foi em média de 44,7%, sendo os valores mínimo e máximo de 41,9 e 47,6%, respectivamente. Por outro lado, a seletividade média foi de 5,1 mPa.s, com valores mínimo e máximo de 3,7 e 6,3, respectivamente. A alvura média foi de 51,0% ISO, com valores mínimo e máximo de 48,2 e 53,2% ISO. Considerando-se que foram utilizadas condições constantes (105°C, 60 min, 600kPa, 20kg de O₂/t, 20kg de NaOH/t e 10% de consistência) na etapa de deslignificação com oxigênio e, que essas condições são típicas de operação industrial para fábricas de polpa kraft de eucalipto, os resultados obtidos podem ser considerados muito satisfatórios, já que a média nacional de redução do kappa na deslignificação com oxigênio raramente excede aos 40%, para polpas marrons com números kappa na faixa de 18.

Os níveis de variação da eficiência, da seletividade e de ganho de alvura na etapa de deslignificação com oxigênio podem ser considerados significativos, indicando uma melhor performance de certas madeiras em relação a outras. Vale salientar que quanto menor o valor, maior a seletividade, segundo a escala encontrada no Quadro 4. Neste sentido, o clone K apresentou a melhor seletividade na deslignificação com oxigênio, enquanto o clone J apresentou a pior. Estes dados podem ser utilizados em um processo de melhoramento genético avançado, que promova a seleção de árvores cada vez mais adequadas ao processo de produção de celulose e papel.

Quadro 2: Composição química de polpa Kraft marrom proveniente de 12 clones de eucalipto (valores expressos em % da polpa seca)

Clone	Glicana	Xilana	Galactana	Manana	Arabinana	HexAs Lido	Total Hemicel	Total Celulose	Total CH ₂ O
A	78,7	14,2	0,6	0,9	0,1	51,4	18,7	77,8	96,6
B	78,0	14,4	0,5	0,9	0,1	47,4	18,8	77,1	95,9
C	79,6	13,3	0,4	0,6	0,0	51,2	17,1	79,0	96,1
D	77,6	14,6	0,6	0,9	0,1	50,2	19,2	76,7	95,9
E	80,0	12,0	0,5	0,7	0,1	39,9	15,8	79,3	95,1
F	77,8	14,7	0,5	0,6	0,0	49,3	18,4	77,2	95,7
G	79,0	13,5	0,6	0,9	0,1	48,8	17,9	78,1	96,1
H	78,2	14,5	0,5	0,8	0,1	50,1	18,8	77,4	96,2
I	80,2	12,4	0,6	0,8	0,1	48,0	16,7	79,4	96,1
J	79,6	13,3	0,4	0,7	0,1	49,5	17,2	78,9	96,1
K	79,3	13,3	0,5	0,9	0,1	43,6	17,7	78,3	96,0
L	79,8	12,9	0,6	0,7	0,1	47,4	17,0	79,1	96,1
Média	79,0	13,6	0,5	0,8	0,1	48,1	17,8	78,2	96,0
Desvio padrão	0,91	0,89	0,08	0,12	0,04	3,32	1,04	0,95	0,35
Mínimo	77,6	12,0	0,4	0,6	0,0	39,9	15,8	76,7	95,1
Máximo	80,2	14,7	0,6	0,9	0,1	51,4	19,2	79,4	96,6

Quadro 3: Características iniciais das 12 amostras de polpa marrom

Clone	Número Kappa	Viscosidade, mPa.s	Alvura, % ISO
A	17,8	82,8	33,6
B	18,3	94,0	32,6
C	17,5	73,1	31,5
D	17,5	83,8	33,6
E	17,6	88,7	39,0
F	18,1	73,4	31,7
G	18,0	93,6	34,4
H	17,4	84,4	35,0
I	17,5	78,8	38,8
J	17,2	87,4	35,6
K	17,3	69,0	33,6
L	17,6	85,6	35,5
Média	17,7	82,9	34,6
Desvio padrão	0,33	7,97	2,41
Mínimo	17,2	69,0	31,5
Máximo	18,3	94,0	39,0

3.2.2 - Branqueabilidade das polpas pela seqüência ECF

Os resultados médios de branqueabilidade da polpa (unidade de kappa após pré-O₂ por kg Cl₂ ativo) bem como as características finais médias das 12 amostras de polpa branqueadas até a alvura de 91-92% ISO pela seqüência ECF estão apresentadas no Quadro 5.

Verifica-se no Quadro 20 que existe pouca variação na branqueabilidade das polpas marrons, provenientes das 12 madeiras de eucalipto analisadas, sendo a média de 0,32 ud kappa/kg CAT e os valores mínimos e máximos de 0,30 e 0,33, respectivamente. Os valores similares de branqueabilidade entre as várias polpas basicamente refletem consumos de cloro ativo total muito similares. Na literatura especializada [2,9, 12, 13, 14, 16], são reportados valores 0,18-0,40 para branqueabilidade de polpas de eucalipto. O consumo de H₂O₂, NaOH, O₂ e MgSO₄ foi de 3, 32, 23 e 1,5 kg/t de polpa, respectivamente.

Por outro lado, as características das polpas branqueadas apresentaram significativas variações entre elas. A reversão de alvura variou de 1,3 a 2,5% ISO, sendo a média de 2,0%, valor este que pode ser considerado muito satisfatório para polpa Kraft de eucalipto. A reversão de alvura apresentou uma tendência de redução com a elevação do rendimento do cozimento, conforme mostra a Figura 3. Este fato pode ser devido a uma redução no teor de ácidos hexenurônicos da polpa quando da elevação do rendimento, uma vez que madeira com elevado teor de xilanas (formadoras de ácidos hexenurônicos no cozimento) tendem a reduzir o rendimento do processo de cozimento.

A viscosidade final variou de 15,2 a 22,3mPa.s, sendo a média de 19,4mPa.s. Todos os valores de viscosidade obtidos foram satisfatórios para a maioria das aplicações de polpa Kraft branqueada de eucalipto. Os teores de halógenos orgânicos (OX) variaram significativamente, especialmente considerando-se que o CAT aplicado foi similar para as várias amostras. Tais variações nos valores de OX podem ter sido causadas pelas diferenças nas composições do número kappa das polpas após a deslignificação com O₂, especialmente no que tange aos seus conteúdos de lignina e de ácidos hexenurônicos. O rendimento do branqueamento variou muito pouco entre as várias amostras, reflexo da pouca variação no número kappa de entrada e do CAT. No entanto, deve ser ressaltado que o rendimento médio de 95% obtido para as 12 amostras pode ser considerado muito satisfatório para uma seqüência de branqueamento do tipo ECF. Note que o rendimento da etapa de deslignificação com oxigênio está incluído no cálculo do rendimento total médio de 95%.

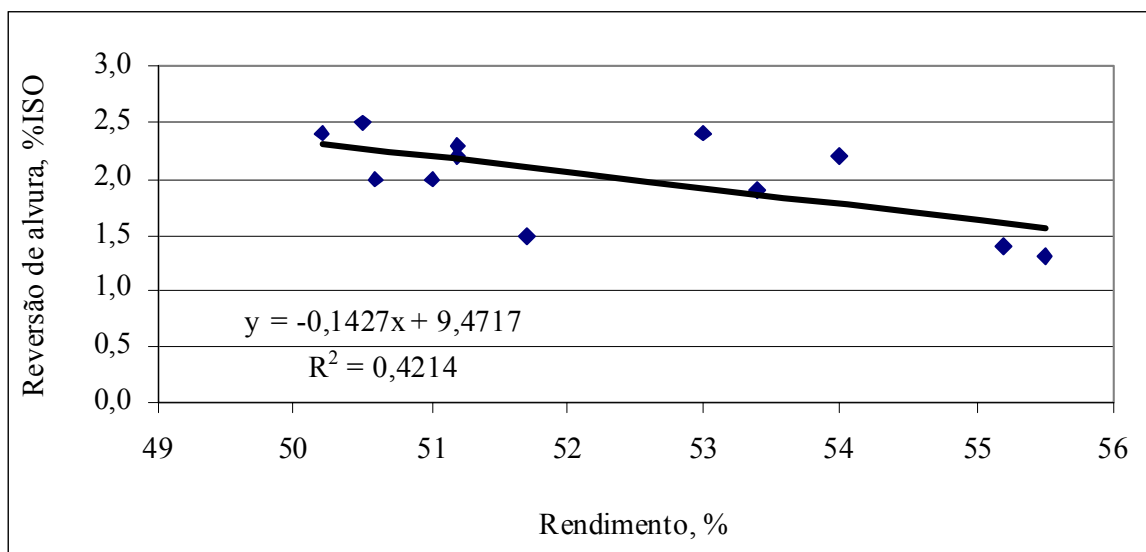


Figura 3: Efeito do rendimento do cozimento sobre a reversão de alvura da polpa branqueada.

Quadro 4: Resultados médios da deslignificação com oxigênio das 12 amostras de polpa marrom

Clone	Número Kappa	Viscosidade, mPa.s	Δ Kappa %	Δ Viscos. %	Seletividade* mPa.s	Alvura, % ISO	Rendimento %
A	10,4	44,4	44,4	46,4	5,2	50,2	98,8
B	10,5	45,4	45,4	51,7	6,2	48,2	98,8
C	9,3	37,5	47,6	48,7	4,3	50,2	98,4
D	9,7	43,8	44,6	47,7	5,1	51,2	98,2
E	9,3	47,2	47,5	46,8	5,0	53,2	98,3
F	10,2	42,3	43,6	42,4	3,9	49,4	98,6
G	10,0	46,5	44,4	50,3	5,9	51,7	98,5
H	9,6	45,3	45,3	46,3	4,5	52,6	98,2
I	10,0	43,6	42,9	44,7	4,7	52,7	98,6
J	10,0	42,0	41,9	51,9	6,3	51,4	98,5
K	9,2	39,3	46,8	43,0	3,7	51,4	98,2
L	10,2	41,1	42,0	52,0	6,0	49,6	98,7
Média	9,9	43,2	44,7	47,7	5,1	51,0	98,5
Desvio padrão	0,44	2,90	1,94	3,35	0,89	1,50	0,22
Mínimo	9,2	37,5	41,9	42,4	3,7	48,2	98,2
Máximo	10,5	47,2	47,6	52,0	6,3	53,2	98,8

3.2.3 - Constituição química dos carboidratos da polpa branqueada

Os resultados das análises de carboidratos nas polpas branqueadas a 90% ISO pela seqüência ECF estão apresentados nos Quadros 6. A análise da polpa branqueada indica um teor médio de celulose e de hemiceluloses de 81,7 e 16,8%, com variações nas faixas de 80,3-82,9% e 15,3-18,0%, respectivamente. Em geral, os clones que apresentaram maiores rendimentos em celulose (clones E e I), foram os que apresentam menor teor de hemiceluloses e maior valor de celulose na polpa branqueada. Isto indica que se o objetivo de uma fábrica é aumentar rendimento, deve-se procurar aumentar o teor de celulose do material genético.

Quadro 5: Resultados de branqueabilidade das 12 amostras de polpa pela seqüência ECF e características finais da polpa branqueada

Clone	ClO ₂ , kg/t	H ₂ SO ₄ kg/t	Viscos., mPa.s	Alvura, %ISO	Reversão, %ISO	OX, g Cl/t	Rendimento, %	CAT kg/t*	Branqueabilidade K/CAT**
A	25,3	17,2	20,3	90,0	2,3	114,9	95,2	31,6	0,329
B	25,5	17,2	22,3	90,5	2,2	122,4	95,2	31,8	0,331
C	24,6	16,7	17,7	90,2	2,4	97,3	95,1	30,9	0,301
D	24,9	16,7	21,8	90,0	2,0	124,1	94,8	31,2	0,311
E	23,1	17,4	16,0	90,0	1,3	91,7	94,7	29,4	0,317
F	24,6	16,7	21,4	90,1	2,5	117,1	95,3	30,9	0,330
G	27,0	16,7	20,2	90,0	2,4	146,2	94,8	33,3	0,301
H	23,7	17,2	21,0	90,4	2,0	96,4	94,9	30,0	0,320
I	24,5	17,4	15,2	90,2	1,4	105,4	95,0	30,8	0,325
J	24,8	17,2	19,9	90,2	1,9	114,7	95,0	31,1	0,322
K	23,2	17,2	19,6	90,0	1,5	96,4	94,4	29,5	0,312
L	25,4	16,7	17,7	89,9	2,2	102,4	95,1	31,7	0,322
Média	24,7	17,0	19,4	90,1	2,0	110,7	95,0	31,0	0,320
Desvio padrão	1,07	0,30	2,29	0,18	0,41	15,66	0,25	1,07	0,010
Mínimo	23,1	16,7	15,2	89,9	1,3	96,4	94,4	29,3	0,301
Máximo	27,0	17,4	22,3	90,5	2,5	146,2	95,3	33,3	0,330

*CAT = Cloro Ativo Total = ClO₂ + H₂O₂*2,09

**Branqueabilidade = Número Kappa Pré-O₂/CAT

Quadro 6: Composição química da polpa Kraft branqueada pela seqüência ECF, proveniente de 12 clones de eucalipto (valores expressos em % da polpa seca branqueada)

Clone	Glicana	Xilana	Galactana	Manana	Arabinana	Total Hemicel	Total Celulose
A	81,9	14,7	0,5	0,5	0,1	17,6	81,4
B	81,2	14,9	0,5	0,5	0,0	17,6	80,8
C	82,8	13,8	0,4	0,3	0,0	16,2	82,5
D	80,8	15,0	0,6	0,5	0,1	18,0	80,3
E	83,2	12,6	0,5	0,5	0,1	15,3	82,7
F	81,0	15,1	0,4	0,4	0,0	17,6	80,6
G	82,2	14,0	0,5	0,5	0,1	16,8	81,7
H	81,4	15,0	0,5	0,5	0,1	17,7	81,0
I	83,4	12,9	0,5	0,5	0,0	15,8	82,9
J	82,8	13,8	0,4	0,4	0,0	16,2	82,4
K	82,5	13,8	0,5	0,4	0,1	16,5	82,0
L	83,0	13,4	0,6	0,5	0,1	16,5	82,5
Média	82,2	14,1	0,5	0,5	0,1	16,8	81,7
Desvio padrão	0,91	0,86	0,07	0,07	0,05	0,87	0,90
Mínimo	80,8	12,6	0,4	0,3	0,0	15,3	80,3
Máximo	83,4	15,1	0,6	0,5	0,1	18,0	82,9

3.2.4 - Características dos efluentes

Os resultados médios de DQO, TOC, cor e AOX dos efluentes estão apresentados no Quadro 7. Os valores de AOX do efluente combinado apresentaram pouca variação, refletindo a também baixa variação dos valores de CAT. Dever ser notado que o valor médio de AOX resultante do branqueamento está dentro dos melhores padrões para processos ECF aplicados à polpa de eucalipto. Entretanto, as medidas de carga orgânica (DQO e COT) apresentaram variações significativas entre as várias polpas. Os valores médios de DQO e COT foram de 28,4 e 11,7 kg/t, com variações de 21,5-35,6 e 10,4-13,7 kg/t, respectivamente. Um pouco dessa variação pode ser devido às pequenas diferenças no número kappa da polpa após a pré-O₂, que no entanto não explica toda a variação. Variações significativas foram observadas também para a cor do efluente combinado, sendo a média de 8,24 kg/t, com variações de 5,4-14,7. Uma possível explicação para as variações significativas nos valores de DQO, COT e cor pode estar relacionada à composição do número kappa da polpa pré-O₂, no que tange ao conteúdo de HexAs, lignina, carbonilas, etc.

3.3 - Propriedades do papel

3.3.1 - Análise morfológica das fibras branqueadas

O Quadro 8 mostra os resultados de dimensões das fibras determinadas em vídeo microscópio computadorizado, nas polpas branqueadas. É importante lembrar que as mensurações realizadas em microscópio foram realizadas em fibras inteiras, as fibras quebradas ou com defeitos em sua estrutura não foram consideradas para efeito de suas dimensões.

Polpas com característica de menores espessuras de paredes celulares e maior diâmetro de lúmen das fibras, sugere maior potencial de colapso e menor potencial para drenagem em máquina de celulose e papel. A determinação do coeficiente de flexibilidade pode ser obtida pela relação diâmetro de lúmen/largura de fibra e a fração parede pela relação 2 x espessura da parede/largura da fibra, os quais também auxiliam nesta interpretação. Clones que apresentam elevado coeficiente de flexibilidade das fibras tendem a aumentar o número de ligações interfibras durante o refino da polpa, o que poderia resultar em ganho de resistência mecânica do papel. Entretanto, a morfologia da fibra pode ser alterada pela carga residual de álcali após o cozimento e branqueamento, o que poderia mascarar as determinações reais das dimensões da fibra.

Quadro 7: Características dos efluentes combinados do branqueamento das 12 amostras de polpa pela seqüência ECF (efluente do estágio “O” não foi incluído)

Clone	DQO, kg O ₂ /t	Cor, kg Pt/t	AOX, kg Cl/t	COT, kg/t
A	30,8	7,5	0,21	12,6
B	29,4	7,1	0,27	12,2
C	29,0	8,6	0,20	12,5
D	30,0	5,4	0,24	11,3
E	25,0	7,5	0,20	11,9
F	32,0	13,1	0,23	10,9
G	24,0	8,2	0,21	10,8
H	33,1	5,6	0,22	10,8
I	25,9	14,7	0,22	12,7
J	21,5	6,0	0,24	10,5
K	24,9	6,5	0,23	10,4
L	35,6	8,7	0,22	13,7
Média	28,4	8,2	0,23	11,7
Desvio padrão	4,20	2,88	0,02	1,10
Mínimo	21,5	5,4	0,20	10,4
Máximo	35,6	14,7	0,27	13,7

O Quadro 9 mostra os resultados das análises das polpas utilizando o equipamento Galai Cis-100. Nota-se que há variações significativas no valor das análises com relação ao clone. O coarseness variou de 6,78 a 8,58, onde o clone L apresentou o maior resultado. Esta propriedade está muito relacionada com a espessura da parede da fibra da madeira, ou seja, quanto maior a espessura da parede, maior o valor do coarseness. Esta variação no coarseness afetou o número de fibras por grama.

Quadro 8: Resultados das análises morfológicas das fibras da polpa branqueada, realizadas em vídeo microscópio

Clone	Comprimento, mm	Diâmetro, mm	Lúmen, µm	Espessura, µm	Coef. de Flexibil.	Fração Parede
A	0,96	19,73	9,24	5,25	0,53	0,47
B	1,01	20,27	8,83	5,72	0,56	0,44
C	0,99	19,72	9,12	5,30	0,54	0,46
D	0,99	19,87	8,38	5,75	0,58	0,42
E	0,94	20,04	9,39	5,32	0,53	0,47
F	0,94	21,05	9,80	5,63	0,53	0,47
G	0,99	20,17	9,91	5,13	0,51	0,49
H	0,95	20,54	10,24	5,15	0,50	0,50
I	1,02	18,67	8,47	5,10	0,55	0,45
J	0,99	19,33	9,20	5,07	0,52	0,48
K	0,94	20,13	9,33	5,40	0,54	0,46
L	1,07	22,36	10,42	5,97	0,53	0,47
Média	0,98	20,16	9,36	5,40	0,54	0,46
Desvio padrão	0,04	0,91	0,64	0,30	0,02	0,02
Mínimo	0,94	18,67	8,38	5,07	0,50	0,42
Máximo	1,07	22,36	10,42	5,97	0,58	0,50

Quadro 9: Resultados das análises da suspensão de fibras, realizadas no Galai Cis-100.

Clone	Coarseness, mg/100m	Nº de fibras/g, milhões	Nº objetos	Comprimento médio, mm	Teor de finos, %
A	7,18	23,61	52.080	0,59	18,96
B	6,78	26,34	58.105	0,56	17,47
C	7,73	23,10	50.969	0,56	14,81
D	7,56	22,44	49.496	0,59	15,68
E	7,85	20,24	44.649	0,63	12,57
F	7,56	22,80	50.291	0,58	13,60
G	7,59	20,91	46.130	0,63	14,52
H	7,00	24,22	53.422	0,59	18,50
I	7,70	20,95	46.228	0,62	13,26
J	7,85	19,81	43.707	0,64	10,05
K	7,86	20,86	46.010	0,61	11,96
L	8,58	18,90	41.694	0,62	14,87
Média	7,60	22,02	48.565	0,60	14,69
Desvio padrão	0,47	2,12	4.677	0,03	2,67
Mínimo	6,78	18,90	41.694	0,56	10,05
Máximo	8,58	26,34	58.105	0,64	18,96

3.3.2 - Propriedades físico-mecânicas do papel

O refino das polpas foi avaliado experimentalmente pela determinação do Schopper Riegler (°SR). Para facilitar comparações de propriedades entre amostras, curvas de desenvolvimento de propriedades em relação ao índice de tração foram desenvolvidas.

Com base nos dados da curva de refino, foram ajustados modelos matemáticos para estimar as propriedades da polpa e do papel em função do índice de tração observado para os vários níveis de refino, para todos os clones. Para ajuste do modelo matemático foi utilizado o software EXCEL, onde plotou-se os dados observados das propriedades dependentes e os dados observados de índice de tração, obtendo-se um modelo matemático ajustado. A avaliação dos modelos foi realizada com base no coeficiente de determinação e na distribuição dos pares de dados observados sobre a curva estimada.

De posse dos modelos ajustados, foi estimado o valor de cada propriedade para um índice de tração de 70 N.m/g, para cada clone estudado. Estes dados podem ser visualizados no Quadro 10.

Com base nestas informações, foi realizado um estudo de comparação dos clones com relação à qualidade do papel para imprimir e escrever. Para tanto, foram considerados pesos (1 a 3) para classe de importância de cada propriedade em relação à qualidade do papel em questão. Ainda, foram considerados pesos (0 a 1) para a grandeza dos valores obtidos a 70 N.m/g para cada propriedade e clone. Para valores baixos, foi considerada classe “0” (cor vermelha). Para valores médios, foi considerada classe “0,5” (cor amarela). Para valores elevados, foi considerada classe “1” (cor verde). Estas relações geraram um número adimensional, sendo que quanto maior for este número, melhor o clone com relação à qualidade do papel para imprimir e escrever.

O resultado mostrou que há muita variação nas propriedades físico-mecânicas do papel produzido dos clones de eucalipto analisados. Os resultados apresentaram algumas surpresas, umas boas, outras ruins. Por exemplo, o clone H, que não apresenta grandes áreas plantadas e, portanto, não é um clone muito comercial da empresa, apresentou melhores características para um papel de imprimir e escrever, dentro do universo estudado. Por outro lado, o clone I, que lidera o ranking de área plantada atualmente, apresentou características globais indesejáveis para a produção de papel de imprimir e escrever.

Nota-se também que os clones de elevada densidade básica da madeira não apresentaram características globais desejáveis para a produção deste tipo de papel.

Pode-se inferir com base neste estudo que, não é suficiente avaliar um clone apenas pelos dados obtidos da análise química da madeira e/ou do cozimento da mesma. Por exemplo, o clone I apresentou um dos mais elevados rendimentos em celulose. Por outro lado, apresentou uns dos piores índices de ranqueamento das propriedades físico-mecânicas do papel.

Quadro 10: Sistema de comparação de clones baseado nas propriedades do papel em função do índice de tração

Ordem	Propriedades	Clones											
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Revoluções no PFI, RPM	3187	2960	4270	3030	3984	2946	3068	2187	4220	2550	2609	4615
2	Consumo de energia, Wh	39,21	36,53	52,70	37,20	47,58	35,60	39,35	27,74	55,30	32,39	32,67	57,36
3	Shopper Riegler, °SR	43,02	42,42	43,39	42,04	39,84	41,82	39,96	34,91	40,21	36,54	38,46	44,24
4	VEA, cm ³ /g	1,39	1,39	1,47	1,28	1,56	1,22	1,34	1,22	1,40	1,35	1,44	1,57
5	Alongamento, %	4,82	4,50	4,69	4,54	4,45	4,49	4,73	4,75	5,03	4,25	4,69	4,85
6	TEA, J/m ²	152,36	145,67	143,31	143,14	142,24	141,48	150,29	162,44	155,02	136,32	152,78	153,48
7	MOE, MNm/kg	5,77	6,21	5,97	5,93	6,20	6,17	6,20	6,05	5,32	6,40	5,51	5,96
8	Índice de estouro, kPa.m ² /g	4,29	4,18	3,77	3,91	4,35	4,34	4,41	4,07	4,64	3,95	4,05	4,22
9	Índice de rasgo, mN.m ² /g	11,02	10,17	10,13	10,68	11,05	10,15	11,65	10,45	11,38	10,54	10,11	11,47
10	Opacidade, %	69,13	68,09	70,60	70,05	70,61	68,94	70,14	70,57	71,06	73,54	69,55	70,56
11	Coef. disp. Luz, m ² /kg	27,44	26,16	28,70	27,70	29,41	26,61	28,33	28,12	28,59	30,95	28,36	27,17
12	Resist. passag. ar, s/100cm ³	35,03	24,82	23,51	21,78	24,00	22,28	26,79	19,58	28,29	17,31	27,96	34,41

Ordem	Pontuação para propriedade	Pontuação para as classes												
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
1	3,0	0,5	1,0	0,0	0,5	0,0	1,0	0,5	1,0	0,0	1,0	1,0	0,0	
2	3,0	0,5	1,0	0,0	0,5	0,0	1,0	0,5	1,0	0,0	1,0	1,0	0,0	
3	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	0,0	
4	2,0	0,5	0,5	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,0	
5	1,0	0,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,0	1,0	0,5	0,0	
6	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,0	0,0	1,0	0,5	0,0	
7	2,0	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0	1,0	0,0	0,5	
8	2,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,5	
9	3,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0	1,0	
10	3,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5	0,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,0	0,5	
11	2,0	0,0	0,0	0,5	0,0	1,0	0,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,0	
12	3,0	1,0	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	1,0	
	Média Ponderada	0,41	0,48	0,24	0,39	0,46	0,48	0,67	0,56	0,41	0,67	0,43	0,35	

4 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados observados podemos concluir que:

- Em geral, os clones analisados apresentaram variações consideráveis com respeito às características estudadas;
- O teor de celulose da polpa (madeira) afetou o rendimento do cozimento positivamente;
- As variações encontradas na constituição química da polpa marrom refletiram na eficiência e seletividade da pré-O₂ e nas características do efluente combinado do branqueamento;
- Não houve variações expressivas entre a branqueabilidade das polpas, utilizando a seqüência ECF;
- Houve tendência de redução da reversão de alvura da polpa branqueada com a elevação do rendimento do cozimento;
- Houve variações nas propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas dos clones analisados;
- Em geral, os clones que apresentaram elevado rendimento depurado no cozimento, não apresentaram as melhores propriedades físico-mecânicas para papel de imprimir e escrever;
- Os clones G, H e J apresentaram boas características de polpa branqueada para papel de imprimir e escrever;
- Os resultados obtidos permitem simular campanhas de produção na fábrica com maior facilidade, segregando clones de características semelhantes para obter um melhor desempenho de um produto desejado;
- Os resultados demonstraram a necessidade de considerar alguns importantes parâmetros no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar celulose branqueada de eucalipto, dentre os quais incluem o rendimento em celulose, o teor de celulose e de hemiceluloses e a densidade básica da madeira. Se possível, é interessante incluir também as propriedades físico-mecânicas do papel.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BUCHERT, J., TELEMANN, A., HARJUNPAA, V., TENKANEN, M., VIIKARI, L., and VUORINEN, T., Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi Journal* 78(11): 125-130 (1995).
- 2 - CARVALHO, A.G.M., Relação Siringila/Guaiacila na lignina e suas implicações. Monografia de Pós-graduação Lato Sensu. Curso de Tecnologia de Celulose e Papel. UFV. Novembro/2002. 40 pp.
- 3 - COLODETTE, J. L., COSTA, M. M. Efeito da composição química da polpa Kraft-O2 na sua branqueabilidade. *O Papel*, p.93 - 103, 2002.
- 4 - COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., GLEYSYS, K., KOGAN, J., JAASKELAINEN, A. S., ARGYROPOULOS, D. Yield and bleachability of hardwood and softwood kraft/polysulphide pulps. *Pulp & Paper Canada*. Canada: , v.102, n.9, p.269 - 272, 2001
- 5 - COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., ROBLES, Y. A. M., ALMEIDA, J. M., JAASKELAINEN, A. S., ARGYROPOULOS, D. Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF sequences.. *Appita Journal*. Carlton Victoria, Australia: , v.52, n.5, p.368 - 374, 1999.
- 6 - COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., GIRARD, R., JAASKELAINEN, A.S., ARGYROPOULOS, D., Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. *International Pulp Bleaching Conference*, Halifax, June 26-30, 2000. p. 41-48. Oral sessions.
- 7 - COSTA, M.M., COLODETTE, J. L., MOUNTEER, A.H., Ácidos hexenurônicos. Parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. *O Papel*. São Paulo, SP: , 2001.

- 8 - COSTA, M.M., FONSECA, S. M., D ., P. ., COLODETTE, J. L. Processos de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (Ahot) para polpa kraft -O2 de Eucalyptus ssp. O Papel. , p.107 - 116, 2002.
- 9 - EHTONEN, P., GOLAM, S., HURME, M., Studies on the ecologically balanced ECF pulp mill. 2000 International Pulp Bleaching Conference. Halifax, June 27-30. Poster Sessions. pp. 205-208.
- 10 - GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., GIRARD, R., ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros da polpação. O papel. São Paulo: , p.61 - 70, 2000
- 11 - JIANG, Z., VAN LIEROP, B.V., BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. Tappi J., 83 (1): 167 – 175, 2000.
- 12 - KAWAMURA, I.; BLAND D. E.; *Holzforschung* 3 (1967) 65-74.
- 13 - ONA, T.; SONODA, T.; ITOH, K.; SHIBATA, M.; Tappi 49 (1995) 1567-1576.
- 14 - ULMGREN, P., Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure – state of the art. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. (1) 1997.
- 15 - VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., and TENKANEN, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
- 16 - WALLIS, A.; WEARNE, R. WRIGHT, P., Chemical Analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. *Appita J* 49 (1): 258-262 (1996).
- 17 - ZHI-HUA, J., VAN LIEROP, B., NOLIN, A., BERRY, R., A new insight into the bleachability of kraft pulps. International Pulp Bleaching Conference, Halifax, June 26-30, 2000. p. 163-168. Oral sessions.