

PROCESSOS DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO PARA
A PRODUÇÃO DE CELULOSE DE EUCALIPTO

por

AUGUSTO CESAR MILANEZ

CELSO EDMUNDO B. FOELKEL

RIOCCELL-Rio Grande Cia. de Celulose do Sul



SINOPSE

Esse trabalho teve como objetivo estudar e comparar processos de deslignificação, que utilizam o oxigênio, com processos de deslignificação kraft convencionais. Para a pesquisa foram utilizados cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, amostrada em plantação com 7 anos de idade. Cinco esquemas de deslignificação foram estudados, sendo três com oxigênio em meio alcalino, e dois esquemas da tecnologia kraft tradicional, com dois níveis distintos de número kappa. Os processos contendo oxigênio foram designados por KOH-NaOH/O₂, NaOH/O₂ e NSSC/NaOH/O₂, conforme os produtos químicos envolvidos nas etapas de deslignificação. Todas as celulosas foram branqueadas pela seqüência CEHD até a faixa de alvura 91 ± 1%GE. Procurou-se estudar o consumo de reagentes dos processos, os rendimentos em celulose e as propriedades óticas e físico-mecânicas das polpas produzidas.

Os resultados encontrados permitem concluir serem muito boas as perspectivas tecnológicas para os processos contendo oxigênio, frente às inúmeras vantagens observadas para os mesmos. Dentre essas vantagens destacam-se: a) maiores rendimentos; b) maiores alvuras das celulosas não-branqueadas; c) maiores facilidades de refino, com menor consumo de energia nessa fase de processamento; d) propriedades físico-mecânicas similares às das celulosas kraft; e) menor consumo de produtos químicos para branqueamento das celulosas. Importantes inconvenientes observados para os processos com oxigênio foram: a necessidade de aditivos protetores contra a degradação química dos carboidratos ou para manter o pH; e a necessidade de realização de duas etapas de deslignificação.

1. INTRODUÇÃO

Os estudos sobre deslignificação da madeira por processos contendo oxigênio não são recentes. Há cerca de 50 anos atrás, já se conhecia a possibilidade de produção de celulose por esse tipo de tecnologia. Entretanto, os estudos tornaram-se mais intensos a partir de 1960, quando se cogitou de também se branquear a celulose com oxigênio, o que possibilitou ganhos no controle da poluição do meio ambiente pelas fábricas de celulose.

Atualmente, com o aumento das pressões sociais sobre as indústrias de celulose e papel, no que concerne à poluição ambiental, tem-se procurado a resolução dos problemas ambientais de forma a manter o preço do produto competitivo. Assim, novos sistemas têm sido propostos e/ou modificações dos processos tradicionais são realizadas, de forma a reaver os produtos químicos poluidores, sem que equipamentos caros tenham que ser instalados.

Muitas empresas têm investido capital em equipamentos, que procuram reter os poluentes e aplicá-los de volta ao processo de forma cíclica. Outras, buscam soluções em aditivos substituidores do enxofre, os quais normalmente são bastante caros. Outras soluções alternativas, que têm aparecido, são os novos processos de deslignificação, entre os quais os processos

com oxigênio.

Muitos esforços têm sido realizados no sentido de se desenvolver e ampliar o uso do oxigênio na fabricação de celulose. A razão principal é a quase completa eliminação da poluição do ar, e em grande parte, da poluição dos efluentes de fábricas de celulose que usam o tradicional processo kraft. Entretanto, tão importante como a eliminação do odor pelos processos com oxigênio, há uma grande vantagem adicional, que é o maior rendimento desses processos.

As indecisões que têm aparecido na escolha do processo adequado baseado no uso do oxigênio, estão relacionadas a fatores tais como: preocupações com o risco do investimento, pouca tradição, propriedades da celulose resultante e segurança operacional.

Frente ao futuro promissor, que certamente se reserva aos processos contendo oxigênio, decidiu-se realizar a presente pesquisa, que compara diversos processos para produção de celulose, entre os quais, o processo kraft convencional e processos baseados no uso do oxigênio em meio alcalino. Os estudos foram realizados sobre a madeira do eucalipto, tradicional matéria-prima para a produção de celulose no Brasil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para se saber o que realmente ocorre com as reações que possibilitam individualização das fibras e branqueamento das mesmas, inúmeros estudos têm sido destinados a este campo. Variadas experiências são atualmente trazidas ao conhecimento da ciência, com finalidade de intercâmbio de informações e divulgação de novos processos e patentes.

A seguir, serão discutidos os principais aspectos da deslignificação da madeira e celulose com oxigênio.

2.1. Deslignificação por processos contendo oxigênio

O desenvolvimento de novos processos de produção de celulose, com base no uso mais adequado da madeira e utilização de compostos químicos pouco poluentes, é de grande importância. As pesquisas neste sentido têm aumentado sobremaneira nos últimos anos. Em particular, uma das mais significativas modificações foi a substituição do enxofre, em processos convencionais, por oxigênio. Essa alteração tem mostrado grande potencial, visto que resultou em um método relativamente pouco poluente.

As vantagens apregoadas aos processos com oxigênio são inúmeras, quando esses são comparados aos processos tradi-

cionais: o capital de investimento de novas fábricas é similar, o custo operacional é menor, os rendimentos em produção de celulose são maiores, a poluição das águas e do ar é diminuída.

A química da ação do oxigênio em meio alcalino tem mostrado como vantagem uma maior preservação das hemiceluloses, o que possibilita um maior rendimento na conversão da madeira em celulose. As celuloses obtidas por esses processos são ligeiramente diferentes em relação às celuloses kraft, pois são mais claras e geralmente possuem menores resistências (CHANG et alii, 1974).

A literatura atual sobre deslignificação com oxigênio se concentra no branqueamento de celulose kraft ou soda. Entretanto, em 1954, HARRIS houvera descrito um processo de baixa alcalinidade, que utilizava bicarbonato de sódio como álcali, e uma pressão de oxigênio de 70 kgf/cm^2 . Com este método, foram obtidas celuloses com resistências comparáveis à celulose sulfito, e com 57 a 60% de rendimento.

Ainda em 1954, MARSHALL e SANKEY trataram matérias-primas celulósicas com soluções alcalinas em presença de oxigênio, em temperaturas de 150 a 200°C. As condições foram muito severas para se obter polpa de boa qualidade.

Em 1960, GRANGAARD e SAUNDERS descreveram um sistema similar ao de HARRIS, apenas com a utilização de menores pressões de oxigênio (10 kgf/cm^2). Isso foi importante, do ponto de vista econômico e prático, levando a atualmente se utilizar do processo em pressões bem menores.

Embora há muito tempo se reconheça que o oxigênio mo

lecular é um oxidante específico para a lignina, dois fatores limitantes impediram o desenvolvimento do processo. A primeira limitação diz respeito à baixa solubilidade do oxigênio nos líquidos de deslignificação, o que cria um problema de transferência de massa e ocasiona um processo químico altamente heterogêneo. A segunda limitação é a despolimerização catalítica de carboidratos da madeira, causada pelo oxigênio em presença de certos íons metálicos. Esse último problema tem sido contornado pela proteção dos carboidratos com íons especiais (magnésio, iodo, manganês) ou com trietanolamina (TEA). Íons metálicos, como ferro, cobre, cobalto, zinco e alguns outros mais, produzem efeito prejudicial à qualidade da celulose, diminuindo o rendimento e a viscosidade (LANDUCCI e SANYER, 1975).

Existem duas tendências no tipo de tecnologia para os processos de deslignificação com oxigênio: em um ou dois estágios. Apesar do processo em um único estágio ser o mais interessante, a maioria dos esforços se concentra em processos que se utilizam de dois estágios, por serem os que respondem mais prontamente às pesquisas de otimização da qualidade do produto final, além de permitirem um melhor controle tecnológico.

2.2. Condições de deslignificação

2.2.1. Consistência

O problema de transferência de massa nos processos de oxigênio associa-se de forma direta ao parâmetro consistência, que, ao se elevar, facilita a passagem do oxigênio, e, consequente-

mente a oxidação das estruturas de lignina. Existem bem definidos hoje três tipos de condições para consistência, nos estágios onde se aplica oxigênio: alta consistência (25 a 35%); média consistência (12 a 25%); baixa consistência (menor que 12%). De acordo com BROWN et alii (1978), a transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a reação com a estrutura de lignina depende da agitação mecânica nos processos a média e baixa consistência, e dessa agitação mecânica e do espessamento das camadas de celuloses internamente ao reator, nos processos de alta consistência. A adoção de uma dada consistência associam-se vantagens e desvantagens, e seu uso depende principalmente do reator oferecido pelo fabricante do equipamento, e do desenvolvimento tecnológico específico.

Visando obter redução de capital e de energia, HILLSTRÖM et alii (1977), estudaram o processo oxigênio através de experimentos com baixa consistência. Os resultados foram polpas com qualidades similares às obtidas em alta consistência. Entretanto, os autores citam problemas operacionais, os quais precisam ser melhor estudados e diminuídos, como por exemplo: a necessidade de maior tempo de retenção, e/ou de maior temperatura, e/ou de maior quantidade de álcali, para compensar a menor taxa de deslignificação. Como resultados, ocorrem maiores perdas de álcali e a poluição é aumentada em relação aos processos com alta consistência.

CARLES et alii (1973) procuraram otimizar a deslignificação com oxigênio/álcali em dois estágios. Verificaram que o aumento da consistência da polpa de 5 a 20% resultava numa maior diminuição do número kappa, em um menor rendimento e em

menor degradação das cadeias celulósicas. Por outro lado, SPENCER (1975) recomendou o aumento da consistência para até 30%, para quando se desejar diminuir a aplicação de álcali.

Em 1978, KIRK et alii relataram os resultados encontrados na deslignificação de celulose kraft de conífera pelo processo soda/oxigênio, em reatores industriais, utilizando consistência de 3%. Conseguiu-se reduzir 80% do valor do número kappa, sem se ter problemas operacionais. Os autores observaram que o controle do pH na faixa 10 a 12 conduzia a celuloses de melhores qualidades.

BROWN et alii (1978) consideraram como vantagem da operação em baixa consistência, as condições mais úmidas de operação, podendo-se com isto diminuir riscos de corrosões e de segurança, pela eliminação de uma grande parte dos produtos gasosos.

2.2.2. Carga alcalina, temperatura e tempo de retenção

Em 1970, HARTLER et alii consideraram o tempo de retenção, a temperatura e a carga alcalina, como as variáveis mais importantes do processo, pois afetavam demais a viscosidade e o número kappa das polpas. Consideraram ainda a pressão e a consistência de pouca importância.

CHANG et alii (1974) afirmaram que a carga alcalina e a temperatura do estágio oxigênio/álcali eram os principais parâmetros a controlar a deslignificação. Notaram, ainda, que para temperaturas acima de 100°C e carga alcalina entre 5 e 10%

so, apesar de não ser ativo como agente de deslignificação.

2.2.4. Uso de aditivos

Ao contrário do que ocorre com o processo kraft, onde as reações de despolimerização terminal são as dominantes (reações em que os monômeros terminais redutores de uma cadeia de celulose ou hemicelulose vão sendo removidos, diminuindo o comprimento da mesma), no processo oxigênio, este tipo de reação praticamente inexistente, afirmaram SAMUELSON e STOLPE (1969).

Entretanto, outros tipos de reações de despolimerização, catalisadas por íons metálicos, passam a ocorrer, e esse fenômeno retardou o desenvolvimento dos processos contendo oxigênio. Com a descoberta de aditivos inibidores dessas reações de fragmentação de carboidratos, novos sucessos e esperanças foram alcançados.

KOLMODIN e SAMUELSON (1970) demonstraram que os tratamentos com oxigênio/álcali produzem pequenas quantidades de grupos terminais de ácidos metassacarínicos, conduzindo principalmente a grupos terminais de ácido aldônico. Este último faz com que o polissacarídeo seja estável ao ataque pelo álcali, desde que não ocorram íons metálicos que provoquem catálise de reações de despolimerização.

Devido ao fato dos processos de deslignificação com oxigênio serem recentes, muitas hipóteses sobre o mecanismo de degradação da celulose têm sido propostas. Juntamente com estas, aparecem também as hipóteses sobre a ação de inibidores de reações de despolimerização, as quais são tidas como principais

causadoras da queda de viscosidade da celulose. Três mecanismos têm sido propostos para explicar a ação de proteção dos sais de magnésio (agentes inibidores de reações de despolimerização):

a)- A estabilização dos carboidratos é conseguida pela formação de um complexo peróxido/magnésio. A hipótese se baseia no fato de que os grupos carbonilas formados durante o alvejamento com oxigênio atuam como iniciadores da formação de peróxidos e, que a concentração de peróxidos aumenta, quando os íons Mg^{++} estão presentes (SAMUELSON e STOLPE, 1969).

b)- Metais de transição são conhecidos por terem ação catalítica na degradação oxidativa da celulose. O efeito de proteção se dá, portanto, pela absorção dos metais de transição pelo hidróxido de magnésio. As propriedades absorptivas do hidróxido de magnésio são bem reconhecidas atualmente (SJÖSTRÖM e VÄLTTILÄ, 1972).

c)- O terceiro mecanismo, proposto por DEFAYE e GADELLE (1974), sugere a formação de um complexo entre a molécula oxidada de celulose e os íons de magnésio. Para se ter base teórica sólida, os autores demonstram experimentalmente a formação de um complexo entre um hexulopiranosídeo e o íon magnésio (reação modelo).

MILANEZ (1979), estudando a degradação dos carboidratos celulósicos durante a deslignificação com oxigênio em meio alcalino, sugeriu a ocorrência de dois mecanismos simultâneos de proteção dos carboidratos pelos compostos de magnésio. As hipóteses de SJÖSTRÖM e VÄLTTILÄ (1972) e de DEFAYE e GADELLE (1974), relatadas anteriormente, devem ocorrer de maneira con-

junta. Justificou o autor: a formação do hidróxido de magnésio em pH elevado é indiscutível, e a sua força de adsorção de íons metálicos e posterior precipitação, é um fato, portanto a segunda hipótese é verdadeira. Entretanto, a hipótese de DEFAYE e GADELLE também é válida, pois, quando se adiciona o $MgCO_3$ à polpa, antes de se adicionar o álcali, o pH não é elevado, e não se tem, portanto, a presença do $Mg(OH)_2$. Fazendo-se a lavagem desta polpa com água, após a aplicação do aditivo, não se teria mais a presença marcante do $MgCO_3$. Entretanto, uma polpa assim tratada, não sofre degradação apreciável, demonstrando, que ocorre a formação de complexos celulose/magnésio, que por sua vez, protegem a celulose da degradação.

LINDGREN e SUNDIN (1978) publicaram um artigo, no qual relatam minuciosamente o ataque do oxigênio à celulose em meio alcalino. Demonstraram por um experimento, que os radicais hidroxil podem introduzir um mecanismo em cadeia, transformando glicol em acetaldeído. O oxigênio reage com os radicais intermediários, os quais são formados pelo glicol, e assim que as ligações carbono-carbono são quebradas, tem-se a formação de CO_2 e ácido fórmico. Estes resultados sugerem que os radicais hidroxilas podem iniciar reações em cadeia durante a deslignificação com oxigênio. Dizem os mesmos autores que estas reações podem ocorrer tanto em regiões amorfas, como também em regiões cristalinas da celulose.

ABRAHAMSSON e SAMUELSON (1975) realizaram experimentos com oxigênio e bicarbonato de sódio para a produção de celulose, procurando verificar o efeito do dióxido de carbono no

processo. Notaram que as taxas de deslignificação, dissolução de hemicelulose e despolimerização de carboidratos aumentavam com o decréscimo da pressão de CO_2 .

No ano seguinte, ABRAHAMSSON e SAMUELSON (1976), estudando o efeito dos metais de transição sobre a despolimerização da celulose, notaram que a maior parte do manganês adicionado na solução alcalina para deslignificação, precipitava-se na forma de hidróxidos. Notaram também que, adicionando-se cobre, o mesmo se dissolve no licor.

Mais tarde, em 1977, em continuação a esse tipo de experimentos, GLASSEL e SAMUELSON publicaram, que a adição de sais de cobre e manganês provocava uma mais rápida deslignificação na presença de álcali e oxigênio. Concluíram ainda, que o manganês retardava a despolimerização da celulose, quando com postos de cobre estivessem presentes.

NOREUS e SAMUELSON patentearam em 1972, um processo onde se valiam da lavagem ácida da celulose para obter assim a remoção dos íons metálicos. Citam os autores, que o ácido sulfuroso tem sua ação mais efetiva sobre o ferro, enquanto que o ácido sulfúrico é mais ativo sobre o cobre.

2.3. Características das celuloses obtidas pelos processos contendo oxigênio

2.3.1. Rendimento e número kappa

Os trabalhos experimentais efetuados por CHANG et alii (1974) demonstraram que, em deslignificação com dois estágios consegue-se máximo rendimento, terminando-se o primeiro es

tágio com número kappa entre 80 a 120 e o segundo estágio com 20 a 35. Tem-se, com isto, um rendimento acima do processo kraft e polpa com maior facilidade de branquear. Polpa soda, com número kappa de 80 a 120, tem cerca de 4% de rendimento a menos, que polpa kraft ao mesmo número kappa. Contudo, com etapa posterior oxigênio/álcali, pode-se facilmente recuperar e exceder cerca de 2% de rendimento para novos números kappa similares. Podem-se evitar, tanto quedas de rendimento, como diminuição das resistências da celulose, utilizando-se de condições apropriadas para a etapa oxigênio/álcali: 7 a 14 kgf/cm² de pressão, 18 a 25% de consistência, carga alcalina menor que 6% como NaOH, com 120°C de temperatura. Para estas condições, o tempo de deslignificação encontra uma ampla faixa de 10 a 90 minutos. A seletividade de ataque à lignina é independente do tempo de deslignificação. Com isso, pode-se aumentar o tempo, sem que haja queda de resistência. Entretanto, tanto os carboidratos como a lignina sofrem algumas reações catalisadas por base, as quais diminuem, porém, com o tempo de deslignificação. Os autores finalizam, concluindo que a deslignificação mais apropriada para a produção de polpas branqueáveis deveria ocorrer em duas etapas: a) uma primeira etapa, consistindo de um cozimento soda, para trazer o número kappa a cerca de 120; b) uma segunda etapa soda/oxigênio para reduzir o número kappa a 30-35 com cerca de 5% de NaOH e por um tempo de 60 minutos.

MILANEZ et alii (1978a), estudando a deslignificação com oxigênio/álcali de celulose de eucalipto obtida em primeira etapa pelo processo NSSC, notaram como grandes vanta-

gens do processo: a redução considerável do número kappa, com a penas pequena perda de rendimento; aumento de alvura de até 70% do valor inicial; extraordinária facilidade de refino da celulose resultante.

Processo soda/oxigênio em dois estágios foi utilizado por BRUMBY et alii (1978) para produção de celulose de madeira de eucalipto. Os autores observaram que, depois do branqueamento da celulose pela sequência CEHD, os resultados finais eram muito similares aos obtidos para as celulosas kraft convencionais. Conseguiram-se alvuras de 90%GE, resistência comparável às polpas kraft e menor consumo de cloro ativo total. Entretanto, foi notado um ligeiro declínio no rendimento e maior consumo de soda cáustica. A possível razão deve ter sido o excesso de carga alcalina no primeiro estágio do cozimento, onde se utilizava apenas o processo soda para redução parcial do número kappa.

2.3.2. Refino e resistência

Segundo trabalhos realizados por pesquisadores da Universidade Estadual da Carolina do Norte-EEUU (1976), a ação de refino sobre as fibras provindas de deslignificação soda/oxigênio leva a uma série de diferenças nas propriedades de resistência das fibras. Baixa consistência de refino leva a uma ação de corte mais intensa nas fibras, enquanto que, com o aumento da consistência, provocam-se mais achatamentos e ondulações das fibras. Com o aumento da consistência do refino, aumenta-se a resistência ao rasgo e diminui-se a resistência ao estouro, visto

que ocorre redução nas ligações entre as fibras.

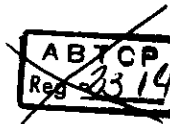
2.4. Experiências industriais

Em 1976, DAVID et alii relataram as experiências acumuladas pela Cellulose d'Aquitaine, na França, quando a fábrica mudou sua seqüência de branqueamento CEDED para OCEDED, introduzindo, portanto, uma etapa de deslignificação com oxigênio inicial. Os resultados positivos da mudança foram: propriedades óticas melhores e resistências equivalentes das polpas; efluentes consideravelmente melhores, no que diz respeito a cor, demanda bioquímica e demanda química de oxigênio.

SERAFIN e JAMIESON(1972) estudaram a influência das condições operacionais sobre a deslignificação com oxigênio na planta da Husum, na Suécia. Os autores notaram grandes variações na qualidade da celulose, quando se modificava a seqüência e condições de branqueamento. O melhor regime de operação foi encontrado para as seguintes condições: pressão de 4 a 6,8 kgf/cm^2 ; temperatura de 96 a 110°C; tempo de retenção de 20 a 60 minutos; consistência da polpa de 30 a 35%; carga de soda sobre a polpa entre 2,5 a 4,0% de NaOH. Para proteger a polpa contra reações de despolimerização dos carboidratos, utilizou-se de 0,04% de complexos de magnésio como Mg^{++} sobre a mesma. Quando a oxigenação era precedida por cloração, os autores concluíram não serem necessários os aditivos protetores, uma vez que o estágio ácido removeria a maior parte dos íons metálicos catalizadores das reações de despolimerização.

Já a operação da fábrica de ENSTRA, na África do

Sul, era diferente, conforme o relato de MYBURGH (1974). Para a remoção de íons metálicos, a polpa não-branqueada era pré-tratada a um pH de 2,5 a 3,0. Os limites máximos permitidos para esses íons eram os seguintes: Mn (menos de 30 ppm); Fe (menos de 30 ppm). As condições de ótimo para o processo eram: temperatura de 125 ± 1 °C; pressão de $9,5 \pm 0,1$ kgf/cm²; tempo de retenção de 50 minutos; consistência de 25%; carga de NaOH base polpa de 4 a 5%. Essa última conforme o número kappa da polpa não-branqueada. Controlava-se o processo de modo a se terem alvuras de 48 a 52% Elrepho após o estágio oxigênio/álcali. Os autores apontaram que, durante o estágio com oxigênio, os feixes grosseiros tinham suas fibras individualizadas e desapareciam.



3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

A madeira utilizada neste experimento consistiu em cavacos industriais de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, proveniente de plantação com 7 anos de idade, localizada na região de Santa Bárbara, Minas Gerais. Duas formas diferentes de cavacos foram utilizadas: cavacos com espessura 0,2 a 0,4 cm para o desenvolvimento do processo NSSC/oxigênio e cavacos com 0,2 a 0,8 cm de espessura para os demais processos.

3.2. Métodos

3.2.1. Densidade da madeira

A densidade da madeira foi determinada como densidade básica, expressa pela relação entre seu peso absolutamente seco e o seu volume verde ou saturado em água. O método utilizado foi o do máximo teor de umidade, conforme FOELKEL et alii (1971), utilizando-se da fórmula:

$$d_b = \frac{1}{\frac{P_{\mu}}{P.a.s.} - 0,346}$$

onde:

d_b = densidade básica, em g/cm^3

P_{μ} = peso da madeira saturada em água, em gramas (g)

P.a.s. = peso da madeira absolutamente seca, em gramas (g)

3.2.2. Determinação das dimensões das fibras da madeira

Dentre os constituintes anatômicos da madeira, as fibras merecem, sem dúvida, as maiores atenções, principalmente as seguintes de suas características: comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede. Para isso, foram coletadas seis amostras de cavacos do total a ser utilizado na pesquisa. Os cavacos de cada amostra eram fracionados em pequenos fragmentos, os quais eram, a seguir, macerados em solução nítrica/acética a quente para individualização dos elementos anatômicos. Para a maceração, preparou-se a solução pela mistura de cinco partes de ácido acético glacial e uma parte de ácido nítrico concentrado. Os tubos de ensaio, contendo os fragmentos de madeira e a solução macerante, foram mantidos em banho-maria o tempo necessário para a maceração ser completada. Após este período, o material foi lavado com água destilada para remoção da solução ácida. Em seguida, tomaram-se amostras ao acaso de cada frasco, e se prepararam lâminas para a observação em microscópio ótico dotado de ocular micrométrica e observação por projeção. Para melhor visualização dos componentes anatômicos,

foi utilizada a safranina como corante. Mediram-se 150 fibras.

As relações que existem entre as dimensões fundamentais das fibras têm um grande significado para avaliar a qualidade das mesmas para a produção de celulose e papel. Desse modo, calcularam-se as seguintes relações entre as dimensões fundamentais das fibras:

a)- Índice de enfiamento: definido como a relação entre o comprimento e a largura da fibra;

b)- coeficiente de flexibilidade: definido como a relação porcentual entre o diâmetro do lúmen e a largura da fibra;

c)- fração parede: definida como a relação porcentual entre a espessura da parede e o raio da fibra;

d)- comprimento/espessura: definido como a relação entre o comprimento da fibra e a espessura da parede celular;

e)- Índice de Runkel: definido como a relação entre a espessura da parede e o raio do lúmen da fibra;

f)- relação de Mulsteph: calculada conforme a fórmula:

$$\frac{(\text{largura da fibra})^2 - (\text{diâmetro do lúmen})^2}{(\text{largura da fibra})^2}$$

g) número de Boiler: calculado conforme a fórmula:

$$\frac{(\text{largura da fibra})^2 - (\text{diâmetro do lúmen})^2}{(\text{largura da fibra})^2 + (\text{diâmetro do lúmen})^2}$$

3.2.3. Processos de deslignificação

Produziu-se celulose de acordo com cinco esquemas de

deslignificação, sendo que três deles consistiam de processos contendo oxigênio em segunda etapa de deslignificação e dois outros tratavam-se de esquemas baseados no processo kraft convencional.

Para efeito de convenção os processos testados foram definidos conforme a seguir:

$KOH-NaOH/O_2$ = hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e oxigênio;

$NaOH/O_2$ = hidróxido de sódio e oxigênio;

$NSSC/NaOH/O_2$ = sulfito de sódio, hidróxido de sódio e oxigênio;

$Kraft/30$ = processo kraft convencional para a obtenção de n° kappa aproximadamente 30;

$Kraft/17$ = idem, para número kappa de aproximadamente 17.

Em todos os casos, a deslignificação foi realizada em digestor rotativo, com 2 a 3 rpm, aquecido eletricamente, com capacidade de 20 litros.

3.2.4. Deslignificação em duas etapas

Para a deslignificação em duas etapas, os cavacos eram primeiramente deslignificados até se atingir um leve amolecimento dos mesmos e, a seguir, desfibrados mecanicamente. Esse produto era lavado e, após, submetido à segunda etapa de deslignificação, na presença de oxigênio em meio alcalino.

3.2.4.1. Primeira etapa de deslignificação

As primeiras etapas de deslignificação foram efetuadas conforme as condições relatadas no quadro 01. Todos os reagentes foram aplicados base madeira absolutamente seca e cada carga do digestor realizada com 2000 gramas a.s. de cavacos.

QUADRO 01: Condições da deslignificação em primeira etapa para os processos KOH-NaOH/O₂, NaOH/O₂ e NSSC/NaOH/O₂

CONDIÇÕES	P R O C E S S O S		
	KOH-NaOH/O ₂	NaOH/O ₂	NSSC/NaOH/O ₂
% KOH	7,25	-	-
% NaOH	9	15	-
% Na ₂ SO ₃	-	-	22,0
% Magnesita cáustica	-	-	2,0
Temperatura máxima (°C)	170	170	170
Tempo até atingir a temperatura máxima (min)	90	90	120
Tempo à temperatura máxima (min)	50	50	180
Relação licor-madeira	4:1	4:1	5:1

Tendo em vista o conhecimento do efeito protetor dos íons Mg^{++} sobre a despolimerização catalítica dos carboidratos pela ação de oxigênio, decidiu-se adicionar magnesita cáustica como agente alcalinizante na deslignificação com sulfito de sódio. A magnesita consiste em um sub-produto da mineração e aproveitamento do magnésio. Uma análise química de suas impurezas, demonstrou conter 100ppm de Mn; 0,70% de SiO_2 ; e 3,26% de R_2O_3 .

A utilização do KOH como agente deslignificante, em combinação com o NaOH, já fora estudada por MILANEZ et alii (1978b). O motivo da combinação dos mesmos é que o KOH isolado, não produz tão acentuadamente o efeito de inchamento, o qual é desejado na madeira, dificultando portanto a deslignificação. Entretanto a associação com o NaOH demonstra resultados encorajadores.

3.2.4.2. Segunda etapa de deslignificação

Após a primeira etapa de deslignificação, os cavacos amolecidos eram desfibrados em refinador de discos de laboratório. Este produto era lavado e em seguida desaguado. Retiravam-se amostras para a determinação do número kappa e para efeito de cálculos de rendimento. A seguir, adicionava-se uma certa quantia de solução de $MgCO_3$ grau técnico, que correspondia a 0,5% base polpa a.s. e desaguava-se a massa até aproximadamente 25% de consistência. O restante do $MgCO_3$ era adicionado juntamente aos reagentes da segunda etapa de deslignificação.

Na segunda etapa de deslignificação, utilizavam-se 800 gramas a.s. de celulose, a qual era homogeneizada aos re

agentes por mistura manual, dentro de um balde plástico com capacidade para 30 litros.

As soluções estoques dos reagentes eram mantidas em concentração de aproximadamente 100 g/l, para assim sempre se necessitar adicionar água para a obtenção da consistência desejada de 18%.

Foram adicionados 1% de bórax comercial (tetraborato de sódio) nesta etapa, para se obter um pH final tamponado entre 8 a 10.

Após a homogeneização da polpa, esta era colocada no digestor de laboratório, e aquecida até atingir 90°C. Neste momento, fazia-se uma desgaseificação e procedia-se à acoplagem de um cilindro de oxigênio, do qual injetava-se o gás para o interior do digestor até a pressão de trabalho. Devido à reação do oxigênio com a polpa ser exotérmica, não havia necessidade de aquecimento extra para elevar a temperatura de 90°C a 115°C, devendo-se posteriormente apenas controlá-la para ser mantida, neste grau.

Todos os reagentes utilizados nesta etapa foram calculados base celulose a.s. após o primeiro estágio, e, as condições de deslignificação estão apresentadas no quadro 02.

QUADRO 02: Condições estabelecidas para a segunda etapa de deslignificação para os processos KOH-NaOH/O₂, NaOH/O₂ NSSC/NaOH/O₂

CONDIÇÕES	P R O C E S S O S		
	KOH-NaOH/O ₂	NaOH/O ₂	NSSC/NaOH/O ₂
% KOH	2	-	-
% NaOH	2	7	7
% MgCO ₃	1	1	1
% Bórax	1	1	1
% Consistência	18	18	18
Pressão de O ₂ (kgf/cm ²)	10	10	10
Temperatura máxima (°C)	115	115	115
Tempo à temperatura máxima, (min)	60	60	60

3.2.5. Deslignificação kraft convencional

Com esse processo, visava-se à produção de polpas a dois níveis de número kappa, para servir de melhor comparação aos novos processos de deslignificação. Para tal, procurou-se obter celuloses diferentes pela alteração nas principais variáveis do processo.

As condições adotadas para a deslignificação kraft convencional estão apresentadas no quadro 03.

QUADRO 03: Condições da deslignificação kraft convencional para os processos kraft/30 e kraft/17

C O N D I Ç Õ E S	P R O C E S S O S	
	Kraft/30	Kraft/17
% Álcali ativo como $NaOH$, base madeira	18,0	18,7
% Sulfidez	25,0	25,0
% Atividade	100,0	100,0
% $NaOH$ como tal, base madeira	13,5	14,0
% Na_2S como $NaOH$, base madeira	4,5	4,7
Temperatura máxima, ($^{\circ}C$)	170	170
Tempo até temperatura máxima, (min)	90	90
Tempo à temperatura máxima, (min)	45	45
Relação licor:madeira	6:1	4:1

3.2.6. Determinação do rendimento na conversão da madeira em celulose não-branqueada

A celulose obtida pelo processo kraft convencional recebia lavagem e depuração logo após o término da deslignificação. Entretanto, a celulose obtida em duas etapas de deslignificação só foi depurada após sofrer a segunda etapa. A intenção era o aumento do rendimento global do processo pelo aproveitamento dos rejeitos da primeira etapa de deslignificação.

O teor de rejeitos de cada cozimento era determinado pela depuração das polpas em peneiras de malhas com aberturas de 0,9 x 0,9 mm. Os rejeitos removidos eram secados em estufa

a 105º ± 3ºC e pela relação percentual entre o seu peso seco e o peso seco da madeira utilizada, determinava-se o teor de rejeitos.

O rendimento depurado foi calculado pela relação entre o peso seco de celulose depurada e o peso seco de madeira utilizada, e expresso em percentagem.

O rendimento total da celulose não-branqueada foi obtido pela simples soma do teor de rejeitos ao rendimento depurado.

3.2.7. Determinação do número kappa

Essa análise fornece uma indicação do grau de deslignificação da celulose e serve de orientação tanto para o controle do cozimento como do branqueamento.

A determinação foi realizada conforme o método da Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T_{236m} - 60.

3.2.8. Determinação da viscosidade das celulosas

A viscosidade da solução de celulose em um solvente específico, no caso a etilenodiamina cúprica, tem-se constituído em um bom índice para se avaliar o grau de degradação química das cadeias moleculares da celulose.

Essa determinação foi realizada de acordo com o método TAPPI T_{230su} -63

3.2.9. Branqueamento das celulosas

Para cada parcela do experimento separavam-se 200 gramas a.s. de celulose lavada e depurada e se branqueavam pela seqüência CEHD (cloração ácida, extração alcalina, hipocloração, dioxidação), utilizando-se de lavagem ácida com sulfito de sódio em uma última etapa de purificação.

O objetivo do branqueamento era trazer todas as polpas a alvuras similares ($91 \pm 1\%$ GE), de forma a permitir comparações entre os diferentes tratamentos.

O branqueamento era executado em sacos plásticos hermeticamente mergulhados em banhos de temperatura constante, correspondentes às condições pré-estabelecidas para o estágio em questão.

As polpas eram colocadas em sacos plásticos com a consistência próxima à estabelecida para o estágio, faltando apenas as soluções dos reagentes para completá-la. Nessa condição, as polpas eram aquecidas em banho-maria até alcançarem a temperatura da reação. Nesse momento, recebiam os reagentes e passava-se a computar o tempo do estágio. Os sacos plásticos fechados recebiam constantes massagens para perfeita homogeneização da polpa com os reagentes.

Cada estágio de branqueamento era acompanhado por determinações de pH's e análises dos reagentes ativos residuais, para assim se ter o consumo dos mesmos. Determinavam-se também a viscosidade, número kappa, alvura, e o número de cor posterior para aqueles estágios onde interessavam estas análises. Consideraram-se como consumo todos os reagentes envolvidos no bran-

queamento, até mesmo aqueles utilizados para a correção de pH.

As adições dos reagentes nos estágios C, E, H foram efetuadas conforme formulações propostas por FOELKEL et alii (1977).

Entretanto, quando o número kappa da polpa não-branqueada era acima de 25, utilizava-se a fórmula de FOELKEL et alii para a cloração, multiplicada por um fator igual a 1,2.

As formulações utilizadas foram então baseadas nas seguintes equações:

Cloração ácida

- número kappa menor que 25

$$\% \text{Cl}_2 \text{ ativo} = 1,02 + 0,108 (\text{N}^\circ \text{ kappa})$$

- número kappa maior que 25

$$\% \text{Cl}_2 \text{ ativo} = 1,2 \left[1,02 + 0,108 (\text{N}^\circ \text{ kappa}) \right]$$

Extração alcalina

$$\% \text{NaOH} = 1,44 + 0,032 (\text{N}^\circ \text{ kappa})$$

Hipocloração

$$\% \text{Cl}_2 \text{ ativo} = 0,23 (\text{N}^\circ \text{ kappa após CE})$$

Após cada estágio, as polpas eram lavadas e desaguadas para atender ao próximo estágio de branqueamento.

O estágio de cloração foi realizado a 3,5% de consistência, temperatura ambiente, durante 30 minutos, obedecendo

uma faixa de pH final entre 1,0 a 2,2.

A extração alcalina foi efetuada a 10% de consistência, 60°C de temperatura, durante 90 minutos, dentro de uma faixa de pH final de 11,0 a 12,0. Tinha-se como objetivo nesse estágio, obter ao final do mesmo, polpa com número kappa na faixa 1,8 a 3,5.

O hipoclorito de sódio foi aplicado à polpa com 10% de consistência, 40°C de temperatura, durante 120 minutos, com o pH final variando entre 9,5 a 10,8.

O quarto estágio de branqueamento, que era um tratamento com dióxido de cloro, foi realizado a 10% de consistência, 70°C de temperatura, durante 210 minutos e com um pH final dentro da faixa 3,0 a 4,5. A dosagem de Cl_2 era variável em função da alvura da celulose, após o estágio de hipocloração e da capacidade da polpa em atingir a alvura almejada.

Por último, foi realizada uma purificação com solução acidificada de sulfito de sódio, aplicando-se uma carga de 1,0% de Na_2SO_3 base polpa a.s., à temperatura ambiente, durante 15 minutos, com a polpa numa consistência de 5%. O pH era bem ácido, em torno de 1,0, para assim gerar o dióxido de enxofre, que reagia com o cloro residual, removia íons metálicos incorporados à celulose, e estabilizava a alvura da polpa.

3.2.10. Propriedades Óticas das celulosas

3.2.10.1. Alvura

Os ensaios de alvura das celulosas foram realizados de acordo com os métodos TAPPI T₂₁₇ e T₂₁₈, utilizando-se o fotômetro produzido pela Diano Corporation (EUA), que fornece os resultados em %GE.

3.2.10.2. Número de cor posterior

Para testar a estabilidade da alvura da celulose provocou-se o envelhecimento acelerado das celulosas mantendo-as em estufa a 105°C durante 18 horas. A alvura da celulose era medida antes e após o tratamento de envelhecimento, sendo o número de cor posterior calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{n.c.p.} = \left\{ \frac{(1 - R'\omega)^2}{2 R'\omega} - \frac{(1 - R\omega)^2}{2 R\omega} \right\} \times 100$$

onde:

n.c.p. = número de cor posterior

R ω = alvura de um conjunto de folhas sobrepostas
(antes do envelhecimento acelerado)

R' ω = alvura do mesmo conjunto de folhas, após o
envelhecimento em estufa

3.2.10.3. Coeficiente de dispersão de luz

Para se determinar o coeficiente de dispersão de luz da celulose, faz-se necessário determinar as refletâncias R ω e R' ω das folhas destinadas aos ensaios óticos:

R_0 = reflectância porcentual da luz monocromática (557 nm) por uma folha de celulose, contendo um fundo negro como base;

R_∞ = Idem, para um conjunto de cinco ou mais folhas sobrepostas.

De posse dos valores R_0 , R_∞ e da gramatura das folhas de teste, pode-se facilmente determinar o valor de δ (coeficiente de dispersão de luz), conforme o método TAPPI T₄₂₅.

3.2.11. Preparo das folhas para ensaios físico-mecânicos

3.2.11.1. Refino

As celulosas foram refinadas em moinho PFI de acordo com a norma TAPPI T₂₄₈, utilizando-se pressão de 3,4 kgf/cm² no rotor e abertura de 0,2 mm entre o rotor e a carcaça.

3.2.11.2. Grau de refino

O grau de refino das celulosas era determinado como "Canadian Standard Freeness" conforme o método SCAN-C_{21:65}.

Todos os refinamentos foram realizados de forma a se obter 280°CSF de grau de refino, o que corresponde para polpas de eucalipto, a cerca de 37°SR. Escolheu-se esse grau, pelo fato de mesmo conferir boa drenabilidade à polpa na máquina formadora de folha e também por propiciar um ponto de boas propriedades físico-mecânicas das celulosas.

3.2.11.3. Formação de folhas para testes

As folhas para ensaios físico-mecânicos foram confeccionadas conforme o método TAPPI T205 08-71. A gramatura era mantida o mais próximo possível de $60\text{g}/\text{m}^2$.

3.2.11.4. Acondicionamento das folhas

As folhas destinadas aos testes foram acondicionadas durante 48 horas em ambiente climatizado, à temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\% \pm 2\%$, de acordo com as condições preconizadas pela A.B.N.T. (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

3.2.12. Ensaio físico-mecânico das celuloses

3.2.12.1. Resistência à tração

A resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros, foi determinada de acordo com o método TAPPI T220 08-71.

3.2.12.2. Elongação

A elongação foi calculada como a porcentagem de elongação sofrida pela tira de papel tracionada até a ruptura, em relação ao comprimento inicial da amostra em teste.

3.2.12.3. Resistência ao estouro

A resistência ao estouro, expressa como fator de estouro, foi determinada e calculada conforme o método TAPPI

3.2.12.4. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo, expressa como fator de rasgo, foi determinada conforme o método TAPPI T 220 08 - 71.

3.2.12.5. Resistência ao dobramento

Para se determinar a resistência ao dobramento, procedeu-se ao ensaio em aparelho MIT (Massachusetts Institute of Technology), submetendo-se o corpo de prova a uma tração equivalente a 1 kgf. O resultado era expresso em número de dobras duplas.

3.2.12.6. Densidade aparente das folhas

A densidade aparente das folhas foi expressa em gramas por centímetro cúbico e determinada segundo o método TAPPI T 220 08 - 71.

3.2.12.7. Porosidade

A porosidade das folhas foi determinada em porosímetro tipo Gurley e expressa como o tempo em segundos para que um volume de 100 cm³ de ar atravessasse uma folha com gramatura de 60 g/m² em uma área de 6,45 cm².

3.2.13. Metodologia estatística

Coletaram-se cavacos de madeira de *Eucalyptus urophylla*, em diversos pontos de uma pilha de cavacos industriais. Estes, foram homogeneizados e separados em 5 parcelas iguais para a realização de 5 processos diferentes de deslignificação. Cada processo era repetido por 6 vezes.

Para a análise estatística dos resultados, aplicou-se a análise da variância através do Teste F, aos níveis de 1 e 5% de probabilidade. Utilizou-se também do Teste de Tukey para a comparação entre pares de médias dos tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade.

Para melhor evidenciar as diferenças entre os tratamentos, adotou-se o princípio da utilização de letras para a comparação entre pares de médias pelo Teste de Tukey. As médias acompanhadas de mesmas letras na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Densidade básica da madeira e dimensões das fibras

Os resultados médios, referentes à densidade básica da madeira e dimensões das fibras, encontram-se apresentadas no quadro 04.

QUADRO 04: Densidade básica da madeira e dimensões das fibras

Parâmetros	Valores médios
Densidade básica, (g/cm^3)	0,508
Comprimento da fibra, (mm)	0,903
Largura da fibra, (μ)	18,62
Diâmetro do lúmen, (μ)	10,03
Espessura da parede, (μ)	4,29

Os valores mostrados no quadro 04 são típicos para as madeiras de plantios comerciais de eucalipto, implantados com a finalidade de produção de celulose para papel. Trabalhou-se portanto, neste estudo, com material típico do eucalipto brasileiro, que é usado industrialmente para fabricação de celulose kraft.

4.2. Relações fundamentais entre as dimensões principais das fibras

Os resultados obtidos para as mais importantes relações entre as dimensões das fibras constam no quadro 05.

QUADRO 05: Principais relações entre as dimensões das fibras

Relações	Valores médios
Índice de enfeltramento	48,5
Coefficiente de flexibilidade	53,8%
Fração parede	46,0
Comprimento/espessura	210
Índice de Runkel	0,855
Relação de Mulsteph	0,710
Número de Boiler	0,550

Os valores obtidos para as relações entre as dimensões das fibras do *Eucalyptus urophylla* revelam ter a espécie boas características para conversão a celulose de qualidade.

4.3. Resultados da deslignificação da madeira

Frente ao fato dos processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$ constituírem-se de duas etapas distintas de deslignificação, decidiu-se apresentar os resultados parciais para os mesmos após cada uma dessas etapas.

4.3.1. Primeira etapa de deslignificação

Nos quadros 06 e 07 estão apresentados os resultados para rendimento e número kappa, alcançados na primeira etapa de

deslignificação, quando se adotaram os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$. Lembrar que nessa primeira etapa, o tratamento consistia apenas em um amolecimento dos cavacos para posterior desfibramento, não havendo portanto, adição de oxigênio.

QUADRO 06: Rendimento em primeira etapa de deslignificação (expresso em porcentagem)

Tratamento na primeira etapa	Rendimento (%)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
$KOH-NaOH$	58,79	59,13	59,33	59,39	59,63	59,65	59,32
$NaOH$	61,28	61,40	60,32	60,90	63,26	62,00	61,52
$NSSC$	68,82	68,45	68,72	68,05	69,16	69,91	68,85

QUADRO 07: Número kappa em primeira etapa de deslignificação

Tratamento na primeira etapa	Número Kappa						
	1	2	3	4	5	6	Média
$KOH-NaOH$	78,5	78,0	78,0	81,9	88,8	76,9	80,35
$NaOH$	86,1	86,2	87,0	86,8	90,0	88,8	87,35
$NSSC$	90,0	90,0	90,5	95,2	96,1	96,1	92,98

Observou-se, pela análise dos quadros 6 e 7, que a etapa de deslignificação pelo processo sulfito neutro, tamponado por magnesita cáustica, é perfeitamente viável e potencial. Obteve-se, pela sua aplicação, um rendimento médio bem superior aos demais tratamentos, com apenas ligeiramente superior número kappa, em relação à celulose do tratamento com soda cáustica.

Apesar do tratamento $KOH-NaOH/O_2$ mostrar celulose com menor rendimento médio, ele apresentava paralelamente o menor número kappa na polpa, o que demonstra mais uma vez a viabilidade da combinação desses dois reagentes químicos, conforme preconizado por MILANEZ e FOELKEL (1978).

4.3.2. Segunda etapa de deslignificação

A segunda etapa de deslignificação completava os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$. Ao final da mesma, as polpas mostravam características próprias para sofrerem branqueamento e eram então comparadas às celuloses obtidas pelo processo kraft convencional. Decidiu-se então, ao invés de analisar apenas as polpas obtidas pelos três processos em duas etapas, já incorporar na análise dos resultados, aqueles obtidos para as celuloses kraft.

4.3.2.1. Rendimentos, número kappa, viscosidade e alvura das celuloses

Os valores obtidos para o teste de significância F, que comparava as diferenças entre processos, bem como os valores dos coeficientes de variação, para as propriedades rendimento

total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura, encontram-se apresentados no quadro 08. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância das diferenças entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, encontram-se no quadro 09.

QUADRO 08: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação das propriedades rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura, na comparação entre os cinco processos estudados

Propriedades	F	C.V.
Rendimento total	63,6673**	1,75%
Rendimento depurado	85,6654**	1,80%
Número kappa	125,7126**	8,66%
Viscosidade	137,2673**	11,46%
Alvura	203,8135**	4,99%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 09: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura

Processos	Propriedades				
	Rendimento Total (%)	Depurado (%)	Número Kappa	Viscos. (cP)	Alvura (9GE)
KOH-NaOH/O ₂	51,53c ¹	51,53bc	24,95c	9,25d	37,13c
NaOH/O ₂	53,20b	52,60b	29,68b	13,27c	40,38b
NSSC/NaOH/O ₂	58,71a	57,44a	49,22a	9,68d	47,27a
Kraft/30	52,09bc	49,03cd	29,53b	30,17a	22,50e
Kraft/17	51,44c	48,72d	16,85d	25,43b	26,65d
Médias globais	53,39	51,86	30,05	17,56	34,79
D.M.S. ² 5%	1,60	1,59	4,44	3,43	2,96

¹Médias na mesma coluna, acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade. A letra "a", é dada ao maior valor, seguindo as demais letras aos valores na ordem decrescente.

²D.M.S. = diferença mínima significativa obtida pelo teste de Tukey.

A análise do quadro 9 revela como característica da celulose obtida pelo processo NSSC/NaOH/O₂, rendimentos e alvuras significativamente superiores aos demais processos. Contudo, essa celulose apresentou número kappa elevado e baixa viscosidade, entendendo-se portanto a maior necessidade

de se estender essa deslignificação ou de se aplicarem maiores dosagens de reagentes químicos, no branqueamento. No presente estudo optou-se pela segunda alternativa, visto que as tentativas para redução do número kappa pelo cozimento em duas etapas esbarraram na própria dificuldade natural do processo em fornecer números kappa baixos. É possível que as viscosidades baixas encontradas sejam devidas, tanto ao menor comprimento médio das cadeias de carboidratos, como à própria interferência da lignina residual.

Foi também significativa ($P < 0,05$) a superioridade para rendimentos e alvura, dos outros dois processos contendo oxigênio ($KOH-NaOH/O_2$ e $NaOH/O_2$) sobre o processo kraft/17 tradicional. Inclusive, o processo $KOH-NaOH/O_2$ não apresentou rejeitos na polpa, indicando uma excepcional ação de individualização de fibras, talvez auxiliada pelo tratamento mecânico de desfibramento após a primeira etapa do cozimento.

Percebeu-se também uma variação muito grande na viscosidade das diferentes celulosas, despontando os processos kraft como superiores. Baseados nos conhecimentos tradicionais sobre viscosidade, seria de se supor, que as celulosas kraft apresentassem resistências superiores às demais. Por outro lado, é possível que as baixas viscosidades se associem mais à retenção de hemicelulosas de cadeias curtas pelos processos contendo oxigênio, o que poderia inclusive resultar em melhores propriedades de ligação entre fibras, apesar da mais baixa viscosidade.

Outra característica, que foi possível notar, foi a dificuldade de se produzirem celulosas com números kappa abaixo

de 20, através da metodologia usada para os processos com oxigênio. Caso o interesse seja de se terem números kappa inferiores aos obtidos nesse estudo, existem duas alternativas a pesquisar: a) reduzir ligeiramente o número kappa ao final da primeira etapa de deslignificação; b) intensificar a deslignificação, na segunda etapa, pela adoção de condições mais severas de cozimento.

Comparando-se o processo $NaOH/O_2$ com o processo kraft/30, observa-se que ambos possuem número kappa similares (29,68 e 29,53 respectivamente). Todavia, o rendimento depurado e a alvura apresentam contrastes de médias significativos, sendo a superioridade para o processo $NaOH/O_2$. Isto vem a sugerir, que há um ataque mais seletivo à lignina, ocasionado pelo processo contendo oxigênio, e que existe a possibilidade da queda de viscosidade estar relacionada à retenção das hemiceluloses, além do efeito de despolimerização de carboidratos de cadeia longa, reação essa catalisada por íons metálicos e pelos íons hidroxila do álcali.

4.3.2.2. Propriedades físico-mecânicas das celulosas não-branqueadas

Estas propriedades foram expressas em apenas um nível de refino: 280° CSF, o que equivale aproximadamente a 37°SR para celulosas de eucalipto. Este nível foi o escolhido, por representar aproximadamente o nível comumente utilizado na indústria papeleira. As propriedades estudadas foram: número de revoluções no refinador PFI para se atingir 280° CSF; resistência à tração; alongação; resistência ao estouro; resistência ao rasgo; resistência ao dobramento; densidade aparente e porosida

de. Os valores do teste de significância F e do coeficiente de variação para os processos constam no quadro 10. As médias referentes a estas propriedades e as comparações entre as mesmas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, aparecem no quadro 11.

QUADRO 10: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação das propriedades físico-mecânicas das celuloses não-branqueadas, na comparação entre os cinco processos estudados

Propriedades	F	C.V.
Nº de revoluções do PFI	24,6751**	13,04%
Resistência à tração	1,3534 n.s.	6,02%
Elongação	1,7503 n.s.	9,68%
Resistência ao estouro	11,0099**	6,92%
Resistência ao rasgo	7,1898**	5,38%
Resistência ao dobramento	31,3203**	23,95%
Densidade aparente	16,2555**	3,56%
Porosidade	25,3055**	17,68%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade;

n.s. Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.



Dentre as propriedades estudadas, não se encontrou e feito significativo do tratamento para a resistência à tração e para a alongação. Isso sugere, que os valores médios obtidos pa ra cada processo estudado são equivalentes, do ponto de vista estatístico.

Para as demais propriedades, observou-se o destaque do processo kraft/17, que era superior em resistência ao estouro e dobramento e no índice de porosidade, além de haver mostra do a mais alta densidade aparente das folhas de celulose. Aliado a isso, sua celulose mostrava uma facilidade regular de re fino, melhor que aquela para o processo kraft/30. Todas essas propriedades desejáveis talvez se associem ao menor teor de lig nina residual da celulose kraft/17, que possibilitou um refino mais fácil das fibras, levando-as a uma ligação bem íntima, con forme atestam a maior densidade aparente e a menor porosidade de suas folhas. A resistência ao dobramento para esse processo foi realmente notável, com valores duas vezes maiores do que os obtidos para os processos com valores mais próximos.

O processo kraft/30 despontou com melhores resistências ao rasgo, em relação aos demais, além de apresentar maior resistência ao dobramento com relação ao processo $NSSC/NaOH/O_2$. Os processos kraft são também melhores na resistência ao estouro, quando comparados com o processo $NSSC/NaOH/O_2$.

Apesar dos processos contendo oxigênio terem apresen tado celuloses não-branqueadas com menores resistências que as obtidas pelo processo kraft, suas resistências podem ser consideradas de regulares para boas, para a produção de papéis de fi bras curtas.

A maior vantagem dessas celuloses obtidas por processos com oxigênio foi, sem dúvida, a facilidade de refino, pois em todos os casos, onde se usava oxigênio, se alcançava muito mais facilmente o nível de refino pré-estabelecido.

Uma característica não mensurada por esse estudo, mas típica para as celuloses não-branqueadas dos processos contendo oxigênio, foi a maciez ao tato das mesmas, tanto na forma de folhas, como na forma de grumos úmidos. Infelizmente essa característica não se conservou após o branqueamento das celuloses.

4.4. Resultados ao longo do branqueamento das celuloses

4.4.1. Reagentes totais aplicados e consumidos

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos ao total de reagentes ativos para o branqueamento, aplicados e consumidos, aparecem no quadro 12. As médias de cada tratamento para essas propriedades bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentados no quadro 13.

QUADRO 12: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação referindo-se a aplicação e consumo de reagentes no branqueamento das celuloses

Propriedades	F	C.V.
Cloro ativo aplicado	82,4163**	7,77%
Cloro ativo consumido	78,0089**	8,07%
NaOH aplicada	2,2261 n.s.	16,75%
NaOH consumida	9,0760**	15,32%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade;

n.s. Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

QUADRO 13: Valores médios e comparação entre pares de médias pelo teste de Tukey para a aplicação e consumo dos reagentes

Processos	Propriedades			
	Cloro ativo		NaOH	
	%		%	
	Aplicado	Consumido	Aplicado	Consumido
KOH-NaOH/O ₂	5,26e	5,06e	2,33a	1,67c
NaOH/O ₂	7,11c	6,91c	2,58a	2,35ab
NSSC/NaOH/O ₂	10,10a	9,93a	3,08a	2,52a
Kraft/30	8,57b	8,11b	2,63a	1,91bc
Kraft/17	5,41de	5,20de	2,73a	1,71c
Média global	7,29	7,04	2,67	2,03
D.M.S. 5%	0,96	0,97	-	0,53

Conforme anteriormente mencionado, a aplicação do cloro no primeiro estágio do branqueamento era feita em função do número kappa da celulose não-branqueada. Portanto, as celulosas de maiores números kappa eram as que recebiam maiores dosagens de cloro. No estágio da cloração, as reações do cloro com a lignina das celulosas obtidas pelos processos oxigênio eram muito boas, de tal forma, que após a extração alcalina, o número kappa dessas celulosas eram os mais baixos.

O maior consumo de produtos químicos nos estágios C e E pelas celulosas dos processos com oxigênio, era compensado pelo menor consumo nos estágios subseqüentes. Inclusive, havia um menor consumo dos reagentes mais dispendiosos, no caso, o hipoclorito de sódio e o dióxido de cloro.

Com exceção das celulosas do processo $NSSC/NaOH/O_2$, que consumiram elevadas dosagens de reagentes para branqueamento, devido seu número kappa inicial elevado, as celulosas dos dois outros processos contendo oxigênio branquearam-se facilmente, principalmente as do processo $KOH-NaOH/O_2$.

A facilidade do branqueamento das celulosas produzidas por deslignificação com oxigênio já houvera sido relatada por YANG (1977). Igualmente, os pesquisadores da Universidade Estadual da Carolina do Norte-EEUU, em 1976, atribuíam as diferenças em branqueabilidade das polpas kraft com relação às polpas oxigênio, ao tipo e localização da lignina na parede celular das fibras. Segundo o relatório emitido por esse grupo de estudos, a lignina kraft encontra-se condensada em moléculas mai

ores no interior da parede. Com isso, torna-se mais difícil a reação com o cloro e a extração dos cloro-ligno-compostos pela soda cáustica. Por outro lado, a lignina das polpas oxigênio é mais simples e mais disponível à reação com o cloro e extração pela soda.

Os resultados desta pesquisa demonstraram sobejamente que as celuloses obtidas por processos com oxigênio, exceto as do processo $NSSC/NaOH/O_2$, são mais facilmente branqueáveis, que as celuloses kraft convencionais. Para enfatizar esta afirmação pode-se comparar o consumo de reagentes em função do número kappa de alguns dos processos. Comparando-se o processo $KOH-NaOH/O_2$ com o processo kraft/17, nota-se que o último mostra celuloses não-branqueadas com número kappa médio 48% inferior ao das celuloses do processo $KOH-NaOH/O_2$. Contudo, os consumos de reagentes para se chegar a alvuras semelhantes foram estatisticamente iguais ($P < 0,05$). Pode-se observar, que há um consumo maior de cloro e soda cáustica na fase inicial para o processo $KOH-NaOH/O_2$, o que é, porém, compensado pelo menor consumo em fase final.

Esse aspecto é muito interessante dos pontos de vista econômico e prático para o branqueamento. Como o dióxido de cloro é mais caro que o cloro, existem possibilidades de se reduzir o custo do branqueamento, mesmo em casos onde se tenham dosagens de cloro ativo totais superiores devido ao número kappa inicial maior das celuloses dos processos oxigênio.

Um outro detalhe interessante, notado durante ensaios preliminares de branqueamento das celuloses obtidas por processos com oxigênio, foi a maior dificuldade de se atingir

alvura acima de 91%GE, mesmo com dosagens mais elevadas de cloro ativo. Como não se constituía escopo desta pesquisa atingir alvuras acima de 92%GE, resta a sugestão de que maiores pesquisas se fazem necessárias para aclarar o fenômeno de se branquearem celuloses obtidas por processos com oxigênio a elevados valores de alvura, com dispêndio econômico de produtos químicos.

Deve-se ressaltar ainda o altíssimo consumo de reagentes químicos para o branqueamento das celuloses NSSC/NaOH/O₂. Melhores resultados seriam certamente encontrados, caso se conduzisse a deslignificação até celuloses não-branqueadas com números kappa inferiores aos obtidos nesta pesquisa. Outra alternativa seria a escolha de uma outra seqüência de branqueamento, possivelmente executando-se a cloração e extração alcalina em duas etapas (CECE), com lavagens intermediárias para remoção dos ligno-compostos que, mesmo na fase líquida, continuam a consumir cloro e soda cáustica.

4.4.2. Viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior ao longo da seqüência de branqueamento

Os resultados médios para a viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior, quando aplicáveis - após cada estágio do branqueamento, estão mostrados no quadro 14.

QUADRO 14: Valores obtidos para viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior após cada estágio de branqueamento

Processos	Não-branqueada			CE		H		D e lavagem com Na ₂ SO ₃	
	Número Viscosidade		kappa (cP)	Número Viscosidade		Viscosidade Alvura		Viscosidade Alvura Nº de	
	kappa (cP)	(cP)		kappa	(cP)	(cP)	(ºGE)	(cP)	(ºGE)
KOH-NaOH/O ₂	24,95	9,25	2,42	8,93	8,63	83,9	8,17	90,3	0,7
NaOH/O ₂	29,68	13,27	2,48	13,16	11,52	87,2	10,97	91,0	0,8
NSSC/NaOH/O ₂	49,22	9,68	3,50	13,05	11,88	88,9	11,07	90,5	0,9
Kraft/30	29,53	30,17	3,53	25,73	14,28	83,9	13,93	91,9	0,8
Kraft/17	16,85	25,43	2,48	21,20	16,00	80,3	14,73	91,6	0,8

Pela observação do quadro 14, percebe-se uma extrema variação da viscosidade das celulosas não-branqueadas. Sem dúvida alguma, as celulosas kraft não-branqueadas possuem maiores viscosidades, que as obtidas pelos processos oxigênio.

A elevação da viscosidade da celulose $NSSC/NaOH/O_2$, após os estágios de branqueamento CE, se deu de forma curiosa. Tal fato pode ser explicado provavelmente pela influência da lignina (número kappa médio 49,22), a qual deve ter prejudicado a análise de viscosidade da polpa não-branqueada.

Notou-se que, ao longo do branqueamento as celulosas kraft perdiam viscosidade acentuadamente, enquanto as celulosas obtidas por processos oxigênio tinham sua viscosidade reduzida ligeiramente, exceto as do processo $NSSC/NaOH/O_2$ que a tinham aumentado. Com isso, ao final dos branqueamentos, as viscosidades eram mais ou menos equivalentes para todos os processos, do ponto de vista prático.

Apesar das celulosas do processo kraft/30 terem iniciado o branqueamento com viscosidades acima das celulosas kraft/17, durante o processo ocorreu uma perda maior dessa viscosidade, de tal forma que todas as celulosas kraft se equivaleram em alvura, viscosidade e número de cor posterior. Sabendo-se que as celulosas com número kappa superiores consomem maior carga de produtos químicos onerosos, deve-se ponderar bem se é vantagem ou não conduzir o cozimento kraft a números kappa mais altos. Os resultados deste trabalho tem mostrado que o ideal é se trabalhar com celulosas com menores número kappa, até o ponto onde a celulose não venha perder rendimento, viscosidade e resistência. Com isso, o branqueamento fica mais fácil e a polui-

ção é reduzida.

4.4.3. Consumo de reagentes e características das celuloses após os estágios CEH

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos à viscosidade, alvura e reagentes químicos totais aplicados e consumidos após os estágios CEH, estão apresentados no quadro 15. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância, estão apresentados no quadro 16.

QUADRO 15: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades viscosidade, alvura e reagentes aplicados e consumidos após os estágios CEH

Propriedades	F	C.V.
Viscosidade	21,0455**	12,03%
Alvura	69,6096**	1,16%
Cl ₂ ativo aplicado	109,5489**	9,57%
Cl ₂ ativo consumido	104,8530**	9,99%
NaOH aplicada	69,5888**	4,49%
NaOH consumida	71,7501**	7,50%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade

QUADRO 16: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades viscosidade, alvura e reagentes aplicados e consumidos após os estágios CEH

Processos	Viscosidade (cP)	Alvura (9GE)	Cloro total (%) Aplicado	Cloro total (%) Consumido	NaOH total (%) Aplicada	NaOH total (%) Consumida
KOH-NaOH/O ₂	8,63d	83,9c	4,26c	4,18c	2,29c	1,63b
NaOH/O ₂	11,52c	87,2b	5,61b	5,49b	2,55b	2,32a
NSSC/NaOH/O ₂	11,88bc	88,9a	9,59a	9,42a	3,07a	2,52a
Kraft/30	14,28ab	83,9c	6,27b	5,90b	2,58b	1,86b
Kraft/17	16,00a	80,3d	3,40c	3,25c	2,06d	1,29c
Média global	12,46	84,8	5,83	5,65	2,51	1,92
D.M.S. 5%	2,56	1,68	0,95	0,96	0,19	0,24

Médias na mesma coluna, acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente, ao nível de 5% de probabilidade.

Em nosso país, é muito comum se branquearem celulosas até alvuras de 80 a 85% GE para a produção de inúmeros tipos de papéis para consumo interno. Em vista disso, decidiu-se analisar os processos após os estágios de branqueamento CEH, uma vez que a alvura das celulosas estaria nesse limite ou acima.

No quadro 16 pode-se notar que as maiores alvuras foram obtidas para o processo NSSC/NaOH/O₂, porém às custas de um consumo bastante elevado de reagentes químicos. Alvuras igualmente elevadas foram obtidas para as celulosas no processo NaOH/O₂, nesse caso, já com um consumo de produtos químicos compatível com a economicidade do processo.

As celulosas obtidas pelos processos KOH-NaOH/O₂, kraft/30 e kraft/17 mostravam alvuras próximas, entre 80% e 84% GE, porém os requisitos em produtos químicos para se atingi-las eram bem distintos: os maiores consumos ocorriam para as celulosas do processo kraft/30 e KOH-NaOH/O₂ e, o menor para as do processo kraft/17.

Em termos de viscosidade, a flutuação dos valores foi relativa, ficando as celulosas dos processos kraft com os maiores valores para essa propriedade e as do processo KOH-NaOH/O₂ com os menores.

As mesmas alvuras obtidas para as celulosas dos processos KOH-NaOH/O₂ e kraft/30 permitem compará-los, quanto ao consumo de reagentes e viscosidade. O consumo de reagentes foi significativamente menor para o processo KOH-NaOH/O₂, tanto em cloro quanto em NaOH. Entretanto, a viscosidade das celulosas desse processo se mostrava inferior relativamente às do processo kraft/30.

4.4.4. Viscosidade, número de cor posterior e rendimentos ao final do branqueamento

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos à viscosidade, número de cor posterior e rendimentos no branqueamento e global do processo, aparecem no quadro 17. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparados pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentados no quadro 18.

QUADRO 17: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades viscosidade, número de cor posterior e rendimentos em polpa ao final do branqueamento

Propriedades	F	C.V.
Viscosidade	26,6328**	10,57%
Número de cor posterior	1,8154 n.s.	13,18%
Rendimento no branqueamento	22,7100**	1,02%
Rendimento total em polpa	68,7067**	2,03%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade;

n.s. Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

QUADRO 18: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades viscosidade, número de cor posterior e rendimentos em polpa ao final do branqueamento

Processos	P r o p r i e d a d e s			
	Viscosidade (cP)	Nº de cor posterior	branqueamento (%)	Rendimentos total do processo (% base madeira)
KOH-NaOH/O ₂	8,17c	0,77a	95,49a	49,21b
NaOH/O ₂	10,97b	0,89a	91,23c	47,99b
NSSC/NaOH/O ₂	11,07b	0,94a	93,47b	53,69a
Kraft/30	13,93a	0,87a	91,40c	44,81c
Kraft/17	14,73a	0,84a	94,47ab	45,92c
Média global	11,77	0,86	93,21	48,32
D.M.S. 5%	2,12	-	1,62	1,68

Médias na mesma coluna, acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente, ao nível de 5% de probabilidade.

Os diversos processos em estudo originaram polpas com características distintas no que diz respeito a viscosidade e rendimentos na conversão da madeira em polpa branqueada. Por outro lado, as propriedades óticas, como alvura e reversão da mesma, mostraram-se equivalentes para todos os processos. As alvuras houveram sido pré-fixadas como objetivo do branqueamento na faixa de $91 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e esse foi alcançado em todos os casos. Quando essas celulosas com alvuras similares foram submetidas ao envelhecimento acelerado, comportaram-se de forma similar, conforme atestam os números de cor posterior, que não mostraram diferenças estatisticamente significativas. Os valores obtidos para número de cor posterior inferiores à unidade demonstram serem todas as celulosas possuidoras de alvuras razoavelmente estáveis.

Relativamente à viscosidade das celulosas branqueadas a superioridade ocorreu para as celulosas kraft, seguidas pelas celulosas $\text{NSSC}/\text{NaOH}/\text{O}_2$ e NaOH/O_2 . As celulosas que apresentaram as menores viscosidades foram as obtidas pelo processo $\text{KOH}-\text{NaOH}/\text{O}_2$. Entretanto, não há razões para se temer pela qualidade dessa celulose, pois é possível, que a mais baixa viscosidade esteja associada a um mais alto teor de hemicelulosas nas polpas obtidas por processos contendo oxigênio. Há ainda a possibilidade de se otimizar esse novo processo, obtendo-se melhores viscosidades.

Diferenças apreciáveis entre os processos ocorreram para os rendimentos no branqueamento e principalmente para o rendimento na conversão da madeira em celulose branqueada.

As celulosas que resultaram em maiores rendimentos no branqueamento foram as obtidas pelos processos $\text{KOH}-\text{NaOH}/\text{O}_2$

e kraft/17, que se equivaliam estatisticamente para essa propriedade. Entretanto, há que se ressaltar o fato de ambas terem iniciado o branqueamento com números kappa significativamente diferentes. Os demais processos renderam polpas, que ao serem branqueadas conduziam a rendimentos inferiores aos dos dois processos anteriormente mencionados: em um nível intermediário ficavam os rendimentos para as celuloses NSSC/NaOH/O₂ e em nível inferior, os rendimentos das celuloses NaOH/O₂ e kraft/30.

O processo, que mais se destacou em termos globais de rendimento, desde a madeira original até a polpa branqueada, foi o processo NSSC/NaOH/O₂. Foram realmente notáveis os rendimentos alcançados por esse processo, superiores em cerca de 8% base madeira aos rendimentos do processo kraft convencional. Essa é uma característica, que merece ser levada em conta para o aperfeiçoamento desse processo, pois em termos econômicos é uma vantagem excepcional.

Os outros dois processos com oxigênio comportaram-se igualmente no que diz respeito ao rendimento global do processamento. Ambos os processos resultaram em polpas com rendimentos superiores em cerca de 2 a 4,5% base madeira ao processo kraft convencional, em seus dois esquemas adotados nesta pesquisa.

Não foram observadas diferenças significativas entre os rendimentos totais para os processos kraft/30 e kraft/17. Como o consumo de reagentes químicos no branqueamento é bem menor para o processo kraft/17, conforme anteriormente observado, e o fato de se trabalhar com números kappa maiores no processo kraft/30 não resultar em ganhos de rendimento, torna-se mais interessante esco-

lher as celuloses kraft com os menores números kappa, quando o objetivo é a produção de celulose branqueada.

4.4.5. Propriedades físico-mecânicas e ótica das celuloses branqueadas

Os ensaios realizados sobre as celuloses branqueadas foram semelhantes aos aplicados nas celuloses não-branqueadas, tendo-se apenas introduzido a realização de um ensaio ótico, ou seja, a determinação do coeficiente de dispersão de luz a 2809 CSF.

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos às propriedades físico-mecânicas e ótica em estudo, aparecem no quadro 19. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparados pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentadas no quadro 20.

QUADRO 19: Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades físico-mecânicas e ótica em estudo das celulosas branqueadas

Propriedades	F	C.V.
Nº de revoluções do PFI	148,7812**	4,74%
Resistência à tração	0,1375 n.s.	5,81%
Elongação	1,9986 n.s.	8,11%
Resistência ao estouro	8,9683**	4,40%
Resistência ao rasgo	7,0685**	4,04%
Resistência ao dobramento	6,9396**	20,59%
Densidade aparente	5,9320**	2,05%
Porosidade	4,0164*	18,92%
Coeficiente de dispersão de luz	3,1390*	3,39%

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade;

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade;

n.s. Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

QUADRO 20: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades físico-mecânicas e ótica a 280º CSF das celuloses branqueadas

Processos	Nº de revoluções à tração (x 10 ³)	Resistência à tração (m)	Elongação (%)	Resistência		Resistência ao estouro (fator)	Resistência ao rasgo (fator)	Resistência (dobras duplas)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade (Δ /100cm ³)	Coeficiente dispersão luz (cm ² /g)
				ao estouro (fator)	ao rasgo (fator)						
KOH-NaOH/O ₂	7,13c	7690a	3,62a	63,0ab	116,4b	100b	0,63ab	12,1a	340ab		
NaOH/O ₂	9,55b	7827a	3,98a	58,8b	120,5ab	91b	0,64ab	11,5ab	344ab		
NSSC/NaOH/O ₂	6,33d	7731a	3,83a	67,6a	126,7a	146a	0,62b	11,6ab	331b		
Kraft/30	10,75a	7835a	3,68a	61,3b	128,6a	100b	0,62b	8,6b	352a		
Kraft/17	10,97a	7836a	3,55a	60,6b	118,1b	90b	0,65a	13,6a	351a		
Média global	8,95	7784	3,73	62,3	122,0	105	0,63	11,5	344		
D.M.S. 5%	0,72	-	-	4,67	8,41	37,08	0,02	3,71	19,88		

Média na mesma coluna, acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente, ao nível de 5% de probabilidade.

Da mesma forma que para as celulosas não-branqueadas, não foram notadas diferenças estatisticamente significativas entre os processos para as propriedades: resistência à tração e alongação.

Apesar da significância do teste F para a resistência ao dobramento das celulosas branqueadas, essa deve ser encarada com ligeiras reservas, devido ao relativamente alto coeficiente de variação encontrado para os dados (C.V.= 20,59%). O mesmo pode-se aplicar para a porosidade das folhas de celulose (C.V.= 18,92%). O mesmo tipo de situação foi também encontrado para as celulosas não-branqueadas. Admitindo-se que a sensibilidade do teste não seja afetada por esses altos coeficientes de variação, notou-se que no caso da resistência ao dobramento, ocorreu uma reversão de situação para as polpas branqueadas, em relação às polpas não-branqueadas. A celulose kraft/17, que mostrava-se superior às demais no caso das polpas não-branqueadas, ficou em inferioridade, sendo suplantada estatisticamente pela celulose do processo NSSC/NaOH/O₂.

Outras propriedades, além da resistência ao dobramento, foram afetadas pelo branqueamento. Observe-se que as celulosas, exceto a celulose kraft/30, tornaram-se de mais difícil refinamento após branqueamento. Em contrapartida, houve uma tendência de melhoria nas resistências das celulosas, em todos os processos, com exceção da perda de resistência ao dobramento da celulose kraft/17. Possivelmente, as resistências melhoraram pela melhor ligação entre as fibras celulósicas, o que se traduziu por uma elevação da densidade aparente das folhas de todas as celulosas.

A análise global do quadro 20 permite a observação de que, em geral, todos os processos resultaram em celuloses branqueadas de boas qualidades físico-mecânicas e ótica.

Deve-se ressaltar uma característica importante para as celuloses obtidas pelos processos contendo oxigênio: era a fácil capacidade para serem refinadas, notadamente as celuloses NSSC/NaOH/O₂.

Quando se procurou analisar o conjunto de propriedades para cada processo, notou-se um destaque para as celuloses NSSC/NaOH/O₂. Essas celuloses mostraram excepcionais propriedades em sua forma mais ampla: fácil refino; excelentes resistências à tração, ao estouro, ao rasgo e ao dobramento e boa elongação. Esse tipo de processo deve produzir polpas ricas em hemi-celuloses, pela preservação das mesmas no cozimento, o que se traduz em melhoria nas ligações entre as fibras branqueadas e, conseqüentemente, boas propriedades físico-mecânicas. Uma indicação da boa ligação entre as fibras desse processo é o menor valor encontrado para o coeficiente de dispersão de luz, o que se traduz em ligeiramente mais baixa opacidade para essas celuloses.

As celuloses branqueadas obtidas pelos processos KOH-NaOH/O₂ e NaOH/O₂ apresentaram-se com resistências similares às das celuloses kraft, o que representa uma vantagem adicional aos processos com oxigênio.

Comparando-se as celuloses branqueadas obtidas pelos processos kraft/30 e kraft/17, observaram-se diferenças na resistência ao rasgo, que era superior para as celuloses Kraft/30, e na porosidade das folhas, que era menor para as celuloses

kraft/17. Notou-se também, que as folhas eram mais volumosas pa
ra as celulosas branqueadas kraft/30.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo estudar processos de deslignificação com possibilidades de sucesso industrial. Para a análise dos processos, procurou-se verificar o comportamento dos mesmos, no que concerne a rendimento, consumos de produtos químicos., facilidades de branqueamento e refino, além das propriedades físico-mecânicas e óticas das celulosas produzidas.

Para a realização do experimento utilizaram-se cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, amostrada em plantação com 7. anos de idade.

Foram testados cinco esquemas de deslignificação, sendo três, considerados processos baseados no uso do oxigênio, e dois, esquemas baseados na tecnologia kraft convencional, variando-se nesses dois apenas o número kappa das celulosas. Para cada processo realizaram-se seis repetições.

Os processos contendo oxigênio foram realizados em duas etapas, sendo a primeira um amolecimento da madeira, seguido de desfibramento mecânico, e a segunda, um tratamento com oxigênio/álcali, para deslignificar as fibras até um número kappa, que possibilitasse o seu branqueamento. Os processos contendo oxigênio foram designados por KOH-NaOH/O₂, NaOH/O₂ e NSSC/NaOH/O₂, conforme os

produtos químicos envolvidos nas duas etapas de deslignificação.

Todas as celuloses obtidas, após depuração e lavagem, eram branqueadas pela seqüência CEHD até alvuras na faixa 91 ± 1 %GE.

As celuloses foram refinadas em moinho PFI até grau de refino 280 ϕ CSF. Escolheu-se esse grau por apresentar boa drenabilidade para a formação de folhas, e por se constituir em um ótimo ponto para a comparação das propriedades físico-mecânicas e óticas das celuloses de eucalipto.

Os resultados foram analisados conforme o teste de significância F aos níveis de 5% e 1% de probabilidade. Os contrastes entre pares de médias foram testados quanto a sua significância, ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados encontrados permitiram concluir serem muito boas as perspectivas tecnológicas para os processos contendo oxigênio. Razões para essa conclusão foram encontradas inúmeras ao longo do desenvolvimento da pesquisa. Podem-se citar como vantagens dos processos contendo oxigênio as seguintes: a) os processos com oxigênio rendem significativamente mais polpa por peso de madeira, quer polpa na forma não-branqueada como na forma branqueada; b) os processos com oxigênio conduzem à polpas praticamente isentas de rejeitos; c) as polpas oxigênio possuem maior alvura que as polpas kraft, quando na forma não-branqueada; d) as polpas oxigênio refinam-se mais facilmente que as kraft; e) as propriedades físico-mecânicas das celuloses obtidas por processos contendo oxigênio são praticamente idênticas às das celuloses kraft, quando na forma branqueada; f) as pol-

pas oxigênio, em relação às kraft, apresentam menor consumo de produtos químicos para o branqueamento a níveis similares de alvura, desde que se partam de celuloses com números kappas similares, à exceção do processo NSSC/NaOH/O₂.

Algumas desvantagens foram também notadas para os processos com oxigênio: a) as celuloses não-branqueadas mostravam números kappa um pouco acima do usual para celuloses kraft branqueáveis de eucalipto; b) as viscosidades das celuloses eram inferiores às obtidas para as celuloses kraft; c) o consumo de produtos químicos no cozimento em duas etapas era superior em relação ao processo kraft; d) os processos com oxigênio exigem a presença de aditivos para evitar reações indesejáveis ou controlar o pH. Essas desvantagens não são porém limitantes. Os resultados indicaram que mesmo polpas oxigênio com maiores número kappa que polpas kraft, podiam ser branqueadas ao mesmo nível de alvura com maiores rendimentos e menor consumo de produtos químicos. Outra desvantagem sem maiores conseqüências foi a menor viscosidade das celuloses oxigênio, pois não se notaram prejuízos nas resistências dessas celuloses. Quanto aos consumos de produtos químicos no cozimento, realmente eles foram maiores para os processos oxigênio em relação ao processo kraft convencional. Resta lembrar, que os produtos químicos do cozimento podem ser recuperados em alta proporção, o que não ocorre com os produtos químicos do branqueamento. Assim essa desvantagem também pode ser diluída.

Os dois maiores inconvenientes dos processos com oxigênio são: a necessidade do uso de aditivos e a deslignificação em duas etapas. Maiores e mais detalhadas pesquisas são

sugeridas no sentido de se minimizar o uso desses produtos, e dirigir deslignificações em uma etapa.

Individualizando-se os processos com oxigênio, os dados permitem concluir que um enorme potencial deve existir para o processo $NSSC/NaOH/O_2$, desde que sejam otimizadas as condições de deslignificação e branqueamento dessas celuloses. Processos passíveis de se popularizarem de imediato, pelas boas características apresentadas, foram os processos $NaOH/O_2$ e $KOH-NaOH/O_2$. Inclusive, o processo $KOH-NaOH/O_2$ mostrava a vantagem adicional da maior seletividade dos seus agentes de deslignificação, em razão da combinação dos álcalis KOH e $NaOH$.

Outra conclusão interessante, que se pode tirar dos dados, é que para um melhor comportamento global do processo kraft para produção de celuloses branqueadas a altas alvuras, é mais indicado se deslignificar a madeira até celuloses com números kappa mais baixos (no caso desta pesquisa, número kappa 17).

6. LITERATURA CITADA

- ABRAHAMSSON, K. & SAMUELSON, O. Oxygen-alkali cooking of wood meal. Svensk Papperstidning, 78 (11): 417-421, 1975.
- ABRAHAMSSON, K. & SAMUELSON, O. Oxygen-alkali cooking of wood meal. Svensk Papperstidning, 79 (9): 281-285, 1976.
- BROWN, K.J.; CLARKE, T.R.; CONNERY, P.J.; PHILLIPS, R.B. Low consistency oxygen delignification. Seminar notes, New Orleans. Tappi, Atlanta, Part I: 15-26, 1978.
- BRUMBY, P.M.; CRAWFORD, I.A. & TURNER, C.H. Soda-oxygen pulping of eucalyptus. Appita, 31 (6): 431-436, 1978.
- CARLES, J.E.; ANGELIER, R. & MONZIE, P. Cuïssons a l'oxygène. ATIP, 27 (516): 385-397, 1973.
- CHANG, H.M.; GRATZL, J.S. & MC KEAN, W.T. Delignification of high-yield pulps with oxygen and alkali. Tappi, 57 (5):123-126, 1974.
- DAVID, E.; CANNONE, A.; CARLES, J. & DURAND, M. Oxygen bleaching. Pulp and Paper International, 18 (6): 47-49, 1976.
- DEFAYE, J. & GADELLE, A. Magnesium salts in the alkaline oxygen degradation of cellulose. Pulp & Paper Canada, 75 (11): 50-53, 1974.
- FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.C. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. IPEF, Piracicaba, (2/3):65-74, 1971.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.O.M.; SIQUEIRA, L.R.O. & KATO, J. Ensaio em laboratório para se otimizar a sequência $CE_1HD_1E_2D_2$ no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. O Papel, 38 (12): 85-97, 1977.

GLASSEL, C. & SAMUELSON, O. Oxygen-alkali cooking of wood meal. Svensk Papperstidning, 80 (6): 171-172, 1977.

GRANGAARD, D. H. & SAUNDERS, G. H. U.S. Patent nº 2926114; 1960.

HARRIS, G.C. U.S. Patent nº 2673148, 1954.

HARTLER, N.; NORRSTRÖM, H. & RYDIN, S. Oxygen-alkali bleaching of sulphate pulp. Svensk Papperstidning, 73 (21): 696-702, 1970.

HILLSTRÖM, R.; JAMIESON, A.; LINDQVIST, B. & SMEDMAN, L. Process concepts for oxygen delignification. Svensk Papperstidning, 80 (6): 167-170, 1977.

JÄRREHULT, B. & SAMUELSON, O. Oxygen bleaching of kraft pulps at low consistency. Svensk Papperstidning, 81 (17): 533-540, 1978.

KIRK, B. S. ; KIRSCHNER, M.J. & TSENG, J.K. Low-consistency oxygen delignification in a pipeline reactor. Tappi, 61 (5): 77-80, 1978.

KOLMODIN, H. & SAMUELSON, O. Aldonic acid end groups in cellulose after oxygen bleaching. Svensk Papperstidning, 73 (4): 93-96, 1970.

LANDUCCI, L.L. & SANYER, N. Influence of transition metals in oxygen pulping. Tappi, Atlanta, 58 (2): 60-63, 1975.

LINDGREN, B.O. & SUNDIN, S. On the degradation of cellulose during oxygen delignification. Svensk Papperstidning, 81(15): 485-488, 1978.

MARSHALL, H.B. & SÄNKEY, C.A. U.S. Patent nº 2686/20, 1954.

MILANEZ, A.F. Degradação dos carboidratos celulósicos durante a deslignificação com oxigênio em meio alcalino. Cenibra, 1979, 12 p, (Pesquisa 104).

MILANEZ, A.F. & FOELKEL, C.E.B. Influência da temperatura no pós-cozimento com oxigênio de cavacos amolecidos por solução

cãustica KOH/NaOH. Cenibra, 1978, 7 p. (Pesquisa 85).

MILANEZ, A.F.; FOELKEL, C.E.B. & KATO, J. Deslignificação com oxigênio de celulose NSSC de eucalipto. Cenibra, 1978 a, 6 p, (Pesquisa 97).

MILANEZ, A.F.; FOELKEL, C.E.B. & KATO, J. Considerações preliminares sobre a deslignificação da madeira de eucalipto por solução cáustica de NaOH e KOH e por oxigênio. Cenibra, 1978 b, 7 p, (Pesquisa 99).

MINOR, J.L. & SANYER, N. Factors influencing the properties of oxygen pulps from softwood chips. Tappi, 57 (5): 120-122, 1974.

MYBURGH, C.J. Operation of the Enstra oxygen bleaching plant. Tappi, 57 (5): 131-134, 1974.

NOREUS, S.E.O. & SAMUELSON, O. U.S. Patent 3652386, March 28, 1972.

NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY, North Carolina. Annual Report to Members of NCSU. Oxygen Pulping Cooperative, June 24, 1976.

SAMUELSON, O. & STOLPE, L. Degradation of carbohydrates during oxygen bleaching. Svensk Papperstidning, 72 (20): 662-666, 1969.

SERAFIN, J. & JAMIESON, A. Oxygen bleaching at Husum, Sweden. Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (10); 81-84, 1972.

SJÖSTRÖM, E. & VÄLTILÄ, O. Inhibition of carbohydrates degradation during oxygen bleaching. Papperi ja Puu - Papper och Trä (11): 695-705, 1972.

SPENCER, W.E. Atmospheric-pressure oxygen bleaching. Tappi, Atlanta, 58 (9): 151-154, 1975.

YANG, P. Y. Comparison of bleachability of soda oxygen and kraft pulps. Tese de mestrado apresentada na Universidade da Carolina do Norte, 45 p, 1977.