EFEITOS DA VISCOSIDADE NAS
PROPRIEDADES DA POLPA DE
EUCALYPTUS SALIGNA

CLÁUDIO ANGELI-SANSÍGOLO

Orientador: Prof. Dr. LUIZ ERNESTO GEORGE BARRICHELO

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz", da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título
de Mestre em Ciências Florestais.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho, 1988

S229e Sansigolo, Claudio Angeli
Efeitos da viscosidade nas propriedades
da polpa de Eucalyptus saligna. Piracicaba,
1988.
66p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Eucalipto - Madeira - Tecnologia. 2.
Eucalipto - Tecnologia 3. Polpa de eucalip-
to - Viscosidade I. Escola Superior de Agri-
cultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 676.121

EFEITOS DA VISCOSIDADE NAS PROPRIEDADES
DA POLPA DE EUCALYPTUS SALIGNA

CLÁUDIO ANGELI SANSÍGOLO

Aprovada em: 09.09.1988

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. LUIZ ERNESTO GEORGE BARRICHELO

ESALQ/USP

Prof. Dr. IVALDO PONTES JANKOWSKY

ESALQ/USP

Dra. ROSELY M. VIEGAS ASSUMPÇÃO

Cia Suzano

Prof. Dr. LUIZ ERNESTO GEORGE BARRICHELO

Orientador

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo por seu interesse e dedicação constantes na orientação geral deste trabalho, e a todos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para sua realização.

Agradece também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de estudos concedida.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	ix
SUMMARY	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Conceituação da viscosidade da celulose	3
2.2. Relação entre variáveis do processo, viscosi <u>dade</u> e resistência	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1. Material	14
3.2. Método	15
3.2.1. Deslignificação kraft	15
3.2.2. Branqueamento	17
3.2.3. Resistência físico-mecânica	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5. CONCLUSÃO	57
6. LITERATURA CITADA	59
APÊNDICE 1 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da seqüên <u>cia</u> CEHH	64
APÊNDICE 2 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da seqüên <u>cia</u> CEHDH	65
APÊNDICE 3 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da seqüên <u>cia</u> CEDD	66

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
1 - Condições utilizadas na deslignificação Kraft ...	15
2 - Condições prefixadas para cada estágio de branqueamento	17
3 - Valores médios para características das pol- pas e licores residuais produzidos com madei- ra de <u>Eucalyptus saligna</u>	21
4 - Condições e resultados médios para os bran- queamentos CEHH produzidos com madeira de <u>Eucalyptus saligna</u>	23
5 - Condições e resultados médios para os bran- queamentos CEHDH produzidos com madeira de <u>Eucalyptus saligna</u>	25
6 - Condições e resultados médios para os bran- queamentos CEDD produzidos com madeira de <u>Eucalyptus saligna</u>	27
7 - Valores médios para propriedades das polpas branqueadas	28
8 - Valores médios para as propriedades físico-me- cânicas para as polpas branqueadas através da seqüência CEHH	30

Tabela

Página

9 - Valores médios para as propriedades físico-me cânicas para as polpas branqueadas através da seqüência CEHDH	31
10 - Valores médios para as propriedades físico-me cânicas para as polpas branqueadas através da seqüência CEDD	32

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e tempo de refino das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30	34
2 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e tempo de refino das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45	35
3 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de tração das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30	37
4 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de tração das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45	38
5 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao alongamento das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30	40
6 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao alongamento das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45	41
7 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de rasgo das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30	43

FiguraPágina

- 8 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de rasgo das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45 44
- 9 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência a dobras duplas das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30 46
- 10 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência a dobras duplas das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45 47
- 11 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao ar das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30 49
- 12 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao ar das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45 50
- 13 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao zero span das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30 52
- 14 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao zero span das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45 53
- 15 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e volume específico das polpas branquea

Figura

Página

das em °Schopper Riegler de 30	55
16 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e volume específico das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45	56

EFEITOS DA VISCOSIDADE NAS PROPRIEDADES
DA POLPA DE EUCALYPTUS SALIGNA

Cláudio Angeli Sansígolo

Prof. Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo

- Orientador -

RESUMO

Cavacos de Eucalyptus saligna foram deslignificados através do processo kraft visando a obtenção de polpas com número kappa similares e ampla variação de viscosidade. As polpas foram submetidas às seqüências de branqueamento CEHH, CEHDH e CEDD e analisadas suas propriedades. Os resultados mostraram que as viscosidades das celulosas não-branqueadas se relacionam com as propriedades de resistências das polpas branqueadas para cada seqüência. O hipoclorito nas seqüências, como CEHH e CEHDH, nívela a viscosidade da celulose branqueada, mas não as resistências. Nestas seqüências, a viscosidade da celulose branqueada não foi um indicador de suas resistências. Confirmou-se que a relação entre viscosidade da celulose branqueada e propriedades de resistências são diferentes para as seqüências CEHH, CEHDH e CEDD, visto que polpas com viscosidades distintas podem apresentar resistências semelhantes. As polpas branqueadas provenientes de deslignificações drásti-

cas apresentaram maior volume específico, o que contribuiu para a obtenção de valores inferiores de resistências que de pendem da ligação entre fibras. Finalmente, conclui-se que a manutenção da viscosidade alta após deslignificação, proporcionada por decréscimo do álcali efetivo e elevação da sulfidez, melhora notadamente as propriedades de resistência da polpa branqueada.

THE EFFECTS OF THE VISCOSITY ON THE
EUCALYPTUS SALIGNA PULP PROPERTIES

Cláudio Angeli Sansígolo

Prof. Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo

- Adviser -

SUMMARY

Eucalyptus saligna wood chips were delignificated by the kraft process aiming to obtain pulps with similar kappa number and wide cellulose viscosity variation. The pulps were subjected to the CEHH, CEHDH and CEDD bleached sequences and analysed for their strengths. The results showed that, for each sequence, the unbleached cellulose viscosity is related with the bleached pulps strengths. The hipochloride sequences, as CEHH and CEHDH, level the bleached cellulose viscosity, but not the

strengths. In this sequences, the bleached cellulose viscosity was not an indicator of their strenghts. It is confirmed that the relationships between the bleached cellulose viscosity and strengths are different for the CEHH, CEHHDH and CEDD sequences, because pulps with distinct viscosities may exhibit similar strengths. The bleached pulps proceeding drastic deslignification presented greater especific volume, contributing for the obtention of strengths lower values, depending on the interfiber bounding. Finally, it is conclued that the maintenance of high viscosity after delignification, proportioned by the effective alcali decrease and sulfidity increase, improve the bleached pulp strengths.

1. INTRODUÇÃO

A viscosidade da celulose é amplamente utilizada para controle da qualidade da polpa em diversas etapas do processo industrial e na sua utilização para papel e derivados.

De uma maneira geral, maior viscosidade significa menor degradação e melhores propriedades de resistências da polpa, devido a relação com o grau médio de polimerização e do correspondente peso médio molecular da celulose. Estes aumentam as propriedades mecânicas do polímero e conseqüentemente da fibra, melhorando consideravelmente a operação de refino. Em muitas situações é difícil saber se a relação entre viscosidade e resistência é um fenômeno primário ou secundário, devido a influência de outros fatores. Portanto, a viscosidade de uma amostra isolada de polpa branqueada pode ser um modo pouco preciso de expressão das propriedades de resistências. A compreensão deste fenômeno será mais acessível quanto maiores forem as informações acerca do processo, como matérias-primas, condições de deslignificação, propriedades da polpa não-branqueada, condições de branqueamento, entre outras.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da viscosidade da celulose não-branqueada e branqueada da polpa de eucalipto, obtida com número kappa similar, sobre as propriedades de resistências físico-mecânicas de polpas branqueadas através da utilização das seqüências CEHH, CEHDD e CEDD.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Conceituação da viscosidade da celulose

A viscosidade de uma solução é uma propriedade de física que indica a resistência ao fluxo causada pela interação das moléculas do fluido. Newton foi o primeiro a fazer considerações sobre as propriedades de fluxo de líquidos e postulou que a tensão de cisalhamento (τ) é proporcional a velocidade gradiente ou fluxo gradiente (G). A equação Newtoniana é definida por:

$$\tau = \eta \cdot G \quad (1)$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento = F/A (F é a força tangencial necessária para o deslocamento de uma área A do fluido).

η = viscosidade ou fricção interna.

G = velocidade gradiente ou fluxo gradiente = dv/dz
(dv é a velocidade de um plano relativo ao outro, e z é a coordenada perpendicular aos dois planos).

No sistema LFT (Length, Force, Time) de unidades, a viscosidade assume a seguinte dimensão:

$$\eta = \frac{F/A}{dv/dz} = \frac{F/L^2}{L/T/L} = \frac{F \cdot L^{-2}}{L^0 \cdot T^{-1}} = L^{-2} \cdot F \cdot T \quad (2)$$

A unidade da viscosidade no sistema CGS é o Poise que é igual a um dina.s.cm⁻². No sistema MKS ou Sistema Internacional, a unidade é o Pa.s. que vale um N.s.m⁻²

No sistema LMT (Length, Mass, Time) de unidades, a dimensão da viscosidade é a seguinte:

$$\eta = \frac{F/A}{dv/dz} = \frac{M(L/T^2)/L^2}{L/T/L} = \frac{ML^{-1}T^{-2}}{L^0T^{-1}} = L^{-1}MT^{-1} \quad (3)$$

Neste sistema de unidades, um Poise é igual a um g.cm⁻¹.s⁻¹ no sistema CGS. No Sistema Internacional o Pa.s. vale um kg.m⁻¹.s⁻¹. Pelos sistemas de unidades mostrados acima pode-se verificar que 1 Pa.s = 10 Poise. (1mPa.s = 1cP).

As soluções que exibem viscosidades constantes à medida que se varia a tensão de cisalhamento são chamadas de líquidos newtonianos. A viscosidade da celulose não apresentam este tipo de comportamento. Segundo TEMMING & GRUNERT (1966) e Norma ISO/DIS5351/1, nas concentrações utilizadas para a medida da viscosidade, as soluções de celulose são líquidos não newtonianos, ou seja, a tensão de cisalhamento aplicada não é proporcional à velocidade gradiente. Portanto, na determinação da viscosidade da celulose deve-se levar em consideração os seguintes parâmetros: solvente, concentração, temperatura, velocidade gradiente e

distribuição do peso molecular.

A dissolução da celulose para a realização do teste de viscosidade pode ser efetuado em solução cupro-amoniacal (CUAM ou CUOXAM), conforme descrito na norma TAPPI T-206 ou em solução de cuproetilenodiamina (CED ou CUEN), conforme metodologias TAPPI T-230, ABCP C-9, SCAN c-15:62 e ISO/DIS5351/1, sendo este último solvente o mais indicado, devido a rápida dissolução da celulose e a menor sensibilidade ao oxigênio. Em trabalhos de pesquisas podem ser utilizados como solventes para celulose soluções de complexo de óxido de cádmio em etilenodiamina (CADOXEN) e de complexo de ferro-ácido tartárico (EWNN). O método padrão em EWNN é descrito em ISO/DIS5351/2.

As seguintes definições são usualmente empregadas em relação à viscosidade de soluções de polímeros:

$$\text{viscosidade relativa: } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (4)$$

onde: η = viscosidade da solução

η_o = viscosidade do solvente

$$\text{viscosidade específica: } \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

$$\text{número de viscosidade: } \eta_v = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o \cdot C} \quad (6)$$

onde: C = concentração do soluto na solução.

viscosidade intrínseca: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} \right) \quad (7)$$

2.2. Relação entre variáveis do processo, viscosidade e resistência

Álcali efetivo e sulfidez são variáveis do processo kraft que exercem considerável influência sobre as características e propriedades da polpa. O álcali efetivo é o principal responsável pela dissolução e degradação dos carboidratos durante a deslignificação kraft e a sulfidez pela melhoria da taxa de deslignificação (RYDHOLM, 1965).

A variação da sulfidez em nível constante de álcali ativo produz polpa com propriedades diferentes, quando comparada à variação da sulfidez em álcali efetivo (RIDHOLM, 1965 e McDONALD & FRANKLIN, 1969). A elevação da sulfidez em álcali efetivo constante resulta em polpas com viscosidades semelhantes e números kappa decrescentes, enquanto que, a elevação da sulfidez em álcali ativo preestabelecido produz polpas com números kappa similares e viscosidades crescentes. Portanto, o álcali efetivo é o parâmetro do licor de cozimento que governa o valor da viscosidade da celulose. Quando se aumenta a sulfidez dentro do álcali ativo constante a viscosidade é crescente, devido ao conseqüente decréscimo do álcali efetivo.

KUBES et alii (1980) estudaram aditivos de cozimento e sua influência na viscosidade da celulose. Verificaram que a constante carga de álcali efetivo e fator H, a viscosidade da celulose independe do nível de sulfidez. Quando aumentaram somente álcali efetivo, o aumento da sulfidez do licor num mesmo nível de álcali efetivo promoveu melhoria da taxa de deslignificação sem degradação da celulose.

BLAIN (1979) estudou a influência da sulfidez na branqueabilidade e propriedades de resistências em polpas de coníferas por processos alcalinos. O autor variou álcali efetivo, sulfidez, fator H e % de antraquinona para atingir um número kappa de 32,5. Alguns comentários discutidos pelo autor estão apresentados a seguir:

- baixo nível de sulfidez reduziu a quantidade de químicos de branqueamento para atingir o padrão de alvura após a sequência $C_D E D E D$,

- a viscosidade da polpa branqueada foi, primeiramente, dependente do nível de álcali efetivo e relativamente independente da sulfidez e % de antraquinona,

- as resistências da polpa branqueada dependeram, principalmente, da sulfidez e viscosidade não-branqueada e branqueada.

SANSÍGOLO (1984) verificou a influência da sulfidez em níveis preestabelecidos de álcali ativo e álca-

li efetivo para cavacos industriais de madeira de eucalipto. Observou que a elevação da sulfidez do licor (20 a 35%) em álcali ativo constante (14,1%) produziu polpas com números kappa similares (19,5-20,0) e viscosidades crescentes (20 a 40 cP). Por outro lado, o aumento da sulfidez do licor (20 a 35%) em álcali efetivo constante (12,5%) resultou polpas com viscosidades próximas (31 a 34 cP) e números kappa decrescentes (20,0 a 18,3).

De uma maneira geral, os trabalhos revelam que é possível se atingir números kappa e viscosidades pre-estabelecidas, desde que se varie convenientemente o álcali efetivo e a sulfidez do licor de cozimento. Conhecendo-se estas influências é possível obter melhorias relevantes no processo de produção de celulose, conforme mostrado por NIELSEN (1985), que obteve melhoria de rendimento, maior viscosidade e decréscimo de custos, através da redução do álcali efetivo e ligeiro acréscimo da sulfidez do licor (22,2% para 24,4%).

O decréscimo da resistência da polpa frequentemente está relacionado com o decréscimo da viscosidade da celulose. A viscosidade de uma amostra isolada de polpa diz pouco sobre as suas propriedades, pois as correlações entre viscosidade e resistências são diferentes para processos e agentes de branqueamento diversos (CASEY, 1960; RYDHOLM, 1965 e KUBES et alii, 1980). Em particular, KUBES et alii (1980) estudaram a viscosidade da celulose como uma medida

da resistência não-branqueada para soda-EDA, kraft, kraft-AQ e soda-AQ. Concluíram que as resistências da polpa para processos alcalinos diferentes não podem ser preditas a partir da viscosidade da celulose. Portanto, viscosidade é um satisfatório indicador da resistência ótima da polpa não-branqueada dentro de um processo, mas não entre processos.

Para manter as propriedades de resistência no branqueamento a viscosidade da celulose não deve ser menor que um certo nível. Viscosidades da celulose abaixo de 10 cP para polpa em cuproetilenodiamina influenciam bastante nas resistências da polpa, principalmente, rasgo e dobras (RYDHOLM, 1965).

SCHUR & LEWIS (1950) citados por CASEY (1960) verificaram as correlações entre grau de polimerização da celulose, medido pela viscosidade em cuproetilenodiamina, com facilidade de refino e resistência da polpa. De acordo com suas informações, altas viscosidades da celulose (30 cP) são caracterizadas por altas resistências ao corte e na refinação são bem fibriladas produzindo papéis de altas resistências. Por outro lado, celulosas de baixas viscosidades (4 cP) são facilmente cortadas e quebradiças, por causa de sua baixa resistência à tração e consequentemente não há suficiente oportunidade para desenvolver fibrilação para produzir papéis resistentes. Estudo semelhante foi efetuado por ITO (1977), verificando que a influência da viscosidade sobre a tração não é muito acentuada nas polpas sem refinar,

porém, a medida que se aumenta o refino, esta influência é nítida. Contudo, para viscosidade abaixo de 10 cP, os valores de resistência à tração, obtidos com o refino, são extremamente baixos, ou seja, não se desenvolve tanto quanto acima de 10 cP. O rasgo aumenta com a viscosidade da celulose. Para baixas viscosidades, quase não se nota o desenvolvimento do rasgo com o refino. Para altas viscosidades, há um ponto de máximo rasgo com o refino. O tempo de refino para se atingir um determinado $^{\circ}\text{SR}$ decresce drasticamente com a diminuição da viscosidade.

SWENSON (1975) estudou a viscosidade intrínseca da celulose em CUENE e FeTNa e determinou o grau de polimerização verdadeiro por análise de sedimentação de polpas branqueadas. Observou que a presença de lignina na polpa resulta numa falsa viscosidade intrínseca. Para polpa kraft não oxidada o grau de polimerização calculado da viscosidade intrínseca foi aproximadamente o dobro do verdadeiro valor do grau de polimerização encontrado na análise de sedimentação. Isto implica que há uma estrutura íntima ou ligação secundária entre lignina residual e celulose o qual reforça a cadeia. A presença de lignina não aumentou a resistência do papel. O comprimento de auto ruptura "zerospan" de amostras oxidadas versus grau de polimerização pela viscosidade intrínseca e grau de polimerização por análise de sedimentação são lineares. Recomendou a deslignificação com clorito antes da determinação da viscosidade intrínseca pa-

ra polpas com alto teor de lignina.

KOPANIDIS (1977) concluiu que a viscosidade da celulose kraft não-branqueada de folhosas correlaciona-se com rendimento, resistências e custo da celulose. Reduzindo-se a quantidade de álcali na deslignificação kraft até se obter uma viscosidade da celulose não-branqueada em torno de 40 cP, melhora o rendimento em polpa, aumenta as resistências e diminui o seu custo líquido.

TEDER & TORMUND (1978) estudaram a relação entre viscosidade da celulose e resistência da polpa após branqueamento com dióxido de cloro. Concluíram que a perda de viscosidade durante branqueamento com dióxido de cloro parece normalmente afetar a resistência da polpa na mesma extensão que o branqueamento com oxigênio e hipoclorito. Quando o branqueamento com dióxido de cloro foi em pH baixo (1,3) encontraram uma perda considerável de resistência e que esta poderia ser predita da viscosidade da celulose.

NORDÉN & TEDER (1979) propõem os valores de viscosidade intrínseca da celulose de $950 \text{ dcm}^3/\text{kg}$ para polpa não branqueada e $850 \text{ dcm}^3/\text{kg}$ para polpa branqueada. Consideram estes valores como sendo os mínimos aceitáveis para produção de polpa. Abaixo destes valores, as resistências decrescem rapidamente, devido a despolimerização das cadeias dos carboidratos.

ABSON & STOCKMANN (1979) estudaram as propriedades fundamentais de polpa soda-oxigênio a partir da

madeira de Douglas fir. Para a polpa kraft encontraram uma perda de 10% na resistência individual da fibra, quando comparam polpa não-branqueada e polpa branqueada pela sequência CEDED. Explicaram esta queda de resistência pela diminuição do grau de polimerização da celulose após branqueamento.

MILANEZ et alii (1982) concluíram que a análise da viscosidade da polpa nem sempre é um bom índice indicativo da resistência da mesma, havendo necessidade de observá-la em conjunto com outras análises indicativas do teor de hemiceluloses da polpa.

KUBES et alii (1983) propõem a utilização do fator G, o qual combina tempo e temperatura de cozimento em uma única variável, similar ao conceito de fator H de Vroom, para calcular a perda relativa de viscosidade da celulose em vários ciclos de cozimento. Encontraram o valor de $179 \pm 4 \text{ KJ/mol}$ para a energia de ativação para perda da viscosidade da celulose (clivagem da cadeia de celulose) no processo kraft.

KUBES & FLEMING (1984) deslignificaram várias espécies de folhosas e coníferas sob condições idênticas (álcali efetivo, temperatura e tempo de cozimento). Verificaram que diferentes espécies de madeira produzem polpas com viscosidades semelhantes, mas com ampla variação de número kappa e rendimento.

FLEMING & KUBES (1985) desenvolveram uma

equação relacionando viscosidade da celulose não-branqueada e álcali residual do licor de cozimento e temperatura-tempo de cozimento (expresso pelo fator G). A equação é aplicável aos processos kraft, kraft-AQ e soda-AQ para várias espécies de madeira.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

O material utilizado constituiu-se de cavacos provenientes de madeira de Eucalyptus saligna de 7 anos de idade e densidade básica de $0,515 \text{ g/cm}^3$. A redução da madeira a cavacos foi efetuada em picadores da Champion Papel e Celulose Ltda. Os cavacos da referida indústria apresentam as seguintes características:

a) grau de compactação, t/m^3	0,184
b) classificação laboratorial em peneira vibratória	
- retenção em peneira com orifícios circulares de 45mm de diâmetro, %	0,00
- retenção em peneira com espaçamento entre barras de 8mm, %	4,19
- retenção em peneira com espaçamento entre barras de 2mm, %	84,47
- retenção em peneira com orifícios circulares de 5mm de diâmetro, %	8,47
- prato isento de perfurações, %	2,86

3.2. Métodos

3.2.1. Deslignificação kraft

Os cavacos foram secos ao ar, classificados em peneira com orifícios quadrados de 5mm de lado para remoção dos finos e selecionados manualmente para retirada de nós ou qualquer outra anormalidade, antes de serem utilizados na deslignificação kraft. Após estas operações, os cavacos foram submetidos a deslignificações experimentais para obtenção das condições a serem utilizadas para produção de polpa com número kappa de aproximadamente 20 e ampla variação de viscosidade. A definição das condições de deslignificação foi baseada no trabalho efetuado por KUBES et alii (1980), os quais relatam que a constante carga de álcali efetivo e fator H, a viscosidade da celulose independe da sulfidez do licor.

As condições utilizadas na deslignificação kraft constam na Tabela 1.

TABELA 1 - Condições utilizadas na deslignificação kraft.

Condições fixas
- relação licor/madeira, l/kg s.e.* = 4/1
- temperatura máxima, °C = 170
- tempo até temperatura máxima, min = 120
- tempo à temperatura máxima, min = 30

Condições variáveis					
- tratamentos	1	2	3	4	5
- álcali efetivo aplicado, % Na_2O base madeira s.e.*	11	12	13	14	15
- sulfidez do licor, %	35	30	25	20	15

* s.e. = seco em estufa

As deslignificações foram efetuadas em duplicata, utilizando-se em cada repetição o equivalente a 2000 g s.e. de cavacos. Após a deslignificação em digestor laboratorial, as polpas provenientes das repetições de cada tratamento eram individualmente passadas em desintegrador de discos e avaliadas suas características. Em seguida, as polpas eram perfeitamente misturadas, utilizando para esta operação um desintegrador de polpa.

Procurou-se obter números kappa similares para polpa não-branqueada em todos os tratamentos, tendo em vista a comparação das viscosidades da celulose, pois quantidades diferenciadas de lignina na polpa resultam em falsa viscosidade da celulose (SWENSON, 1975).

As seguintes metodologias foram utilizadas para avaliação das características do licor e polpa:

- álcali ativo residual TAPPI T-625
- % de sólidos do licor TAPPI T-650
- número kappa TAPPI T-236

- viscosidade

ABCP C9/72

- pentosanas

TAPPI T-223

3.2.2. Branqueamento

As polpas não-branqueadas das repetições de cada cozimento, após perfeitamente misturadas, foram submetidas aos branqueamentos através da utilização das seqüências CEHDH e CEDD, utilizando 500 g.s.e. de polpa em cada branqueamento, totalizando 15 branqueamentos. Os estágios de cloração (C) e extração alcalina (E) não foram repetidos, mas os restantes dos estágios de cada seqüência de branqueamento foram efetuados em duplicata, através da divisão do peso de polpa, após o estágio de extração alcalina. Ao término de cada estágio era retirada uma amostra de polpa para determinação das propriedades da celulose.

As condições prefixadas para cada estágio de branqueamento constam na Tabela 2. A quantidade de cloro ativo total nas seqüências de branqueamento por tratamento foi idêntica. As dosagens utilizadas em cada tratamento e a distribuição nos estágios constam nas Tabelas 4, 5 e 6.

TABELA 2 - Condições prefixadas para cada estágio de branqueamento.

váriável \ estágio*	C	E	H	D
- temperatura, °C	ambiente	70	40	70
- tempo, min	15	90	120	180
- consistência, %	3,5	12	12	12

* C - cloração, E - extração alcalina, H - hipocloração, D - dioxidação

Para as determinações de alvura e número cor posterior foram utilizadas as normas ABCP Pl6/73 e TAPPI 260 om-85, respectivamente.

3.2.3. Resistência físico-mecânica

O refino de cada polpa branqueada foi efetuado em níveis constantes de energia, totalizando 90 refinamentos (5 polpas não-branqueadas, 3 seqüências de branqueamento, 2 repetições de branqueamento, 3 níveis de refino). Para a seqüência CEHH foi adotado os níveis de refino de 0, 15 e 30 minutos e para as seqüências CEHDH e CEDD os níveis de 15, 30 e 45 minutos. A utilização de níveis diferentes de refino é justificável devido a maior necessidade de energia de refino para as seqüências CEHDH e CEDD. Os refinamentos foram efetuados em moinho Jokro utilizando-se 16 g s.e. e consistência de 6%. As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas de acordo com as seguintes normas: TAPPI 220 om-83 (resistências à tração, alongamento, estouro, rasgo e dobras), TAPPI 460 om-83 (resistência ao ar) e ABCP Cl1/78 (resistência zero-span). Os resultados médios das avaliações constam nos apêndices 1, 2 e 3. A partir destes valores, as resistências foram interpoladas para graus Schopper Riegler 30 e 45, utilizando para esta finalidade regressões lineares, quadráticas e hiperbólicas, considerando-se somente aquela com maior coeficiente de correlação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3, relativa aos parâmetros avaliados após a deslignificação, mostra a obtenção de viscosidades crescentes e números kappa similares através do decréscimo do álcali efetivo e concomitante elevação da sulfidez do licor, conforme já constatado por RYDHOLM (1965), McDONALD & FRANKLIN (1969) e KUBES et alii (1980). Nos tratamentos efetuados pode-se observar que o rendimento tendeu a se elevar ou permanecer constante, quando da elevação da viscosidade da celulose resultante da redução do álcali efetivo. Tal fato pode ser atribuído como devido a uma maior preservação dos carboidratos da madeira em função do controle das condições empregadas. O teor de rejeitos sofreu um ligeiro acréscimo com a redução do álcali efetivo, mas se encontra dentro dos valores normalmente encontrados para o processo kraft. A alvura decresceu notadamente quando se procurou elevar a viscosidade da celulose sem variação do número kappa. A partir dos valores da viscosidade da celulose, alvura e número kappa obteve-se com o decréscimo do álcali efetivo maiores relações viscosidade/kappa e menores relações alvura/kappa, sendo esta última indesejável. O teor de pentosa-

nas na polpa foi mais elevado utilizando-se 13% de álcali efetivo e 25% de sulfidez. Degradação acentuada de hemice-lulose ocorreu no tratamento submetido à condição drástica utilizando álcali efetivo e sulfidez de 15%. Os consumos es-pecíficos de madeira para a produção de uma tonelada de pol-pa não-branqueada decresceram ou permaneceram constantes quando da elevação da viscosidade da celulose, o que é de suma importância para as indústrias consumidoras de madei-ra. Teores inferiores de álcali ativo residual e sólidos to-tais no licor negro foram obtidos quando da manutenção da viscosidade da celulose em níveis mais elevados. Esses re-sultados permitem prever uma melhor utilização dos produtos químicos da deslignificação e menor teor de sólidos para a caldeira de recuperação, estando coerente com estudo de-senvolvido por SONDELL (1982). Em trabalho recente, FLEMING & KUBES (1985) mostraram que o álcali residual pode ser uti-lizado com razoável precisão para estimar a viscosidade da celulose mesmo quando se tiver madeira e carga alcalina va-riáveis. A relação encontrada pelos autores entre álcali re-sidual e viscosidade da celulose é inversa, estando de acor-do com os resultados relatados anteriormente.

Tabela 3 - Valores médios para características das polpas e licores residuais produzidos com madeira de Eucalyptus saligna.

Parâmetros	Designificação kraft											
	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S
Fator H	622		622		622		622		622		622	
Rendimento bruto, %	53,83		50,95		50,57		50,58		49,06			
Rendimento depurado, %	53,69		50,86		50,52		50,51		49,03			
Teor de rejeitos, %	0,14		0,09		0,05		0,07		0,03			
Número kappa	22,2		19,9		19,1		19,5		18,6			
Viscosidade, cP	61,2		57,3		50,3		41,5		32,6			
Alvura, oGE	42,3		43,9		45,8		47,9		47,0			
Relação alvura/kappa	1,91		2,21		2,40		2,46		2,53			
Relação viscosidade/kappa	2,76		2,88		2,63		2,13		1,75			
Teor de pentosanas, %	13,3		12,3		15,9		13,9		11,9			
Consumo específico de madeira, m ³ sólidos/t de celulose bruta s.e.	3,61		3,81		3,84		3,84		3,96			
Consumo específico de madeira, m ³ sólidos/t de celulose depurada s.e.	3,62		3,82		3,84		3,84		3,96			
Concentração de álcali ativo residual, g/l	2,59		2,72		3,50		4,00		4,78			
Teor de sólidos, % base material úmido	14,1		14,3		14,8		14,9		14,9			

AE - Álcali efetivo, % como Na₂O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

cP - CentiPoise

GE - General Electric

s.e.- Seco em estufa

A Tabela 4, relativa ao branqueamento das polpas através da utilização da sequência CEHH, revela que as diferenças das viscosidades se mantêm antes e após os estágios de cloração e extração alcalina. Entretanto, quando as polpas foram submetidas ao primeiro e segundo estágios de hipocloração ocorreu um nivelamento da viscosidade da celulose, excetuando-se a polpa produzida com álcali efetivo e sulfidez de 15%, onde se verificou pronunciada queda de viscosidade da celulose. Nos branqueamentos realizados controlou-se os valores de pH inicial e final, utilizando-se pH mais elevado na polpa não-branqueada de maior viscosidade e pH inferior na polpa de menor viscosidade. A alvura obtida para as polpas após o branqueamento CEHH foi de aproximadamente 83°GE, exceto para a polpa de mais baixa viscosidade. O teor de pentosanas na polpa branqueada foi mais elevado na polpa de menor viscosidade, podendo ser atribuída à maior quantidade de carboidratos degradados. Os rendimentos do branqueamento CEHH foram ao redor de 80%, cabendo à polpa de viscosidade mais elevada o valor superior (82,78%) e às polpas de menores viscosidades, valores ligeiramente inferiores.

Tabela 4 - Condições e resultados médios para os branqueamentos CEHH produzidos com madeira de Eucalyptus saligna.

Parâmetros	Deslignificação kraft															
	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S
	11	35	12	30	13	25	14	20	15	15	15	15	15	15	15	15
% Cl ₂ ativo total aplicado, base polpa s.e.	4,50		4,02		3,87		3,95		3,77							
% Cl ₂ ativo aplicado no estágio de cloração, base polpa s.e.	2,50		2,31		2,25		2,29		2,22							
pH após o estágio de cloração	1,9		1,9		1,9		1,8		2,0							
Viscosidade após o estágio de cloração, cp	46,9		33,0		31,1		26,6		20,7							
% NaOH aplicado no estágio de extração alcalina, base polpa s.e.	2,50		2,50		2,50		2,50		2,50							
pH após o estágio de extração alcalina	12,1		11,7		12,0		12,0		12,3							
Número kappa após o estágio de extração alcalina	3,4		3,3		2,8		3,0		3,2							
Viscosidade após o estágio de extração alcalina, cp	47,2		33,9		30,2		26,3		20,0							
% NaClO como Cl ₂ ativo aplicado na 1ª hipocloração, base polpa s.e.	1,50		1,28		1,22		1,25		1,17							
pH inicial no primeiro estágio de hipocloração	11,0		10,5		10,5		10,4		10,9							
pH final no primeiro estágio de hipocloração	10,3		9,5		9,5		9,6		8,8							
% NaOH para correção do pH no 1º estágio de hipocloração	0,60		0,22		0,26		0,21		0,18							
Viscosidade após o 1º estágio de hipocloração, cp	14,4		14,8		13,1		13,7		8,9							
% NaClO como Cl ₂ ativo aplicado na 2ª hipocloração, base polpa s.e.	0,50		0,43		0,40		0,41		0,38							
pH inicial no segundo estágio de hipocloração	11,0		10,5		10,4		10,3		10,3							
pH final no segundo estágio de hipocloração	10,8		9,5		9,4		9,5		8,9							
% NaOH para correção do pH no 2º estágio de hipocloração	0,37		0,11		0,09		0,08		0,07							
Viscosidade após o 2º estágio de hipocloração, cp	12,4		12,1		11,1		11,6		6,0							
Alvura, °GE	83,0		83,2		82,9		82,5		81,2							
Alvura revertida (3 horas à 105 ± 20C), °GE	78,4		77,8		78,3		77,2		76,7							
Número de cor posterior	1,23		1,46		1,24		1,52		1,38							
Teor de pentosanas, %	14,9		15,3		14,0		14,0		15,8							
Rendimento do branqueamento, %	82,8		80,7		80,2		79,4		79,3							

AE - Alkali efetivo, % como Na₂O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

cp - CentiPoise

GE - General Electric
s.e.- Seco em estufa

A Tabela 5, referente ao branqueamento das polpas através da utilização da sequência CEHDH, mostra que a viscosidade da celulose após o primeiro estágio de hipocloração tende-se a igualar próximo ao valor de 22 cP, mas obtendo-se valor superior igual a 26,6 cP no tratamento com álcali efetivo de 11% e sulfidez de 35% e 17,3 cP no tratamento com álcali efetivo e sulfidez de 15%. O estágio de dioxidação não promoveu alteração da viscosidade da celulose. As viscosidades finais dos branqueamentos CEHDH tenderam a se igualar, exceto o nível de menor viscosidade. A análise dos branqueamentos CEHH e CEHDH permite concluir que o estágio de hipocloração tende a nivelar a viscosidade da celulose. A alvura após os branqueamentos CEHDH variou entre 85,7 a 87,7°GE, cabendo o maior valor à polpa do tratamento com álcali efetivo de 13% e sulfidez de 25%. Teores de pentosanas mais elevados na polpa branqueada foram obtidos nos tratamentos com menores teores de álcali efetivo. Os rendimentos dos branqueamentos CEHDH variaram de 94,65 a 96,43%, sendo o valor mais elevado obtido no tratamento com álcali efetivo de 14% e sulfidez de 20%.

Tabela 5 - Condições e resultados médios para os branqueamentos CEHD produzidos com madeira de Eucalyptus saligna.

Parâmetros	Designificação kraft														
	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	
	11	35	12	30	13	25	14	20	15	15					
% Cl ₂ ativo total aplicado, base polpa s.e.	4,50		4,02		3,87		3,95		3,77						
% Cl ₂ ativo aplicado no estágio de cloração, base polpa s.e.	2,50		2,31		2,25		2,29		2,22						
pH após o estágio de cloração	2,1		2,0		2,0		2,0		2,0						
Viscosidade após o estágio de cloração, cp	54,0		35,9		33,3		31,1		25,2						
% NaOH aplicado no estágio de extração alcalina, base polpa s.e.	2,50		2,50		2,50		2,50		2,50						
pH após o estágio de extração alcalina	12,0		11,8		12,0		12,1		12,1						
Número kappa após o estágio de extração alcalina	3,7		2,9		2,8		2,9		3,0						
Viscosidade após o estágio de extração alcalina, cp	54,7		34,7		33,4		27,8		22,6						
% NaClO como Cl ₂ ativo aplicado na 1ª hipocloração, base polpa s.e.	1,00		0,85		0,81		0,83		0,78						
pH inicial no primeiro estágio de hipocloração	11,0		11,0		10,7		10,7		10,5						
pH final no primeiro estágio de hipocloração	9,7		9,9		10,0		10,0		9,9						
% NaOH para correção do pH no 1º estágio de hipocloração	0,31		0,29		0,29		0,29		0,26						
Viscosidade após o 1º estágio de hipocloração, cp	26,6		21,3		22,3		22,3		17,3						
% ClO ₂ como Cl ₂ ativo aplicado na dioxidação, base polpa s.e.	0,70		0,60		0,56		0,57		0,53						
pH inicial no estágio de dioxidação	3,8		4,0		4,1		3,7		3,5						
pH final no estágio de dioxidação	3,4		3,7		3,5		3,4		3,3						
% HCl para correção do pH	0,27		0,27		0,27		0,25		0,25						
Viscosidade após o estágio de dioxidação, cp	28,0		21,5		22,7		21,9		17,4						
% NaClO como Cl ₂ ativo aplicado na 2ª hipocloração, base polpa s.e.	0,30		0,26		0,25		0,26		0,24						
pH inicial no segundo estágio de hipocloração	10,6		10,6		10,8		10,8		10,4						
pH final no segundo estágio de hipocloração	10,1		10,3		10,3		10,3		10,0						
% NaOH para correção do pH no 2º estágio de hipocloração	0,20		0,20		0,00		0,00		0,00						
Viscosidade após o 2º estágio de hipocloração, cp	23,3		20,5		22,5		20,7		17,1						
Alvura, %GE	85,7		86,5		87,7		86,5		86,7						
Alvura revertida (3 horas à 105 ± 20C), %GE	84,5		84,6		85,3		85,0		84,6						
Número de cor posterior	0,24		0,36		0,40		0,27		0,37						
Teor de pentosanas, %	15,5		14,4		13,3		11,9		13,7						
Rendimento do branqueamento, %	95,6		94,9		95,6		96,4		94,7						
AE - Alkali efetivo, % como Na ₂ O base madeira s.e.											s.e. - Seco em estufa				
S - Sulfidez, %											CP - CentiPoise GE - General Electric				

Os resultados da Tabela 6, referentes ao branqueamento das polpas através da utilização da seqüência CEDD, revela a obtenção de valores de viscosidade da celulose variáveis após o primeiro e segundo estágios de dioxidação, ou seja, quanto maior a viscosidade após a deslignificação kraft, maior a viscosidade final do branqueamento CEDD. Teores de pentosanas mais elevados na polpa branqueada foram obtidos quando da manutenção da viscosidade da celulose através da redução do álcali efetivo. No tratamento utilizando-se álcali efetivo de 14% e sulfidez de 20% verificou-se valores mais elevados para teor de pentosanas e rendimento do branqueamento.

Tabela 6 - Condições e resultados médios para os branqueamentos CEDD produzidos com madeira de Eucalyptus saligna.

Parâmetros	Deslignificação kraft															
	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S
	11	35	12	30	13	25	14	20	15	15						
% Cl ₂ ativo total aplicado, base polpa s.e.	4,50		4,02		3,87		3,95		3,77		3,95		3,77		3,77	
% Cl ₂ ativo aplicado no estágio de cloração, base polpa s.e.	2,50		2,31		2,25		2,29		2,22		2,29		2,22		2,22	
pH após o estágio de cloração	2,1		2,1		2,1		2,1		2,1		2,1		2,1		2,1	
Viscosidade após o estágio de cloração, CP	52,8		37,6		33,6		32,9		23,9		32,9		23,9		23,9	
% NaOH aplicado no estágio de extração alcalina, base polpa s.e.	2,50		2,50		2,50		2,50		2,50		2,50		2,50		2,50	
pH após o estágio de extração alcalina	11,9		12,1		12,0		12,1		12,1		12,1		12,1		12,1	
Número kappa após o estágio de extração alcalina	3,3		3,0		2,9		2,8		3,3		2,8		3,3		3,3	
Viscosidade após o estágio de extração alcalina, CP	50,8		35,4		31,3		30,7		23,7		30,7		23,7		23,7	
% ClO ₂ como Cl ₂ ativo aplicado na 1ª dioxidação, base polpa s.e.	1,50		1,28		1,22		1,25		1,17		1,25		1,17		1,17	
pH inicial no primeiro estágio de dioxidação	3,5		3,5		3,6		3,7		3,4		3,7		3,4		3,4	
pH final no primeiro estágio de dioxidação	3,2		3,0		3,2		3,1		3,1		3,1		3,1		3,1	
% HCl para correção do pH no 1º estágio de dioxidação	0,25		0,25		0,23		0,17		0,17		0,17		0,17		0,17	
Viscosidade após o 1º estágio de dioxidação, CP	46,6		32,7		29,4		28,0		20,9		28,0		20,9		20,9	
% ClO ₂ como Cl ₂ ativo aplicado na 2ª dioxidação, base polpa s.e.	0,50		0,43		0,40		0,41		0,38		0,41		0,38		0,38	
pH inicial no segundo estágio de dioxidação	3,8		3,7		3,7		3,7		3,6		3,7		3,6		3,6	
pH final no segundo estágio de dioxidação	3,5		3,6		3,6		3,6		3,5		3,6		3,5		3,5	
% HCl para correção do pH no 2º estágio de dioxidação	0,14		0,14		0,14		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
Viscosidade após o 2º estágio de dioxidação, CP	45,2		31,6		29,4		25,7		20,9		25,7		20,9		20,9	
Alvura, %GE	84,4		85,3		85,1		83,9		83,7		83,9		83,7		83,7	
Alvura revertida (3 horas à 105 ± 20C), %GE	81,0		82,7		82,7		81,0		80,9		81,0		80,9		80,9	
Número de cor posterior	0,78		0,55		0,50		0,70		0,65		0,70		0,65		0,65	
Teor de pentosanas, %	17,4		14,6		13,7		16,0		13,2		16,0		13,2		13,2	
Rendimento do branqueamento, %	93,1		92,6		92,4		94,1		93,5		94,1		93,5		93,5	

AE - Alcali efetivo, % como Na₂O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

CP - CentiPoise

GE - General Electric

s.e.- Seco em estufa

A observação conjunta das Tabelas 4, 5 e 6 permite verificar as principais diferenças entre as seqüências CEHH, CEHDH e CEDD. A Tabela 7 mostra os resultados médios dos tratamentos após o branqueamento utilizando uma porcentagem de cloro ativo total de $4,02 \pm 0,28\%$ base polpa s.e.

TABELA 7 - Valores médios para propriedades das polpas branqueadas.

Parâmetros	CEHH	CEHDH	CEDD
Alvura, °GE	$82,6 \pm 0,8$	$86,6 \pm 0,7$	$84,5 \pm 0,7$
Viscosidade, cP	$10,6 \pm 2,6$	$20,8 \pm 2,4$	$30,6 \pm 9,1$
Número de cor posterior	$1,37 \pm 0,13$	$0,33 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,11$
Pentosanas, %	$14,8 \pm 0,8$	$13,8 \pm 1,3$	$15,0 \pm 1,7$
Rendimento, %	$80,5 \pm 1,4$	$95,4 \pm 0,7$	$93,1 \pm 0,7$

A alvura mais elevada foi obtida na seqüência CEHDH devido a presença de quatro estágios com cloro ativo e um estágio de hipoclorito precedente ao estágio com dióxido de cloro, o qual melhora sensivelmente a alvura (BARRICHELLO, FOELKEL & BRITO, 1977). Os demais parâmetros mostram a seletividade do dióxido de cloro pelos componentes não celulósicos da polpa em relação ao hipoclorito.

As Tabelas 8 a 10 mostram as propriedades de resistências para as polpas branqueadas através das sequências CEHH, CEHDH e CEDD e as Figuras 1 a 16 a relação entre viscosidade das celuloses não-branqueadas e resistências das polpas branqueadas em graus Schopper Riegler 30 e 45. Segundo ANNERGREN (1981) a relação entre viscosidade da celulose e propriedades de resistências é muito questionada. A principal razão é que forças intermoleculares e propriedades físicas têm considerável influência na resistência. (SAMUELSON, 1981).

Tabela 8 - Valores médios para as propriedades físico-mecânicas para as polpas branqueadas através da sequência CEHH.

Parâmetros	Grau	Designificação kraft											
		Schopper						Riegler					
		AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S	AE	S
		11	35	12	30	13	25	14	20	15	15		
Tempo de refino, min	30	14		22		23		22		15			
	45	22		29		30		30		23			
Índice de tração, N.m/g	30	61,4		63,8		56,6		56,5		50,5			
	45	67,7		69,5		65,2		60,6		53,9			
Índice de rasgo, $\text{mN.m}^2/\text{g}$	30	10,1		10,3		9,9		9,4		7,0			
	45	9,4		9,8		8,5		8,4		6,4			
Índice de estouro, $\text{KPa.m}^2/\text{g}$	30	4,1		4,2		3,9		3,4		2,8			
	45	4,8		4,4		4,3		3,8		3,0			
Resistência à dobras, nº	30	269		209		153		86		34			
	45	819		565		387		215		52			
Resistência ao ar, $\text{s}/100\text{cm}^3$	30	2,6		4,3		4,0		4,0		2,7			
	45	14,7		9,7		8,3		8,0		6,7			
Alongamento, %	30	3,1		3,1		2,9		3,0		2,6			
	45	3,7		3,7		3,3		3,5		2,8			
Zero span, N.m/g	30	114,1		114,7		114,8		112,4		88,3			
	45	114,6		113,9		115,7		105,3		82,5			
Volume específico, cm^3/g	30	1,68		1,66		1,70		1,68		1,75			
	45	1,59		1,61		1,63		1,64		1,68			

AE - Alkali efetivo, % como Na_2O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

Tabela 9 - Valores médios para as propriedades físico-mecânicas para as polpas branqueadas através da sequência CEHDH.

Parâmetros	Grau Schopper Riegler	Deslignificação kraft											
		AE		S		AE		S		AE		S	
		11	35	12	30	13	25	14	20	15	15	15	15
Tempo de refino, min	30 45	18 30		23 34		26 36		25 35		26 37			
Índice de tração, N.m/g	30 45	63,0 72,4		62,7 68,4		59,3 65,1		55,1 61,2		46,1 49,6			
Índice de rasgo, mN.m ² /g	30 45	11,0 10,1		11,5 11,1		10,7 10,4		10,1 9,6		9,1 8,6			
Índice de estouro, KPa.m ² /g	30 45	4,5 5,3		3,7 4,3		3,6 4,2		3,2 3,6		2,6 2,9			
Resistência à dobras, nº	30 45	412 1291		334 715		140 393		47 246		34 78			
Resistência ao ar, s/100cm ³	30 45	2,1 15,2		1,9 10,5		1,7 11,4		1,7 9,9		2,2 7,6			
Alongamento, %	30 45	3,4 4,0		3,1 3,9		3,0 3,6		2,7 3,3		2,5 3,0			
Zero span, N.m/g	30 45	114,9 114,7		114,8 109,2		109,2 103,7		101,9 96,8		94,5 88,0			
Volume específico	30 45	1,68 1,57		1,69 1,62		1,70 1,63		1,70 1,64		1,74 1,68			

AE - Alkali efetivo, % como Na₂O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

Tabela 10 - Valores médios para as propriedades físico-mecânicas para as polpas branqueadas através da sequência CEDD.

Parâmetros	Grau Schopper Riegler	Deslignificação kraft											
		AE 11			S 35			AE 12			S 30		
		AE 11	S 35	AE 12	S 35	AE 12	S 30	AE 13	S 25	AE 14	S 20	AE 15	S 15
Tempo de refino, min	30 45	23 31		27 35		27 36		27 36		27 37		28 38	
Índice de tração, N.m/g	30 45	66,4 74,8		62,3 69,4		55,4 63,2		54,1 60,9		51,8 58,1			
Índice de rasgo, mN.m ² /g	30 45	11,8 11,2		12,0 11,7		11,6 11,1		10,3 10,2		9,7 9,5			
Índice de estouro, KPa.m ² /g	30 45	4,5 5,0		3,6 4,0		3,5 4,0		3,3 3,8		2,8 3,2			
Resistência à dobras, n°	30 45	409 1309		318 846		130 436		110 400		49 140			
Resistência ao ar, s/100cm ³	30 45	2,8 19,1		2,5 17,3		2,4 12,8		2,3 12,7		2,6 8,6			
Alongamento, %	30 45	3,1 3,9		3,0 3,6		2,8 3,5		2,7 3,3		2,4 3,0			
Zero span, N.m/g	30 45	114,6 111,9		118,6 115,9		113,2 112,9		109,9 107,7		95,6 93,3			
Volume específico, cm ³ /g	30 45	1,62 1,55		1,66 1,58		1,67 1,60		1,69 1,61		1,70 1,64			

AE - Alkali efetivo, % como Na₂O base madeira s.e.

S - Sulfidez, %

As Figuras 1 e 2 mostram menores requerimentos de energia de refino para a polpa branqueada CEHH a partir de polpas não-branqueadas de baixa viscosidade (32,6cP) e alta viscosidade (61,2cP). Segundo SCHUR & LEWIS (1950) citados por CASEY (1960) este comportamento pode ser explicado devido a maior resistência ao corte e a facilidade de fibrilação da fibra com alta viscosidade da celulose. Por outro lado, as fibras com baixa viscosidade da celulose são quebradiças e facilmente cortadas durante o refino devido a sua menor resistência favorecendo a elevação de graus Schopper Riegler mais rapidamente. Para as polpas branqueadas CEHDD e CEDD, a preservação da viscosidade não-branqueada reduziu ligeiramente o tempo de refino das polpas branqueadas, podendo ser explicado pelos seus maiores teores de pentosanas. Na polpa com alto valor de viscosidade não-branqueada (61,2cP), o tempo de refino das polpas CEHDD e CEDD foi razoavelmente inferior.

Figura 1 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e tempo de refino das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 2 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e tempo de refino das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 3 e 4 revelam valores mais elevados para índice de tração das polpas branqueadas quando se preservou a viscosidade da celulose após deslignificação kraft, através do decréscimo do álcali efetivo e elevação da sulfidez do licor. O índice de tração da polpa CEHH dependeu da viscosidade da celulose não-branqueada, mas não se relacionou com a viscosidade branqueada. Isto significa que polpas CEHH com viscosidades das celulosas branqueadas semelhantes podem ter índices de tração diferentes, pois dependem das condições utilizadas na deslignificação. Na polpa CEHDDH pode ser observado comportamento semelhante ao verificado para a polpa CEHH. Para a polpa CEDD pode-se afirmar que tanto a viscosidade da celulose não-branqueada e branqueada se relacionam com o índice de tração. A elevação do índice de tração para as três seqüências de branqueamento pode ser explicada pelo decréscimo do volume específico proporcionado pela manutenção da viscosidade não-branqueada. Este comportamento significa maior massa de fibras/volume proporcionando mais ligações entre fibras e conseqüentemente maior índice de tração. ANNERGREN (1981) encontrou comportamento semelhante para polpa kraft branqueada de celulose conífera. Verificou com a elevação da viscosidade da celulose maior índice de tração, elevação da densidade e decréscimo do coeficiente de espalhamento de luz.

Figura 3 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de tração das polpas branqueadas em Schopper Riegler de 30.

Figura 4 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de tração das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 5 e 6 revelam maior alongamento das polpas branqueadas a medida que se preservou a viscosidade da celulose não-branqueada, podendo ser atribuído ao decréscimo do volume específico, assim como o observado para índice de tração.

Figura 5 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao alongamento das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 6 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao alongamento em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 7 e 8, relativas ao índice de rasgo, revelam que a preservação da viscosidade da celulose não-branqueada melhora consideravelmente o rasgo das polpas branqueadas pelas seqüências CEHH, CEHDH e CEDD. O rasgo é a propriedade que depende da resistência da fibra e portanto mais relacionado a viscosidade da celulose. A comparação entre seqüências permite concluir que o branqueamento CEDD caracterizou-se por apresentar os maiores valores de índice de rasgo. Por outro lado, a seqüência CEHH mostrou o mais baixo índice de rasgo e o branqueamento CEHDH valores intermediários. Estes resultados são concordantes com os obtidos por BARRICHELO, FOELKEL & BRITO (1977).

Figura 7 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de rasgo das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 8 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e índice de rasgo das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 9 e 10 mostram o comportamento da resistência a dobras da polpa branqueada em relação a viscosidade da celulose não-branqueada. Conforme pode ser observado, a preservação da viscosidade no cozimento melhorou no tadamente esta resistência. Os valores mais elevados de dobras para as seqüências CEHDH e CEDD podem ser atribuídos ao menor volume específico e maior teor de pentosanas.

Figura 9 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência a dobras duplas das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 10 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência a dobras duplas das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

A resistência ao ar das polpas branqueadas, Figuras 11 e 12, em grau Schopper Riegler 45 tendeu a se elevar quando da manutenção da viscosidade não-branqueada, obtendo valores superiores para a polpa CEDD, intermediários para a polpa CEHDH e inferiores para a polpa CEHH. Esta propriedade está intimamente relacionada ao volume específico, podendo se observar que a polpa CEDD apresenta maior resistência ao ar (menos porosa) devido ao seu menor volume específico.

Figura 11 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao ar das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 12 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao ar das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 13 e 14, relativas ao zero span, revelam que a preservação da viscosidade da celulose não-branqueada melhora esta propriedade para as três sequências. Pode-se observar que as polpas branqueadas pelas sequências CEHH e CEDD apresentam valores próximos de zero span, embora suas viscosidades branqueadas sejam bem diferentes. A hipótese para esta situação é que o tratamento com dióxido de cloro resulta num rearranjo das partes amorfas da celulose e/ou hemicelulose, significando que as cadeias de celulose e microfibrilas tornam-se menos móveis em relação às outras, perdendo parcialmente a sua capacidade de ligação. Esta hipótese foi verificada por JONSSON (1978) que acompanhou a relação entre zero span e viscosidade intrínseca após O_2 , O_2 CEH e O_2 CEHDED. Verificou que o cloro e o hipoclorito reduzem a viscosidade, mas não muito o zero span e dióxido de cloro o oposto, ou seja, mantém a viscosidade e diminui consideravelmente o zero span.

Figura 13 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao zero span das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 14 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e resistência ao zero span das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

As Figuras 15 e 16 mostram o comportamento do volume específico da polpa branqueada em relação a viscosidade da celulose não-branqueada. Para cada sequência pode ser notado um decréscimo do volume específico a medida que se aumenta a viscosidade após a deslignificação. O volume específico da folha está associado à massa molecular da celulose que compõem a fibra. Reduzindo-se a viscosidade da celulose através da elevação do álcali efetivo, diminui o grau de polimerização da celulose, conseqüentemente a sua massa molecular e por extensão aumenta o volume específico. ANNERGREN (1981) e D'ALMEIDA (1986) encontraram resultados similares para a relação entre viscosidade da celulose e volume específico.

Figura 15 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e volume específico das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 30.

Figura 16 - Relação entre viscosidade da celulose não-branqueada e volume específico das polpas branqueadas em °Schopper Riegler de 45.

5. CONCLUSÕES

Pelas discussões apresentadas pode-se concluir que:

1. A viscosidade mais elevada da celulose não-branqueada, através da redução do álcali efetivo e elevação da sulfidez, favoreceu a obtenção de polpas branqueadas de resistências superiores.

2. A viscosidade da celulose não-branqueada se relacionou com as propriedades de resistências físico-mecânicas das polpas branqueadas pelas seqüências CEHH, CEHDH e CEDD.

3. O branqueamento das polpas de viscosidades diferentes com seqüências contendo estágios com hipoclorito (CEHH e CEHDH) tendeu a nivelar a viscosidade da celulose branqueada, mas não as propriedades de resistências. Nestas seqüências, a viscosidade da celulose branqueada não foi um indicador de suas resistências, tendo sido para a seqüência CEDD.

4. O decréscimo da viscosidade da celulose não-branqueada elevou o volume específico das polpas bran-

queadas, podendo ser benéfico na fabricação de polpas para fins sanitários ("tissue" e "fluff pulp").

5. O índice de rasgo da polpa branqueada diferiu acentuadamente entre seqüências, cabendo os valores mais elevados à polpa CEDD, e na ordem decrescente, CEHDH e CEHH.

6. A relação entre viscosidade da celulose branqueada e propriedades de resistências são diferentes para as seqüências estudadas, visto que polpas com viscosidades distintas podem ter resistências semelhantes.

6. LITERATURA CITADA

ABCP. Normas de Ensaio da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil.

ABSON, D. e V. E. STOCKMANN, 1979. Fundamental properties of soda-oxygen and kraft pulps: relation to end-use performance. TAPPI, Atlanta, 62(2):69-72.

ANNERGREN, G., 1981. Technical aspects of pulping chemistry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Stockholm, 9-12 June, p.II:3 - II:11.

BARRICHELO, L. E. G., C. E. B. FOELKEL e J. O. BRITO, 1977. Estudo de algumas seqüências de branqueamento para celulose kraft de Eucalyptus saligna. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, São Paulo, 21 a 25 de novembro, p.47-51.

BLAIN, T. J., 1979. The influence os sulfidity on the bleachability and strength properties of alkaline-antraquinone softwood pulps. In: PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, Seattle, 24-26 september, p.205-12.

CASEY, J. P., 1960. Pulp and paper: chemistry and chemical technology. 2ed. New York, Interscience V. 2.

D'ALMEIDA, M. L. O., 1986. Viscosidade de uma pasta celulósica e a resistência do papel formado. O Papel, São Paulo, agosto/86, p.39-42.

FLEMING, B. I. e G. J. KUBES, 1985. The viscosities of unbleached alkaline pulps. IV. The effect of alkali. JOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, New York, 5(2):217-27.

ISO. International Organization for Standardization.

ITO, M. H., 1977. A refinação da fibra de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, São Paulo, 21 a 25 de novembro, p. 79-93.

JONSSON, P. Wet zerospan strength - an alternative or complement to viscosity measurement on bleached pulp.

KOPANIDIS, J., 1977. Improved kraft pulping of eastern hardwood for bleached paper grades. TAPPI, Atlanta, 60(2):79-82.

KUBES. G. J. et alii, 1980. The viscosities of unbleached alkaline pulps. In: PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, Denver, 18-22 october, p.31-4.

KUBES, G. J. et alii, 1983. Viscosities of unbleached alkaline pulps. II the G factor. JOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. New York, 3(3):313-33.

KUBES, G. J. e B. I. FLEMING, 1984. Viscosities of unbleached alkaline pulps. II. Wood species. JOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, New York, 4(4):459-64.

MCDONALD, R. G. e J. N. FRANKLIN, 1969. The pulping of wood 2 ed. New York, McGraw Hill. V. 1.

MILANEZ, A. F. et alii, 1980. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, São Paulo, 24-28 de novembro, p. 155-70.

NIELSEN, S., 1985. One mill's experience with decreased effective alkali - improved yield, higher viscosity, lower cost. TAPPI JOURNAL, Atlanta, 68(2):58-60.

NORDÉN, S. e A. TEDER, 1979. Modifield kraft process for softwood bleached. Grade pulp. TAPPI, Atlanta, 62(7): 49-51.

RYDHOLM, S. A., 1965. Pulping process. New York, Interscience. 1269p.

SAMUELSON, O. 1981. Some undesirable carbohydrate reactions during alkaline cooking and bleaching. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Stockholm, 9-12 June, p. II:78 - II:82.

SANSÍGOLO, C. A., 1984. Influência da sulfidez do licor de cozimento nas características e propriedades da celulose Limeira, RIPASA. 10p.

SCAN. Testing Procedures of Scandinavian Pulp, Paper and Board. Stockholm, Sweden.

SONDELL, K., 1982. Optimum sulfidity in a kraft mill producing fully bleached pulp. TAPPI, Atlanta, 65(3):111-12.

SWENSON, H. A., 1975. Viscosity-strength relation in bleached pulp. I. Svensk Papperstidning, Stockholm, (2):61-5

SWENSON, H. A., 1975. Viscosity-strength relation in bleached pulp. II. Svensk Papperstidning, Stockholm, (3):103-4.

TAPPI. Testing Procedures of Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta. Estados Unidos.

TEDER, A. e D. TORMUD, 1978. Carbohydrate degradation in chlorine dioxide de bleaching. TAPPI, Atlanta, 61(12):59-62.

TEMMING, H. e H. GRUNERT, 1966. Temming linters: technical
information on cotton cellulose. p.48-82.

APÊNDICE 1 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da sequência CEHH

Deslignificação kraft		Tempo de refino, min	Grau Schopper Riegler	Índice de tração, N.m/g		Índice de rasgo, mN.m ² /g		Índice de estouro, Kpa.m ² /g		Resistência a dobras	Resistência ao ar, s/100 cm ³	Alongamento, %	Zero span, N.m/g	Volume específico, cm ³ /g
Alcali efetivo, % como Na ₂ O base m.a. deira s.e.	Sulfidez, %													
11	35	0	9	48,5	10,3	2,6	37	2,4	1,6	1,83	110,2	2,4	110,2	1,83
		15	31	61,9	10,1	4,1	359	3,2	4,2	1,68	114,8	3,2	114,8	1,68
		30	59	71,2	8,4	5,3	1602	4,4	34,8	1,52	114,5	4,4	114,5	1,52
12	30	0	9	46,7	9,8	2,4	29	2,2	1,4	1,83	110,3	2,2	110,3	1,83
		15	20	58,3	10,5	3,6	99	2,8	2,6	1,72	114,0	2,8	114,0	1,72
		30	49	70,3	9,7	4,6	695	3,9	11,9	1,60	113,2	3,9	113,2	1,60
13	25	0	9	42,1	9,8	2,1	20	2,1	1,4	1,86	107,6	2,1	107,6	1,86
		15	21	50,5	10,2	3,3	67	2,6	2,4	1,76	114,1	2,6	114,1	1,76
		30	43	63,7	8,9	4,3	340	3,3	7,5	1,64	114,6	3,3	114,6	1,64
14	20	0	9	46,3	8,7	2,1	19	2,1	1,4	1,88	100,4	2,1	100,4	1,88
		15	21	52,8	9,5	3,0	44	2,7	2,5	1,74	110,2	2,7	110,2	1,74
		30	45	60,4	8,6	3,8	210	3,5	7,9	1,63	105,7	3,5	105,7	1,63
15	15	0	9	40,0	8,0	1,9	13	2,0	1,4	1,89	91,9	2,0	91,9	1,89
		15	30	50,6	7,1	2,9	36	2,7	3,0	1,74	89,2	2,7	89,2	1,74
		30	59	54,0	6,0	2,9	69	2,9	12,4	1,64	74,6	2,9	74,6	1,64

APÊNDICE 2 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da sequência CEHDH

Designificação kraft	Tempo de refino, min	Grau Schopper Riegler	Índice de tração, N.m/g	Índice de rasgo, m ² .m ² /g	Índice de estouro, Kpa.m ² /g	Resistên- cia a dobras	Resistên- cia ao ar, s/100 cm ³	Alonga- mento, %	Zero span, N.m/g	Volume es- pecífico, cm ³ /g
Alcali efeti- vo, % como Na ₂ O base ma- deira s.e.										
11	15 30 45	26 44 71	59,9 72,3 82,7	11,2 10,4 9,1	4,1 5,3 5,9	139 1187 2144	3,1 12,3 135,4	3,2 4,0 4,8	114,4 115,8 115,1	1,71 1,58 1,44
12	15 30 45	19 39 63	52,7 66,0 72,0	11,4 11,3 9,7	3,2 4,2 4,7	74 546 1165	2,2 7,5 48,4	2,4 3,7 4,5	121,3 111,2 108,7	1,74 1,64 1,52
13	15 30 45	17 35 61	52,1 62,1 67,2	11,4 10,7 10,3	3,1 3,8 4,7	45 200 816	2,1 4,9 33,0	2,6 3,3 4,2	119,0 107,3 104,8	1,74 1,67 1,55
14	15 30 45	15 36 62	46,9 58,3 65,3	11,1 9,8 9,2	2,9 3,4 4,2	39 140 668	2,0 4,4 28,5	2,3 3,0 4,1	112,7 100,4 98,5	1,77 1,67 1,58
15	15 30 45	17 35 58	46,8 47,0 56,7	10,4 9,0 8,5	2,6 2,7 3,4	25 45 148	1,8 3,4 16,6	2,3 2,7 3,8	103,6 91,9 85,6	1,79 1,72 1,63

APÊNDICE 3 - Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas através da sequência CEDD

Designificação kraft											
Alcali efetivo, % Na ₂ O base má deira s.e.	Sulfidez, %	Tempo de refino, min	Grau Schopper Riegler	Índice de tração, N.m/g	Índice de rasgo, mN.m ² /g	Índice de estouro, Kpa.m ² /g	Resistência a dobrar	Resistência ao ar, s/100 cm	Alongamento, %	Zero span, N.m/g	Volume específico, cm ³ /g
11	35	15	17	56,7	11,9	4,0	164	2,8	2,5	123,5	1,69
		30	42	73,6	11,4	4,9	1085	13,2	3,8	112,4	1,56
		45	70	81,2	9,4	5,8	4186	169,7	5,3	125,6	1,43
12	30	15	13	50,0	11,3	3,5	65	2,1	2,3	124,0	1,75
		30	34	64,4	11,9	3,7	401	4,8	3,3	116,7	1,64
		45	65	74,0	10,2	5,0	1962	56,2	4,4	115,5	1,50
13	25	15	14	47,7	11,8	3,1	45	2,2	2,1	114,4	1,76
		30	34	57,1	11,4	3,6	145	4,4	3,1	111,6	1,64
		45	61	71,4	10,3	4,7	1361	41,0	4,2	111,7	1,53
14	20	15	15	46,7	10,0	3,1	35	1,9	2,2	115,7	1,79
		30	33	56,3	10,6	3,3	178	4,7	2,9	107,5	1,65
		45	60	66,9	9,5	4,4	869	31,6	4,0	108,6	1,55
15	15	15	15	43,7	9,8	2,4	34	2,0	2,0	106,9	1,78
		30	32	52,7	9,7	2,9	64	3,5	2,6	94,2	1,68
		45	57	61,7	9,2	3,5	263	17,2	3,7	97,8	1,60