III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

EFEITO DO REFINO NAS POLPAS KRAFT DE Pinus taeda E DE Eucalyptus spp EM ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO

Fernanda Lago Morbeck[1]
Claudia Marcia Gomes[2]
Danielle Affonso Sampaio[3]
Maria Vanessa Schueler[1]

[1] Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais / Instituto de Floresta / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
[2] Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
[3] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

EFEITO DO REFINO NAS POLPAS KRAFT DE P*inus taeda* E DE *Eucalyptus spp* EM ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO

Resumo: A madeira é um dos recursos indispensáveis à produção de polpa celulósica na qual uma série de processos estão envolvidos. Os objetivos essenciais deste trabalho foram avaliar de forma isolada qual a influencia do branqueamento das fibras com oxigênio (O), dióxido de cloro (DE) e peróxido (P), na qualidade física e mecânica das polpas, após processo de refino, separadamente. As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias da "Technical Association of Pulp and Paper Industry" – TAPPI, usando polpas kraft de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp, os efeitos dos estágios de branqueamento com oxigênio (Pré-O_2), dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio em condições normais (O, DE e P) e drásticas (O*, D*E e P*). O branqueamento da polpa kraft de *Pinus taeda* pelos estágios O e O* apresentou maior eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparada com o branqueamento da polpa kraft de *Eucalyptus* spp. Após avaliação de branqueamento, as polpas branqueadas foram refinadas em quatro níveis de refino, em seguida avaliadas quanto as suas propriedades físico-mecânicas. O aumento do nível de refino resultou em aumento das interações interfibrilares e da resistência da polpa. O branqueamento das polpas kraft de pinus e de eucalipto resultaram em aumento do índice de arrebentamento e este efeito foi mais pronunciado para os estágios em condições normais. Os resultados encontrados reforçam a hipótese de que existe diferença entre as polpas refinas, sendo por influência da faixa de refino ou tipo de branqueamento.

Palavras- chave: Fibrilação, qualidade física e mecânica, branqueamento.

REFINING EFFECT ON KRAFT PULPS OF *Pinus taeda* AND *Eucalyptus spp* IN BLEACHING STAGES

Abstract: The wood is one of the indispensable resources for the production of cellulose pulp in which a series of processes are involved. The essential objectives of this work are to evaluate in an isolated way the influence of the bleaching of the fibers with oxygen (O), chlorine dioxide (DE) and peroxide (P), in the physical and mechanical quality of the pulps, after the refining process, separately. The experimental analyzes were carried out according to procedures and methodologies of the Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), using kraft pulps of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp, the effects of bleaching stages with oxygen (Pre-O2), chlorine dioxide and hydrogen peroxide under normal (O, DE and P) and drastic conditions (O*, D* E and P*). The bleaching of the *Pinus taeda* kraft pulp through the O and O * stages presented higher efficiency of delignification, selectivity and brightness gain when compared to bleaching of the *Eucalyptus* spp kraft pulp. After bleaching evaluation, the bleached pulps were refined at four refining levels, then evaluated for their physico-mechanical properties. The increase in the refining level resulted in an increase in interfibrillation and pulp resistance. Bleaching of pine kraft pulps and eucalyptus pulp resulted in increased burst index and this effect was more pronounced for the stages under normal conditions. The results support the hypothesis that there is difference between the refining pulps, being influenced by the refining range or type of bleaching.

Keywords: Fibrillation, physical and mechanical quality, bleaching.

1. INTRODUÇÃO

O grande diferencial do Brasil como produtor de celulose é a produção da matéria-prima, madeira. Nas últimas décadas, avanços científicos e tecnológicos resultaram em melhorias significativas da produtividade, resistência a doenças, grau de uniformidade dos plantios florestais, qualidade da madeira etc, especialmente dos *Eucalyptus* spp. que apresentam excelente adaptabilidade às condições edafoclimáticas do país (FAVARO, 2015). No entanto, todos esses avanços são perdidos, quando a polpa não resulta no papel com as características requeridas para o seu uso e, por este motivo, perde mercado.

O principal processo utilizado para a obtenção de fibras celulósicas no mundo é a polpação kraft, através do qual uma polpa de alta resistência é obtida, com baixo teor de lignina (FAVARO, 2015). Após a produção da polpa, está passa por mais alguns processos, que é o branqueamento, que pode ter estágios diferentes, isso vai ser determinado de acordo com a finalidade do papel, e o refino que estar diretamente ligado à estrutura anatômica das fibras, após todas as etapas anteriores.

A etapa de refino, diferentemente do processo kraft e branqueamento, é um processo mecânico, que causa maior demanda energética para a indústria e é responsável pela modificação estrutural da fibra. Tal etapa tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas das fibras, favorecendo as características finais do papel (FAVARO, 2015), pois o tratamento afeta diretamente as propriedades estruturais morfológicas e interativas das fibras, aumentando o potencial de ligação entre fibras, devido à alteração nas suas paredes celulares, o que aumenta a conformabilidade das fibras, resultando numa consolidação da estrutura do papel o que geralmente eleva a resistência física e reduz as propriedades ópticas da folha (MANFREDI et al., 1986). A busca e a manutenção do ponto de equilíbrio é o que determina a forma como o refino será operado. Ao atingirem um ponto máximo de refino, as propriedades mecânicas tendem a se estabilizar e, se o refino for prolongado, pode levá-las ao declínio (GIGAC; FIŠEROVÁ, 2008).

Os estágios de branqueamento têm efeitos diferenciados na qualidade da polpa. No entanto, na maioria das vezes, estes efeitos são avaliados na sequência de branqueamento de forma acumulativa. Neste trabalho, o efeito dos estágios de branqueamento O, DE e P foram avaliados na polpa de forma individual, relacionando com grau de refino, avaliando também o impacto destas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do papel formado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e processo do material

Foram estudadas as polpas kraft marrons de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp. produzidas no Laboratório de Celulose e Papel da UFV, cujas principais características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Características das polpas kraft de *Pinus taeda e Eucalyptus* spp

Parâmetros	*Pinus taeda*	*Eucalyptus* spp.
Número kappa	29,9	16,2
Viscosidade, dm^3/kg	892,0	1220
Alvura, %ISO	26,3	36,2

Os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V-Quantum Technologies, utilizando-se amostras de 170 gramas de polpas absolutamente secas. As polpas kraft marrons de pinus e de eucalipto foram branqueadas com oxigênio (Pré-O_2) em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*) apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições do branqueamento com oxigênio (Pré-O_2/kraft-O) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda e Eucalyptus* spp

Condições e Resultados	*Pinus taeda*		*Eucalyptus* spp.	
	kraft-O	kraft-O*	kraft-O	kraft-O*
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100*	120	100	120*
Tempo, min	60*	120	60	120*
Pressão, KPa	600	600	600	600
NaOH, kg/t	20*	40	20	40*
O_2, kg/t	20*	40	20	40*

Em seguida, as polpas kraft de pinus e eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) foram branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina simples, com estágio de dioxidação em condições normais (DE) e drásticas (D*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (P) e drásticas (P*). As condições gerais dos estágios de branqueamento com dióxido de cloro (DE e D*E) e com peróxido de hidrogêmio (P e P*) estão descritas na Tabela 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Condições gerais dos estágios de branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração alcalina, com estágio de dioxidação em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda e Eucalyptus* spp

Condições e Resultados	kraft-O de *Pinus taeda*				kraft-O de *Eucalyptus* spp.			
	D	E	D*	E	D	E	D*	E
Consistência	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	60	90	95	90	60	90	95	90
Tempo, min	30	120	120	120	30	120	120	120
Fator Kappa	0,24	-	0,50	-	0,24	-	0,50	-
ClO_2, kg/t	38,9	-	81,0	-	22,8	-	47,4	-
H_2SO_4, kg/t	1,5	-	5,0	-	6,0	-	10,0	-
NaOH, kg/t	-	13,0	-	25,0	-	7,0	-	20,0

Tabela 4. Condições gerais dos estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*) das polpas kraft marrons de *Pinus taeda e Eucalyptus* spp

Condições e Resultados	Kraft-O *Pinus taeda*		Kraft-O *Eucalyptus* spp.	
	P	P*	P	P*
Consistência	10	10	10	10
Temperatura, °C	70	110	70	110
Tempo, min	120	240	120	240
H_2O_2, kg/t	5,0	20,0	5,0	20,0
NaOH, kg/t	4,0	16,0	4,0	7,0

Foram avaliadas após cada etapa do branqueamento o número kappa (TAPPI T218 om 91), a viscosidade (TAPPI 230 om 82), a alvura (TAPPI T525 om 86) da polpa e pH final,

residuais de reagentes de branqueamento (MCDONALD, 1967) e o rendimento (gravimetria) dos processos. Com os resultados de número kappa, viscosidade e alvura foram calculados, os valores de ganho de alvura, eficiência de deslignificação e seletividade.

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI 248 om-08. A intensidade de refino foi expressa em graus Shopper-Riegler (°SR), segundo a norma TAPPI 200sp-01.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da "Technical Association of Pulp and Paper Industry" – TAPPI, observada na Tabela 5.

Tabela 5. Procedimentos para avaliação das propriedades físico-mecânicas dos papéis produzidos através das polpas celulósicas

Propriedades	Normas
Resistência ao rasgo	TAPPI T 414 om-98
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T 403 om-97
Resistência ao ar	TAPPI T 406 om-96
Resistência a tração	TAPPI T 494 om-96
Índice de tração	TAPPI T 494 om-96
Modo elasticidade (M.O.E)	TAPPI T 494 om-96
Energia de deformação (T.E.A)	TAPPI T 494 om-96
Gramatura	TAPPI T 410 om-08
Espessura	TAPPI T 551 om-06
Formação de folhas	TAPPI T 205 sp-06

Para a discussão dos resultados, 30 Wh, foi fixado como referencia de consumo especifico de energia para avaliar as diferenças entre as polpas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Branqueamento

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados do branqueamento com oxigênio (Pré-O_2) em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

Tabela 6. Resultados do branqueamento com oxigênio (Pré-O_2) das polpas kraft de *Eucalyptus* spp e *Pinus taeda* em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*)

Resultados	*Pinus taeda*		*Eucalyptus* spp	
	kraft-O	kraft-O	kraft-O*	kraft-O*
pH final	10,4	11,8	10,2	9,2
Rendimento, %	97,8	99,2	95,6	94,4
Nº Kappa	16,2	9,48	6,25	6,44
Viscosidade, dm^3/kg	714,5	780,0	534,0	523,5
Alvura, %ISO	26,5	48,7	68,4	44,0
Ganho de Alvura, %	0,75	25,7	47,1	40,2
Eficiência, %	45,8	41,5	61,4	78,5

Seletividade, kg/dm^3	0,077	0,015	0,014	0,064

*Características Iniciais das Polpas Marrom:
Eucalyptus spp: Nº kappa:16,2; Viscosidade: 1220 dm^3/kg, Alvura: 36,2 %ISO;
Pinus taeda: Nº kappa: 29,9; Viscosidade: 892,0 dm^3/kg, Alvura: 26,3 %ISO.

O rendimento do estágio de branqueamento com oxigênio em condições normais foi 3,62% maior para polpa de eucalipto e 3,47% maior para polpa de pinus, quando comparado com o processo estágio em condições drásticas.

A eficiência da deslignificação é medida pela redução do número kappa na Pré-O_2 em valores percentuais. Os valores encontrados para eficiência de deslignificação das polpas na pré-O_2 de pinus foram maiores do que as de eucalipto. Este fato é explicado pelo maior conteúdo de lignina residual na polpa com maior número kappa.

A remoção de lignina sempre é acompanhada por alguma degradação dos carboidratos. A seletividade é um parâmetro que relaciona ao mesmo tempo a redução da viscosidade e o número kappa removido. Quanto maior a seletividade, melhor a preservação dos carboidratos durante a deslignificação, o que é desejável no processo de produção de polpa celulósica.

A seletividade da Pré-O_2 para polpa kraft de pinus foi maior do que a de eucalipto. Este resultado mostra claramente a tendência de aumento da seletividade da Pré-O_2 com o aumento do número kappa da polpa marrom. Este comportamento é explicado pelo fato de as ligninas das polpas com menores número kappa serem mais difíceis de serem removidas, portanto, um maior ataque aos carboidratos é observado.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados do branqueamento com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

Tabela 7. Resultados do branqueamento das polpas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E) e com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*)

Condições e Resultados	*Pinus taeda*							*Eucalyptus* spp						
	O	D	E	D*	E	P	P*	O	D	E	D*	E	P	P*
pH final	-	2,9	10,8	1,9	11,0	10,8	10,0	-	2,8	10,9	2,0	10,5	10,8	9,9
Consumo, %	-	99,7	-	100	-	99,75	100	-	99,5	-	100	-	95,7	99,97
Rendimento, %	-	99,9		94,0		99,5	99,3	-	99,0		95,6		100	99,98
Nº Kappa	16,2	-	3,47	-	1,02	12,9	8,6	9,48	-	3,11	-	0,96	7,4	7,2
Viscosidade, dm^3/kg	714,5	-	682	-	406	649	550,5	780	-	744	-	471	743	522
Alvura, %ISO	26,5	-	53,0	-	67,1	34,0	41,0	48,7	-	76,3	-	77,9	63,7	69,3
Ganho de Alvura, %	-	-	50,0	-	60,5	22,1	35,4	-	-	36,2	-	37,5	23,5	29,7
Eficiência, %	-	-	78,6	-	93,7	20,4	46,9	-	-	67,2	-	89,9	21,9	24,1
Seletividade, kg/dm^3	-	-	0,39	-	0,05	0,05	0,05	-	-	0,18	-	0,03	0,06	0,01

Os estágios de branqueamento em condições drásticas com dióxido de cloro seguido de extração (kraft-OD*E) e de peróxido de hidrogênio em condições drásticas (kraft-OP*) apresentaram maior eficiência de deslignificação para as polpas de pinus e de eucalipto. Para a polpa kraft de eucalipto, este efeito foi mais pronunciado com o estágio D*. O branqueamento de polpas por tecnologia ECF tem se tornado cada vez mais importante devido a fatores ambientais e mercadológicos. Esse tipo de branqueamento não utiliza o cloro elementar (Cl_2), sendo sua química fortemente substanciada no uso de dióxido de cloro (D) (COSTA et al., 2002; EIRAS, 2002).

Os estágios com dióxido apresentaram maior seletividade do que os estágios com peróxido de hidrogênio, com exceção para o estágio kraft-OD*E e kraft-OP* no branqueamento da polpa de pinus, que apresentaram seletividade igual a 0,05.

Os estágios de branqueamento com dióxido de cloro apresentaram maiores ganhos de alvura do que os estágios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft de pinus e de eucalipto.

3.2. Efeitos dos estágios de branqueamento no refino e nas propriedades físico-mecânicas das polpas

Para que se obtenham as propriedades físicas e mecânicas desejáveis do papel, inúmeros fatores devem ser controlados, como a composição da matéria-prima e o processo de fabricação da polpa celulósica. Os processos de fabricação aos quais a celulose é submetida variam desde 45 diferentes tratamentos químicos, como a polpação e branqueamento, até tratamentos mecânicos, como é o caso do refino (YASUMURA et al., 2008).

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão apresentadas a drenabilidade em função dos níveis de refino das polpas branqueadas com oxigênio (kraft-O e kraft-O*), dióxido de cloro seguido de extração alcalina simples (kraft-ODE e kraft-OD*E) e peróxido de hidrogênio (kraft-OP e kraft-OP).

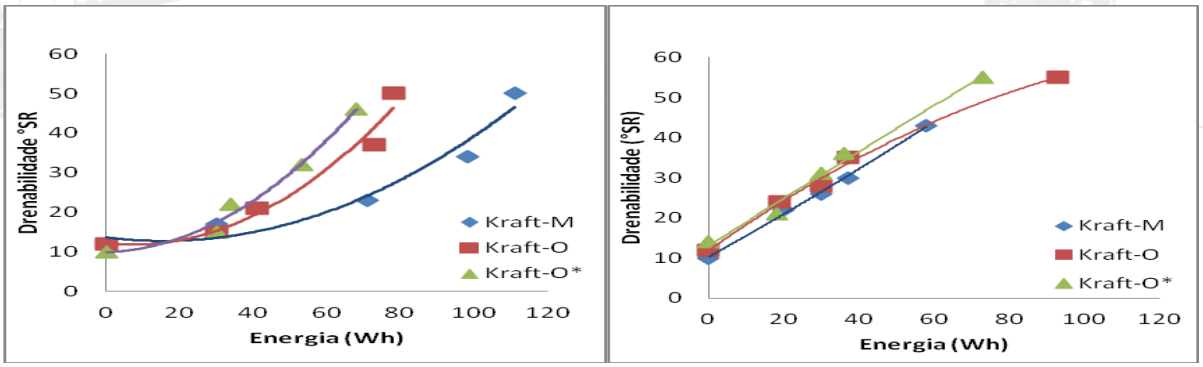


Figura 1**.** Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

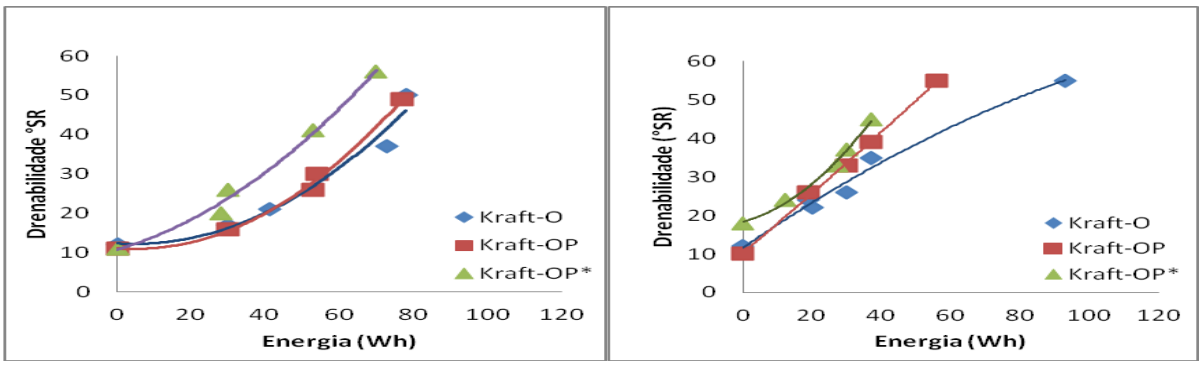


Figura 2. Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

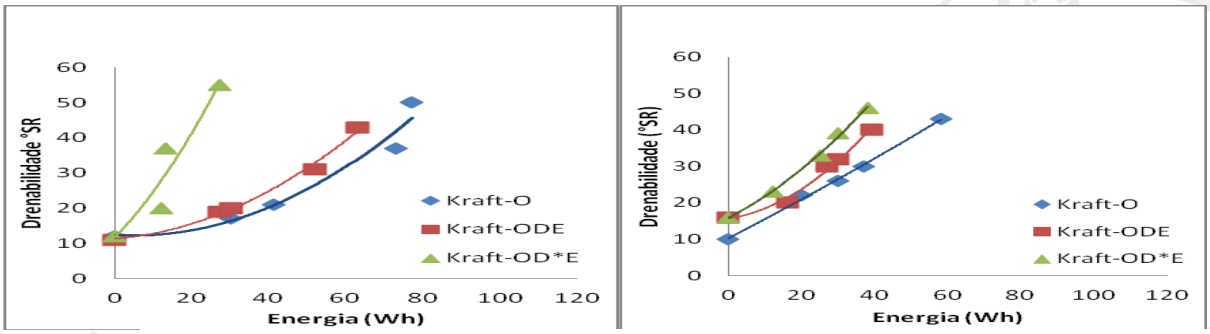


Figura 3. Resistência à drenagem (°SR) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E).

A polpa de pinus marrom quando comparada com a polpa kraft-O* apresentou aproximadamente 3% a mais de consumo de energia para atingir um °SR similar quando comparada com a kraft-O. Já a diferença de consumo de energia entre a kraft-O e kraft-O* é de 2,85%, onde a kraft-O consome mais energia para obter uma maior grau de °SR.

A polpa de pinus kratf-OD*E quando comparadas com a kraft-O, apresentou redução no consumo de energia muito significante para atingir um °SR similar, essa redução ficou em torno de 36,72%. Para a kraft-ODE com relação a kraft-O, o consumo não foi muito significativo, atingindo uma redução de apenas 3,6%. Entre as kraft-ODE e kraft-OD*E a redução de energia para atingir um ponto máximo de °SR foi de 42,5%, onde a redução de energia se mostrou mais expressivo do que as anteriores.

A polpa marrom de eucalipto comparada com kraft-O* apresentou uma drenabilidade 19% maior, diferente das polpas kraft-OP e kraft-OP*, que quando comparadas obitem uma diferença de drenabilidade 9,7%.

Quando branqueada com peróxido a polpa de eucalipto apresentou uma redução na drenabilidade, tanto para polpa kraft-OP quanto para polpa kraft-OP*, onde a diferença da kraft-O para a kraft-PO foi de 11.8% de drenabilidade.

Já a polpa de eucalipto branqueada com dióxido apresentou maior drenabilidade. A polpa kraft-OD*E, apresentou 12,86% a mais de drenabilidade quando comparado com as demais polpas no mesmo nível de consumo de energia de refino (30 Wh). Já a diferença da drenabilidade da polpa kraft-ODE para kraft-OD*E é de apenas 2,91%.

Dence e Reeve (1996) reportaram que não há diferença no refino de polpas branqueadas convencionalmente e polpas branqueadas com deslignificação de 50% na Pré-O2 e

posterior branqueamento, apesar deste último apresentar viscosidade ligeiramente menor. Ainda, a energia requerida para o refino é menor para polpas pré-deslignificadas com O2.

A energia de refino aplicada depende do tipo de sequência de branqueamento utilizada e da viscosidade das polpas. O grau de refino é geralmente menor para polpas TCF (PANCHAPAKESAN; HICKMAN, 1997). Isto ocorre devido a capacidade de absorver água que as polpas possuem devido à maior proporção de grupos terminais carboxílicos.

A resistência ao rasgo ou índice de rasgo (IR) é o trabalho executado por um pêndulo, para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial ter sido previamente realizado nas amostras (SMOOK, 1990). Para polpas de eucalipto, o IR é muito afetado pela resistência de ligação interfibras, comprimento de fibras, espessura de parede e número total de fibras que participam na ruptura da folha (Foelkel, 2009).

Os gráficos apresentam as curvas de tendência da propriedade IR para as polpas produzidas (Figuras 4, 5 e 6) em função do consumo de energia de refino, a partir das polpas obtidas pelos tratamentos com oxigênio, peróxido e dióxido.

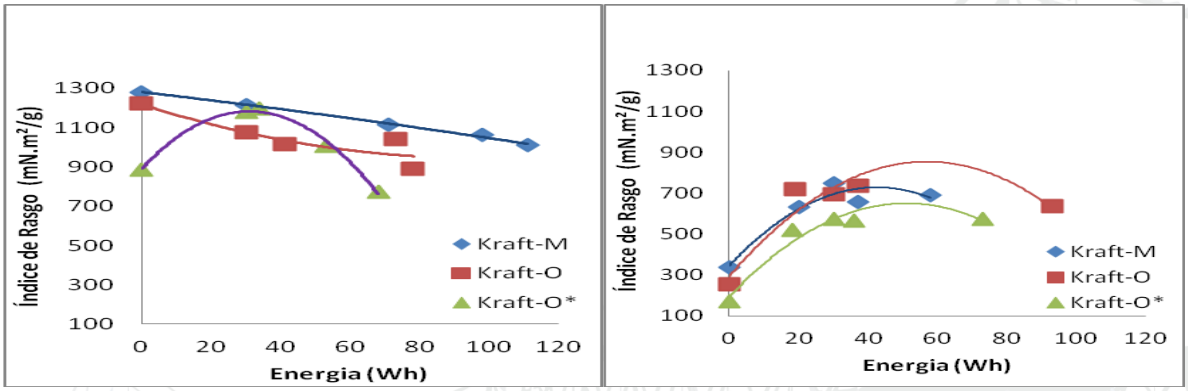


Figura 4. Índice de rasgo (mN.m³/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

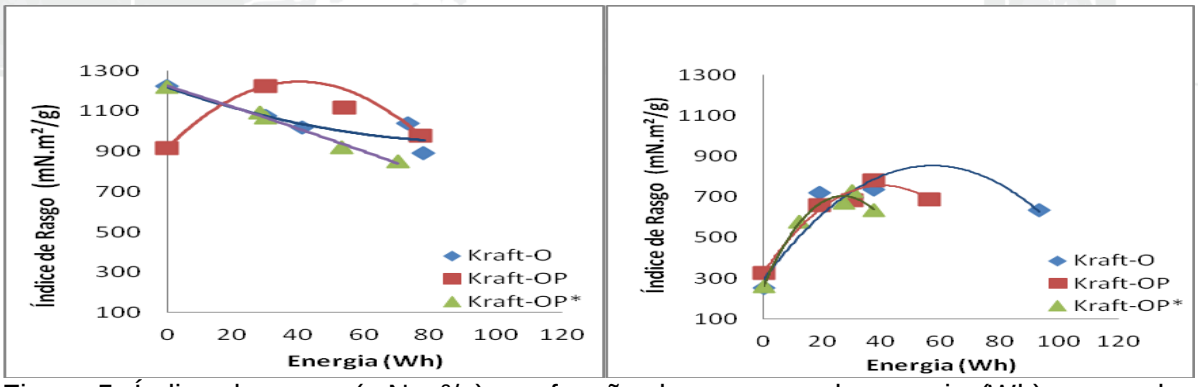


Figura 5**.** Índice de rasgo (mN.m³/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

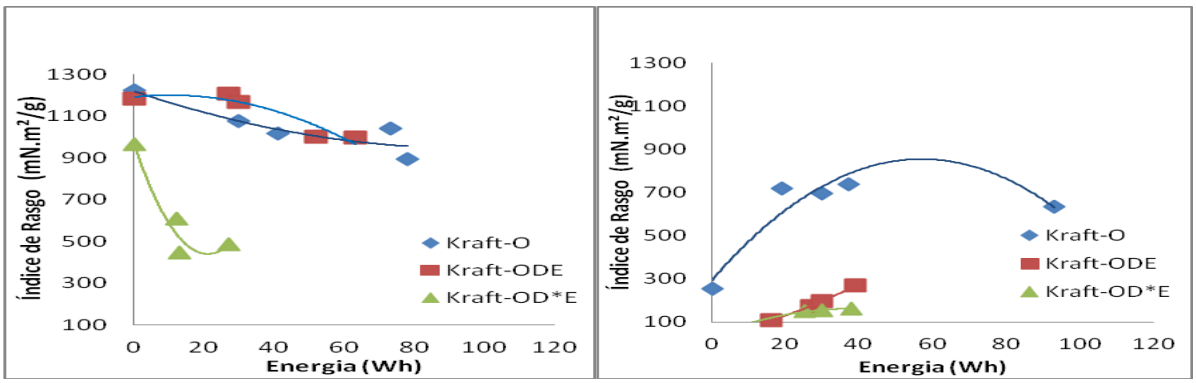


Figura 6. Índice de rasgo (mN.m³/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-ODE*)

Pôde ser verificado, conforme tendência apresentada na figuras que o aumento da energia requerida no refino eleva a resistência ao rasgo do papel. No entanto, após um certo nível, ocorre uma diminuição do índice de rasgo, ocasionado pelo corte excessivo das fibras.

De fato, a resistência ao rasgo é uma propriedade que pode ser afetada negativamente pela ação do refino, causando danos às estruturas das fibras, o que pode se reduzir o seu comprimento e também contribuir para a diminuição da sua resistência (SILVA & OLIVEIRA, 2000).

A polpa de pinus marrom apresentou maior valor de IR. Quando comparado a polpa marrom e com a polpa kraft-O* o IR apresenta diferença de 8,79%, já que a polpa kraft-O*, foi a polpa com menor IR. Quandas comparado as polpas kraft-O e krat-O*, o IR entre elas variou 6,7%, sendo superior para esta última (kraft-O*).

A polpa de pinus tratada com peróxido apresentou a mesma variação de aproximadamente 13%, quando comparada as polpa kraft-O e kraft-OP e kraft-OP com kraft-OP*. Já a polpa kraft-OP comparada com a marrom não apresentou variação IR, para o nível de consumo de energia especifica de refino adotado (30 Wh).

As polpas de pinus tratadas com dióxido obtiveram médias próximas de 64% superior de IR quando comparada as polpas kraft-O com kraft-ODE e as polpas kraft-ODE com kraft-OD*E, já a polpa kraft-O comparada com a kraft-OD* apresentou um IR que variou apenas 8%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio a nível drástico foi a que obteve menor IR, quando comparada com a polpa marrom, onde essa variação foi de 23,35% superior. A variação do IR entre as polpas kraft-O e kraft-O* foi de 18%. Já as polpas branqueadas com peróxido apresentaram uma variação de IR bem próxima onde a mais discrepante foi entre a polpa kraft-OP e kraft-OP* de 6%. A polpa tratada com dióxido foi a que mais se diferenciou da tratada com oxigênio, onde, a polpa kraft-O com a kraft-ODE teve uma diferença de IR próxima de 72%, e polpa kraft-O com a krat-OD*E teve uma variação de IR igual a 77,6%.

A diferença entre as amostras tem a ver com o fato de que estas amostras apresentaram maiores teores de lignina e menores teores de hemicelulose, necessitando de maior energia para serem refinadas. As polpas provenientes do branqueamento com ODE apresentaram um refino mais fácil. Isto foi atribuído ao aumento no teor de hemiceluloses, facilitando a hidratação das fibras, e facilitando a refinabilidade. Em relação ao grau de polimerização da polpa, este está relacionado com o módulo de elasticidade do papel, mas aparentemente não possui influência na resistência ao rasgo (FARDIM; DURÁN, 2004).

O índice de tração (IT) expressa à resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade. A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagens, e outros usos sujeitos a tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando os mesmos estão sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

Os gráficos apresentam as curvas de tendência do IT para as polpas produzidas (Figura 7, 8 e 9), em função do consumo de energia de refino, a partir dos tratamentos de branqueamento específico.

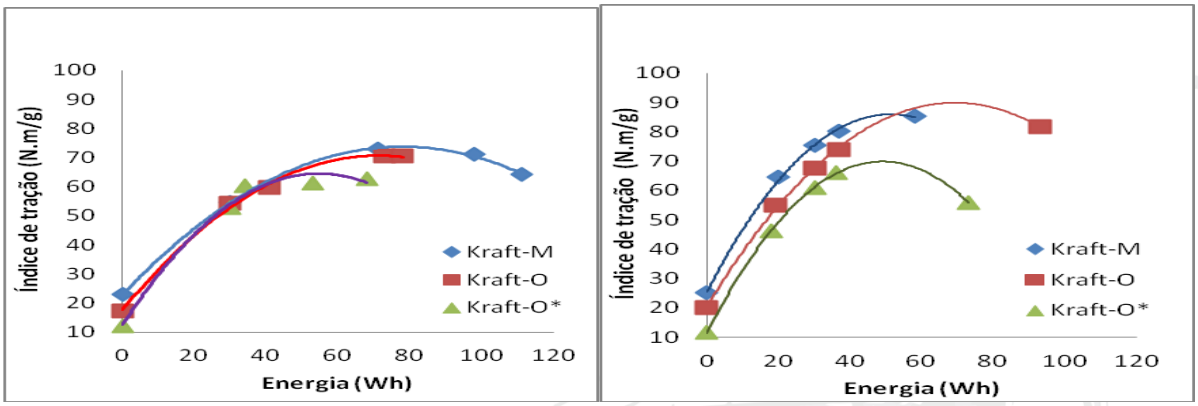


Figura 1. Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

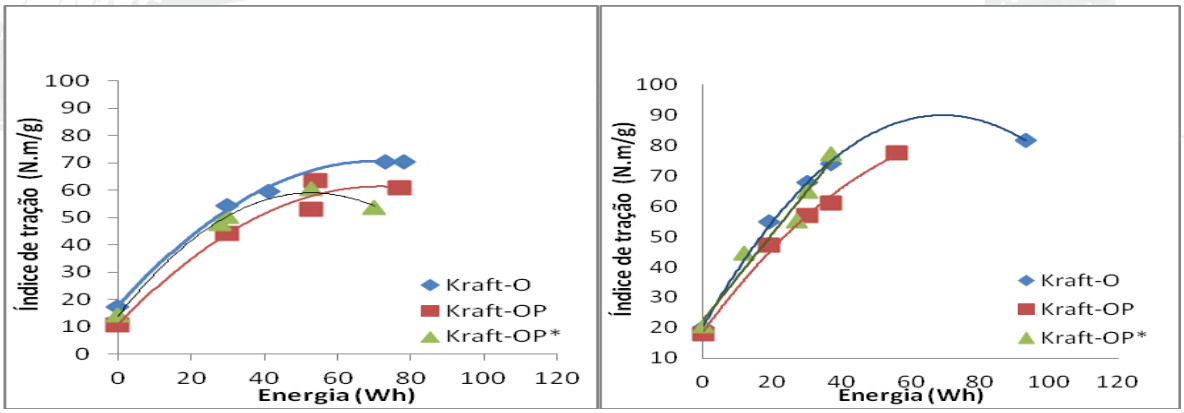


Figura 2. Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-P) e drásticas (kraft-P*).

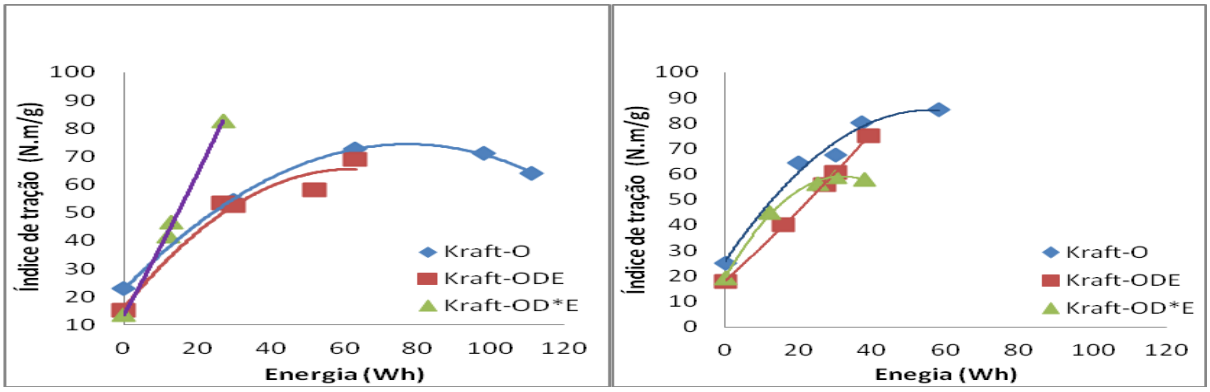


Figura 3. Índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-DE) e drásticas (kraft-D*E).

O IT na polpa marrom de pinus e na kraft-O não apresentam diferença, porém as polpas kraft-O e krat-O* quando comparadas apresentam uma diferença de aproximadamente 3%. Quando tratada com peróxido a polpa que melhor apresenta IT é a kraft-OP*, que obitem um IT de 12,48% superior que a polpa kraft-OP. Quando tratada com dióxido a polpa de pinus que melhor se destaca é a kraft-OD*E com um IT 40% superior quer a polpa kraft-O e 42% superior que a polpa kraft-ODE.

Para todas as polpas o IT apresentou aumento crescente de acordo com consumo de energia de refino. A resistência à tração é controlada por fatores como a resistência individual das fibras, comprimento médio das fibras e com a formação e estrutura da folha. O valor de resistência à tração de uma folha malformada será menor, pois a ruptura ocorre na área mais fraca (NAZHAD et al., 2000).

O módulo de elasticidade específico (MOE) expressa à capacidade da folha de papel resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. O MOE é derivado da inclinação da seção linear elástica da curva de tensão versus deformação, comumente obtida em regime de tração. Em outras palavras, maiores valores de MOE indicam a capacidade do material de absorver carga sem sofrer deformações substanciais, o que expressa o seu potencial de rigidez (SILVA E OLIVEIRA, 2000). Este comportamento torna-se importante para inúmeras aplicações papeleiras, principalmente para papéis de imprimir, onde os mesmos estão sujeitos à absorção de forças durante o processo de impressão. Fatores que influenciam o MOE do papel vão além do número de ligações interfibras, a presença de imperfeições nas paredes das fibras, como dobras, torções e microcompressões, e a rigidez das fibras no papel formado, elevam o valor de MOE. Fibras mais rígidas alongam menos, portanto, resistem mais às deformações quando sob a aplicação de força (PEDRAZZI, 2009).

Os gráficos apresentam as curvas de tendências da propriedade MOE para as polpas produzidas (Figura 10, 11 e 12), em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de branqueamento específicos.

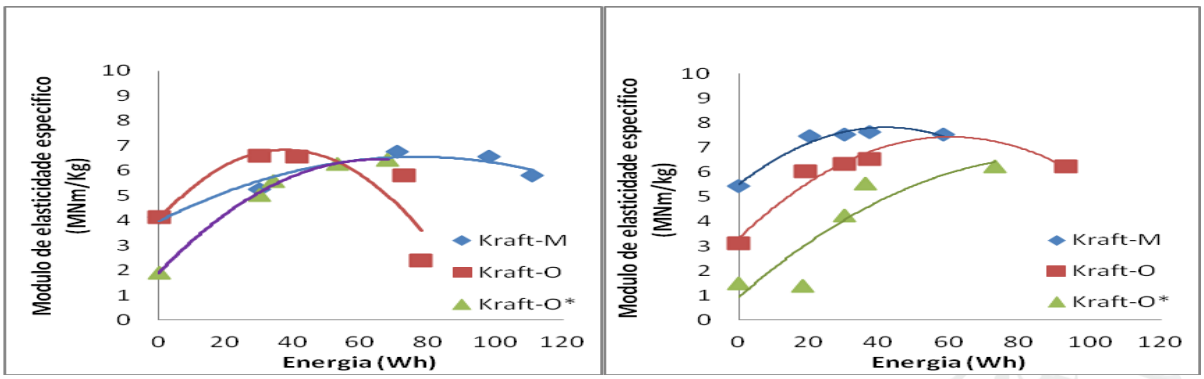


Figura 4. Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

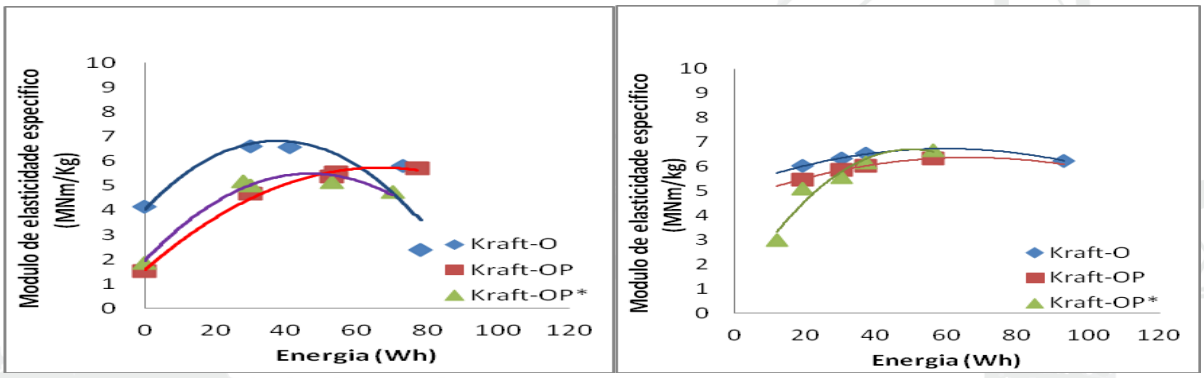


Figura 5. Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

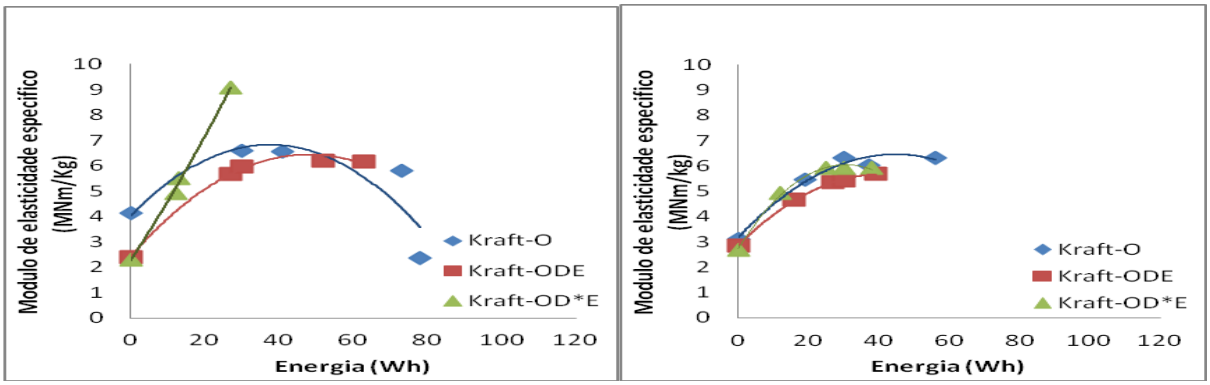


Figura 6. Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E).

A polpa de pinus tratada com oxigênio teve uma queda no MOE onde as kraft-O e kraft-O* apresentaram um MOE 20% menor que a polpa marrom de pinus. Quando tratada com peróxido, as polpas kraft-OP e kraft-OP* tem uma queda de MOE em torno de 25% a 29%, quando comparada com a polpa kraft-O. Já as polpas tratadas com dióxido apresentam um MOE crescente, onde a polpas kraft-OD*E apresentou um MOE 34.78% superior que o da polpa kraft-O, a variação do MOE entre as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E foi de 40, 90%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio apresentou um MOE inferior, onde as polpas kraft-O e kraft-O*, quando comparada com a polpa marrom mostraram uma redução que variou de 20% até do MOE. Quando tratada com peróxido as polpas kraft-OP e kraft-OP*, apresentam valores próximo onde seu MOE difere uma da outra em apenas 5%, quando comparada com a polpa kraft-O a varias do MOE apresentou redução de 7% a 2%, respectivamente. Polpa tratada com dióxido tem MOE menor que a polpa tratada com oxigênio, porém a variação das polpas kraft-ODE e kraft-OD*E não passa de 3% quando comparada com a kraft-O.

A energia de deformação TEA, é a habilidade que um corpo de prova tem de absorve energia sob condições de aplicações de carga. A energia de deformação é indicador da qualidade do papel quando este é submetido a repetitivos ciclos de deformação e estresse como é o caso de sacos multifoliados (OLIVEIRA, 2000).

Os gráficos apresentam a tendência das curvas da propriedade TEA para os papéis produzidos (Figura 13, 14 e 15), em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de branqueamento especifico.

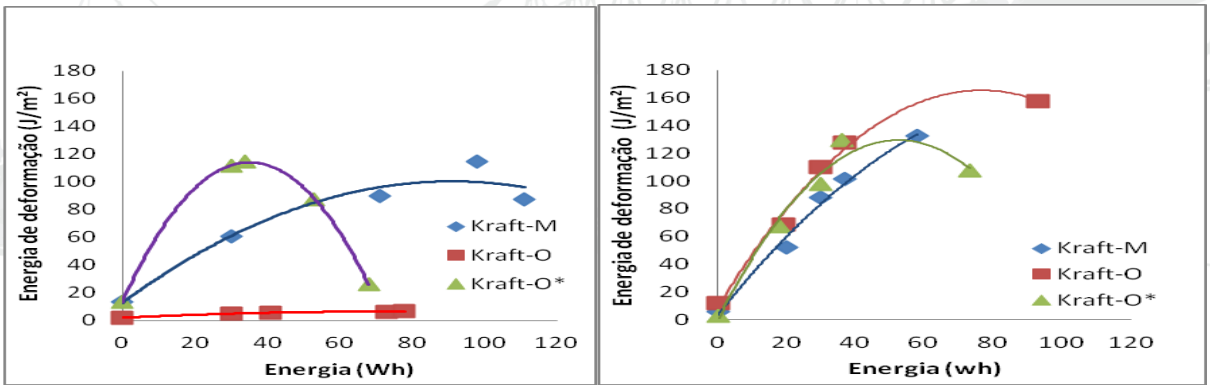


Figura 7. Energia de deformação (J/m²) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com oxigênio em condições normais (kraft-O) e drásticas (kraft-O*).

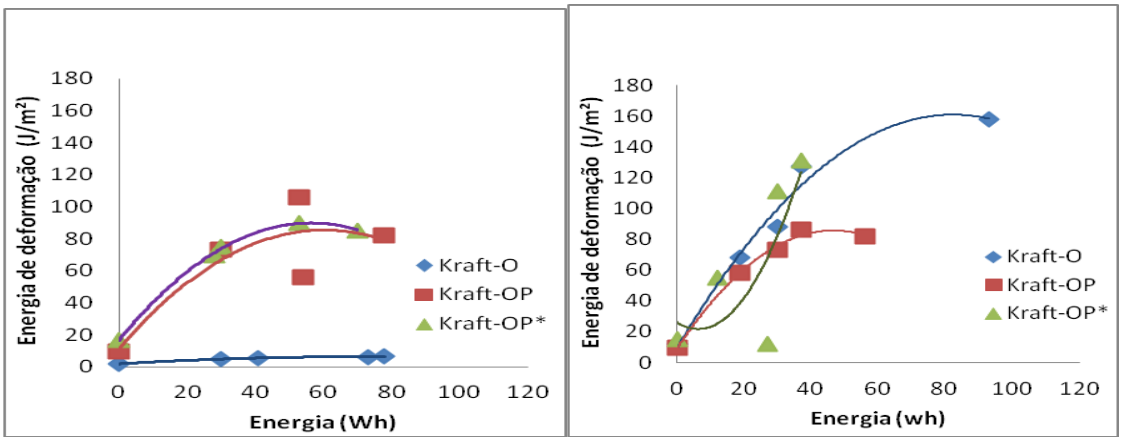


Figura 8. Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio em condições normais (kraft-OP) e drásticas (kraft-OP*).

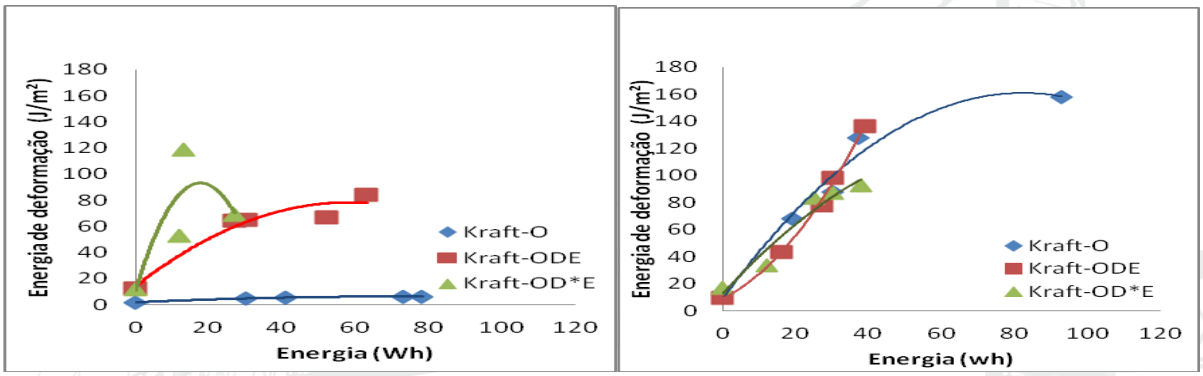


Figura 9. Modo elasticidade especifica (MNm/Kg) em função do consumo de energia (Wh) para polpas kraft de pinus e de eucalipto branqueadas com dióxido de cloro seguido de extração alcalina em condições normais (kraft-ODE) e drásticas (kraft-OD*E).

A polpa de pinus tratada com oxigênio apresenta uma grande variação no TEA, onde a polpa kraft-O quando comparada com a marrom tem mostrado TEA 92% menor e a polpa kraft-O* apresenta um TEA 46% superior. As polpas quando tratadas com peróxido apresentar aumento a aumentar o valor do TEA, onde não variações entre as polpas kraf-OP e kraft-OP*, mais a variação dessas polpas entre a polpa kraft-O é de 93%, logo o TEA das polpas tende a aumentar com o tratamento com peróxido. O ocorre o mesmo comportamento na polpa tratada com dióxido onde as polpas kraft-ODE e kraft-OD*E não tem variação de TEA entre si, e quando comparada com a polpa kraft-O a uma variação de 90%.

A polpa de eucalipto tratada com oxigênio apresenta um TEA menor quando comparada com a polpa marrom, essa diferença é de 20%, mas quando comparada entre si as polpas kraft-O e kraft-O* não demonstram variação no TEA. Já a polpa tratada com peróxido tem um comportamento desuniforme, onde a kraft-O tem um TEA maio 16% da polpa kraft-OP e quando comparada com kraft-OP* tem um TEA menor 20%, logo as polpas tratadas com níveis drásticos apresentou um melhor valor de TEA.

A polpa de eucalipto tratada com dióxido de cloro obteve a mesma variação do TEA quando comparada as kraft-O, kraft-ODE e kraft-OD*E, seja qual for a comparação o TEA de uma para outra cresce ou decresce 10%.

4. CONCLUSÕES

Os resultados permitiram alcançar as seguintes conclusões:
- O branqueamento da polpa kraft de *Pinus taeda* pelos estágios O e O* apresentou maior eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparada com o branqueamento da polpa kraft de Eucalyptus spp., possivelmente ao seu maior conteúdo de lignina inicial e menor teor de Hex-A da polpa.
- Os estágios com dióxido de cloro apresentaram maiores eficiência de deslignificação, seletividade e ganho de alvura quando comparados com os estágios com peróxido de hidrogênio para as polpas kraft-O de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus* spp.
- O aumento do nível de refino resultou em aumento das interações interfibrilares e da resistência da polpa.
- Quanto maior o grau de refino da polpa, menor a drenabilidade da polpa e maior a resistência a passagem de ar (RPA). Polpas branqueadas de pinus e apresentaram menor e maior RPA do que polpa marrom, respectivamente. Para polpas de pinus o branqueamento com dióxido de cloro resultou em polpas com maior RPA do que o branqueamento com peróxido. E esta tendência foi ao contrário para polpa de eucalipto.
- O branqueamento das polpas kraft de pinus e de eucalipto resultaram em aumento do índice de arrebentamento e este efeito foi mais pronunciado para os estágios em condições normais. Os estágios com peróxido resultaram em maior índice de arrebentamento do que os estágios com dióxido de cloro.
- Quanto maior a energia de refino gasta, maior índice de tração, maior MOE para todas as polpas estudadas. Para as polpas de pinus e eucalipto o índice de tração das polpas branqueadas são menores do que os das polpas marrons. As polpas de pinus e eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio resultaram em menor e maior índice de tração, respectivamente, quando comparadas com as branqueadas com dióxido de cloro.
- O MOE e o TEA aumentam com o grau de refino. As polpas kraft de pinus e eucalipto branqueadas apresentaram menor MOE e TEA do que as polpas marrom. A única exceção é para o MOE e TEA da polpa de pinus branqueada em condições drásticas. Para a polpa kraft de pinus o branqueamento com dióxido resultou em polpas com maior TEA e MOE, quando comparadas com as polpas branqueadas com peróxido de hidrogênio. Esta tendência é contrária para as polpas de eucalipto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M. M. et al. Minimizando investimentos na otimização de sequência ECF para aumento de capacidade de produção na Cenibra. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2002. CD-Room.

D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT, 1988. V. 2, 964p.

DENCE, C.W.; REEVE, D.W. Pulp Bleaching. Principles and practice. Atlanta: TAPPI PRESS, 1996. p. 215-237.

EIRAS, K. M. M. Otimização do estágio de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura. 2002. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 2002.

FARDIM, P.; DURAN, N. Retention of cellulose, xylan and lignin in kraft pulping of eucalyptus studied by multivariate data analysis: influences on physicochemical and mechanical properties of pulp. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 4, p. 514- 522, 2004.

FAVARO, 2015**.** Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla.* (SP) 2015, 180f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, são Paulo.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: Eucalyptus Online Book, cap.14, 2009. 110p.

GIGAC, J.; FIŠEROVÁ, M. Influence of pulp refining on tissue paper properties. Tappi Journal, v. 7, n. 8, p. 27-32, 2008.

MANFREDI, V. O refino da celulose. In: Curso de especialização em papel. Módulo 6 – preparação da massa. ABTCP/UFV: Mucuri, 42p., 1998.

MCDONALD, R.G. Pulp & paper manufacture: kraft pulping. Vol. 1, 2, ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967. P.628-725

NAZHAD, M. M. et al. The influence of formation on tensile strength of paper made from mechanical pulps. Tappi Journal, v.83, n.12, p.63-68, 2000.

OLIVEIRA.R,C; CASTANHO.C,G,- Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados.Outubro 2000.Pulp and Paper International Congress.

PANCHAPAKESAN B.; HICKMAN, E. Fiberline advancements spur papermaking process changes. In: Patrick, K.L. (Ed.), Advances in Bleaching Technology, Miller Freeman Books, CA, p. 82, 1997.

PEDRAZZI, C. et al. Processo AD(EO)D – um novo conceito. Ciência Florestal, v. 19, n. 2, p. 215-224, 2009.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. Revista Árvore, v. 24, n. 3, p. 349-360, 2000.

SMOOK, G. A. Handbook for pulp & paper technologists. 6.ed. Atlanta: TAPPI Press, 1989. 396 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. . Normas técnicas. Atlanta, 1999.

YASUMURA, P. K.; D`ALMEIDA, M. L.; PARK, S. W. Ações de refino em moinho PFI e em refinador industrial de disco. O Papel, v. 69, n. 8, p. 63-72, 2008.