

Relato de Vida

Minha tese inacabada para doutorado na ESALQ/USP

Um resgate dessa pesquisa após meio século

Autoria: **Celso Foelkel**

Título da almejada tese, com o *status* de inacabada:

Estudos sobre a produção de celulose kraft a diferentes níveis de deslignificação a partir de madeira de *Pinus elliotii* var. *elliottii*

***Anos em que trabalhei nos experimentos:* 1975 e 1976**

***Ano de redação da parte experimental realizada:* 2026**

***Orientador na época:* Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo**



Madeira de *Pinus*

Fonte de riquezas sustentáveis para o Brasil

Um breve histórico sobre razões de se ter uma “tese inacabada”...



Em janeiro de 1974, eu iniciei minha sonhada carreira como professor na minha *alma mater*, a Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, na qualidade de professor assistente contratado por um período de três anos, no aguardo da aprovação como professor efetivo em concurso realizado por mim e que me permitisse atingir essa nova conquista profissional em breve período. Ao mesmo tempo em que iniciei minhas atividades docentes, também continuei meus estudos, a partir de março desse ano, para obtenção do doutorado na mesma escola. Dentre as disciplinas que eu me matriculei no primeiro semestre de aulas, estava uma disciplina na área de “Solos e Nutrição de Plantas”, que se denominava “Nutrição mineral de plantas”, com estudos de absorção de íons fertilizantes, que eram convertidos em radioisótopos, o que permitia acompanhar o trajeto deles nas plantas sendo estudadas. Dentre eles, se tinham íons como potássio, cálcio e fósforo, magnésio, todos radioativos.

Por razões que só o destino pode explicar, acabei me adoecendo gravemente, com uma enfermidade na maioria das vezes letal para os que a enfrentam. Um leiomiossarcoma agressivo e recidivante na boca, na região da mandíbula. Isso me custou 8 meses de hospitalização e quinze cirurgias.

Quando terminado esse período hospitalar, voltei às minhas atividades docentes e ao próprio curso de pós-graduação, no início de 1975. Continuei com outras disciplinas e iniciei um projeto experimental de tese para estudar uma matéria-prima potencial, na época, para a indústria de celulose e papel, e que disputava, na região sul do Brasil, posições com o *Pinus taeda* para uso pelo setor florestal brasileiro. Tratava-se do *Pinus elliottii*, que eu já havia estudado junto ao *Pinus taeda* e *Araucaria angustifolia*, em minha tese de mestrado no College of Environmental Science and Forestry, nos Estados Unidos da América.

Um projeto experimental foi então realizado como forma de obter dados e informações sobre essa matéria-prima e as condições e desempenhos dela em termos de polpação kraft e branqueamento das suas celuloses. O projeto inicial poderia receber alterações, pois o tempo que se dispunha para o trabalho de doutorado assim o permitiria. Conclui na época, ao desenvolver essa parte experimental inicial, que teria alterações importantes a considerar como forma

de ampliar o escopo do estudo e melhorar a qualidade dos dados para o futuro, tais como:

- a) Incluir também os mesmos tipos de avaliações para a espécie *Pinus taeda*, como eu havia feito na tese de mestrado. Afinal, o *Pinus taeda* já estava mostrando na época ser mesmo mais adequado que o *Pinus elliottii* para produção de celulose kraft, por ter menos extrativos em sua madeira e um ótimo desempenho florestal.
- b) Alterar a sequência de branqueamento das celuloses, o que seria possível realizar, pois se dispunha de material fibroso para isso. A alternativa seria testar uma sequência contendo um ou dois estágios de dióxido de cloro, pois estávamos nos adequando a isso nos nossos laboratórios na ESALQ. A partir de início de 1976, por trabalhos experimentais de professor Luiz Ernesto George Barrichelo, conseguiu-se desenvolver no laboratório a produção de dióxido de cloro a partir do clorito de sódio, em reação com cloro elementar.
- c) Realizar todo o estudo com uma ou duas repetições adicionais para melhoria da interpretação dos resultados, pelo uso de estatística.

Realizei em 1975 todo esse início experimental e exploratório da tese e praticamente havia quase concluído as exigências em disciplinas para o doutorado. Mas o ano de 1976 seria o último de meu contrato provisório de 3 anos com a USP – Universidade de São Paulo. Quando terminasse esse prazo, eu precisaria obter sua renovação, mas temia ser reprovado pelos exames de saúde que seriam exigidos, como aconteceu quando tentei minha aceitação como professor efetivo no concurso de 1974.

Como consequência disso, ao receber oferta para mudar de emprego para novos desafios na Cenibra, mas continuando minhas atividades professorais em outra universidade, que viria a ser a UFV – Universidade Federal de Viçosa, pedi demissão da USP e levei a parte pronta desse projeto inicial da tese com seus dados e resultados para tentar escrever algo do que havia sido pesquisado, o que não era pouca coisa, definitivamente. Tentei começar a escrever algo em 1976/1977, quando já estava na Cenibra – Celulose Nipo Brasileira, mas minha vida estava agitada demais para poder me dedicar com atenção aos dados. Eu tinha uma fábrica nova entrando em operações, uma missão de ajudar a abrir mercado para a polpa de eucalipto, um curso de pós-graduação com disciplinas a lecionar e quase uma dezena de orientações a alunos. Como resultado disso tudo, os rascunhos foram guardados até serem reavaliados recentemente por mim, em 2025. Encontrei e recordei dos tantos esforços realizados e com dados tão interessantes no estudo que seria um desperdício para a ciência e para a tecnologia de celulose e papel deixar os mesmos sem divulgação. Por essa razão, hoje mais tranquilo e com muito respeito àqueles que me ajudaram com a parte

inicial dessa "sonhada" tese (professor Luiz Ernesto Jorge Barrichelo e o nosso auxiliar de laboratório Antônio Luiz Gorga, o "Gorguinha"), decidi reunir os melhores dados e tentar escrever algo original a partir deles.

Assim sendo, minha "relembração" tese de doutoramento, com o *status de inacabada*, poderá reviver e deixar suas descobertas para aqueles que se interessarem em conhecer o que dela se obteve em conhecimentos.

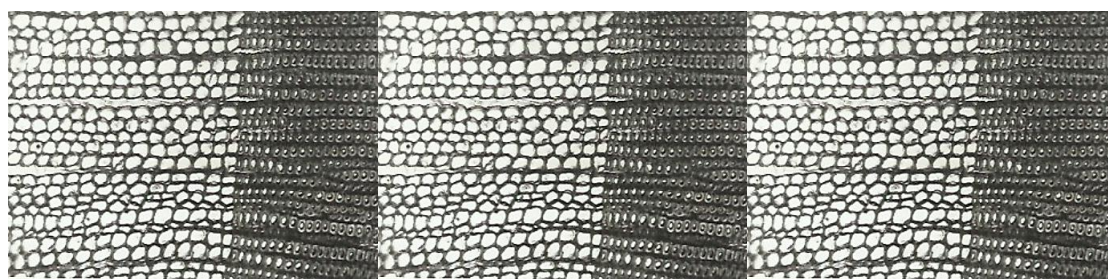
Para deixar a redação desse estudo fiel à época de quando nele trabalhei no passado, a literatura reunida e consultada será apresentada até o ano de 1976, quando tentei escrever um artigo, sem sucesso, em minha casa em Ipatinga, junto a meus familiares. Tomei a decisão de manter toda a parte experimental como foi exatamente realizada, para o que existia de tecnologias na época.

As maiores e mais gritantes diferenças em relação às tecnologias atuais foram as relacionadas à parte experimental do branqueamento da celulose. Naquela época distante, praticamente meio século, ainda se utilizavam, e muito, o cloro molecular e o hipoclorito de sódio no branqueamento da celulose, e sequer se conheciam as consequências ambientais disso. Por essa razão, não se surpreendam em encontrar e rever os mesmos na parte experimental do estudo. Outra coisa que irão notar, é que ainda não existiam normas ISO e as metodologias eram quase sempre as oferecidas pela ABCP (atual ABTCP) e da Tappi – Technical Association of the Pulp and Paper Industry (USA).

De minhas avaliações sobre o que foi estudado, muitas das conclusões foram inovadoras e teriam sido (e agora serão) muito importantes para o aumento do conhecimento sobre esse tipo de matéria-prima de fibra longa para a indústria de celulose kraft.

Infelizmente, na disputa com o *Pinus taeda*, que viria a ser também estudado em Piracicaba por mim caso não houvesse acontecido minha ruptura com a USP, o *Pinus elliottii* não conseguiu o mesmo sucesso para produção de celulose. Mesmo assim, por ser um material muito próximo ao de *taeda*, acredito que o que se encontrou para as madeiras e fibras da espécie *elliottii* pode ser útil para ajudar na agregação de conhecimentos sobre o gênero *Pinus* e seu potencial celulósico-papeleiro.

Agradeço sinceramente àqueles que se interessarem pela leitura desse material a seguir. De todas as formas, ele ficará disponível, a partir de agora, em repositórios da ciência celulósico-papeleira do Brasil.



Estudos sobre a produção de celulose kraft a diferentes níveis de deslignificação a partir de madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii*

Celso Foelkel

Introito histórico

A partir da metade da década dos anos 1960's, a indústria madeireira do sul e sudeste do Brasil passou a enfrentar dificuldades de abastecimento em madeiras para diversos tipos de produtos, desde celulose e papel, painéis de madeira e madeira serrada para as mais variadas utilizações. A principal razão era muito clara, as reservas de madeiras de espécies florestais de origem natural do país estavam se esgotando, principalmente as da conífera *Araucaria angustifolia*. As extensas florestas foram sendo derrubadas para diversos usos, inclusive de exportações de toras. Ao mesmo tempo, as madeiras obtidas em outros biomas, como cerrado e Amazônia, também tinham tido seus estoques reduzidos e os preços de logística eram demasiados para se manter a indústria de forma competitiva. O que estava literalmente "salvando" os produtores eram as florestas plantadas de eucaliptos, acácia negra e dos pinheiros do gênero *Pinus*, cujas introduções passaram a acontecer pela ajuda da própria indústria madeireira e de organizações públicas, como o Instituto Florestal do Estado de São Paulo e a Embrapa e da atuação de algumas universidades, que colaboraram na seleção das espécies de melhores características e desempenhos.

Os primeiros estudos referentes às espécies dos chamados *Pinus* subtropicais foram feitos a partir de 1936 pelo Instituto Florestal de São Paulo, oportunidade em que foram introduzidas as primeiras sementes de *P. elliottii* var. *elliottii* e de *P. taeda*. A partir de 1955, foram implantadas extensas áreas localizadas na rede de Estações Experimentais do Instituto Florestal, tendo como base, além das espécies já citadas, os chamados *Pinus* tropicais, entre os quais se destacaram: *P. caribaea* var. *caribaea*, *P. caribaea* var. *hondurensis*, *P. caribaea* var. *bahamensis*, *P. kesiya*, *P. oocarpa*, *P. tecunumanii*, *P. strobus* e *P. maximinoi* (Kronka, 2015).

No sul do Brasil, empresas florestais produtoras de celulose e papel, como Klabin do Paraná, Olinkraft, Rigesa, Irani, Cambará, dentre outras, necessitavam de ações rápidas para garantir suprimento de madeiras de coníferas para abastecer suas fábricas. Iniciar o reflorestamento com a melhor seleção possível dentro do que existia de alternativas foi a decisão que tomaram. A partir do final da década de 1950, essas empresas passaram a reflorestar por sua própria

iniciativa para suprimento futuro de suas fábricas. Como exemplo dessas ações, a empresa Olinkraft, localizada no distrito de Otacílio Costa, na cidade de Lages, relatou em trabalho apresentado em 1968 na Primeira Convenção Anual da ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, que havia selecionado testar, a partir de 1958, o plantio de duas espécies de pinheiros amarelos do sul dos Estados Unidos da América: *Pinus elliottii* (“slash pine”) e *Pinus taeda* (“loblolly pine”), com sucesso em ambas as situações (Amos & Prange, 1968). Nesse mesmo ano, Zvinakevicius e colaboradores, durante a mesma convenção anual da ABCP, apresentaram os resultados de produção de celulose kraft de madeiras ainda muito jovens de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii*, comparativamente à madeira de *Araucaria angustifolia*, usualmente utilizada na fábrica da Olinkraft. Os resultados foram inferiores para as polpas das duas pináceas frente aos obtidos da araucária, principalmente em relação à resistência ao rasgo, mas se atribuiu esse problema à baixa idade das árvores (8 anos), ainda com altíssimo percentual de madeira juvenil.

Entretanto, o reflorestamento encarecia as operações para obtenção de matéria-prima para a indústria madeireira de forma geral, já que anteriormente a obtenção desse material se baseava mais em extrair madeira pronta de *Araucaria angustifolia*, que a natureza lhes oferecia a um custo apenas de colher, transportar e processar.

O Governo Federal da época acabou sendo pressionado pelas próprias empresas e pela ação dos governos estaduais, que perceberam a gravidade do que estava acontecendo com a gradual perda de oferta de madeira em regiões que eram tradicionalmente madeireiras. Com isso, surgiu um programa de incentivo para a implantação de projetos de reflorestamento, oportunizando que os investidores utilizassem recursos dos seus impostos de renda a pagar, substituindo esse pagamento pelo investimento em plantar florestas para uso comercial. Esse histórico programa de incentivos fiscais ao reflorestamento no Brasil ocorreu entre 1966 e 1987, baseado na Lei nº 5.106/1966, permitindo que pessoas físicas e jurídicas deduzissem investimentos florestais dos seus impostos de renda devidos (<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1960-1969/lei-5106-2-setembro-1966-368482-norma-actualizada-pl.html>).

O programa foi um enorme sucesso, apesar das inúmeras tentativas de fraudes e de projetos fantasmas. Tem-se hoje indicações históricas de que os incentivos fiscais permitiram ao Brasil alcançar um patamar entre 4,5 milhões e quase 6 milhões de hectares de florestas plantadas (principalmente pinus e eucalipto) no momento do encerramento do programa em 1987.

Estudos sobre a produção de celulose kraft a partir das madeiras de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii* foram relativamente presentes no Brasil entre os anos 1967 e 1976, dentro da abrangência temporal desse estudo da minha tese inacabada.

Importante destaque:

Apesar de eu estar relatando nessa publicação os procedimentos, dados e conclusões obtidos para serem utilizados na criação de uma tese de doutorado para ser supostamente defendida na ESALQ-USP, muito provavelmente em 1977 ou 1978, a redação desse documento agora produzido não obedecerá às rígidas normas de redação científica. Minha pretensão não é a de criar uma tese acadêmica, mas de realizar mais um documento técnico de forma mais simples e coloquial, assemelhando-se mais a um relatório técnico do que a uma tese acadêmica para fins de defesa de título universitário.

Seção 1: Introdução e aspectos relevantes das florestas, madeiras e polpas kraft de *Pinus*

Dados de produção florestal

Espécies do gênero *Pinus* foram introduzidas no Brasil com objetivos comerciais embora possam também serem utilizadas para fins agrícolas e paisagísticos. A introdução iniciou-se timidamente, com avaliações comparativas entre espécies para se determinar as mais promissoras. Dentre as espécies testadas, as que melhor desempenharam para plantios comerciais foram *Pinus taeda*, *Pinus elliottii*, *Pinus maximinoi*, *Pinus oocarpa*, *Pinus caribaea*, *Pinus strobus* e algumas outras que não tiveram tanto sucesso para finalidades comerciais, mas persistem disponíveis em arboretos ou em estações experimentais para fins de estudos.

A intensificação dos plantios de espécies de *Pinus* aconteceu a partir dos anos 1960's, crescendo em importância a partir da criação da Lei dos Incentivos Fiscais ao Reflorestamento, em 1966. Com as plantações surgindo, principalmente nos estados do sul (Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul) e sudeste (São Paulo e Minas Gerais), em poucos anos as plantações de *Pinus* chegaram a uma área territorial de pouco mais de 2 milhões de hectares, sendo que até mesmo se passou a plantar esses pinheiros em áreas tropicais, como foi o caso do *Pinus caribaea* em plantações no Pará pela empresa Jari Celulose.

Com o aumento das plantações de florestas do gênero *Eucalyptus*, algumas de suas espécies e clones passaram a competir como matéria-prima madeireira para algumas utilizações consagradas do *Pinus*. Foram os casos da madeira serrada para usos sólidos, painéis de madeira, embalagens de madeira,

móveis, dentre outros tantos. Com isso, a área plantada de *Pinus* reduziu ligeiramente, sendo que as estatísticas do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística reportam atualmente (2026) áreas pouco acima de 1,8 milhões de hectares de pináceas no Brasil, sendo as duas espécies mais plantadas o *Pinus taeda* e *Pinus elliottii*, mas com outras em etapas de aumento de área sendo ocupada, como o caso do *Pinus maximinoi* e *Pinus caribaea*.

A produtividade do *Pinus* cresceu bastante em função do melhoramento e de operações florestais que foram desenvolvidas em empresas usuárias, universidades e institutos de pesquisas. Atualmente, a produtividade média das árvores com casca varia entre 25 e 35 m³/ha.ano, sendo que o teor volumétrico de casca nas árvores varia de 18 a 25%.

Qualidade da madeira do *Pinus* para produção de celulose kraft

A madeira de *Pinus* é amplamente utilizada para a produção de celulose, tanto no Brasil como em outros países, principalmente do hemisfério norte (Estados Unidos da América, com o enorme uso dos pinheiros amarelos do sul do país). A madeira se diferencia dos eucaliptos por possuir fibras longas, que são essenciais para conferir maiores resistências mecânicas ao papel: resistências ao rasgo, à tração e ao dobramento, o que significa direcionar suas polpas principalmente para a fabricação de papéis de embalagens e cartões.

Os principais aspectos que definem a qualidade desse tipo de madeira incluem:

- **Comprimento das fibras:** Fibras (traqueídeos) mais longas que as de eucaliptos, o que colabora na estruturação e resistência dos papéis.
- **Composição química:** As madeiras costumam apresentar maior teor de lignina e extrativos do que as madeiras de eucalipto, o que acaba por reduzir o rendimento da polpação kraft e a problemas de incrustações de resinas nos processos e produtos (na forma de sujeiras e incrustações, que demandam tratamentos especiais para sua prevenção).
- **Densidade básica:** Densidades em geral baixas, entre 0,3 e 0,45 g/cm³. Os valores mais baixos são indesejáveis e presentes em madeiras mais jovens, pois acabam por conduzir a maiores consumos específicos de madeira por tonelada de celulose produzida.
- **Lenhos inicial e tardio:** Essas madeiras possuem anéis de crescimento bem definidos, com dois tipos de madeiras na mesma árvore, uma de mais

alta densidade básica (lenho tardio ou outonal) e outro, com densidade básica bem inferior (lenho inicial ou primaveril).

- **Lenhos juvenil e adulto:** As madeiras do *Pinus* apresentam uma forte transição entre lenho juvenil e adulto. O lenho adulto é geralmente encontrado na parte mais externa do diâmetro próximo da base de árvores mais velhas. Ele apresenta fibras mais longas e densidade básica maior, resultando em melhores rendimentos de polpação e de resistências, em especial ao rasgo. Já o lenho juvenil, de baixa densidade básica, está presente na metade superior da altura das árvores comerciais e na região mais próxima da medula dos troncos.

Variabilidade da madeira de *Pinus elliottii* em função de seus lenhos

Número do anel	Densidade básica			Teor de lenhos			
	Geral (do anel)	Lenho inicial	Lenho tardio	em peso		em volume	
				Inicial	Tardio	Inicial	tardio
1	0,328	0,314	0,389	71,8	28,2	75,2	24,8
2	0,372	0,305	0,543	59,1	40,9	71,9	28,1
3	0,366	0,284	0,607	57,0	43,0	74,6	25,4
4	0,416	0,305	0,659	51,2	48,8	68,2	31,8
5	0,387	0,317	0,615	62,8	37,2	75,8	24,2
6	0,446	0,349	0,615	49,3	50,8	62,8	37,2
7	0,501	0,358	0,657	38,9	61,1	53,3	46,7
8	0,530	0,409	0,726	49,9	50,1	62,3	37,7
9	0,564	0,370	0,693	33,2	66,8	54,8	45,2
10	0,525	0,342	0,699	31,0	69,0	47,4	52,6
11	0,534	0,342	0,728	33,1	66,9	50,3	49,7
12	0,558	0,374	0,704	28,8	71,2	42,9	57,1
13	0,593	0,333	0,783	24,8	75,2	42,9	57,1

Fonte: <https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/IPEF/1975a%20%20variabilidade%20radial%20madeira%20de%20Pinus%20elliottii.pdf>

Aspectos de morfologia das fibras do *Pinus*

As madeiras de *Pinus* possuem fibras mais longas e mais largas do que as de madeiras dos eucaliptos. Elas também apresentam diferenças muito significativas entre as fibras presentes nos lenhos iniciais e tardio, sendo essas últimas de paredes bem mais espessas e de menores diâmetros. O somatório dessas características faz com que as polpas de *Pinus* possuam valores de "coarseness" bem mais elevados do que as fibras de eucaliptos.

Isso tudo acaba por resultar em fibras de fração parede mais elevadas no caso das fibras de lenho tardio, o que colabora na resistência ao rasgo dos papéis. Essas características também afetam positivamente o volume específico dos papéis, o que é muito desejado em papéis sanitários e papéis filtrantes. Por essas e outras razões, a proporção de lenho tardio nas madeiras para polpação é uma característica que deve ser medida e priorizada nos programas de manejo e melhoramento florestal.

Outra característica muito importante nas madeiras de *Pinus* é o fato delas não conterem elementos de vaso, sendo suas madeiras/polpas constituídas basicamente de traqueídeos (fibras) e finos (células de parênquima).

Madeira Pinus (% em Volume)	Celulose Pinus (% em Peso)
3% Canais de resina	2 - 4% Finos
7 - 9% Parênquimas	95 - 96% Fibras
90% Fibras	

Fonte: <https://eucalyptus.com.br>

A morfologia das fibras do *Pinus* (principalmente seu comprimento, espessura da parede celular e fração parede), afeta diretamente algumas das principais propriedades da celulose kraft fabricada com ela, tais como:

- **Resistência ao rasgo:** Muito afetada pelo comprimento das fibras e espessura das suas paredes. Entretanto, quando a polpa for produzida da madeira de árvores ainda jovens e com alta proporção de madeira juvenil, as fibras longas de paredes finas acabam sendo cortadas/colapsadas e o comprimento médio das "fibras" na polpa pode ser reduzido significativamente.
- **Resistências à tração e ao estouro:** Diretamente afetadas pela compactação da folha, o que é mais facilmente obtida com o refino de fibras com fração parede abaixo de 25%, o que significa fibras de paredes finas e facilmente refinadas e colapsadas.
- **Ligação entre fibras:** As fibras de lenho inicial são facilmente refinadas e colapsadas com o refino, do que resulta alto grau de interligação entre as

fibras e os fragmentos de fibras. Isso aumenta a densidade da folha e reduz a opacidade e porosidade delas.

- **Refinação diferenciada das polpas com o aumento do grau de refino:** As polpas kraft de *Pinus* reagem lentamente ao refino inicial, ou seja, necessitam de uma certa quantidade de energia inicial para mostrarem alterações no grau de refino Schopper Riegler. Durante essa fase inicial, existem poucas alterações na morfologia das fibras, o que representa um aumento na resistência ao rasgo, pois as fibras não perdem comprimento médio e liberam fibrilas para aumentar as ligações entre fibras e a consolidação das folhas. Entretanto, com o aumento da energia aplicada no refino, a resistência ao rasgo começa a cair, pois as fibras se quebram e se colapsam e geram folhas mais densas e de menor porosidade.

Produção de celulose kraft e aspectos técnicos e condições de polpação para as madeiras de *Pinus*

O processo de polpação kraft é o principal mecanismo de produção de celulose a partir de madeiras de *Pinus*. Diferentemente das madeiras de eucaliptos, que normalmente são deslignificadas a valores residuais baixos de lignina (números kappa entre 16 e 21), pois são geralmente destinadas às produções de celulose branqueada, as polpas de *Pinus* podem ser produzidas desde polpas não-branqueadas com teor de deslignificação parcial (números kappa na faixa de aproximadamente 70 a 100) a polpas destinadas ao branqueamento (números kappa entre 25 e 32, conforme práticas operacionais).

As principais formas de controlar o grau de deslignificação na produção de polpa kraft de *Pinus* se dão pelas modificações da carga alcalina aplicada no cozimento dos cavacos de madeira ou da temperatura máxima de polpação. Conforme se aumenta a carga de álcali ativo, reduz-se o residual de lignina na polpa, mas concomitantemente se perdem rendimentos depurados e aumentam os residuais de compostos orgânicos e inorgânicos no licor preto, que será enviado ao setor de recuperação de energia e dos reagentes químicos da polpação. Em geral, recomendam-se otimizações de uma série de variáveis de processo, sendo que o controle do tempo de polpação é também importante, pois uma redução do tempo pode resultar em ganhos de produtividade nas fábricas.

As principais variáveis da polpação que exigem otimização para melhores desempenhos e rendimentos são as seguintes: qualidade e impregnação dos cavacos, álcali ativo aplicado (carga alcalina), temperaturas de cozimento, tempos de polpação, fator H (relaciona temperaturas e tempos), pH final de polpação, relação licor/madeira, dentre outras.

Variáveis de controle da polpação kraft

As principais variáveis mensuradas para acompanhamento da qualidade e desempenho da polpação dos cavacos são as seguintes:

- ***Número kappa:*** Define indiretamente o teor de lignina residual na polpa, sendo que esse número diminui conforme se utilizam condições mais drásticas de polpação.
- ***Rendimentos da polpação:*** Relaciona de forma percentual o peso de polpa seca que se obtém em relação ao peso de cavacos secos utilizados. Os rendimentos podem ser de três tipos: Rendimento Bruto; Rendimento Líquido (Isento de rejeitos) e Teor de Rejeitos.
- ***Viscosidade da polpa produzida:*** Indica o grau de degradação que as moléculas de celulose sofreram durante a etapa de polpação. Está indiretamente relacionada à perda de resistência da celulose produzida.
- ***Resistências mecânicas da polpa:*** São testes que indicam propriedades de resistência das polpas e que estão relacionados ao seu uso posterior.
- ***Testes físicos e óticos das polpas:*** São importantes indicadores da compatibilidade de uso da polpa produzida conforme a destinação posterior a lhe ser dada.
- ***Composição e qualidade fibrosa (Morfologia):*** Função das matérias-primas fibrosas utilizadas na polpação. Como exemplo: espécies, idade, tempo pós-colheita etc. E das qualidades anatômicas das madeiras utilizadas.

Efeito da intensidade da deslignificação no rendimento e na qualidade da celulose kraft do Pinus

A intensidade de deslignificação realizada em um processo kraft de polpação é uma importante forma de diferenciar produtos a partir da madeira de *Pinus*. Ao mesmo tempo em que a deslignificação afeta as propriedades da celulose produzida, ela também tem efeito direto sobre o rendimento da polpação, ou seja, sobre a quantidade de celulose que será produzida a partir de uma mesma quantidade seca de madeira de *Pinus*.

Dessa forma, a intensidade de deslignificação é pré-definida conforme o tipo de papel que se deseja fabricar e da qualidade da madeira utilizada. Se o objetivo for fabricar polpas para produção de papéis não-branqueados (embalagens, sacos, papelão), o processo é adaptado para produzir polpas com mais altos teores de lignina residual (números kappa) e com maiores rendimentos de polpação. Já se for para produção de polpas a serem branqueadas, a deslignificação deve ser drástica a menores valores de número kappa. Mas não são apenas essas as variáveis em questão: tem-se ainda a considerar as qualidades físico-mecânicas e óticas das polpas, conforme a sua destinação. E deve-se ter em consideração que o grau de deslignificação influencia tanto a ligação entre fibras, como a própria resistência das fibras individuais.

As madeiras de *Pinus* são então orientadas para dois tipos principais de condições de polpação:

- **Baixa deslignificação (Altos rendimentos):** Para obtenção de papéis de embalagens kraft, sacaria resistente, capas de papelão ondulado etc. Altos rendimentos permitem produzir mais celulose a partir de mesma base florestal, mas essa opção requer acompanhamento muito cauteloso para não se produzir polpas com excesso de contaminantes (feixes de fibras, extrativos residuais etc.).
- **Alta deslignificação (Baixos rendimentos):** Para obtenção de polpas para branquear e usos em papéis toalhas, papéis filtros, polpas fofas, embalagens cartonadas tipo longa vida etc.

Efeito dos extrativos das madeiras de Pinus

Madeiras de pináceas são também conhecidas como possuidoras de altos teores de extrativos, em geral referidos para o *Pinus*, como sendo resinas.

Durante a polpação kraft de *Pinus* e no uso subsequente da celulose produzida, os extrativos lipídicos (resinas, ácidos graxos, ácidos resínicos e ceras) causam impactos operacionais no processo de produção e na qualidade da polpa. Os extrativos da madeira dificultam a impregnação dos cavacos, reduzem o rendimento da polpação, aumentam o consumo de álcali ativo, criam depósitos de resina ("*pitch*") nos equipamentos, reduzem a eficiência do branqueamento (alvura e consumo de reagentes) e prejudicam as propriedades das polpas (sujidade) e a resistência mecânica das folhas, por causarem pontos de fragilidade nas mesmas.

Seção 2: A deslignificação kraft da madeira de Pinus



A lignina residual, presente nas celuloses depois do processo de polpação e expressa como teor de lignina ou de outro tipo de medição, tais como número kappa ou número de permanganato, tem sido relatada como tendo influência importante nas propriedades das polpas. Entretanto, o exato tipo de interferência da lignina residual sobre os mais diversos tipos de propriedades das fibras, polpas e papéis ainda não está totalmente esclarecido para algumas dessas propriedades. Em algumas publicações se menciona que a presença de lignina acaba por diminuir algumas das propriedades mecânicas da polpa, pois interferira nas ligações entre fibras. Em outras, se informa o oposto, com menções de que a lignina "protegeria" as fibras de serem muito danificadas ou colapsadas nos processos de produção de papel. Acredito que as duas coisas acontecem, caso a caso.

Além disso, existem distintas formas e processos de produzir polpas celulósicas, desde os processos de alto rendimento até os processos totalmente químicos. Dessa forma, a lignina se apresenta de maneiras distintas conforme os processos de fabricar as polpas e as suas relações com a qualidade das madeiras e das folhas de papel que se deseja produzir.

Entende-se que as principais causas a afetar as fibras e o seu desempenho seriam: tipo de processo de individualização das fibras, condições aplicadas durante esses processos, tipo de matéria-prima fibrosa, tipo de lignina disponível nas matérias-primas, quantidade de lignina remanescente nas fibras. Também se sabe que a utilização de condições controladas e sem drastificação exagerada nas condições da polpação kraft se conseguiria evitar a reprecipitação/condensação da lignina no final do cozimento. Com isso, a lignina residual seria mais facilmente removida em situações de se desejar utilizar o branqueamento das polpas. Condições drastificadas de polpação não apenas afetam a qualidade e quantidade da lignina, mas também correspondem a ataques mais intensos nas moléculas de carboidratos, afetando a viscosidade das polpas e as resistências das fibras individuais.

Tendo em vista a importância do *Pinus* e de algumas de suas espécies para produção de celulose, decidiu-se realizar esse trabalho utilizando a espécie mais controversas delas para esse tipo de utilização. O *Pinus elliottii* var. *elliottii* tem sido referenciado e aceito como espécie de alto potencial florestal para a região sul do Brasil. Apesar de seu adequado desenvolvimento e produtividade florestal, o uso do mesmo para produção de celulose kraft esbarra no seu teor mais elevado de extrativos, ou de “resinas”, como usualmente mencionado nas fábricas. O teor de resinas nessas madeiras pode variar entre 3 e 6% base peso seco. Como os extrativos são removidos quase que totalmente na polpação, eles não geram fibras e não agregam peso ao produto sendo fabricado, pois não são componentes anatômicos, são apenas e tão somente constituintes químicos indesejáveis a remover. Além disso, eles sempre trazem problemas na qualidade das polpas, interferindo no consumo de químicos, custos e qualidade dos produtos (alvura, reversão e sujidade). Comparando uma madeira com 3% de extrativos, com outra contendo 6%, as chances dessa última ter um pior rendimento em geração de polpa seca é enorme. Entretanto, as indesejadas resinas dos *Pinus* podem contribuir para um subproduto precioso nas fábricas kraft, que é o “tall oil” (E. Foelkel, 2009)

Assim sendo, estudar o que acontece com a qualidade das fibras e polpas obtidas a partir da madeira dessa espécie em diferentes teores de lignina residual poderia oferecer oportunidades de se conhecer melhor o potencial da mesma e eventuais cuidados a serem tomados nos processos industriais. Talvez esse tipo de estudo possa encontrar alguns “pontos de ótimo” na polpação kraft, onde as melhores qualidades físicas e morfológicas das fibras não-branqueadas e branqueadas venham a acontecer. Uma dessas possibilidades valiosas a estudar é o acompanhamento das qualidades de polpas branqueadas a uma mesma alvura, mas obtidas de polpas marrons com diferentes teores de lignina (ou número kappa).

A polpa celulósica kraft de Pinus elliottii

Em virtude dos problemas conhecidos e reconhecidos para a polpação ácida de madeiras de *Pinus*, essas coníferas são principalmente destinadas aos processos de alto rendimento ou ao processo kraft para a individualização de suas fibras lenhosas. Algumas fábricas brasileiras chegaram a utilizar o *Pinus* para produção de celulose pelo processo sulfito ácido ou pelo processo magnefite, mas também tiveram muito problemas com isso. Algumas converteram seus processos para o kraft (Irani, Klabin) e outras mudaram a espécie de conífera para outras que não possuíssem tanta resina (Melhoramentos em Caieiras).

A literatura é rica em estudos sobre a qualidade da madeira de *Pinus elliottii*, inclusive em estudos de polpação kraft. Entretanto, são poucos os estudos sobre a inter-relação da lignina residual das polpas kraft e as qualidades de polpas e seu desempenho no branqueamento.

O autor dessa tese inacabada realizou durante os anos 1970's um conjunto relevante de estudos acerca da qualidade da madeira e da polpação kraft de *Pinus elliottii*. Esses estudos e respectivas publicações estão relacionadas na Seção 6. desse documento.

Comparações entre polpas celulósicas

Um dos principais problemas que frequentemente aparece na literatura é a base para comparações entre as propriedades da celulose. Alguns autores fazem as comparações com base no teor de lignina residual (ou do número kappa), enquanto outros em base ao consumo específico de madeira ou ao rendimento depurado de celulose obtida.

As comparações com base no teor de lignina Klason estão em desuso, embora tenham sido frequentes no passado. A preferência atual tem sido as comparações a um mesmo número kappa: em busca daquele que ofereceria melhores condições operacionais e melhores resultados em desempenho e produtividade.

Mesmo considerando que o teor de lignina Klason seja relativamente preciso para madeiras e polpas obtidas de pináceas, o tempo tomado na realização laboratorial o inviabiliza. Já o número kappa, que mostra uma boa relação com o teor de lignina, tem sido a aposta dominante pelos pesquisadores. O número kappa é simples de ser determinado nas polpas e sua reprodutibilidade é excelente. O número kappa é definido como o consumo de uma solução de 0,1N de KMnO₄ por grama absolutamente seca de celulose, expresso em mililitros, ajustando esse consumo para se ter idealmente um residual de 50% do permanganato adicionado.

Alguns autores pesquisaram a relação linear entre o número kappa e o teor de lignina Klason (Siozawa & Pontes, 1979). Essa relação tem sido considerada excelente para polpas kraft, mas inadequada no caso de polpas mecânicas e polpas sulfito. Alguns autores e estudiosos de polpas kraft relatam que o teor de lignina Klason pode ser obtida multiplicando o número kappa por um fator, usualmente relatado como 0,15.

As comparações entre polpas branqueadas costumam ser feitas em base da alvura final, sua reversão, viscosidade das polpas ou grau de polimerização

das cadeias de celulose. Os objetivos são outros, agora não se trata de fazer comparações em relação à digestão da madeira, mas sim de avaliar as polpas conforme as exigências dos mercados compradores e suas utilizações.

Em caso de polpas solúveis, as comparações costumam ser feitas também com base na viscosidade e teor de hemiceluloses residuais na polpa, em geral expresso como alguma das muitas determinações de solubilidade em soda cáustica da polpa.

Existem comparações também entre os valores das propriedades físico-mecânicas e óticas das celuloses ao longo do refino. As comparações podem ser com base no tempo de refino, no número de revoluções do moinho laboratorial, no grau de refino (Schopper Riegler ou Canadian Standard Freeness), na intensidade de refino aplicada ou em algum outro indicador qualitativo mantido a um valor fixo para comparações das demais propriedades das polpas, no caso os mais comuns são: resistência à tração, resistência ao rasgo e volume específico aparente das folhas de ensaios. Entretanto, sabe-se que as diversas celuloses acabam respondendo de forma diferentes a essas diversas comparações. Por essa razão, o analisador deveria apresentar as comparações não apenas em uma única base (em geral grau de refino), mas pelo menos em outras duas mais (por exemplo: resistência à tração e volume específico aparente). Atualmente, com a evolução das facilidades de uso de estatísticas, podem ser criadas equações de regressão entre a propriedade que se deseja comparar, em função de uma ou mais variáveis de qualidade da polpa.

Influências do teor de lignina residual sobre propriedades e branqueabilidade das polpas

Existe relativa aceitação de que as polpas de *Pinus* produzidas com números kappa mais elevados, acima de 70, podem resultar em polpas mais resistentes ao rasgo, com maiores dificuldades de serem colapsadas e de liberarem fibrilas para aumentar as ligações entre fibras. Dessa forma, essas polpas costumam mostrar maior resistências ao rasgo, maior porosidade e maior volume específico aparente. Já as polpas mais deslignificadas, com números kappa entre 25 e 35, podem resultar em fibras mais flexíveis, mais frágeis em sua estrutura e mais facilmente refinadas.

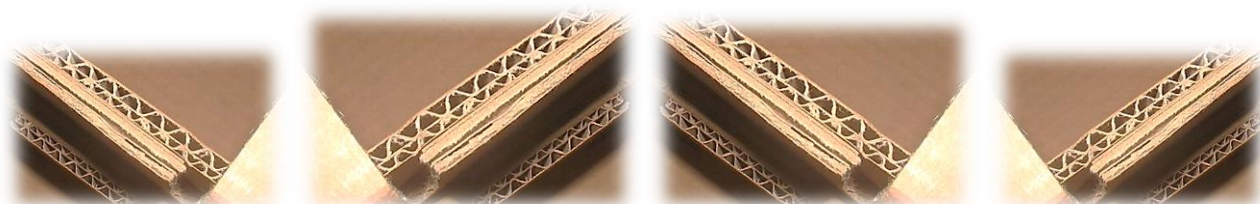
A maioria dos autores tem como consenso, que depois de um certo nível de redução do número kappa, as polpas não dependem tanto do teor de lignina para ditar suas propriedades, ficando a responsabilidade do comportamento e desenvolvimento das propriedades das mesmas para sua composição em

carboidratos (celulose e hemiceluloses e seus correspondentes graus de polimerização). Os valores práticos relatados para esse ponto de virada em termos de conteúdo de lignina costumam estar entre 3% de lignina (polpas de folhosas) e 6% (polpas de coníferas).

Tem-se como certo que as polpas de coníferas ricas em lignina, com números kappa acima de 50, costumam desenvolver mais lentamente o refino, demandando mais energia para serem refinadas aos graus de refino que são exigidos para desenvolvimento de algumas de suas desejadas propriedades. Polpas de mais altos rendimentos na polpação resultam teoricamente em maiores número kappa, o que exige atenção. Muitas vezes, ao se desejar aumentar o rendimento no digestor, as polpas resultantes podem perder (ou ganhar) atributos distintos em algumas de suas propriedades. Cuidados especiais devem ser colocados nas alterações de teor de lignina. Um dos cuidados a tomar é o de saber até que ponto podemos fazer reduções nesse teor no digestor sem perder viscosidade e resistências das polpas não-branqueadas sendo produzidas.

Uma característica importante nas polpas de coníferas é a esperada maior resistência ao rasgo das folhas de papel. Entretanto, tem-se como certo de nossas observações, de que após uma suave refinação, que aumenta substancialmente essa resistência, na continuidade da ação de refino para aumentar a resistência à tração e estouro, podemos estar condenando a resistência ao rasgo a valores bem abaixo dos almejados. Portanto, muita atenção a esse ponto, coisa quase sempre esquecida e até mesmo desconhecida por muitos produtores de pastas celulósicas de coníferas.

Em relação à variação dos rendimentos bruto e depurado e teor de rejeitos, sabe-se que conforme se aumenta propositadamente o número kappa para se ganhar aumento de produção pelo maior rendimento, há um momento em que essa decisão pode ser afetada pelo aumento concomitante do teor de rejeitos. Se for o caso de produção de polpas para papel de embalagem, que aceitam uma refinação desses rejeitos finos para retorno deles à polpa, isso não chega a ser um problema. Porém, se o objetivo for a produção de polpa para ser a seguir branqueada, a decisão de aumentar lignina pode trazer consequências indesejáveis, tais como: aumento da carga de químicos no branqueamento, aumento do teor de sujidade, prejuízos na qualidade dos efluentes por organoclorados e encarecimento nos custos de produção, mesmo com os ganhos em rendimento na polpação.



Otimizações em produção de celulose visando à elevação do rendimento e do teor de lignina

É relativamente comum nas fábricas de celulose kraft branqueada de coníferas se avaliar o resultado econômico de se aumentar o rendimento da polpação através da elevação do número kappa no cozimento. Isso tem sido realizado inclusive para polpas de eucalipto, que geralmente possuem um número kappa após o digestor de 16 a 18 e há empresas que migraram para números kappa entre 20 e 21, com ganhos, tanto de maior produção, resultados econômicos, bem como de resistências das polpas.

Existem publicados na literatura setorial muitos estudos com sofisticados esquemas de otimizações envolvendo a produção de celulose no digestor e observando o efeito de algumas qualidades da madeira (densidade básica, teor de extrativos, teor de lignina) e das condições da polpação para resultarem em polpas que possam atender as necessidades de qualidade e trazendo ganhos econômicos ao processo produtivo. Nem todos os casos de ganhos em aspectos físicos da polpação (quantidades de polpa com maiores teores de lignina e rendimentos) resultam em resultados econômicos, desde que sejam considerados os efeitos no setor e na fábrica como um todo. Isso porque quase sempre o aumento da produção pode depender do aumento do número kappa da polpa na saída do digestor. Já que o branqueamento subsequente visa à remoção da lignina, deverá por consequência utilizar maiores cargas químicas de produtos químicos (compostos de cloro, soda, peróxidos etc.) e consumos de energia (vapor). Há duas outras áreas que serão afetadas e muito pelas alterações do número kappa no digestor: setores de recuperação do licor de cozimento e tratamento de efluentes e resíduos. As alterações que podem advir de alterações na polpação irão refletir no setor de recuperação do licor com variações nas quantidades de matéria- orgânica, de inorgânicos e do poder calorífico do licor preto.

Por essas e outras razões, toda atenção deve ser colocada com uma visão do todo e não apenas de um setor. Até porque se podem também encontrar alterações nos aspectos de qualidades das polpas resultantes desses estudos de otimização.

Para fábricas já instaladas e em plena operação, as otimizações são desejáveis acontecer dentro de faixas estreitas de variação dos fatores a otimizar. Alterações mais drásticas, com maior amplitude de variações, podem impactar de forma indesejável alguns dos setores da fábrica, criando gargalos nas operações e exigindo novos investimentos. Não significa que variações maiores devam ser evitadas, mas os estudos precisam ter qualidade, seriedade e respeito

às situações encontradas na fábrica atual e naquela que se deseja criar através das otimizações.

Um exemplo dessas dificuldades seria almejar mudar uma fábrica já instalada de celulose kraft marrom de um rendimento na polpação atual de 45% para outro de 55%, pelo simples aumento do teor de lignina na polpa (aumento do número kappa). As variações que surgirão nos processos seriam enormes, tanto em consumos de reagentes, como nos efeitos gerados em diversas áreas afins, até mesmo na área florestal.

Por outro lado, se existir um projeto de nova fábrica, em um projeto a ser desenhado e construído, esses tipos de situações podem se tornar pertinentes, mas devem ser lastrados por muitos estudos envolvendo dados de pesquisas, situações de engenharia básica, construção de protótipos pilotos, tudo para serem atingidos adequados desempenhos de todas as áreas envolvidas e inter-relacionadas.

Observar ainda que o ponto de ótimo encontrado pode ser apenas local, adequado às condições e custos de matérias-primas, impostos, logísticas etc. Dificilmente um ótimo local pode ser extrapolado para um ótimo universal.

As variáveis de polpação kraft que podem ser objeto de otimização são as seguintes: tempo e temperatura de cozimento (fator H), álcali ativo aplicado, sulfidez, concentração do licor no cozimento, espécie de madeira, qualidade dos cavacos etc.

No setor de branqueamento, as maiores chances de se criarem situações de otimização estão nas cargas químicas nos dois primeiros estágios. Também é importante se descobrir se vamos necessitar de mais ou de menos estágios para o branqueamento. E temos que estar sempre atentos às disponibilidades e aos fatores restritivos ou limitadores que vão sendo encontrados.

De uma maneira geral, os estudos de otimização na polpação kraft se concentram mais na qualidade da madeira, temperaturas de cozimento e carga alcalina (e sua distribuição). Os objetivos a atingir estão quase sempre no rendimento da polpação, no consumo de químicos e de energia e nos ganhos de produção e de resultados econômicos.

Nos anos 1970's surgiram as otimizações de vários fatores concomitantemente, usando-se avaliações estatísticas como as superfícies de respostas, estudos com programação linear etc.

Esquemas de otimização em fábricas existentes ou em laboratório já começaram a se tornarem frequentes a partir dos anos 1960's e 1970's. Quatro estudos realizados no período dessa dita "tese inacabada", e que merecem serem divulgados para melhor entendimento daquilo que se estudava na época, estão a seguir apresentados.

Em 1969, Sani & Esperidião apresentaram, na II Convenção Anual da ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, um estudo sobre a otimização da fábrica integrada da IKPC – Indústrias Klabin do Paraná de Celulose, de Telêmaco Borba/PR, uma das maiores fábricas do setor no Brasil na época e até dias recentes. O trabalho envolveu estudos de otimização com base em programação linear. Para a solução matemática do problema proposto, foram consideradas 29 variáveis e foram encontradas 17 relações de importância. As principais variáveis consideradas foram as disponibilidades de utilidades como energia, vapor, água e as produções das máquinas de papel da fábrica. As relações buscadas foram obtidas a partir de balanços de vapor e energia, água e matérias-primas e o rendimento total da produção.

Em 1973, Snyder estudou e publicou como sua dissertação de mestrado em Syracuse/NY uma busca por otimização econômica e técnica da polpação kraft de uma madeira de folhosa comum no sul dos Estados Unidos da América, a *Liquidambar styraciflua*. Dentre os objetivos, estava encontrar qual o teor de lignina, expresso pelo número de permanganato, que ofereceria os melhores resultados técnicos e econômicos. O valor encontrado foi 14,6.

Em 1974, Hamilton & Howard buscaram encontrar a qual o número kappa se deveria realizar a polpação kraft de cavacos de madeira de *Pinus radiata* para se obter a melhor produção econômica, oferecendo bons resultados de propriedades da polpa produzida e os melhores rendimentos. Foram realizadas polpações com diferentes cargas de álcali ativo e os resultados foram otimizados em um modelo desenhado para poder ser usado em qualquer tipo de situação similar no setor.

Em 1975, Packwood, em sua tese de conclusão de curso pela Western Michigan University (USA), criou modelos computacionais de otimização para ser utilizado em fábricas de celulose kraft. O modelo é muito bem explicado com base em balanços de massa e energia e contempla todo o sistema produtivo de uma fábrica de celulose kraft e suas interfaces com áreas suporte como o sistema de recuperação do licor.

Em 1979, Marques publicou uma extensa pesquisa de otimização das variáveis de polpação kraft de eucalipto, procurando encontrar as melhores combinações entre tempo e temperatura para maximizar os rendimentos e a qualidade das polpas produzidas. O estudo foi realizado na UFV – Universidade Federal de Viçosa, sendo defendido como sua tese de mestrado.

"OTIMIZAÇÕES NUMA FÁBRICA INTEGRADA DE CELULOSE E PAPEL" — Autoria de Aldo Sani e Nassin Jorge Esperridião

Resumo: Após um relato das atividades exercidas nas IKPC/SA., em Monte Alegre, como: atividades florestais, extrativas, fabris, pesquisadoras e sociais, os autores passam a relatar somente como de interesse do presente trabalho as atividades fabris.

A produção final das atividades fabris está diretamente relacionada com as disponibilidades das utilidades, que foram chamadas de **EVA: Energia-Vapor-Água.**

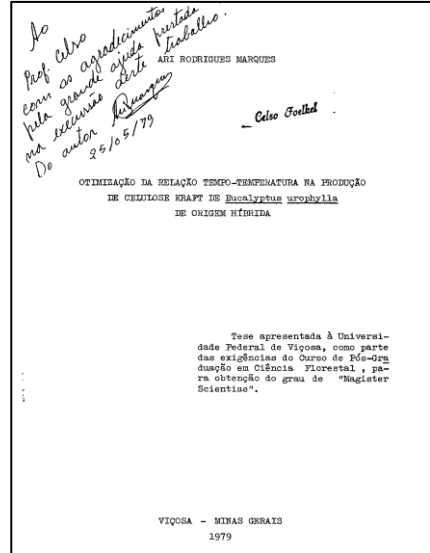
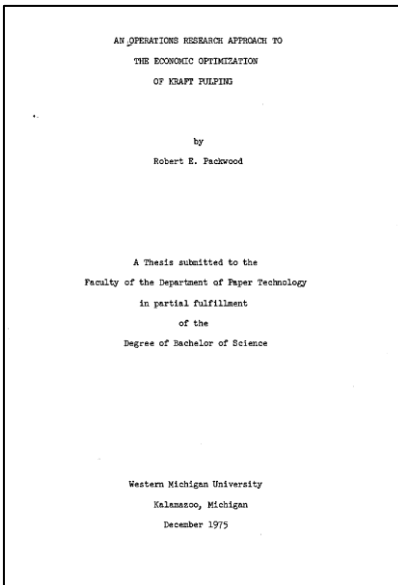
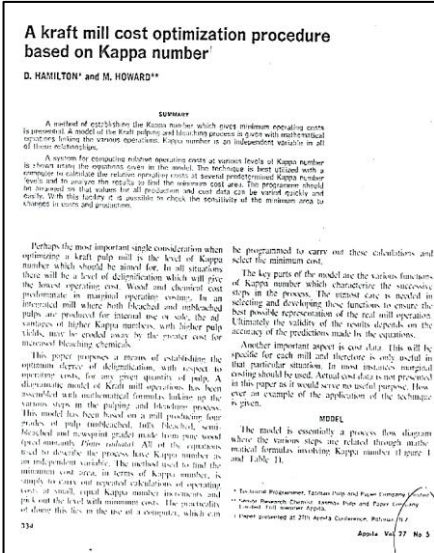
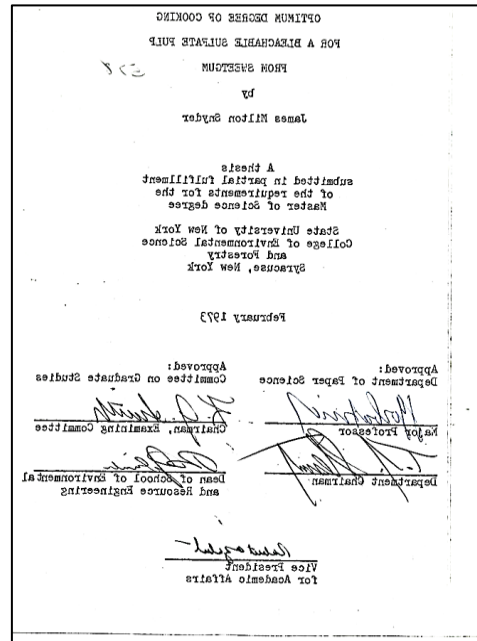
Para a obtenção das **OTIMIZAÇÕES** desejadas ofereceram ao programador as capacidades máximas de cada produtor, bem como as composições das matérias-primas para cada produto acabado.

Com os elementos apresentados na introdução do trabalho o Prof. Nassin Jorge Esperridião falou sobre os métodos empregados para obtenção dos resultados desejados.

Ao término do trabalho chegaram os autores às seguintes conclusões:

O método poderá funcionar como indicador, para os engenheiros de produção, das decisões a tomar, nas diversas situações possíveis, funcionando como um elemento coordenador dos diversos setores envolvidos. Além do que foi apresentado neste trabalho, poderá se estabelecer outros objetivos, como maximizar faturamento bruto, lucro, uso das utilidades energia-água-vapor conforme a capacidade de armazenamento de matérias-primas e produtos acabados, ou minimizar custos, ou ajustar a produção à demanda prevista para um período orçamentário, ou planejar o aumento da produção tendo em vista uma análise de investimentos.

neiros de produção, das decisões a tomar, nas diversas situações possíveis, funcionando como um elemento coordenador dos diversos setores envolvidos. Além do que foi apresentado neste trabalho, poderá se estabelecer outros objetivos, como maximizar faturamento bruto, lucro, uso das utilidades energia-água-vapor conforme a capacidade de armazenamento de matérias-primas e produtos acabados, ou minimizar custos, ou ajustar a produção à demanda prevista para um período orçamentário, ou planejar o aumento da produção tendo em vista uma análise de investimentos.



Otimizando os processos de produção de celulose em épocas passadas

Seção 3: Material experimental

O material utilizado constitui-se de madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii*, obtida a partir de uma amostra de 5 árvores com 18 anos de idade colhidas em povoamento plantado e manejado em Capão Bonito, estado de São Paulo. Na preparação do material destinado aos estudos, as árvores foram abatidas da base ao diâmetro superior de 7 cm, transformadas em toras e a seguir, descascadas e reduzidas a cavacos em picador industrial. Os cavacos após picagem foram classificados por peneiras, misturados muito bem e deixados a secar. A seguir, separou-se uma amostra suficiente para a realização da parte experimental da pesquisa, que foi armazenada em condições controladas de umidade e temperatura. Foram também colhidas amostras de discos de cada árvore, a alturas pré-determinadas em função da altura total (H) de cada árvore (base, 20% H; 40% H, 60% H, 80% H e topo) para algumas das determinações de qualidade da madeira, como por exemplo os teores de lenhos: inicial, tardio, cerne e juvenil.

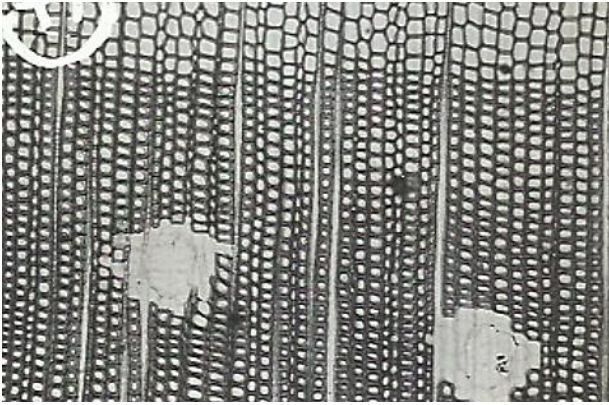
Seção 4: Metodologias, Resultados e Discussões sobre os Resultados

As metodologias adotadas para as avaliações qualitativas e quantitativas foram aquelas padronizadas pela ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel e pela TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Em algumas situações específicas, foram utilizados métodos desenvolvidos pela própria SQCP – Seção de Química, Celulose e Papel da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

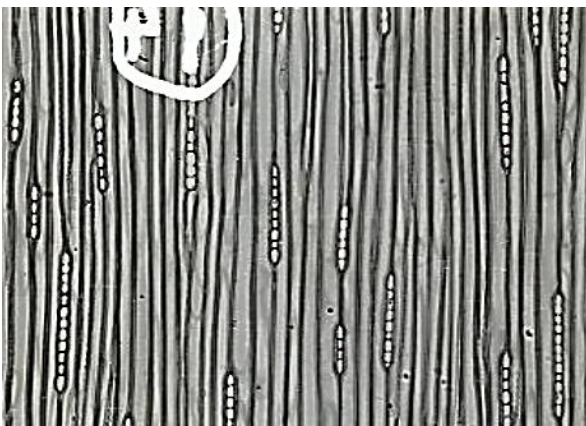
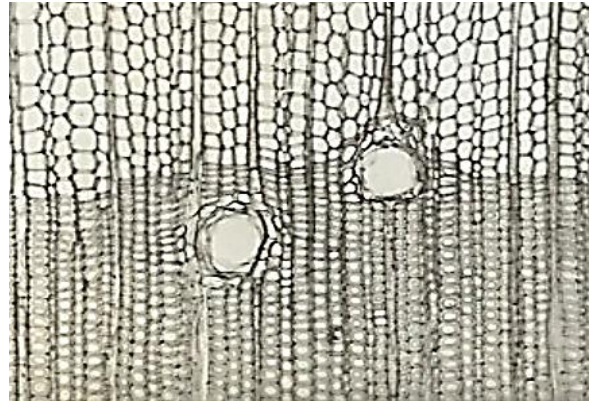
4.1: Caracterização anatômica da madeira

A madeira utilizada nesse presente experimento foi estudada a partir de suas propriedades anatômicas, para sua mais completa caracterização. Em micrótomo, foram preparados cortes das três seções anatômicas tradicionalmente utilizadas para esse tipo de caracterização: transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial. As finíssimas lâminas de madeira foram coloridas com safranina e a seguir, foram preparadas as lâminas para fotomicrografias e mensurações.

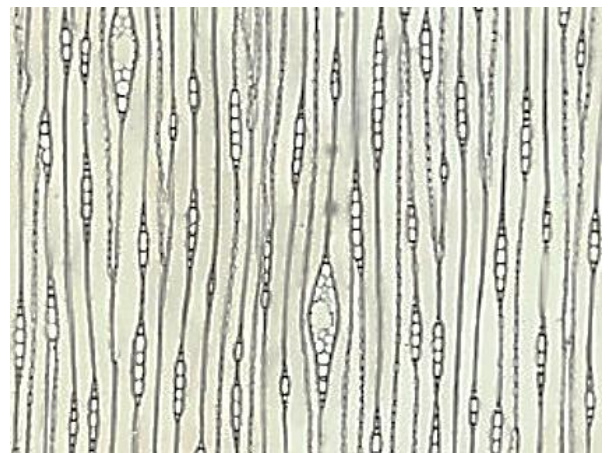
As fotomicrografias das diversas seções estão a seguir representadas, onde se pode analisar e avaliar os componentes anatômicos do material coletado.

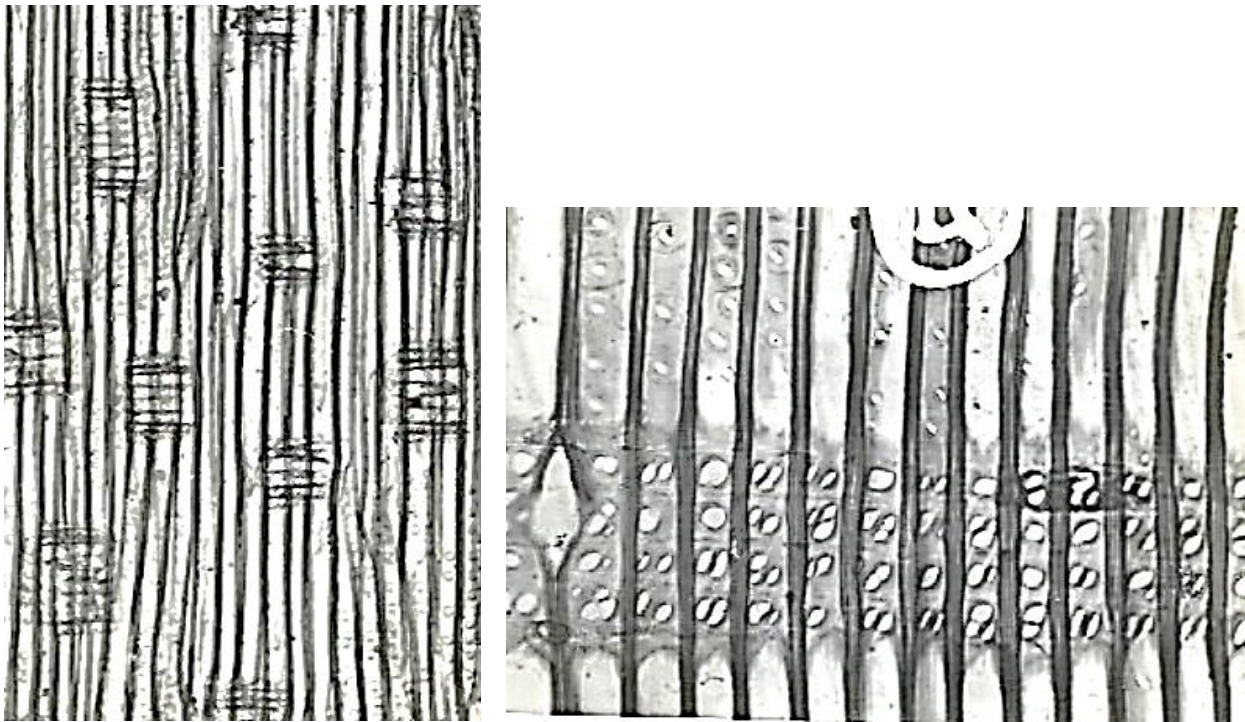


Seção Transversal
Aumento 100X
Lenhos inicial e tardio
Canais de resina



Seção Longitudinal
Tangencial – Aumento 90%
Visualizações de traqueídos,
raios medulares e canais de
resina





Seção Longitudinal Radial – Aumentos 80X e 200X

Visualizações de traqueídeos, raios medulares e pontuações aureoladas nos traqueídeos e pontuações simples tipo pinoides nas células de raio

4.2: Dimensões dos elementos anatômicos

Para a mensuração dos elementos anatômicos, os materiais foram amostrados na forma de cavacos representativos, dos quais se removeram pequenas fatias no sentido longitudinal deles para maceração e individualização desses elementos.

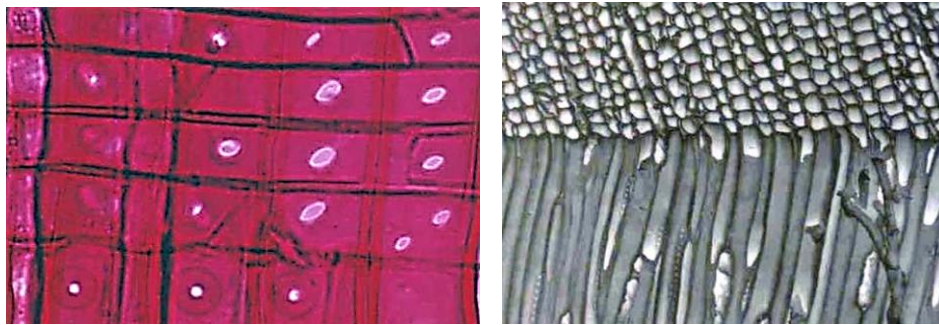
A maceração da madeira foi feita usando uma solução nítrico/acética composta de 5 partes em volume de ácido acético glacial e uma parte de ácido nítrico concentrado. O material assim composto foi colocado em banho-maria a 90°C até que se percebesse a separação dos elementos fibrosos. Esse material foi removido, lavado e colorido com safranina sobre as lâminas para microscopia.

As medições foram realizadas por micro-projeção com o auxílio de um microscópio eletrônico e uma ocular micrométrica. Os resultados encontrados estão relatados no Quadro 01.

Quadro 01: Dimensões médias dos elementos anatômicos (traqueídeos e parênquimas) individualizados e íntegros da madeira e relações entre algumas de suas dimensões

Dimensão	Lenho Inicial	Lenho Tardio	Madeira Integral
Comprimento traqueídeos (mm)	3,22	3,62	3,46
Largura média traqueídeos (µm)	51,20	43,91	48,70
Largura radial traqueídeos (µm)	48,54	37,72	45,20
Largura tangencial traqueídeos (µm)	52,80	46,84	49,32
Espessura parede traqueídeos (µm)	6,10	10,28	8,47
Diâmetro externo pontuação areolada (µm)			8,0
Diâmetro interno pontuação areolada (µm)			2,0
Dimensões pontuações pinoides (µm x µm)			10 µm x 6 µm
Relações entre Dimensões Fibras			
Fração parede (%)	23,8	46,8	34,8
Índice de enfeitramento	61,9	82,4	71,0

Tanto as fotomicrografias realizadas, bem como os resultados das medições de fibras e relações entre tecidos, indicam que a madeira utilizada nesses experimentos tinha as características de madeira obtida de árvores adultas e bem constituídas em sua composição morfológica e anatômica.



Foram notadas proporções de fibras de lenho tardio bem representativas, como sendo de lenhos amadurecidos que mostravam altas proporções de paredes celulares em relação ao diâmetro ou largura dos traqueídeos. Essas características da madeira indicam também que a fase de formação de lenhos imaturos/juvenis já tinha se encerrado há alguns anos. Apenas os ponteiros das árvores mostravam indicações de serem lenhos com alguma juvenilidade

Logo, as propriedades esperadas para suas celuloses kraft deveriam ser muito interessantes e adequadas do ponto de vista qualitativo para resistências das folhas com elas produzidas.

A partir de fotomicrografias criadas para a seção 4.1 foram estimadas as relações ente os constituintes anatômicos (traqueídeos e células de parênquima, considerando que o volume ocupado pelo interior dos canais de resina não foi considerado, pois esses canais são apenas aberturas com extrativos e não são elementos celulares.

Os teores médios obtidos para os constituintes anatômicos medidos foram:

Parênquimas: 9,5%

Traqueídeos: 90,5%

4.3: Densidade básica da madeira

A densidade básica média da madeira e dos lenhos iniciais e tardio foram determinadas em amostras colhidas aleatoriamente junto aos cavacos e discos. A metodologia utilizada foi aquela correspondente ao MMTU - Método do Máximo Teor de Umidade. As densidades foram determinadas com amostras contendo

extrativos e a seguir se determinou a densidade isenta de extrativos em álcool/benzeno (A/B).

Quadro 02: Densidade básica da madeira (g/cm^3)

Madeira	Densidade básica (contendo extrativos Álcool/Benzeno)	Densidade básica (isenta de extrativos Álcool/Benzeno)
Lenho inicial	0,307	0,292
Lenho tardio	0,555	0,533
Lenho integral	0,462	0,441

As densidades básicas encontradas para as madeiras integrais reforçam a importância de se deixar as árvores atingirem a sua maturidade para melhor adequação à produção de polpas celulósicas resistentes. Um fator muito importante na gestão florestal é que quisermos produzir polpas de *Pinus* de ótima qualidade, devemos evitar a venda das toras cortadas na base da árvore para a utilização em produtos serrados. Caso isso venha a acontecer, é vital que a fábrica de celulose negocie com as serrarias a aquisição das costaneiras residuais da serração para repor no seu processo produtivo o lenho tardio que se exporta com a venda dessas toras. E todo cuidado na boa produção de cavacos a partir dessas costaneiras.

4.4: Relação Lenho Inicial/Lenho Tardio

As proporções volumétrica e gravimétrica dos lenhos inicial e tardio foram determinadas e os resultados estão apresentados no Quadro 3. As determinações foram realizadas em amostras de discos de madeira colhidas em diferentes alturas das cinco árvores. nos quais se mediam e se separavam cuidadosamente

os dois tipos de lenhos, compondo assim uma amostra composta para as 5 árvores.

Quadro 03: *Proporções médias entre os lenhos inicial e tardio nas árvores (%)*

Madeira/Lenho	Proporção volumétrica (%)	Proporção gravimétrica (%)
Lenho inicial	37,2	24,7
Lenho tardio	62,8	75,3

Os dados do Quadro 03 reforçam a presença elevada e desejada de lenho tardio nas madeiras utilizadas no experimento, tanto volumétrica como gravimetricamente.

4.5: Teores de cerne/alburno e de madeira juvenil/adulta

Foram determinados os teores de cerne e alburno e os de madeiras juvenil e adulta, a partir dos discos de madeira amostrados em diferentes alturas das árvores. Os valores encontrados foram calculados em base aos valores para os volumes calculados a partir dos diâmetros colhidos para os diferentes tipos de madeira e realizando cálculos para se estimar em relação ao volume total das árvores. Para o teor de madeira juvenil, admitiu-se que o período de juvenilidade para essa espécie de *Pinus* se encerrava aos 8 anos de idade, conforme preconizado por Foelkel, Ferreira, Nehring & Rolim (1975) que definiram o período juvenil para o *Pinus elliottii* variando entre 7 e 9 anos de idade em condições similares de crescimento florestal.

Os seguintes valores de proporções volumétricas entre os distintos tipos de lenho foram encontrados para as madeiras das árvores amostradas:

Quadro 04: *Proporções entre tipos de lenhos nas toras (%)*

Madeira/Lenho	Proporção volumétrica (%)
Cerne	2,5
Alburno	97,5
Lenho Juvenil	33
Madeira Adulta	67

Os dados do Quadro 04 demonstram a presença elevada e desejada de madeira adulta, com cerneificação ainda em estágio inicial nas madeiras utilizadas no experimento.



Quadro 05: Composição química da madeira (%)

Os resultados foram apresentados para a madeira integral e para as madeiras de lenhos inicial e tardio, quando disponíveis.

Solubilidades (%)	Madeira Integral	Lenho Inicial	Lenho Tardio
Água fria	1,3	-	-
Água quente	1,8	-	-
Álcool/Benzeno	4,6	5,3	4,1
Éter etílico	2,1	-	-
NaOH 1%	9,9	-	-
Teores (%)	Madeira Integral	Lenho Inicial	Lenho Tardio
Celulose Cross & Bevan	48,5	-	-
Holocelulose	74,2	73,9	75,6
Lignina	27,2	28,1	25,7
Pentosanas	11,3	12,8	10,8
Cinzas	0,4		

As madeiras de coníferas, também denominadas de madeiras resinosas, são assim conhecidas pelo fato de possuírem altos teores de resinas ou

extrativos. Quanto mais alto o teor de extrativo em uma madeira, menos ela se torna recomendável aos processos de sua conversão a pasta celulósica. Extrativos não geram rendimento algum na polpação, pelo contrário, geram não apenas menores quantidades de polpa a partir desse tipo de madeiras, como também trazem problemas de qualidade nos processos (entupimentos, perdas de produção, necessidade de limpezas químicas e mecânicas, maiores consumos de reagentes químicos etc.) e nos produtos fabricados (perda e reversão da alvura, sujidades, impurezas etc.).

As madeiras do *Pinus elliottii* são reconhecidas por conterem mais elevados teores de extrativos, principalmente de extrativos oleosos. Tanto é assim, que as árvores dessa espécie costumam ser indicadas para extração de resinas quando ainda nas florestas, pela técnica conhecida como resinagem.

A amostra especificamente colhida de material dessa espécie para esse experimento mostrou que os teores somados de extrativos são elevados, mas o teor de extrativos em álcool/benzeno foi ligeiramente abaixo dos obtidos por outros autores. Talvez pelo fato de que as árvores aos 18 anos já tivessem superado a fase de juvenilidade, mostrando elevado conteúdo de lenho tardio.

De forma geral, os teores de lignina estavam dentro do esperado para pinheiros, quase sempre próximos aos 30%. Mas uma vez mais, o teor mais elevado de lenho tardio dessa madeira amostrada representou vantagens inquestionáveis. E com isso, a madeira integral de árvores com 18 anos de idade foi favorecida pelo ligeiramente menor teor de lignina e maior de holocelulose em relação a madeiras mais juvenis.

4.6: Processo de produção de celulose kraft

O processo alcalino kraft foi o meio adotado para se realizar a conversão dos cavacos da madeira do *Pinus elliottii* var. *elliottii* em polpa celulósica. Foram realizados treze cozimentos, com a finalidade de obter variações do número kappa entre 25 e 70. Dentre as condições de cozimento, a única que foi considerada variável foi a carga de álcali ativo, expressa como Na₂O.

O objetivo do experimento foi o de obter polpas kraft em diferentes níveis de deslignificação, desde as polpas consideradas economicamente branqueáveis até polpas destinadas ao uso como polpa marrom ou não-branqueada.

As seguintes condições foram adotadas para os cozimentos:

- Álcali ativo: 15 a 21% Na₂O
- Sulfidez ou sulfididade: 25%
- Atividade do licor de cozimento: 88%
- Temperatura máxima: 175°C
- Tempo até máxima temperatura: 90 minutos
- Tempo à temperatura máxima: 90 minutos
- Relação L/M (Licor/Madeira): 4:1
- Concentração inicial de álcali ativo (Na₂O): 37,5 g/l a 52,5 g/l

A seguir, no Quadro 06, estão relacionadas as cargas alcalinas para cada um dos cozimentos. As demais variáveis de polpação foram mantidas fixas nos valores já mencionados.

Quadro 06: Carga alcalina aplicada em cada cozimento, expressa como percentual de Na₂O

Número do cozimento kraft	Álcali Ativo aplicado (% Na₂O)
1	15
2	16
3	17
4	18
5	18
6	18
7	18
8	19
9	20
10	20
11	20
12	20
13	21

Para cada cozimento foram utilizadas 3.000 gramas equivalentes a cavacos de madeira absolutamente secos. Os cozimentos foram numerados de 1 a 13, sendo que o de número 1 recebeu a carga alcalina menor (15% Na₂O) e o numerado como 13, a maior (21% Na₂O)

4.7: Resultados da polpação kraft

Uma das principais vantagens que o processo kraft apresenta é a possibilidade de se recuperar os componentes do licor residual da polpação. Tanto a fração orgânica, representada pelo material dissolvido no cozimento, como os compostos químicos alcalinos de deslignificação, podem ser econômica e tecnicamente recuperados. A fração orgânica gera energia e a fração inorgânica é recuperada em operações especiais de conversão química, para restauração dos componentes ativos do álcali. A operação de polpação deve manter um residual do álcali ativo, para manutenção de condições alcalinas. Caso isso não ocorra nas condições adequadas, ocorrerá a reprecipitação da lignina e de carboidratos, o que prejudica a qualidade da polpa obtida. Os resultados para álcali ativo residual e os efetivos consumos de álcali na polpação, todos expressos em percentual base madeira absolutamente seca, estão apresentados no Quadro 07. Também se apresentaram os resultados de Número Kappa de cada cozimento, para permitir se acompanhar o nível de deslignificação conseguido em cada polpação.

Quadro 07: Cargas alcalinas aplicadas e residuais em cada cozimento, expressas como percentual de Na₂O

Número cozimento kraft	Álcali Ativo aplicado (% Na₂O)	Álcali Ativo residual (% Na₂O)	Álcali Ativo consumido (% Na₂O)	Número Kappa
1	15	2,7	12,3	71,1
2	16	2,8	13,2	58,0
3	17	3,2	13,8	52,0
4	18	3,4	14,6	50,4
5	18	3,3	14,7	48,4
6	18	3,1	14,9	42,3
7	18	3,4	15,6	41,2
8	19	3,6	16,4	34,2
9	20	3,9	16,1	31,1
10	20	3,7	16,3	28,3
11	20	4,2	15,8	26,9
12	20	4,1	15,9	26,1
13	21	4,0	17,0	25,1

As polpas celulósicas obtidas foram lavadas, depuradas e a seguir se determinaram os rendimentos do processo de polpação para cada cozimento: rendimentos bruto e depurado, teor de rejeitos e número kappa da polpa depurada e lavada.

Após essas determinações, buscaram-se, para algumas delas, construir equações de regressão matemática, valendo-se de estatísticas básicas de regressão linear. Foram construídas equações simples do tipo: $Y = a + b.X$

Onde para esse quadro específico logo abaixo:

Y = Rendimentos ou teor de rejeitos e **X** = Número kappa

Dessas equações, a única que se mostrou significativa foi a relacionada ao rendimento bruto da polpação

Quadro 08: Rendimentos das polpações kraft e dos respectivos residuais de lignina e correspondentes números kappa

Número cozimento kraft	Rendimento Bruto (%)	Rendimento Depurado (%)	Teor de Rejeitos (%)	Número Kappa	Teor de Lignina (%)
1	50,33	43,90	6,45	71,1	8,6
2	48,74	45,41	3,33	58,0	7,0
3	48,80	46,75	2,05	52,0	6,4
4	47,34	46,81	0,53	50,4	6,2
5	47,80	47,35	0,45	48,4	6,0
6	47,39	46,96	0,43	42,3	6,0
7	47,43	46,87	0,56	41,2	5,4
8	45,93	45,67	0,26	34,2	4,2
9	44,65	44,55	0,10	31,1	4,2
10	43,97	43,77	0,20	28,3	3,6
11	44,05	43,89	0,16	26,9	3,7
12	43,50	43,14	0,36	26,1	3,4
13	43,69	43,46	0,23	25,1	3,2
$Y = a + b.(N^{\circ} \text{Kappa})$					
	40,08				
b	0,15				
R²	0,93				
R	+ 0,964				

Os resultados dos diversos cozimentos revelaram o que se poderia esperar do planejamento realizado. Conforme se intensificou a carga alcalina sobre os cavacos sendo deslignificados, menores foram os resultados de rendimento bruto, teor de rejeitos e número kappa. O rendimento depurado foi muito afetado pelos altos teores de rejeitos nos cozimentos com cargas alcalinas mais baixas, entre 15 e 17% de álcali ativo.

Resumidamente, para números kappa acima de 50, para as condições adotadas nessas polpações, o teor de rejeitos cresceu e prejudicou os valores do rendimento depurado. É claro, que em condições otimizadas, os resultados poderiam até mesmo serem melhorados. Mas essa constatação é muito similar ao que se observa em condições da prática industrial.

Do que se tem observado em estudos de laboratório e na prática industrial, o rendimento em celulose é muito dependente do teor de lignina no qual que se deseja encerrar o cozimento. Mas não podemos nos fixar apenas nesse valor residual de lignina, pois existem inúmeras inter-relações entre o teor de lignina e as condições que se adotam para a polpação e a qualidade da madeira sendo usada. Em adição a isso, essas condições necessariamente afetam as qualidades das fibras e do desempenho dessas polpas na fabricação do papel.

Quando reduzimos o rendimento de 50 para 44, por exemplo, não podemos nos fixar apenas nesses valores e no número kappa, ou de qualquer que sejam as formas de se medir a lignina residual. O processo de avaliação precisa e deve ser complementado pelas avaliações das qualidades das polpas correspondentes em seus mais diversos itens de avaliação. E entender os porquês e os como essas polpas se desempenharão em etapas subsequentes do processo de fabricação da celulose no digestor (branqueamento, por exemplo) ou de produção do tipo de papel que se deseja.

A literatura e a prática de operações nas fábricas sugerem que para polpas de pináceas, os melhores resultados para o conjunto de propriedades que definem a qualidade de fibras se encontram para números kappa entre 35 e 45. Mas em geral, esses valores são menos usuais nas operações industriais, já que para papéis de embalagem se trabalha com polpas com números kappa bem maiores do que 50 (entre 70 e 100) e para papéis brancos, se encerra o cozimento a valores de número kappa entre 25 e 32. Por isso, a importância de avaliações caso a caso, estudando as inter-relações entre madeira disponível, tecnologia de produção e destinação final das polpas.

Em nosso estudo, para as celuloses depuradas, além da determinação dos respectivos números kappa e correspondentes teores de lignina, foram também determinados outros indicadores referidos nas literaturas para caracterizar o teor de lignina residual de polpas celulósicas.

Dessa forma, foram determinados para as polpas depuradas os seguintes indicadores de residual de lignina nas mesmas:

- Número kappa: norma TAPPI T 236
- Número de permanganato: norma TAPPI T 214 (atualmente removida pela associação)
- Número hipo: norma TAPPI T 253 (atualmente removida pela associação)

Quadro 09: Indicadores de nível de deslignificação das polpas, medidos pela avaliação dos níveis residuais de lignina nas mesmas

Número cozimento kraft	Número Kappa	Número de Permanganato	Número Hipo	Teor de Lignina (%)	Relação Lignina/Nº Kappa
1	71,1	34,7	9,8	8,6	0,121
2	58,0	32,0	8,5	7,0	0,121
3	52,0	31,1	7,4	6,4	0,123
4	50,4	29,9	6,6	6,2	0,123
5	48,4	29,7	6,4	6,0	0,124
6	42,3	27,9	6,3	6,0	0,140
7	41,2	27,4	6,0	5,4	0,131
8	34,2	23,8	4,9	4,2	0,123
9	31,1	17,9	3,9	4,2	0,135
10	28,3	17,7	3,7	3,6	0,127
11	26,9	17,2	3,4	3,7	0,137
12	26,1	17,0	3,2	3,4	0,130
13	25,1	16,7	3,2	3,2	0,123
Média*					0,127

*Fator 0,127 mais impreciso do que a fórmula desenvolvida por regressão linear, mas é melhor do que o fator referido de 0,15 pela literatura

#Fator 0,15 não se adequou bem aos dados desse experimento

O **número kappa** é um indicador da quantidade presente de lignina em polpas celulósicas. Ele é considerado um indicador bastante válido para polpas com rendimentos de polpação até 75% e pode ser utilizado em sua versão micro-kappa até mesmo em polpas branqueadas. O número kappa é definido como o número de mililitros de uma solução 0,1N de KMnO_4 que é consumido por uma amostra de 1 grama de polpa depurada absolutamente seca. Os resultados são corrigidos para um consumo de 50% da quantidade de KMnO_4 adicionada, usando um fator de correção e ajuste.

Existe um fator desenvolvido por alguns pesquisadores há algumas décadas no passado que define que o teor de lignina Klason pode ser estimado a partir do valor de número kappa, bastando se multiplicar o número kappa obtido por 0,15. Algo que não foi comprovado nessa pesquisa, como visto na página anterior.

A **lignina insolúvel Klason** é calculada como o material remanescente (em percentual do material inicial seco e isento de extrativos em álcool/benzeno) após a degradação hidrolítica da polpa ou madeira por uma solução de ácido sulfúrico 72%. Atualmente, existem metodologias desenvolvidas para se medir também a fração de lignina que eventualmente pode também estar presente na fase solúvel pelo ataque do ácido nessa concentração de 72%. Mas esse desenvolvimento não estava ainda disponível quando da realização dessa pesquisa.

O **número de permanganato** é o número de mililitros de uma solução 0,1N de KMnO_4 que é consumido por uma amostra de uma grama absolutamente seca de polpa, em condições cuidadosamente controladas. Em geral, ele perde sua precisão, quando o teor de lignina é acima de 6%. Por essa razão, quando a polpa é rica em lignina se utiliza uma quantidade maior de solução adicionada de KMnO_4 , substituindo-se a adição de 20 ml da solução para um volume de 40 ml. Entenda-se que o consumo de permanganato é calculado com base na titulação do que sobra da reação da solução adicionada desse composto químico com a polpa, após findarem as condições de tempo do teste.

O **número hipo** é o número de gramas de cloro corrigido a 50% de consumo do adicionado, consumido por 100 gramas de polpa absolutamente seca, em condições controladas de ensaio. O teste pode ser aplicado em qualquer tipo de polpas, independentemente do rendimento do processo de polpação. O cloro utilizado é gerado a partir de uma solução aquosa de hipoclorito de sódio e não pela adição de cloro gasoso, como se fazia anteriormente com o chamado **número de cloro**, outra medição de lignina que se tornou obsoleta pelo perigo que trazia pela análise.

Frente à disponibilidade de três indicadores indiretos de lignina residual para os dados desse estudo, decidiu-se avaliar as possíveis inter-relações entre

eles entre si e com o teor de lignina Klason, a partir dos dados relacionados no Quadro 09, apresentado anteriormente. Para isso, foram testadas equações de correlação linear simples e os seus respectivos coeficientes de correlação R e R².

Relações encontradas entre essas três variáveis:

$$\text{N}^\circ \text{ Hipo} = -0,48 + 0,15.(\text{N}^\circ \text{ Kappa}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

$$\text{N}^\circ \text{ Kappa} = 3,95 + 6,60.(\text{N}^\circ \text{ Hipo}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

$$\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4 = 6,36 + 0,45.(\text{N}^\circ \text{ Kappa}) \quad R^2 = 0,91 \quad R = +0,95$$

$$\text{N}^\circ \text{ Kappa} = -9,34 + 2,03.(\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4) \quad R^2 = 0,91 \quad R = +0,95$$

$$\text{N}^\circ \text{ Hipo} = -2,05 + 0,31.(\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4) \quad R^2 = 0,94 \quad R = +0,97$$

$$\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4 = 7,72 + 3,04.(\text{N}^\circ \text{ Hipo}) \quad R^2 = 0,94 \quad R = +0,97$$

$$\text{N}^\circ \text{ Kappa} = -3,58 + 8,57.(\% \text{ Lignina}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

$$\% \text{ Lignina} = 0,51 + 0,11.(\text{N}^\circ \text{ Kappa}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

$$\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4 = 4,49 + 3,90.(\% \text{ Lignina}) \quad R^2 = 0,92 \quad R = +0,96$$

$$\% \text{ Lignina} = -0,63 + 0,24.(\text{N}^\circ \text{ KMnO}_4) \quad R^2 = 0,92 \quad R = +0,96$$

$$\text{N}^\circ \text{ Hipo} = -1,06 + 1,28.(\% \text{ Lignina}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

$$\% \text{ Lignina} = 0,93 + 0,76.(\text{N}^\circ \text{ Hipo}) \quad R^2 = 0,98 \quad R = +0,99$$

Em função da avaliação de correlações entre os quatro indicadores de lignina residual, todos os quatro se correlacionaram fortemente entre si e qualquer um deles poderia perfeitamente ser utilizado no controle da polpação kraft. Evidentemente, o número kappa merece ser o selecionado, pela simplicidade maior em sua determinação. Ou seja, dentre os métodos disponíveis (número kappa, número de permanganato, número hipo e teor de lignina Klason), o número kappa destaca-se por sua simplicidade, rapidez e resultados confiáveis e altamente relacionados aos três outros meios de acompanhar o desenvolvimento do processo de polpação.

4.8: Composição química das polpas não-branqueadas

As celuloses não-branqueadas foram analisadas quanto às suas composições químicas de acordo com as metodologias ABCP e TAPPI, conforme prescritas na época de realização dos ensaios. Os resultados das treze polpas obtidas estão apresentados no Quadro 10 em relação ao número kappa de cada uma.

Quadro 10: Composição química das polpas kraft não-branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Holo Celulose (%)	Alfa Celulose (%)	Pentosanas (%)	Lignina (%)	Soube. NaOH1% (%)	Relação Holo/Lig
1	71,1	91,4	83,6	11,3	8,6	3,8	10,63
2	58,0	93,0	87,4	8,9	7,0	4,6	13,28
3	52,0	93,6	87,5	7,1	6,4	3,7	14,62
4	50,4	93,8	87,5	10,0	6,2	2,4	15,13
5	48,4	94,0	86,5	9,2	6,0	3,4	15,67
6	42,3	94,0	86,5	11,4	6,0	3,1	15,67
7	41,2	94,6	88,5	8,4	5,4	2,6	17,52
8	34,2	95,8	87,7	9,6	4,2	2,8	22,81
9	31,1	95,8	88,4	8,1	4,2	2,0	22,81
10	28,3	96,4	89,0	7,3	3,6	2,3	26,78
11	26,9	96,3	90,2	8,2	3,7	1,8	26,02
12	26,1	96,6	89,8	9,4	3,4	2,5	28,41
13	25,1	96,8	88,9	9,6	3,2	2,2	30,25
$Y = a + b \cdot (\text{N}^\circ \text{Kappa})$							
a		99,49	92,06	7,77	0,51	0,91	37,61
b		-0,11	-0,10	0,03	0,11	0,05	-0,43
R²		0,98	0,75	0,12	0,98	0,67	0,89
R		-0,99	-0,87	0,345	0,99	0,82	-0,943

Conforme os cozimentos foram sendo drastificados para maior remoção de lignina, já se relatou que os rendimentos (bruto e rejeitos) e teores de lignina foram sendo reduzidos.

Alterações importantes e significativas foram também observadas em outros componentes da madeira, as quais podem ser resumidas como as seguintes:

- Aumento proporcional dos teores de holocelulose e alfa-celulose nas polpas conforme o número kappa era reduzido;
- Aumento proporcional da relação (Teor de Holocelulose/Teor de Lignina) com a redução do número kappa das polpas;
- Redução proporcional do teor de lignina e da solubilidade das polpas em NaOH a 1% com a redução do número kappa.

4.9: Peso e volume específico da "substância parede celular"

Quadro 11: Valores médios de peso e volume específico de algumas amostras de materiais obtidos no desenvolver desse estudo

Tipo de material	Peso específico (g/cm³)	Volume específico (cm³/g)
Madeira <i>Pinus</i> (isenta extrativos)	1,515	0,660
Celulose não-branqueada	1,585 – 1,624	615 – 0,631
Celulose branqueada	1,567	0,638
Alfa celulose	1,610	0,621
Lignina Klason (precipitada e volumosa)	1,385	0,722

Amostras de polpas coletadas de cada cozimento foram reduzidas individualmente a pó em moinho Wiley de forma que cada quantidade de amostra fosse integralmente convertida em finos fragmentos capazes de passar integralmente em uma peneira de malha 60.

O peso específico da “substância polpa celulósica” foi determinado em duplicidade para cada amostra com o uso de um picnômetro, usando meio aquoso para completa saturação do material no teste picnométrico. O volume específico foi determinado a partir de sua definição, ou seja, o inverso do peso específico.

Para fins comparativos, foram também determinados por mesma metodologia os valores de pesos e volumes específicos para amostras colhidas da madeira isenta de extrativos do *Pinus elliottii* e de amostras de alfa celulose e de lignina Klason, obtidas em outros testes realizados durante essa pesquisa.

Apesar das diferenças encontradas para as amostras, não existem claras evidências de que existam modelos definidos para essas variações. Por essa razão, foram apresentados apenas os valores em faixas de variações para cada material avaliado.

4.10: Propriedades moleculares das polpas kraft não-branqueadas

Quadro 12: Propriedades moleculares das polpas celulósicas não-branqueadas, com remoção antecipadamente da lignina presente nas mesmas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Viscosidade (cps)	Grau de polimerização	Comprimento médio cadeia celulósica (µm)
1	71,1	46,8	2210	1,14
2	58,0	38,2	1908	0,98
3	52,0	33,4	1739	0,89
4	50,4	34,0	1760	0,91
5	48,4	31,8	1682	0,87
6	42,3	29,2	1591	0,82
7	41,2	27,5	1531	0,79
8	34,2	23,8	1401	0,72
9	31,1	19,5	1250	0,64
10	28,3	18,8	1225	0,63
11	26,9	17,7	1186	0,61
12	26,1	17,9	1193	0,61
13	25,1	17,2	1168	0,60
$Y = a + b \cdot (\text{N}^\circ \text{Kappa})$				
a		0,66	586,8	0,30
b		0,65	22,8	0,012
R²		0,99	0,99	0,99
R		0,999	0,999	0,999

Foram determinadas diversas propriedades moleculares da celulose, conforme o Quadro 12. A principal delas foi a determinação de viscosidade em solução de cuprietilendiamina em viscosímetro capilar, conforme metodologia TAPPI T-230. Para essa determinação, procurou-se remover o efeito da lignina, fazendo sua remoção pelo uso de solução de clorito de sódio na proporção de 0,5 grama de sal/0,5 grama de celulose, deixando repousar em banho-maria por 4 horas a 40°C, conforme recomendações da literatura. A partir do resultado da viscosidade isenta de lignina, determinaram-se: grau de polimerização e comprimento da cadeia celulósica, por relações constantes na literatura normativa.

Todos os resultados estão relacionados no Quadro 12, anteriormente apresentado.

Uma vez mais, encontraram-se relações lineares significativas, dessa vez entre o número kappa e as propriedades moleculares das respectivas polpas. Conforme se reduzia o número kappa das polpas, reduziam proporcionalmente a viscosidade, o grau de polimerização e o comprimento médio da cadeia. Essas relações só foram possíveis de serem observadas pela remoção da influência da lignina nas determinações de viscosidade das polpas.

4.11: Dimensões das fibras das polpas não-branqueadas

Quadro 13: Dimensões das fibras das polpas não-branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Comprimento Fibra (mm)	Largura Fibra (µm)	Diâmetro Lúmen (µm)	Espessura Parede (µm)
1	71,1	2,808	35,32	15,55	9,88
2	58,0	2,815	34,30	14,10	10,10
3	52,0	2,877	32,31	17,68	7,32
4	50,4	2,899	33,11	17,52	7,79
5	48,4	2,831	33,57	18,58	7,50
6	42,3	2,927	33,94	17,63	8,16
7	41,2	2,933	32,04	17,74	7,15
8	34,2	2,997	33,06	17,79	7,64
9	31,1	2,997	31,41	16,25	7,58
10	28,3	2,838	33,58	19,02	7,28
11	26,9	2,947	32,67	15,60	8,54
12	26,1	3,048	31,68	16,52	7,58
13	25,1	3,044	32,08	16,00	8,04

Não se conseguiram encontrar variações significativamente proporcionais das dimensões das fibras em relação ao número kappa. Conforme o número kappa ia diminuindo deveria estar acontecendo uma redução da rigidez da superfície externa das paredes celulares, facilitando o inchamento dessas fibras. Mas talvez, em função do número pequeno de fibras medidas, os resultados não conseguiram demonstrar o que estava realmente acontecendo.

4.12: "Coarseness" das polpas não-branqueadas

Quadro 14: Resultados das avaliações da "coarseness" das polpas celulósicas não-branqueadas tais quais produzidas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Coarseness (mg/100m)
1	71,1	33,12
2	58,0	34,21
3	52,0	30,94
4	50,4	28,63
5	48,4	29,40
6	42,3	28,80
7	41,2	28,39
8	34,2	26,89
9	31,1	26,53
10	28,3	27,00
11	26,9	26,20
12	26,1	26,63
13	25,1	25,72
$Y = a + b.(N^{\circ} \text{ Kappa})$		
a		22,14
b		0,16
R²		0,78
R		0,88

As avaliações de "coarseness" das polpas foram determinadas conforme metodologia apresentada por Foelkel, Barrichelo, Manfredi & Fazanaro (1976). Essa metodologia é baseada na formação de folhas de gramatura de 1 g/m² para avaliações em microscopia ótica. Muito trabalhosa e oferecendo valores ligeiramente diferentes dos valores encontrados atualmente pelos equipamentos para medir essa propriedade, que são os analisadores de morfologia de fibras, com formas distintas de medição.

Os resultados estão apresentados no Quadro 14 anteriormente apresentado.

Os resultados indicaram uma evidente e comprovada relação direta entre número kappa e "coarseness" das fibras. Maiores número kappa, fibras mais pesadas, paredes mais densas e com isso maiores valores de "coarseness".

4.13: Propriedades das fibras individuais (traqueídeos)

Fibras longas de *Pinus elliottii* var. *elliottii* foram isoladas, secadas e tracionadas individualmente até a ruptura em um dinamômetro laboratorial muito simples criado especialmente para esse teste. Foram testadas 10 fibras de cada tratamento (polpas a diferentes números kappa).

Para os cálculos dessas análises de resistências mecânicas das fibras foram determinadas:

- **Área transversal da parede celular de cada fibra em seção medida no meio de seu comprimento.** Calculou-se essa área admitindo-se que a fibra tinha uma forma tubular e os cálculos realizados a partir dos diâmetros médios de fibra e do lúmen.
- **Carga de ruptura:** força em gramas-força para rompimento da fibra quando ela era tracionada no sentido de seu comprimento.
- **Carga específica de ruptura:** força (gf) suportada por unidade de área transversal (μm^2) da parede celular na metade de seu comprimento, quando da ocorrência da quebra da fibra.

Os resultados para essas propriedades estão relacionados no Quadro 15. Nele foram também inseridos os correspondentes valores de "coarseness", em função da conhecida relação entre "coarseness" e carga de ruptura da fibra individual.

Quadro 15: Resultados médios das propriedades mecânicas de fibras individuais *das polpas não-branqueadas*

Nº Cozimento	Nº Kappa	Carga de Ruptura (gf)	Carga Específica de Ruptura (mgf/µm²)	“Coarseness” (mg/100m)
1	71,1	38,8	77,6	33,12
2	58,0	39,0	78,9	34,21
3	52,0	32,0	66,7	30,94
4	50,4	29,5	56,4	28,63
5	48,4	30,4	58,5	29,40
6	42,3	28,1	51,2	28,80
7	41,2	27,2	50,1	28,39
8	34,2	25,0	46,3	26,89
9	31,1	20,4	44,5	26,53
10	28,3	21,0	37,1	27,00
11	26,9	21,9	35,7	26,20
12	26,1	20,2	36,6	26,63
13	25,1	18,2	35,0	25,72

As polpas com maiores valores de número kappa (maiores que 50) mostraram claramente que possuíam os maiores valores de resistência de suas fibras individuais, enquanto as de menor número kappa (menores que 27), os menores.

Infelizmente, não foram construídas equações matemáticas para a inter-relação entre essas propriedades.

Por essa razão, para destacar as diferenças, foram coloridos de azul os resultados obtidos para as polpas com fibras mais resistentes e de marrom os resultados das fibras menos resistentes.

Essas observações são de muita importância para entendimento das qualidades finais das polpas, pois revelam que existe comprovada influência da “coarseness” e do número kappa das polpas na resistência de suas fibras individuais.

4.14: Propriedades óticas das polpas kraft não-branqueadas

Em folhas de celuloses não refinadas e preparadas especialmente para essas determinações óticas foram realizadas avaliações de alvura e alvura revertida, utilizando metodologias propostas pela ABCP, com resultados expressos em percentual de reflectância em relação a um padrão fornecido pela norma.

Os resultados estão relacionados no Quadro 16.

Quadro 16: Resultados médios das propriedades óticas das polpas não branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Alvura (%)	Alvura após reversão (%)	Relação Alvura revertida/Alvura
1	71,1	28,8	27,5	0,955
2	58,0	30,9	29,6	0,958
3	52,0	31,7	30,3	0,953
4	50,4	31,9	30,9	0,968
5	48,4	31,8	30,6	0,962
6	42,3	32,1	29,8	0,928
7	41,2	33,0	30,5	0,924
8	34,2	32,3	30,5	0,947
9	31,1	33,7	31,6	0,938
10	28,3	35,4	33,3	0,941
11	26,9	35,5	33,4	0,938
12	26,1	35,4	33,3	0,915
13	25,1	36,6	34,4	0,940

O modelo de variação foi bastante robusto, demonstrando que as polpas não-branqueadas mais deslignificadas mostravam concomitantemente um ganho de alvura, tanto antes como depois da operação de aquecimento padronizado para se conseguir a reversão. Foi possível também se notar que a relação entre a alvura revertida e a alvura inicial diminuía para polpas com números kappa **abaixo de 48**. Ou seja, as polpas de números kappa mais baixos perdiam proporcionalmente mais alvura, apesar de conterem menores teores de lignina. Possivelmente em função das modificações sofridas pelos carboidratos e lignina presentes nas polpas. Para melhor entender: quanto mais próxima de 1 a relação, menos se reverte; quanto mais distante, mais se reverte, conseqüentemente.

4.15: Refino e formação de folhas para ensaios físico-mecânicos e óticos das celuloses não-branqueadas

As celuloses não-branqueadas foram refinadas em moinho laboratorial do tipo Jokro a sete tempos de moagem, em intervalos de tempos que variaram conforme cada celulose, frente ao efeito de seu número kappa. O grau de refino foi expresso como grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$).

As folhas para os ensaios foram obtidas em formador de folhas e secador do tipo Koethen Rapid e com gramatura objetivada de $60.0 \pm 2,5 \text{ g/m}^2$. A seguir, foram climatizadas em ambiente padronizado a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ de temperatura e $65\% \pm 2\%$ de umidade relativa.

Os seguintes ensaios ou determinações foram realizados e calculados conforme a norma TAPPI T 220:

- *Gramatura*: expressa em gramas por metro quadrado (para cálculos)
- *Tempo de refino da polpa no moinho Jokro*: em minutos
- *Peso específico aparente*: expresso em gramas por centímetro cúbico
- *Volume específico aparente*: expresso em centímetros cúbicos por grama
- *Espessura*: expressa em micrômetros (para cálculos)
- *Carga de ruptura*: expressa em quilogramas-força - kgf (para cálculos)
- *Esticamento*: expresso em percentual de alongamento ou alongação
- *Resistência à tração*: expressa pelo comprimento de auto-ruptura em quilômetros
- *Resistência à tração "zero span"*: expressa em carga de ruptura (kgf)
- *Resistência ao estouro ou arrebentamento*: expresso pelo fator de estouro em equipamento "Müllen" (fator sem unidades)
- *Resistência ao rasgo*: expresso pelo fator de rasgo em equipamento "Elmendorf" (fator sem unidades)
- *Resistência ao dobramento*: expresso pelo número de dobras duplas em equipamento conforme proposto por Louis Schopper.

As propriedades físico-mecânicas foram interpretadas pela comparação entre as treze celuloses com seus distintos valores de número kappa. As

comparações foram realizadas de maneira singular, pois queria se entender muito bem como as propriedades variavam conforme o refino acontecia e o grau de refino aumentava. Assim sendo, as comparações foram feitas com base no acréscimo do grau de refino em relação ao seu valor na polpa não refinada. Isso para cada propriedade avaliada, tomando-se como referência inicial o grau de refino da celulose não refinada. Logo, as comparações não foram feitas a um valor fixo de grau de refino, mas em relação ao aumento com o refino de números determinados de graus Schopper Riegler. Ainda que muitos pesquisadores não se simpatizem muito com o grau Schopper Riegler, ele é ainda uma das principais formas de se avaliar o desenvolvimento do refino das polpas.

Foram então realizadas comparações para as seguintes situações pré-estabelecidas:

- *Grau de refino ao tempo zero de refino*, ou seja, para ensaios realizados em folhas de celulose que não tenham sofrido refino algum (referência X).
- $\Delta(y-x)$ = Variação entre dois pontos de refinação: sem refinação (X) e com n pontos de refino (Y)

Foram pré-estabelecidos então os seguintes pontos de comparação:

X = sem refinação alguma (zero refino)

$\Delta 1$ = com acréscimo de 1 °SR em relação a X

$\Delta 2$ = com acréscimo de 2 °SR em relação a X

$\Delta 5$ = com acréscimo de 5 °SR em relação a X

$\Delta 10$ = com acréscimo de 10 °SR em relação a X

$\Delta 20$ = com acréscimo de 20 °SR em relação a X

Essa forma de comparar as polpas foi criada em função de se ter notado, em outras ocasiões, que polpas de fibras longas de pináceas respondiam muito bem ao desenvolvimento de algumas de suas propriedades, em especial em relação ao rasgo, com pouquíssima aplicação de refino, quando expresso em termos de drenabilidade, como o Grau Schopper Riegler. Por essa razão, ao invés de criarmos avaliações comparativas a níveis fixos de graus Schopper Riegler, ou de tempo de moagem, a opção foi a de avaliar as polpas gradualmente, conforme iam aumentando o grau de refino em níveis pré-estabelecidos de aumento. E assim, se tornou possível descobrir quais os pontos ideais de refino para cada propriedade, sem perder o que ocorre ao longo do refino em relação à polpa sem refino algum.

4.16: Propriedades físico-mecânicas das celuloses não-branqueadas em função do refino em moinho tipo Jokro

Quadro 17: Resultados para **Tempo de Refino** para serem atingidos os pontos de comparação entre as polpas não-branqueadas (em minutos)

Tempo de Refino (minutos)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	Viscosidade (cps)	°SR Inicial Zero refino	Δ 1°SR (min.)	Δ 2°SR (min.)	Δ 5°SR (min.)	Δ 10°SR (min.)	Δ 20°SR (min.)
1	71,1	46,8	10	18	26	45	60	69
2	58,0	38,2	10	16	30	40	50	65
3	52,0	33,4	9	20	25	43	54	62
4	50,4	34,0	11	20	30	44	52	64
5	48,4	31,8	9	20	25	45	48	52
6	42,3	29,2	9	15	22	35	39	50
7	41,2	27,5	10	20	24	35	45	54
8	34,2	23,8	10	20	26	34	42	53
9	31,1	19,5	11	20	30	43	46	60
10	28,3	18,8	9	16	24	31	43	52
11	26,9	17,7	12	10	24	36	45	52
12	26,1	17,9	12	15	26	45	50	54
13	25,1	17,2	11	12	18	23	43	51

Iniciaram-se as comparações avaliando como o processo funcionaria para o tempo de refino ao serem acrescentados valores pré-especificados de graus de moagem. O autor considerou que essa metodologia se mostrou muito interessante e permite a visualização de indicadores importantes em relação ao refino. Por exemplo, no caso específico do tempo de refino, ficou muito claro que as polpas com número kappa **acima de 50** mostravam um refino mais demorado, ou seja, necessitavam de mais tempo para os incrementos de °SR pré-fixados. Já para as polpas com números kappa **abaixo de 30**, o refino se mostrou mais rápido. Importante ainda ressaltar as diferenças em viscosidades para esses dois tipos de polpas: claramente maiores para as polpas assinaladas em azul e menores para marrom.

Quadro 18: Resultados para **Peso Específico Aparente** das folhas de polpas não-branqueadas (g/cm^3)

Peso Específico Aparente (g/cm^3)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	0,285	0,325	0,422	0,460	0,467	0,480
2	58,0	10	0,297	0,430	0,450	0,469	0,480	0,495
3	52,0	9	0,295	0,431	0,480	0,476	0,490	0,499
4	50,4	11	0,307	0,466	0,495	0,508	0,520	0,525
5	48,4	9	0,309	0,484	0,500	0,518	0,521	0,539
6	42,3	9	0,311	0,450	0,490	0,500	0,530	0,534
7	41,2	10	0,305	0,474	0,480	0,500	0,525	0,541
8	34,2	10	0,313	0,483	0,490	0,510	0,530	0,550
9	31,1	11	0,324	0,490	0,505	0,525	0,532	0,543
10	28,3	9	0,320	0,488	0,493	0,508	0,530	0,540
11	26,9	12	0,317	0,480	0,485	0,516	0,530	0,551
12	26,1	12	0,320	0,476	0,482	0,516	0,534	0,552
13	25,1	11	0,324	0,478	0,486	0,520	0,532	0,560

O peso específico aparente das folhas indicou que as polpas com maiores teores de lignina (número kappa **acima de 51**) eram as menos densas.

As polpas não-branqueadas mais lignificadas, tendo fibras mais rígidas, mantinham sua estrutura de forma melhor, sofrendo menor colapsamento de sua forma original. Algo perfeitamente lógico e esperado.

Quadro 19: Resultados para **Volume Específico Aparente** das folhas de polpas não-branqueadas (cm^3/g)

Volume Específico Aparente (cm^3/g)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	3,510	3,077	2,370	2,173	2,141	2,083
2	58,0	10	3,367	2,325	2,222	2,132	2,083	2,020
3	52,0	9	3,390	2,328	2,083	2,101	2,041	2,004
4	50,4	11	3,254	2,145	2,020	1,968	1,923	1,905
5	48,4	9	3,236	2,066	2,000	1,931	1,919	1,855
6	42,3	9	3,215	2,222	2,041	2,000	1,887	1,872
7	41,2	10	3,278	2,109	2,083	2,000	1,905	1,848
8	34,2	10	3,195	2,070	2,041	1,961	1,887	1,814
9	31,1	11	3,087	2,041	1,942	0,525	1,880	1,842
10	28,3	9	3,125	2,049	2,029	1,968	1,887	1,852
11	26,9	12	3,154	2,083	2,062	1,938	1,887	1,815
12	26,1	12	3,125	2,100	2,075	1,938	1,873	1,812
13	25,1	11	3,086	2,092	2,057	1,923	1,880	1,786

Os valores de volume específico aparente das folhas indicaram que as polpas não-branqueadas com maiores teores de lignina (número kappa **acima de 51**) eram mais volumosas e menos densas, como visto nesse quadro e no anterior.

As polpas mais lignificadas, tendo fibras mais rígidas, mantinham sua estrutura de forma melhor, sofrendo menor colapsamento de sua forma original ao longo do refino.

Quadro 20: Resultados para o **Esticamento** das folhas de polpas não-branqueadas (%)

Esticamento (%)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	-	1,1	1,5	1,7	1,9	2,3
2	58,0	10	-	1,5	1,6	2,0	2,2	2,5
3	52,0	9	-	1,4	1,6	1,9	2,0	2,0
4	50,4	11	-	2,4	2,7	2,9	3,0	3,2
5	48,4	9	-	2,2	2,8	3,0	2,9	3,1
6	42,3	9	-	2,0	2,2	2,4	2,7	2,9
7	41,2	10	-	2,3	2,4	2,7	3,0	3,2
8	34,2	10	-	2,3	2,7	2,8	2,8	2,9
9	31,1	11	-	2,6	2,8	2,9	3,0	3,1
10	28,3	9	-	2,8	2,8	2,9	2,9	3,0
11	26,9	12	-	2,0	2,4	2,8	2,9	2,9
12	26,1	12	-	2,6	2,7	2,9	3,0	3,1
13	25,1	11	-	2,0	2,6	2,9	3,0	3,0

Os valores de esticamento das folhas indicaram que as polpas com maiores teores de lignina (número kappa **acima de 51**) possuíam menores ligações entre as fibras na estrutura do papel, com isso, elas se rompiam mais cedo e esticavam menos até acontecer a ruptura dos seus corpos de prova.

Quadro 21: Resultados para a **Resistência à Tração** das folhas das polpas não-branqueadas em comprimento de auto-ruptura (km)

Resistência à Tração – Comprimento de Auto-Ruptura - km								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	0,56	4,61	5,12	6,05	6,30	6,92
2	58,0	10	0,49	5,73	5,93	6,20	6,45	7,20
3	52,0	9	0,71	5,75	6,23	6,45	7,21	7,95
4	50,4	11	1,29	5,62	6,12	6,65	7,07	7,39
5	48,4	9	1,07	5,67	6,15	6,74	7,03	7,42
6	42,3	9	1,09	5,80	6,10	6,45	7,11	7,31
7	41,2	10	0,93	6,10	6,30	6,89	7,48	7,92
8	34,2	10	0,99	6,65	6,80	6,93	7,20	7,62
9	31,1	11	0,98	6,22	7,00	7,12	7,30	7,52
10	28,3	9	1,52	6,45	6,66	6,70	7,22	7,35
11	26,9	12	1,6	6,15	6,55	6,42	7,03	7,38
12	26,1	12	1,6	6,80	6,90	7,13	7,34	8,04
13	25,1	11	1,7	6,16	6,75	7,00	7,87	8,01

Os maiores valores de resistência à tração aconteceram para as polpas com números kappa **abaixo de 40**, uma indicação que essas polpas com menores teores de lignina e menores viscosidades mostravam maior liberação de fibrilas e se adensavam mais, reforçando suas estruturas pela mais forte ligação entre as fibras.

Quadro 22: Resultados para a **Resistência à Tração "Zero Span"** das folhas das polpas não-branqueada, expressa em carga de ruptura (kgf)

Resistência à Tração "Zero Span" – Carga de Ruptura - kgf								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	1,97	2,02	2,32	2,41	2,53	2,70
2	58,0	10	1,93	1,95	2,00	2,10	2,40	2,67
3	52,0	9	2,11	2,10	2,25	2,27	2,30	2,34
4	50,4	11	1,79	2,02	2,36	2,40	2,43	2,48
5	48,4	9	1,77	1,79	1,67	1,70	2,09	2,28
6	42,3	9	1,90	1,79	1,90	2,05	2,20	2,31
7	41,2	10	1,70	1,75	1,80	1,82	1,85	1,94
8	34,2	10	1,50	1,80	1,82	1,85	1,95	2,15
9	31,1	11	1,62	1,78	1,81	1,86	1,90	1,99
10	28,3	9	1,49	1,70	1,80	1,90	1,96	2,00
11	26,9	12	1,86	2,00	2,12	3,01	3,10	3,24
12	26,1	12	1,90	2,20	2,31	2,46	2,62	2,82
13	25,1	11	1,33	2,03	2,15	2,49	2,65	2,70

A resistência à tração "zero span" tem como fundamento teórico a realização do teste de tração com "zero" afastamento entre as garras do dinamômetro. Com isso, a ideia do teste é a de reduzir ao mínimo a influência das ligações entre fibras na expressão da resistência à tração, ficando a responsabilidade para as resistências das fibras e não para as ligações entre elas.

Como era de se esperar, as polpas com maiores valores de número kappa (**acima de 51**) mostraram altas resistências à resistência à tração "zero span". Entretanto, as polpas de valores menores de número kappa (**abaixo de 28**), mas com mais forte ligação entre as fibras, mostraram também adequadas e similares resistências. O que indica que a suposição de que apenas as resistências das fibras individuais são responsáveis pela resistência tração "zero span" não está totalmente adequada.

Quadro 23: Resultados para a **Resistência ao Estouro** das folhas das polpas não-branqueadas (Expresso pelo **Fator de Estouro**)

Resistência ao Estouro - Fator								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	5,4	18,7	27,4	34,7	37,5	40,3
2	58,0	10	7,7	27,0	29,5	32,1	37,1	40,1
3	52,0	9	5,1	29,3	32,1	40,9	43,7	45,0
4	50,4	11	7,3	27,6	31,6	37,4	39,3	40,7
5	48,4	9	7,2	25,8	29,7	35,1	38,6	40,6
6	42,3	9	6,6	23,9	27,8	35,2	36,6	41,0
7	41,2	10	6,7	29,8	30,8	37,5	39,6	42,2
8	34,2	10	6,5	33,8	34,1	40,4	43,1	45,5
9	31,1	11	8,4	32,8	37,9	43,2	43,0	45,3
10	28,3	9	8,1	37,8	38,0	38,3	40,5	41,8
11	26,9	12	8,2	34,8	36,1	41,0	42,6	43,0
12	26,1	12	8,5	36,9	40,6	46,0	47,1	47,3
13	25,1	11	7,9	32,9	40,0	41,2	43,0	43,5

A resistência ao estouro é considerada ser muito dependente das ligações entre fibras. Por essa razão, ela recebe bastante influência do refino. Também se relaciona com a densidade ou peso específico aparente das folhas, pois ao ficarem mais densas, as folhas oferecem condições para que as fibras se liguem mais fortemente na estrutura criada por elas.

Dessa forma, para as polpas não-branqueadas, a resistência ao estouro foi menor para as polpas com número kappa **acima de 52** e maiores para as polpas menos lignificadas, com número kappa **abaixo de 35**.

Também se comprova uma relação inversa da resistência ao estouro com a viscosidade das polpas e com a "coarseness" das fibras, ambas também relacionadas às potencialidades de aumentar/diminuir as ligações entre as fibras nas folhas.

Quadro 24: Resultados para a **Resistência ao Rasgo** das folhas das polpas não-branqueadas (Expresso pelo **Fator de Rasgo**)

Resistência ao Rasgo - Fator								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	72	270	250	232	222	190
2	58,0	10	71	274	265	241	225	198
3	52,0	9	89	273	259	205	190	185
4	50,4	11	108	250	256	213	198	190
5	48,4	9	78	238	230	225	195	180
6	42,3	9	78	230	241	208	191	181
7	41,2	10	82	256	248	233	196	186
8	34,2	10	75	266	251	221	189	160
9	31,1	11	76	258	240	215	190	180
10	28,3	9	90	253	247	237	200	186
11	26,9	12	102	232	245	205	185	176
12	26,1	12	89	260	240	200	190	188
13	25,1	11	118	245	246	240	185	173

Foi bastante acertada a decisão de avaliar o refino das polpas pelos aumentos de números fixos de graus Schopper Riegler em relação ao valor inicial de cada uma delas. Essa forma de análise permitiu se perceber que um refino bem reduzido, gerando aumento de 1 ou 2 ºSR para todas as polpas, favoreceu que se atingissem os melhores valores de resistência ao rasgo em todas elas. A seguir, com aumentos de 5 ºSR, a resistência começa a cair e depois essas quedas se intensificam com a continuidade do refino. Portanto, se o objetivo for ganhar resistência ao rasgo, esqueça-se de utilizar condições severas e intensas para a refinação. Quanto menos se danificar as fibras, melhores podem ser as resistências ao rasgamento, pois o fator de rasgo é bastante dependente da resistência das fibras individuais. Atente-se que o nível zero refino mostrava valores bem inferiores aos obtidos com o aumento de apenas 1 ºSR. Logo, o refino suave para desenvolvimento de resistência ao rasgo é fundamental, pois ele deve ser mínimo e adequado de forma a combinar idealmente as resistências das fibras individuais com algum aumento das ligações entre as fibras. Misturas de polpas podem ser alternativas interessantes para ganhos concomitantes entre as diversas propriedades nas folhas de papel.

Quadro 25: Resultados para a **Resistência ao Dobramento** das folhas das polpas não-branqueadas (Expresso pelo **Número de Dobras Duplas**)

Resistência ao Dobramento – Número de Dobras Duplas								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	2	104	131	407	614	1045
2	58,0	10	1	122	165	333	754	906
3	52,0	9	1	190	312	507	850	1070
4	50,4	11	1	169	249	512	590	908
5	48,4	9	2	190	304	640	813	1152
6	42,3	9	2	156	300	578	802	1024
7	41,2	10	2	233	333	685	849	1160
8	34,2	10	1	310	362	654	907	1221
9	31,1	11	2	334	526	793	871	1004
10	28,3	9	3	289	428	650	789	899
11	26,9	12	2	219	347	509	532	789
12	26,1	12	2	237	352	677	699	806
13	25,1	11	2	213	278	765	890	900

A resistência ao dobramento é considerada ser muito dependente das ligações entre fibras. Por essa razão, ela recebe bastante influência do refino. Também se relaciona com a densidade ou peso específico aparente das folhas, pois ao ficarem mais densas, as folhas oferecem condições para que as fibras se liguem mais fortemente na estrutura criada entre elas.

Dessa forma, para as polpas não-branqueadas, a resistência ao dobramento foi inicialmente menor para as polpas com número kappa **acima de 52** e maiores para as polpas menos lignificadas, com número kappa **abaixo de 30**. Porém, como a resistência ao dobramento também é afetada pela ligação entre as fibras, com a evolução do refino para valores mais elevados de ºSR, os valores cresceram para todas as polpas, até mesmo para as mais lignificadas.

4.17: **Propriedades óticas das celuloses não-branqueadas em função do refino em moinho tipo Jokro**

As seguintes propriedades óticas foram determinadas nas folhas de papel obtidas em laboratório:

- **Alvura (R_{∞})**, expressa em percentual com base a um padrão normativo
- **Opacidade de contraste ("contrast ratio" ou $C_{0,89}$)**, conforme normativa da TAPPI T 425

A opacidade de contraste, conforme a norma é definida como uma relação entre reflectâncias:

$$C_{0,89} = 100 \times \left(\frac{R_0}{R_{0,89}} \right)$$

Onde:

$C_{0,89}$ = Opacidade de contraste, em percentual

R_0 = Reflectância difusa de uma folha de papel apoiada sobre um corpo preto absoluto

$R_{0,89}$: Reflectância de uma folha de papel apoiada sobre um corpo padronizado que tenha um reflectância de 89% nessas condições de ensaio

⇒ **Opacidade de impressão ("printing opacity")**, conforme normativa da TAPPI T 425

A opacidade de impressão é definida como a relação percentual entre as seguintes reflectâncias:

$$Opacidade(\%) = \frac{R_0}{R_{\infty}} \times 100$$

R_0 = Reflectância difusa de uma folha de papel apoiada sobre um corpo preto absoluto

R_{∞} : Reflectância de uma folha de papel apoiada sobre um conjunto de folhas desse mesmo papel e que não permite que a luz atravesse através dessas folhas

Quadro 26: Resultados para **Alvura** das folhas das polpas não-branqueadas (%)

Alvura (%)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	28,8	27,8	27,6	27,0	27,3	27,9
2	58,0	10	30,9	28,2	28,7	28,3	28,6	28,5
3	52,0	9	31,7	29,3	29,2	29,9	29,0	28,9
4	50,4	11	31,9	29,5	29,0	29,4	29,1	29,0
5	48,4	9	31,8	29,2	29,0	28,9	29,1	29,0
6	42,3	9	32,1	29,3	29,1	29,3	28,9	29,1
7	41,2	10	33,0	29,3	29,0	28,9	29,1	28,6
8	34,2	10	32,6	29,6	29,3	29,1	29,0	28,5
9	31,1	11	33,7	30,0	29,5	29,4	29,3	29,1
10	28,3	9	35,4	32,1	31,2	30,1	31,0	30,9
11	26,9	12	35,4	31,9	31,0	31,1	30,9	30,8
12	26,1	12	35,4	31,3	31,4	31,0	30,8	30,6
13	25,1	11	36,6	32,5	32,9	32,0	32,0	31,8

Como esperado em função dos conhecimentos práticos e teóricos acumulados, as folhas de polpas com maiores número kappa (e consequentemente, maiores teores de lignina) apresentaram as menores alvuras e as de menores números kappa, as maiores. Portanto, a deslignificação das polpas em condições controladas de polpação pode atuar também na melhoria da alvura da polpa.

Quadro 27: Resultados para **Opacidade de Contraste** das folhas das polpas não-branqueadas (%)

Opacidade de Contraste (%)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 1ºSR	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 20ºSR
1	71,1	10	91,7	90,6	89,3	88,6	88,4	88,1
2	58,0	10	91,4	89,7	88,6	87,5	87,0	86,9
3	52,0	9	91,5	88,9	88,5	88,1	88,0	87,9
4	50,4	11	91,5	88,9	88,7	88,3	87,9	87,8
5	48,4	9	91,2	88,0	87,5	87,3	87,0	86,7
6	42,3	9	91,7	87,5	87,1	87,0	86,8	87,0
7	41,2	10	91,3	87,8	87,6	87,5	87,0	86,8
8	34,2	10	91,4	87,1	86,9	86,7	86,6	86,2
9	31,1	11	91,7	87,2	87,0	86,8	86,3	85,7
10	28,3	9	91,4	87,8	87,4	87,0	86,9	86,0
11	26,9	12	91,5	87,5	87,3	87,2	86,4	85,8
12	26,1	12	91,4	87,7	87,1	86,7	86,6	86,1
13	25,1	11	91,3	87,5	87,0	86,9	86,3	86,1

Todas as treze polpas, sem refino algum, mostravam valores de opacidade de contraste muito próximos ($91,5 \pm 0,3\%$). Porém, com o aumento do refino, as polpas de números kappa mais elevados, **acima de 50**, mostravam resultados melhores de opacidade de contraste do que as polpas com menores teores de lignina. Com certeza, essas diferenças se devem à forma e à integridade das fibras na estrutura das folhas. Aos níveis maiores de número kappa, as folhas se mostram mais volumosas e isso deve ter ajudado na dispersão e reflexão da luz e um aumento de seus respectivos R0. Além disso, as folhas mais densas das polpas com números kappa **inferiores a 35**, resultaram em valores mais altos de R0,89 (pela maior facilidade de passagem dos raios de luz), determinando assim valores mais baixos de opacidade de contraste.

Quadro 28: Resultados para **Opacidade de Impressão** das folhas das polpas não-branqueadas (%)

Opacidade de Impressão (%)								
Nº Cozimento	Nº Kappa	°SR Inicial	Zero refino	Δ 1°SR	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 20°SR
1	71,1	10	96,9	96,6	96,5	96,4	95,9	95,7
2	58,0	10	96,4	95,5	95,0	94,8	94,7	94,9
3	52,0	9	96,6	96,0	95,9	95,5	94,7	94,8
4	50,4	11	96,8	96,1	95,7	95,6	95,0	94,8
5	48,4	9	96,2	95,6	95,0	94,8	94,6	94,4
6	42,3	9	95,8	95,5	95,9	94,9	95,0	94,6
7	41,2	10	95,9	95,3	95,2	95,0	94,8	94,7
8	34,2	10	95,7	95,0	94,7	94,4	94,1	93,6
9	31,1	11	95,9	95,1	94,7	94,6	95,5	94,1
10	28,3	9	96,0	95,4	94,9	94,7	94,6	94,0
11	26,9	12	95,8	94,8	94,5	94,4	94,4	94,2
12	26,1	12	96,0	94,6	94,5	94,4	94,0	93,9
13	25,1	11	95,9	95,0	94,8	94,5	94,0	93,5

As treze polpas, sem refino algum, mostravam valores de opacidade de impressão próximos e elevados ($96,3 \pm 0,6\%$). Porém, com o aumento do refino, as polpas de números kappa mais elevados mostravam resultados melhores de opacidade de impressão do que as polpas com menores teores de lignina. Mais uma vez, essas diferenças devem ter sido resultantes da forma de ligação e da integridade das fibras na estrutura das folhas. Aos níveis maiores de número kappa, as folhas se mostram mais volumosas e isso deve ter ajudado na dispersão e reflexão da luz e um aumento de seus respectivos R0.

4.18: Branqueamento das celuloses por sequência $CE_1H_1E_2H_2P$

Após avaliações das polpas não-branqueadas, a próxima etapa do estudo foi obter polpas branqueadas ao mesmo intervalo de alvura e viscosidade, sendo os mesmos definidos como:

Alvura: $82.0 \pm 1,0 \%$

Viscosidade: 9 ± 1 cps

Alvura após reversão: $71,5 \pm 1,5 \%$

Número de cor posterior: $3,25 \pm 0,75$

Número de permanganato após CE_1 : 4 a 12

Alvura após CE_1H_1 : $67 \pm 4 \%$

Viscosidade após CE_1H_1 : 15 ± 2 cps

Na época de execução do trabalho experimental, o dióxido de cloro ainda era de uso e conhecimento de muitas poucas empresas. Apenas a Papel e Celulose Catarinense, uma empresa do grupo Klabin, e a Suzano Papel e Celulose o utilizavam em suas unidades em Correia Pinto (SC) e Suzano (SP), respectivamente. Os novos projetos de fábricas de celulose para exportação, que entrariam em operações a partir de 1976, já possuíam sequências contendo um ou mais estágios de dióxido de cloro. A produção de dióxido de cloro nos laboratórios de pesquisa da época, também era encarada como perigosa. Dessa forma, optou-se para essa pesquisa por uma sequência com seis estágios do tipo **$CE_1H_1E_2H_2P$** . Com esse tipo de sequência raramente se obtinham alvuras acima de 85% para polpas branqueadas de coníferas.

Como o branqueamento deveria resultar em polpas brancas finais semelhantes em alvura e viscosidade, foram desenvolvidas preliminarmente algumas equações para calcular as adições de cloro ativo e soda cáustica em alguns dos estágios. Essas equações tinham sido desenvolvidas com base no número de permanganato das polpas e não como número kappa. Por essa razão, o controle da lignina residual nesses estágios foi realizado através do número de permanganato. As equações têm como objetivo determinar as cargas de produtos químicos base percentual do produto ativo e da polpa não-branqueada absolutamente seca que está entrando no branqueamento.

Estágio C de Cloração Ácida:

$$\%Cl_2 = - 0,62967 + 0,293379 (N^\circ KMnO_4)$$

Estágio E1 de Extração Alcalina:

$$\% \text{NaOH} = 1,2649 + 0,2695 (\% \text{Cl}_2)$$

Estágio H1 de Hipocloração:

$$\% \text{Cl}_2 = - 0,76116 + 0,4108 (\text{N}^\circ \text{KMnO}_4)$$

Estágio H2 de Hipocloração:

$$\% \text{Cl}_2 = 5,9981 - 0,0714 (\text{N}^\circ \text{KMnO}_4)$$

As demais variáveis nos diversos estágios foram mantidas constantes, a saber:

C – Cloração Ácida

Consistência: 3%

Tempo: 60 minutos

Temperatura: Ambiente (aproximadamente 25°C)

pH final: $2 \pm 0,1$

E1 – Primeira Extração Alcalina

Consistência: 10%

Tempo: 120 minutos

Temperatura: 60°C

H1 – Primeira Hipocloração

Consistência: 10%

Tempo: 180 minutos

Temperatura: 50°C

pH final: > 10

E2 – Segunda Extração Alcalina

%NaOH: 0,5%

Consistência: 10%

Tempo: 120 minutos

Temperatura: 60°C

H2 – Segunda Hipocloração

Consistência: 10%

Tempo: 180 minutos

Temperatura: 50°C

pH final: > 10

P – Peroxidação

%H₂O₂: 0,25%

Consistência: 10%

Tempo: 120 minutos

Temperatura: 60°C

Algumas das condições aplicadas e alguns dos resultados de cada etapa dos branqueamentos e de rendimentos/consumos obtidos para as polpas finais estão mostrados nos Quadros 29 a 36.

Quadro 29: Condições e resultados dos dois primeiros estágios C e E1 do branqueamento das celuloses

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO ₄	Cloração 1		Extração Alcalina 1		
			%Cl ₂ Aplicado	%Cl ₂ Consumido	%NaOH Aplicado	%NaOH Consumido	Nº KMnO ₄
1	71,1	34,7	9,72	9,67	3,88	3,37	10,9
2	58,0	32,0	8,92	8,88	3,67	3,38	11,4
3	52,0	31,1	8,29	8,24	3,50	2,84	8,9
4	50,4	29,9	8,29	7,51	3,50	2,20	6,8
5	48,4	29,7	8,23	7,88	3,48	2,78	7,3
6	42,3	27,9	7,70	7,01	3,34	2,75	8,2
7	41,2	27,4	7,54	7,40	3,30	2,68	4,7
8	34,2	23,8	6,47	6,29	3,00	2,19	4,7
9	31,1	17,9	4,71	4,56	2,53	1,70	5,6
10	28,3	17,7	4,65	4,54	2,52	1,78	4,8
11	26,9	17,2	4,50	4,25	2,48	1,62	5,1
12	26,1	17,0	4,44	3,98	2,46	1,53	5,3
13	25,1	16,7	4,35	4,03	2,44	1,50	4,5

Apesar das mais elevadas cargas de cloro ativo e de soda cáustica sobre as polpas com número kappa acima de 42, os resultados para o número de permanganato dessas polpas após os estágios CE1 foram mais elevados (maiores do que 7,3) do que os obtidos para as polpas com número kappa inicial abaixo de 42 (menores do que 5,6).

Isso significou que as polpas com maiores número kappa deveriam continuar a receber maiores dosagens de produtos químicos nos estágios subsequentes. Algo que, de certa forma, poderia vir a comprometer algumas de suas propriedades de resistência.

Quadro 30: Condições e resultados dos estágios H1 e E2 do branqueamento das celuloses

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Hipocloração 1				Extração Alcalina 2	
			%Cl2 Aplicado	%Cl2 Consumido	% Alvura	Viscosi- dade	%NaOH Aplicado	%NaOH Consumido
1	71,1	34,7	3,72	3,71	65,5	17,0	0,5	0,22
2	58,0	32,0	3,92	3,22	69,8	16,1	0,5	0,25
3	52,0	31,1	2,89	2,83	68,5	17,2	0,5	0,28
4	50,4	29,9	2,03	2,02	66,2	15,4	0,5	0,19
5	48,4	29,7	2,24	2,21	69,0	16,7	0,5	0,27
6	42,3	27,9	2,61	2,39	69,0	15,9	0,5	0,25
7	41,2	27,4	1,17	1,16	65,5	15,1	0,5	0,22
8	34,2	23,8	1,17	1,16	67,3	15,3	0,5	0,22
9	31,1	17,9	1,54	1,49	69,0	16,3	0,5	0,32
10	28,3	17,7	1,21	1,20	69,5	16,1	0,5	0,25
11	26,9	17,2	1,33	1,32	71,5	15,8	0,5	0,31
12	26,1	17,0	1,42	1,40	66,2	17,0	0,5	0,38
13	25,1	16,7	1,08	1,06	63,0	16,2	0,5	0,38

O Quadro 30 continuou a mostrar cargas químicas no branqueamento mais elevadas para as polpas com número kappa inicial acima de 42, como uma necessidade para se atingir as alvuras estipuladas ao final do branqueamento. Isso foi ainda mais crítico para as polpas dos cozimentos de números 1 e 2.

Quadro 31: Condições e resultados dos estágios H2 e P do branqueamento das celuloses

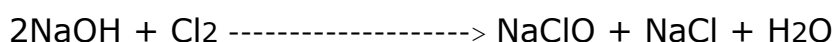
Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Hipocloração 2		Peroxidação	
			%Cl2 Aplicado	%Cl2 Consumido	%H2O2 Aplicado	%H2O2 Consumido
1	71,1	34,7	1,32	1,21	0,25	0,15
2	58,0	32,0	1,01	0,96	0,25	0,15
3	52,0	31,1	0,96	0,95	0,25	0,15
4	50,4	29,9	1,27	1,25	0,25	0,23
5	48,4	29,7	1,07	1,04	0,25	0,15
6	42,3	27,9	1,07	0,97	0,25	0,16
7	41,2	27,4	1,32	1,08	0,25	0,12
8	34,2	23,8	1,19	1,10	0,25	0,15
9	31,1	17,9	1,07	1,03	0,25	0,17
10	28,3	17,7	1,04	1,00	0,25	0,12
11	26,9	17,2	0,89	0,88	0,25	0,13
12	26,1	17,0	1,29	1,10	0,25	0,18
13	25,1	16,7	1,50	1,22	0,25	0,18

O Quadro 31 já reflete que as cargas químicas para as treze polpas em estudo já estavam dentro das necessidades e que se poderia com elas se chegar às especificações de alvura previamente estabelecidas para a pesquisa.

Quadro 32: Carga e consumo de cloro ativo e soda cáustica (somatório para todos os estágios do branqueamento) - em kg/tas polpa branqueada resultante

Observações:

Cargas e consumos de cloro ativo e de soda cáustica são única e exclusivamente as quantidades (referidas em cloro ativo ou soda cáustica) para os compostos desses tipos usados no branqueamento. Não está incluído o que se consumiria de cloro e soda para a produção de hipoclorito de sódio, valores que estariam computados em uma outra operação industrial na área de planta química.



Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO 4	Cloro Ativo Total (exceto cloro para gerar hipo)		Soda Cáustica Total (exceto soda para gerar hipo)	
			Cl2 Ativo Aplicado (kg/tas pb)	Cl2 Ativo Consumido (kg/tas pb)	NaOH Aplicada (kg/tas pb)	NaOH Consumida (kg/tas pb)
1	71,1	34,7	175,3	173,3	52,02	42,64
2	58,0	32,0	160,7	151,5	48,38	42,11
3	52,0	31,1	136,9	135,5	45,09	35,17
4	50,4	29,9	128,9	119,9	44,49	32,58
5	48,4	29,7	127,1	122,6	43,83	33,59
6	42,3	27,9	125,3	114,2	42,29	33,04
7	41,2	27,4	119,0	105,7	41,67	31,80
8	34,2	23,8	99,4	96,3	39,41	27,14
9	31,1	17,9	77,9	75,3	32,23	21,49
10	28,3	17,7	73,7	72,0	32,26	21,69
11	26,9	17,2	71,5	68,6	31,70	20,53
12	26,1	17,0	76,7	69,8	31,86	20,55
13	25,1	16,7	73,2	66,7	31,08	19,87

(kg/tas pb) = kg de produto branqueador ativo por tonelada absolutamente seca de polpa branqueada produzida

As diferenças de cargas químicas aplicadas no branqueamento foram enormes, em função dos números kappa muito diferentes e que correspondiam a teores de lignina residuais nas polpas não-branqueadas variando entre 3,2 e 8,6%. Dessa forma, as cargas químicas aplicadas/consumidas para as polpas com número kappa acima de 45 foram praticamente duas vezes maiores do que as cargas das polpas com número kappa abaixo de 35. Apesar de todas as polpas

terem conseguido atingir as especificações finais para alvura e mostrarem viscosidades entre 8 e 10 centipoises, essas adições químicas drásticas para as polpas de alto número kappa (acima de 50) levaram a algumas situações de comportamentos diferenciados, como será discutido em outro momento desse documento.

Quadro 33: Rendimentos em produção de celulose (não-branqueada e branqueada) – em %

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Rendimentos Polpação & Branqueamento		
			Rendimento Depurado Polpação (%)	Rendimento Polpação (incluindo Reciclagem Rejeitos) (%)	Rendimento branqueamento (somente base polpa não branqueada depurada) – (%)
1	71,1	34,7	43,90	48,42	84,2
2	58,0	32,0	45,41	47,74	86,2
3	52,0	31,1	46,75	48,18	88,7
4	50,4	29,9	46,81	47,18	89,9
5	48,4	29,7	47,35	47,66	90,8
6	42,3	27,9	46,96	47,26	90,8
7	41,2	27,4	46,87	47,32	91,2
8	34,2	23,8	45,67	45,85	88,8
9	31,1	17,9	44,55	44,62	94,0
10	28,3	17,7	43,77	43,78	93,6
11	26,9	17,2	43,89	43,99	94,0
12	26,1	17,0	43,14	43,39	92,9
13	25,1	16,7	43,46	43,62	94,6

Para a produção do Quadro 33 acima, foram criados dois tipos de rendimentos para todo o processo, envolvendo a polpação e o branqueamento.

Um dos rendimentos considerava apenas a polpa depurada como o produto da polpação. É uma espécie de rendimento laboratorial, pois na prática industrial, os rejeitos gerados na depuração da polpa acabam retornando ao processo de polpação juntando-se com novos cavacos e se convertem em polpa útil. Dessa forma e adicionalmente, consideramos realizar um cálculo de geração de polpa a partir do teor de rejeito de cada cozimento. Admitiu-se um rendimento de 70% para a conversão de cada uma das quantidades de rejeito em polpa útil para ser agregado ao produto líquido da polpação. Evidentemente é uma estimativa empírica e baseada nas experiências do autor da tese em outras pesquisas que realizou. Dessa forma, foi possível se fazerem comparações para

duas imaginadas situações: sem reciclagem dos rejeitos para recozimento e com esse retorno, calculado de forma matemática.

Definitivamente, a recirculação de rejeitos ao digestor mostrou rendimentos melhorados para as polpas com maiores número kappa. Abaixo de número kappa 35, como as polpações resultaram em níveis de rejeitos mais baixos e semelhantes, os resultados desses dois tipos de rendimentos foram quase equivalentes.

Quadro 34: *Rendimentos totais (Polpação + Branqueamento) em produção de celulose branqueada (sem e com reciclagem dos rejeitos do cozimento) – em %*

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Rendimentos Totais	
			Rendimento Total Polpear + Branquear (%)	Rendimento Total Incluindo Reciclagem Rejeitos Polpação (%)
1	71,1	34,7	37,0	40,8
2	58,0	32,0	39,1	41,2
3	52,0	31,1	41,5	42,7
4	50,4	29,9	42,1	42,4
5	48,4	29,7	43,0	43,3
6	42,3	27,9	42,6	42,9
7	41,2	27,4	42,7	43,2
8	34,2	23,8	40,6	40,8
9	31,1	17,9	41,9	42,0
10	28,3	17,7	41,0	41,1
11	26,9	17,2	41,3	41,4
12	26,1	17,0	40,1	40,3
13	25,1	16,7	41,1	41,3

Os melhores rendimentos em produção de polpas branqueadas foram obtidos para os cozimentos que resultaram em polpas não-branqueadas de **números kappa possivelmente entre 35 e 50**.

Razões para esses valores melhores: redução dos teores de rejeitos para cerca de 0,5% nas polpas após digestor e adequados rendimentos de polpação e de branqueamento, em função de condições menos agressivas nessas situações intermediárias de designificação nos cozimentos.

Quadro 35: Consumos de madeira (base peso/peso) para produção de celulose branqueada (sem e com reciclagem dos rejeitos do cozimento)

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Consumos de madeira tas madeira/tas polpa branca	
			Consumo de madeira Sem a reciclagem de rejeitos (tas/tas pb)	Consumo de madeira Incluindo Reciclagem Rejeitos Polpação (tas/tas pb)
1	71,1	34,7	2,70	2,45
2	58,0	32,0	2,55	2,43
3	52,0	31,1	2,41	2,34
4	50,4	29,9	2,38	2,36
5	48,4	29,7	2,33	2,31
6	42,3	27,9	2,34	2,33
7	41,2	27,4	2,34	2,31
8	34,2	23,8	2,47	2,45
9	31,1	17,9	2,39	2,38
10	28,3	17,7	2,44	2,43
11	26,9	17,2	2,42	2,42
12	26,1	17,0	2,50	2,48
13	25,1	16,7	2,43	2,42

(tas/tas pb) = toneladas de madeira por tonelada absolutamente seca de polpa branqueada produzida

Quadro 36: Consumos de madeira (base volume/peso) para produção de celulose branqueada (sem e com reciclagem dos rejeitos do cozimento)

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Consumos de madeira m³ madeira/tas polpa branca	
			Consumo de madeira Sem a reciclagem de rejeitos (m³/tas pb)	Consumo de madeira Incluindo Reciclagem Rejeitos Polpação (m³/tas pb)
1	71,1	34,7	5,83	5,30
2	58,0	32,0	5,52	5,23
3	52,0	31,1	5,22	5,06
4	50,4	29,9	5,15	5,11
5	48,4	29,7	5,04	5,00
6	42,3	27,9	5,06	5,01
7	41,2	27,4	5,06	5,00
8	34,2	23,8	5,35	5,30
9	31,1	17,9	5,17	5,15
10	28,3	17,7	5,25	5,26
11	26,9	17,2	5,24	5,24
12	26,1	17,0	5,41	5,32
13	25,1	16,7	5,30	5,23

(m³/tas pb) = metros cúbicos de madeira por tonelada absolutamente seca de polpa branqueada produzida

Os resultados dos Quadros 35 e 36 confirmam que os menores consumos de madeira para a produção de polpas branqueadas usando as condições dessa pesquisa ocorreram para as situações de polpação dos cozimentos intermediários que produziram polpas não-branqueadas com números kappa **possivelmente entre 35 e 50**. Resumidamente: as formas mais interessantes de reduzir consumos de madeira na produção de celulose branqueada, da forma como se executou nessa pesquisa, foram aquelas que fugiam dos extremos da deslignificação pela polpação kraft. Essas evidências não devem ser consideradas como sugestões de aplicação ou indicação, pois quaisquer decisões precisam levar também em conta as propriedades gerais das polpas sendo obtidas.

4.19: Qualidade das celulosas branqueadas conforme a sequência CE₁H₁E₂H₂P

Quadro 37: Resultados da qualidade estética das polpas branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO ₄	Qualidade das Polpas Branqueadas				
			% Alvura	% Alvura Após Reversão	Relação Alvuras Revert./Ini cial	Viscosid ade (cps)	Número de Cor Posterior
1	71,1	34,7	81,4	71,4	0,877	9,5	3,60
2	58,0	32,0	82,4	71,4	0,867	8,0	3,85
3	52,0	31,1	81,7	73,9	0,904	9,0	2,56
4	50,4	29,9	81,1	72,1	0,889	8,1	2,93
5	48,4	29,7	81,7	72,1	0,882	9,3	3,35
6	42,3	27,9	83,0	72,3	0,870	8,0	3,56
7	41,2	27,4	83,0	72,9	0,878	8,1	3,30
8	34,2	23,8	81,0	73,0	0,901	8,2	2,77
9	31,1	17,9	81,0	71,7	0,885	8,9	3,36
10	28,3	17,7	82,6	72,9	0,882	8,1	3,20
11	26,9	17,2	82,7	71,9	0,869	8,0	3,68
12	26,1	17,0	81,5	71,5	0,877	9,5	3,77
13	25,1	16,7	81,2	71,7	0,883	8,4	3,03

Os resultados do Quadro 37 confirmam que o planejamento experimental acabou por oferecer polpas branqueadas com qualidades similares para as treze situações avaliadas. Os resultados que geralmente identificam a qualidade comercial de polpas branqueadas foram praticamente similares e dentro de faixas estreitas de variação, conforme a seguir:

Alvura: $82.0 \pm 1,0$ %

Viscosidade: 9 ± 1 cps

Alvura após reversão: $71,5 \pm 1,5$ %

Número de cor posterior: $3,25 \pm 0,75$

Quadro 38: Resultados de avaliações químicas das polpas branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Análises Químicas Polpas Branqueadas		
			Teor Alfa-celulose (%)	Teor Pentosanas (%)	Solúveis NaOH 1% (%)
1	71,1	34,7	89,6	15,8	3,01
2	58,0	32,0	89,3	14,2	3,29
3	52,0	31,1	89,5	14,2	3,31
4	50,4	29,9	89,0	15,2	2,62
5	48,4	29,7	89,2	14,2	2,16
6	42,3	27,9	88,9	15,5	2,38
7	41,2	27,4	89,6	15,3	2,20
8	34,2	23,8	89,4	14,2	2,47
9	31,1	17,9	89,3	14,6	2,74
10	28,3	17,7	90,0	14,8	2,99
11	26,9	17,2	90,1	15,0	2,04
12	26,1	17,0	90,5	14,2	1,74
13	25,1	16,7	90,2	15,2	1,85

As composições químicas relativamente às porcentagens de carboidratos remanescentes nas polpas branqueadas foram relativamente semelhantes e variaram dentro de faixas normais para esse tipo de celuloses brancas de fibras longas de coníferas.

Teor de alfa-celulose: 90 ± 1 %

Teor de pentosanas: $15 \pm 0,8$ %

Por outro lado, para os ensaios de solubilidade em NaOH 1% das polpas branqueadas foi verificado um comportamento distinto para as polpas que originalmente possuíam números kappa **acima de 52** (cozimentos 1 a 3) e os de polpas originalmente com menores números kappa, **entre 25 e 27** (cozimentos 11 a 13).

As polpas de números kappa maiores mostraram solubilidades em soda cáustica a 1% maiores do que as que tinham menores número kappa originalmente. Talvez isso possa ser explicado pela maior degradação de cadeias de hemiceluloses como resultado das cargas químicas elevadas nos branqueamentos das polpas designificadas a maiores números kappa.

4.20: Resultados das avaliações moleculares das polpas branqueadas

Quadro 39: Resultados de avaliações moleculares das polpas branqueadas

Nº Cozimento	Nº Kappa	Nº KMnO4	Análises Moleculares Polpas Branqueadas		
			Viscosidade (cps)	Grau de Polimerização	Comprimento Médio Cadeia Celulósica (µm)
1	71,1	34,7	9,5	898	0,47
2	58,0	32,0	8,0	845	0,44
3	52,0	31,1	9,0	880	0,46
4	50,4	29,9	8,1	848	0,44
5	48,4	29,7	9,3	890	0,46
6	42,3	27,9	8,0	845	0,44
7	41,2	27,4	8,1	848	0,44
8	34,2	23,8	8,2	853	0,45
9	31,1	17,9	8,9	876	0,46
10	28,3	17,7	8,1	848	0,44
11	26,9	17,2	8,0	845	0,44
12	26,1	17,0	9,0	880	0,46
13	25,1	16,7	8,4	848	0,44

Apesar da não utilização nessa pesquisa de avaliações estatísticas, os resultados para as propriedades moleculares das polpas branqueadas foram tecnicamente equivalentes e indicam que os branqueamentos conduziram a polpas relativamente homogêneas frente a esses indicadores de qualidade.

4.21: Resultados das resistências à tração (ruptura) das fibras individuais das polpas não branqueadas e branqueadas

Quadro 40: Resultados de avaliações da resistência à tração das fibras individuais (polpas não-branqueadas comparativamente às branqueadas)

Nº Cozimento	Nº Kappa Original	Resistências de Fibras Individuais			
		Carga de Ruptura (Grama-força - gf)		Carga Específica de Ruptura (mgf/(μm^2))	
Polpas Originais		Fibra Não- Branqueada	Fibra Branqueada	Fibra Não- Branqueada	Fibra Branqueada
1	71,1	38,8	23,7	77,6	45,8
2	58,0	39,0	22,2	78,9	43,4
3	52,0	32,0	23,0	66,7	42,6
4	50,4	29,5	21,0	56,4	41,5
5	48,4	30,4	18,6	58,5	37,6
6	42,3	28,1	17,3	51,2	32,6
7	41,2	27,2	21,0	50,1	33,4
8	34,2	25,0	20,2	46,3	34,7
9	31,1	20,4	14,4	44,5	27,7
10	28,3	21,0	14,5	37,1	26,1
11	26,9	21,9	14,0	35,7	25,5
12	26,1	20,2	15,0	36,6	27,0
13	25,1	18,2	12,2	35,0	23,5

Valores médios de 10 fibras integras e amostradas ao acaso

Os resultados das medições das resistências à tração das fibras individuais registraram reduções importantes nessas resistências em duas direções:

- ✓ Com a redução do número kappa de 71,1 a 25,1, as perdas de resistências das fibras, tanto na carga de ruptura como carga específica suportada pelas paredes celulares, foram de praticamente 50%. Isso tanto para as polpas não-branqueadas como para as branqueadas.
- ✓ O branqueamento também causou reduções importantes nessas resistências para cada uma das polpas dos treze cozimentos.

Em resumo, conforme se exigiam maiores níveis de remoção de lignina nas polpações, as resistências das fibras diminuía. E as polpas não-branqueadas, quando submetidas ao branqueamento, também mostraram reduções importantes para essas resistências das fibras individuais, em todas as situações de polpas.

4.22: Refino e formação de folhas para ensaios físico-mecânicos e óticos das celuloses branqueadas

As celuloses branqueadas foram refinadas em moinho laboratorial do tipo Jokro a sete tempos de moagem, em intervalos de tempos que variaram conforme cada celulose, frente ao efeito das condições anteriores de polpação e de branqueamento. O grau de refino foi expresso como grau Schopper Riegler (°SR).

As folhas para os ensaios foram obtidas em formador de folhas e secador do tipo Koethen Rapid e com gramatura objetivada de 60 g/m². A seguir, foram climatizadas em ambiente padronizado a 20 ± 2°C de temperatura e 65% ± 2% de umidade relativa.

Os seguintes ensaios ou determinações foram realizados e calculados conforme a norma TAPP T 220:

- *Gramatura*: expressa em gramas por metro quadrado (para cálculos)
- *Tempo de refino da polpa no moinho Jokro, em minutos*
- *Peso específico aparente*: expresso em gramas por centímetro cúbico
- *Volume específico aparente*: expresso em centímetros cúbicos por grama
- *Espessura*: expressa em micrômetros (para cálculos)
- *Carga de ruptura*: expressa em quilogramas-força (para cálculos)
- *Esticamento*: expresso em percentual de alongamento ou alongação
- *Resistência à tração*: expressa pelo comprimento de auto-ruptura em quilômetros
- *Resistência à tração "zero span"*: expressa em carga de ruptura (kgf)
- *Resistência ao estouro ou arrebentamento*: expresso pelo fator de estouro em equipamento "Müllen" (fator sem unidades)
- *Resistência ao rasgo*: expresso pelo fator de rasgo em equipamento "Elmendorf" (fator sem unidades)

- *Resistência ao dobramento*: expresso pelo número de dobras duplas em equipamento conforme proposto por Louis Schopper.

As propriedades físico-mecânicas foram interpretadas pela comparação entre as treze celulosas com seus distintos valores de número kappa. As comparações foram realizadas de maneira singular, pois queria se entender muito bem como as propriedades variavam conforme o refino acontecia e o grau de refino aumentava. Assim sendo, as comparações foram feitas com base no acréscimo do grau de refino em relação ao seu valor na polpa não refinada. Isso para cada propriedade avaliada, tomando-se como referência inicial o grau de refino da celulose não refinada. Logo, as comparações não foram feitas a um valor fixo de grau de refino, mas em relação ao aumento com o refino de números determinados de graus Schopper Riegler. Ainda que muitos pesquisadores não se simpatizem muito com o grau Schopper Riegler, ele é ainda uma das principais formas de se avaliar o desenvolvimento do refino das polpas.

Foram então realizadas comparações para as seguintes situações pré-estabelecidas:

- *Grau de refino ao tempo zero de refino*, ou seja, para ensaios realizados em folhas de celulose que não tenham sofrido refino algum (referência X).
- $\Delta(y-x)$ = Variação entre dois pontos de refinação: sem refinação (X) e com n pontos de refino (Y)

Foram pré-estabelecidos então os seguintes pontos de comparação:

X = sem refinação alguma (zero refino)

$\Delta 2$ = com acréscimo de 2 °SR em relação a X

$\Delta 5$ = com acréscimo de 5 °SR em relação a X

$\Delta 10$ = com acréscimo de 10 °SR em relação a X

$\Delta 15$ = com acréscimo de 15 °SR em relação a X

$\Delta 25$ = com acréscimo de 25 °SR em relação a X

Essa forma de comparar as polpas foi criada para poder entender o refino com base nas propriedades iniciais da polpa sem refino algum. Tinha-se também o objetivo de poder esclarecer o que aconteceria com as propriedades físico-mecânicas e óticas de polpas branqueadas conforme se utilizassem polpas de mesma madeira, mas obtidas com diferentes graus de deslignificação (número kappa, número de permanganato ou teor de lignina).

4.23: Propriedades físico-mecânicas das celuloses branqueadas em função do refino em moinho tipo Jokro

Quadro 41: Resultados para **Tempo de Refino** para serem atingidos os pontos de comparação entre polpas branqueadas (em minutos)

Tempo de Refino - minutos								
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	16	23	28	34	40
2	58,0	8,0	10	10	16	21	24	33
3	52,0	9,0	9	10	14	23	29	32
4	50,4	8,1	10	9	17	24	28	33
5	48,4	9,3	9	13	21	28	28	37
6	42,3	8,0	10	13	18	24	25	32
7	41,2	8,1	10	14	20	29	32	35
8	34,2	8,2	10	14	18	24	27	34
9	31,1	8,9	11	12	21	26	31	35
10	28,3	8,1	10	10	22	27	32	36
11	26,9	8,0	12	18	23	26	30	37
12	26,1	9,5	10	13	18	20	24	30
13	25,1	8,4	9	9	16	21	26	31

As duas polpas que na forma não-branqueada apresentavam os menores números kappa foram as que refinaram mais rapidamente quando convertidas em polpas branqueadas, conforme as condições utilizadas nessa pesquisa.

A polpa com o maior número kappa, e, portanto, com o menor nível de designificação, foi aquela que tomou mais tempo de refino para desenvolver sua drenabilidade em °SR.

Quadro 42: Resultados para **Peso Específico Aparente** das folhas de polpas branqueadas (g/cm^3)

Peso Específico Aparente - g/cm^3									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 15ºSR	Δ 25ºSR
1	71,1	9,5	11	0,386	0,490	0,541	0,560	0,568	0,580
2	58,0	8,0	10	0,382	0,495	0,530	0,553	0,560	0,581
3	52,0	9,0	9	0,365	0,475	0,518	0,521	0,531	0,570
4	50,4	8,1	10	0,380	0,480	0,526	0,550	0,560	0,580
5	48,4	9,3	9	0,370	0,505	0,528	0,560	0,570	0,595
6	42,3	8,0	10	0,349	0,478	0,503	0,535	0,540	0,566
7	41,2	8,1	10	0,340	0,440	0,510	0,539	0,548	0,574
8	34,2	8,2	10	0,358	0,443	0,521	0,543	0,547	0,562
9	31,1	8,9	11	0,349	0,438	0,531	0,541	0,552	0,569
10	28,3	8,1	10	0,354	0,440	0,532	0,540	0,554	0,560
11	26,9	8,0	12	0,345	0,509	0,530	0,532	0,531	0,566
12	26,1	9,5	10	0,345	0,455	0,490	0,538	0,540	0,561
13	25,1	8,4	9	0,351	0,445	0,498	0,530	0,560	0,558

Curiosamente, e de forma inesperada, as polpas que na forma não-branqueada apresentavam os seus números kappa **superiores a 50**, foram as que tiveram as folhas mais densas após o branqueamento. E as folhas menos densas, foram as polpas brancas cujos números kappa originais nas polpas não-branqueadas eram **inferiores a 30**.

Sentido praticamente oposto em relação aos valores encontrados para as polpas não-branqueadas, conforme Quadro 18. Atribui-se esse modelo de variação aos possíveis danos nas fibras de maiores número kappa pelas altas cargas de cloro ativo e soda cáustica no branqueamento. Entretanto, se ocorreram danos às fibras, foram mais na estrutura tubular delas, tornando-as mais facilmente colapsáveis e achatáveis. Isso porque para as resistências à tração, no sentido do comprimento das fibras, as polpas originais menos deslignificadas apresentaram as maiores resistências à tração das fibras individuais, fossem das polpas não-branqueadas ou branqueadas.

Quadro 43: Resultados para **Volume Específico Aparente** das folhas de polpas branqueadas (cm^3/g)

Volume Específico Aparente - cm^3/g									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 15ºSR	Δ 25ºSR
1	71,1	9,5	11	2,590	2,041	1,848	1,786	1,760	1,724
2	58,0	8,0	10	2,618	2,021	1,886	1,809	1,785	1,721
3	52,0	9,0	9	2,778	2,101	1,931	1,919	1,883	1,754
4	50,4	8,1	10	2,631	2,083	1,912	1,818	1,786	1,724
5	48,4	9,3	9	2,702	1,980	1,894	1,786	1,724	1,681
6	42,3	8,0	10	2,865	2,092	1,989	1,869	1,852	1,766
7	41,2	8,1	10	2,941	2,273	1,960	1,885	1,825	1,712
8	34,2	8,2	10	2,793	2,257	1,919	1,842	1,828	1,779
9	31,1	8,9	11	2,865	2,283	1,883	1,848	1,811	1,757
10	28,3	8,1	10	2,825	2,272	1,880	1,852	1,805	1,786
11	26,9	8,0	12	2,899	1,965	1,886	1,880	1,883	1,767
12	26,1	9,5	10	2,899	2,198	2,041	1,859	1,852	1,782
13	25,1	8,4	9	2,849	2,247	2,008	1,886	1,786	1,792

A propriedade volume específico aparente tem seus valores obtidos a partir do cálculo inverso dos valores de peso específico aparente. Dessa forma, as mesmas suposições e relatos discutidos para o Quadro 42, são aplicáveis para esse Quadro 43. Ou seja, polpas originais de números **acima de 50** mostraram os menores volumes específicos aparentes, enquanto as de números kappa **abaixo de 30** mostravam os maiores.

Como essas duas propriedades (peso e volume específico aparentes) se relacionam com as ligações e contatos entre as fibras nas folhas de papel produzidas, outras propriedades das polpas poderão também ser afetadas por essa razão.

Quadro 44: Resultados para o **Esticamento** das folhas das polpas branqueadas (%)

Esticamento (%)									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 15ºSR	Δ 25ºSR
1	71,1	9,5	11	0,40	1,92	2,54	2,60	2,72	2,86
2	58,0	8,0	10	0,21	1,79	2,40	2,51	2,49	2,52
3	52,0	9,0	9	0,14	1,66	2,02	2,23	2,43	2,48
4	50,4	8,1	10	0,25	1,68	2,34	2,35	2,43	2,45
5	48,4	9,3	9	0,32	2,01	2,47	2,57	2,65	2,71
6	42,3	8,0	10	0,15	1,98	2,43	2,56	2,60	2,72
7	41,2	8,1	10	0,21	1,95	2,78	3,05	3,06	3,21
8	34,2	8,2	10	0,22	2,12	3,06	3,11	3,00	3,25
9	31,1	8,9	11	0,16	1,89	2,43	2,56	2,64	2,72
10	28,3	8,1	10	0,17	2,52	2,65	2,74	2,81	2,86
11	26,9	8,0	12	0,21	2,43	2,52	2,69	2,58	2,60
12	26,1	9,5	10	0,13	1,86	2,28	2,21	2,28	2,35
13	25,1	8,4	9	0,15	1,78	2,24	2,14	2,04	2,29

Não se conseguiu detectar um modelo sistemático de variação no desenvolvimento da propriedade esticamento das tiras de folhas de polpas branqueadas. Nada que pudesse indicar algum favorecimento real, positivo ou negativo, no desenvolvimento dessa propriedade em função das diferenças nos números kappa das polpas originais não-branqueadas.

Quadro 45: Resultados para a **Resistência à Tração** das folhas de polpas branqueadas em comprimento de auto-ruptura (km)

Resistência à Tração – Comprimento de Auto-Ruptura - km									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	1,52	5,05	7,05	7,88	8,05	8,78
2	58,0	8,0	10	2,55	4,71	6,98	7,93	8,03	8,12
3	52,0	9,0	9	2,36	5,54	7,46	8,57	8,93	8,88
4	50,4	8,1	10	2,03	4,67	6,78	7,09	7,65	7,72
5	48,4	9,3	9	1,94	5,53	6,36	6,70	7,54	7,81
6	42,3	8,0	10	1,46	4,79	6,86	7,03	7,00	7,21
7	41,2	8,1	10	1,85	4,46	6,06	7,11	7,45	7,53
8	34,2	8,2	10	1,59	4,68	6,85	7,12	7,17	7,60
9	31,1	8,9	11	1,54	4,76	6,49	6,98	7,12	7,20
10	28,3	8,1	10	1,42	4,42	5,90	6,35	6,54	6,89
11	26,9	8,0	12	1,62	5,00	6,01	6,45	6,89	6,66
12	26,1	9,5	10	1,61	4,33	6,00	6,10	6,15	6,12
13	25,1	8,4	9	1,57	4,50	5,76	6,03	6,10	6,32

As maiores resistências à tração foram notadas para as polpas brancas originadas de polpas não-branqueadas com números kappa **acima de 52**. E os menores valores, para as polpas derivadas de polpas não-branqueadas com números kappa **abaixo de 30**. As resistências das fibras individuais das fibras devem ajudar a explicar essas diferenças de comportamento entre as polpas, assim como os maiores valores de densidade das folhas, o que indica maiores ligações entre as fibras.

Quadro 46: Resultados para a **Resistência à Tração "Zero Span"** das folhas de polpas branqueadas, expressa em carga de ruptura (kgf)

Resistência à Tração "Zero Span" – kgf									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	1,89	2,00	2,20	2,30	2,33	2,35
2	58,0	8,0	10	1,68	1,92	2,05	2,19	2,33	2,65
3	52,0	9,0	9	1,51	1,67	1,80	1,90	1,99	1,98
4	50,4	8,1	10	1,60	1,70	1,74	1,80	1,90	1,91
5	48,4	9,3	9	1,35	1,47	1,50	1,52	1,61	1,64
6	42,3	8,0	10	1,42	1,48	1,52	1,55	1,60	1,65
7	41,2	8,1	10	1,49	1,51	1,53	1,56	1,60	1,62
8	34,2	8,2	10	1,28	1,33	1,37	1,45	1,48	1,50
9	31,1	8,9	11	1,40	1,36	1,40	1,55	1,60	1,69
10	28,3	8,1	10	1,50	1,62	1,65	1,70	1,71	1,73
11	26,9	8,0	12	1,49	1,60	1,68	1,73	1,80	1,89
12	26,1	9,5	10	1,55	1,65	1,70	1,79	1,84	1,90
13	25,1	8,4	9	1,31	1,45	1,65	1,79	1,92	2,03

As maiores resistências à tração "zero span" ocorreram para as polpas originalmente produzidas através dos cozimentos 1 e 2, que resultaram em menores níveis de deslignificação. Atribuíram-se essas superioridades ao fato de serem as polpas com as maiores resistências de fibras individuais obtidas na pesquisa, tanto na forma não-branqueada como branqueada. E adicionalmente, aos valores mais altos de peso específico aparente das folhas brancas, indicando melhores ligações entre as fibras nas respectivas folhas.

Quadro 47: Resultados para a **Resistência ao Estouro** das folhas de polpas branqueadas, expressa como **Fator de Estouro**

Resistência ao Estouro – Fator									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	10,0	41,8	49,8	50,5	53,5	54,6
2	58,0	8,0	10	10,8	35,9	39,9	44,0	45,5	49,7
3	52,0	9,0	9	11,3	38,9	44,7	48,9	50,7	49,5
4	50,4	8,1	10	8,1	25,5	30,8	39,3	38,8	37,9
5	48,4	9,3	9	8,9	30,1	36,2	42,0	42,9	41,8
6	42,3	8,0	10	9,3	22,5	34,3	37,9	38,4	40,0
7	41,2	8,1	10	9,6	30,4	40,6	45,8	44,0	41,2
8	34,2	8,2	10	6,8	21,3	36,9	37,5	37,8	38,0
9	31,1	8,9	11	8,6	26,9	36,6	37,1	37,4	37,2
10	28,3	8,1	10	8,6	25,9	32,9	34,2	35,0	34,2
11	26,9	8,0	12	7,6	29,6	33,3	34,1	35,1	33,8
12	26,1	9,5	10	8,0	20,6	28,8	30,4	29,7	28,0
13	25,1	8,4	9	8,4	21,6	30,3	29,9	31,9	31,1

A resistência ao estouro é uma propriedade das polpas que é definitivamente influenciada por dois fatores: forças de ligações entre as fibras e resistência das fibras individuais. Por essa razão, explicam-se as causas para que as polpas branqueadas mostrassem os melhores resultados para resistência ao estouro para as polpas originadas de cozimentos que resultaram polpas não-branqueadas com números kappa **iguais ou acima de 52**. E os menores resultados para as polpas brancas originadas de cozimentos com números kappa **inferiores a 30**.

Quadro 48: Resultados para a **Resistência ao Rasgo** das folhas de polpas branqueadas, expressa como **Fator de Rasgo**

Resistência ao Rasgo – Fator									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	ºSR Inicial	Zero refino	Δ 2ºSR	Δ 5ºSR	Δ 10ºSR	Δ 15ºSR	Δ 25ºSR
1	71,1	9,5	11	172	189	150	132	123	120
2	58,0	8,0	10	152	165	128	115	110	100
3	52,0	9,0	9	148	160	127	129	114	109
4	50,4	8,1	10	134	142	99	100	99	90
5	48,4	9,3	9	141	152	126	120	108	100
6	42,3	8,0	10	133	148	116	110	103	101
7	41,2	8,1	10	140	170	138	112	111	100
8	34,2	8,2	10	127	145	130	121	118	111
9	31,1	8,9	11	105	144	138	114	109	110
10	28,3	8,1	10	125	143	139	118	116	112
11	26,9	8,0	12	120	129	116	109	108	100
12	26,1	9,5	10	112	136	117	109	101	96
13	25,1	8,4	9	118	125	106	104	98	94

Resistência ao rasgamento é a propriedade chave para as polpas de fibras longas. É ela que diferencia as polpas para utilização em alguns tipos de papéis onde se exigem altas resistências ao rasgo, em especial, papéis de embalagens. Conhecer as melhores formas de obter valores altos para essa resistência é vital. E uma das formas está demonstrada nesse Quadro 48 e no quadro anterior de número 24. É vital se saber que a resistência ao rasgo pode ser elevada a valores bem melhores que essa resistência ao nível zero de refino. Mas que essa vantagem logo se perde com a intensificação do refino. Logo, o técnico precisa descobrir quanto ele deve dar de refino à sua polpa para obter o máximo de rasgo, ganhando também algumas vantagens em outras propriedades desejadas.

As polpas de fibras longas necessitam de alguma energia para que se comece a mudar a morfologia das fibras, aumentando as ligações entre elas sem perder a sua integridade no comprimento. Ou seja, aumentar as ligações sem cortar ou danificar as fibras. E isso acontece com pouquíssima alteração no grau de refino. Nesse caso, com uma elevação de apenas 2 ºSR se consegue esse

valeroso milagre para as polpas branqueadas. E no caso das polpas não-branqueadas isso aconteceu para alterações de 1 ou 2 °SR. Conclusão: não se deve perder o foco quando se for estabelecer as condições de refino. Muita atenção para não perder esse ponto de ótimo, ele está muito próximo em condições de muito pouco refino ou à sua atenção para usar a correta intensidade do refino.

Quadro 49: Resultados para a **Resistência ao Dobramento** das folhas de polpas branqueadas, expressa como **Número de Dobras Duplas**

Resistência ao Dobramento – Número de Dobras Duplas									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	7	464	845	979	1050	1104
2	58,0	8,0	10	8	245	410	547	632	879
3	52,0	9,0	9	7	135	324	690	802	910
4	50,4	8,1	10	5	90	140	160	170	234
5	48,4	9,3	9	5	105	350	400	430	480
6	42,3	8,0	10	4	143	280	409	442	404
7	41,2	8,1	10	4	176	554	803	812	828
8	34,2	8,2	10	3	135	321	401	504	587
9	31,1	8,9	11	3	186	286	297	308	395
10	28,3	8,1	10	3	101	126	140	153	177
11	26,9	8,0	12	3	116	130	139	141	143
12	26,1	9,5	10	3	87	101	98	91	99
13	25,1	8,4	9	4	76	98	101	99	115

A resistência ao dobramento é uma propriedade das polpas que é também influenciada por dois fatores: forças de ligações entre as fibras e resistência das fibras individuais. Por essa razão, os melhores resultados para resistência ao dobramento para as polpas brancas foram para aquelas originadas de cozimentos que geraram polpas não-branqueadas com números kappa **iguais ou acima de 52**. E os menores resultados para as polpas brancas originadas de cozimentos com números kappa **inferiores a 30**.

4.24: **Propriedades óticas das celulosas branqueadas em função do refino em moinho tipo Jokro**

As seguintes propriedades óticas foram determinadas nas folhas de papel obtidas em laboratório:

- **Alvura (R_{∞})**, expressa em percentual com base a um padrão normativo
- **Opacidade de contraste ("contrast ratio" ou $C_{0,89}$)**, conforme normativa da TAPPI T 425

A opacidade de contraste, conforme a norma é definida como uma relação entre reflectâncias:

$$C_{0,89} = 100 \times \left(\frac{R_0}{R_{0,89}} \right)$$

Onde:

$C_{0,89}$ = Opacidade de contraste, em percentual

R_0 = Reflectância difusa de uma folha de papel apoiada sobre um corpo preto absoluto

$R_{0,89}$: Reflectância de uma folha de papel apoiada sobre um corpo padronizado que tenha um reflectância de 89% nessas condições de ensaio

⇒ **Opacidade de impressão ("printing opacity")**, conforme normativa da TAPPI T 425

A opacidade de impressão é definida como a relação percentual entre as seguintes reflectâncias:

$$Opacidade(\%) = \frac{R_0}{R_{\infty}} \times 100$$

R_0 = Reflectância difusa de uma folha de papel apoiada sobre um corpo preto absoluto

R_{∞} : Reflectância de uma folha de papel apoiada sobre um conjunto de folhas desse mesmo papel e suficiente para que a luz não ultrapasse através delas

Quadro 50: Resultados para **Alvura** das folhas obtidas das polpas branqueadas (%)

Alvura (%)									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	78,4	76,8	74,0	73,0	72,1	71,9
2	58,0	8,0	10	79,3	77,5	76,4	75,6	75,4	75,0
3	52,0	9,0	9	78,6	77,1	75,9	74,0	73,8	72,5
4	50,4	8,1	10	78,0	76,4	74,4	71,5	70,6	69,2
5	48,4	9,3	9	79,0	73,8	72,0	71,8	71,0	70,1
6	42,3	8,0	10	78,0	76,9	75,9	73,1	72,9	73,0
7	41,2	8,1	10	79,5	76,9	74,1	73,7	73,3	73,8
8	34,2	8,2	10	79,9	77,0	75,6	75,3	74,1	73,7
9	31,1	8,9	11	80,5	77,9	75,2	75,0	74,8	73,7
10	28,3	8,1	10	79,1	76,2	73,4	73,1	72,3	72,0
11	26,9	8,0	12	80,3	76,1	75,9	75,3	74,3	74,2
12	26,1	9,5	10	79,9	76,8	75,5	74,5	74,6	74,5
13	25,1	8,4	9	79,3	77,9	76,1	75,1	74,5	73,9

Os resultados para alvura das polpas branqueadas variaram de forma tal que não foi possível se perceber efeitos claros de influência das condições de designificação sobre essa propriedade. Lembrar que as polpas foram todas branqueadas objetivando um nível pré-estabelecido de alvura, o que foi atingido. Por essas razões, o refino não foi capaz de influenciar e desenvolver tendências de diferenças reais entre as polpas branqueadas.

Quadro 51: Resultados para **Opacidade de Contraste** das folhas obtidas das polpas branqueadas (%)

Opacidade de Contraste (%)									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	79,2	71,0	70,1	70,0	69,6	70,0
2	58,0	8,0	10	79,0	72,9	71,2	70,0	69,9	69,5
3	52,0	9,0	9	78,8	72,2	71,4	71,2	70,8	69,8
4	50,4	8,1	10	80,6	76,8	74,8	72,3	72,2	72,0
5	48,4	9,3	9	79,6	72,0	72,1	71,6	71,0	70,9
6	42,3	8,0	10	79,0	73,1	71,8	70,7	70,2	70,0
7	41,2	8,1	10	79,1	74,6	71,6	71,3	70,3	70,1
8	34,2	8,2	10	79,4	75,4	72,0	71,7	71,3	70,6
9	31,1	8,9	11	80,5	76,6	71,0	70,1	69,7	69,8
10	28,3	8,1	10	80,4	75,9	73,3	72,2	71,3	70,6
11	26,9	8,0	12	80,5	73,1	72,5	71,9	71,3	71,0
12	26,1	9,5	10	80,0	75,6	73,2	73,6	72,5	71,1
13	25,1	8,4	9	80,6	75,3	73,1	73,0	72,9	72,7

As polpas branqueadas originadas de polpas com números kappa mais elevados, **acima de 52**, mostraram resultados inferiores de opacidade de contraste do que as polpas brancas derivadas de cozimentos que resultaram kappa inferiores a 30. Com certeza, essas diferenças se devem à forma e à integridade das fibras na estrutura das folhas. As folhas brancas resultantes do branqueamento de polpas não-branqueadas de maiores número kappa se mostraram mais densas e isso deve ter prejudicado a dispersão e reflexão da luz e uma redução de seus respectivos R0. Além disso, as folhas mais volumosas das polpas com números kappa **inferiores a 30**, resultaram em valores mais baixos de R0,89, determinando assim valores mais altos de opacidade de contraste.

Quadro 52: Resultados para **Opacidade de Impressão** das folhas obtidas das polpas branqueadas (%)

Opacidade de Impressão (%)									
Nº Cozimento	Nº Kappa Polpa Marrom	Viscosidade Polpa Branqueada (cps)	°SR Inicial	Zero refino	Δ 2°SR	Δ 5°SR	Δ 10°SR	Δ 15°SR	Δ 25°SR
1	71,1	9,5	11	82,8	81,6	80,6	79,9	76,8	75,7
2	58,0	8,0	10	82,3	79,3	75,5	75,4	74,8	75,0
3	52,0	9,0	9	81,7	79,7	76,5	75,6	75,6	75,4
4	50,4	8,1	10	82,9	80,3	78,4	76,2	79,3	78,4
5	48,4	9,3	9	82,3	79,3	77,7	76,8	76,5	76,5
6	42,3	8,0	10	81,9	79,2	78,9	77,9	76,4	75,2
7	41,2	8,1	10	82,3	80,5	77,5	77,2	76,7	76,4
8	34,2	8,2	10	81,5	76,1	75,8	76,1	75,6	75,0
9	31,1	8,9	11	82,2	80,0	75,2	74,9	74,8	74,6
10	28,3	8,1	10	82,6	80,4	76,9	76,8	76,9	77,0
11	26,9	8,0	12	82,4	77,9	77,1	79,0	78,4	77,3
12	26,1	9,5	10	82,9	80,5	78,9	78,0	77,8	75,5
13	25,1	8,4	9	82,2	79,7	78,7	78,2	77,2	76,8

Os resultados para opacidade de impressão das polpas branqueadas variaram de forma tal que não foi possível se perceber efeitos claros de influência das condições originais de deslignificação sobre essa propriedade. As principais razões se devem às reduções e maiores estabilidades nos valores de R_0 e R_∞ de todas as polpas brancas.

Seção 5: Principais conclusões do estudo

Todos os processos químicos de polpação possuem como objetivo a remoção parcial da lignina para permitir a separação das fibras, transformando assim a madeira em polpa fibrosa. O objetivo é realizar essa remoção de lignina de forma segura, com mínimo de agressão aos componentes celulósicos da madeira. O principal desafio consiste em equilibrar as condições e saber com precisão qual o momento de terminar essa etapa, para melhores resultados qualitativos e de rendimentos em produção de polpa.

Diversos fatores precisam ser conhecidos e controlados para otimizar esse processo, tais como o teor de lignina na madeira, as condições de deslignificação e o momento ideal de encerrar esse processo. Em geral, esse momento é definido pelo teor de lignina residual que se deseja ainda manter na polpa para evitar danos de tentativas de maior remoção, pois isso pode impactar na degradação dos carboidratos e perdas de rendimentos. Dessa forma, o que se deseja não é a remoção da máxima quantidade de lignina possível, mas sim, a quantidade necessária que oportunize melhores resultados, ainda mais quando a fase seguinte seja o branqueamento da polpa produzida pelo digestor.

Esse estudo privilegiou exatamente estudar essas situações para a polpação kraft de madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. Tinha-se como metas encontrar e descobrir quais as condições de remoção de lignina que permitiriam rendimentos mais interessantes, qualidades adequadas das polpas e ainda integridade e resistências das fibras/polpas, tanto na etapa de polpação como do branqueamento subsequente.

Para isso, as conclusões foram separadas em diversas etapas:

- ⇒ **Caracterização qualitativa da madeira** em suas diversas propriedades de interesse.
- ⇒ Identificação das condições mais adequadas durante o **processo de polpação kraft** através dos resultados dos cozimentos.
- ⇒ **Avaliações qualitativas das polpas não-branqueadas**.
- ⇒ **Acompanhamento do branqueamento** para obter as melhores informações sobre os desempenhos de polpas iniciais com diferentes teores residuais de lignina durante essas operações.
- ⇒ **Avaliações qualitativas das polpas branqueadas**.

- ⇒ **Conclusões sobre as melhores situações da polpação kraft para deslignificação dessa madeira específica de forma a se obter produção de polpas não-branqueadas ou branqueadas orientadas para usos na fabricação de papéis.**

A seguir e nessa seção do estudo, serão apresentadas as conclusões sobre cada um dos objetivos acima relatados.

⇒ **Conclusões sobre a qualidade da madeira**

A madeira estudada se caracterizou por apresentar propriedades qualitativas bastante adequadas para a produção de celulose kraft, principalmente por apresentar maiores teores de lenho tardio e teores mínimos de cerne. Resultados compatíveis com a sua idade de árvores em início de fase adulta.

Essa constatação acima fica ainda reforçada pelos resultados numéricos obtidos para as seguintes propriedades qualitativas dessa madeira:

- ✓ Densidade básica bastante adequada para produção de polpas kraft, pois os valores médios da madeira integral e os de lenhos inicial e tardio refletem-se como sendo bastante promissores;
- ✓ Fibras (traqueídeos) longas e com paredes espessas e frações parede acima de 25% e em média 35% para a madeira integral;
- ✓ Composição química dentro do esperado para árvores adultas, onde se destacaram os valores não tão elevados de lignina e os de extrativos, dentro da normalidade para esse tipo de idade de árvores de *Pinus*.

⇒ **Conclusões sobre o processo de conversão (polpação) da madeira em celulose kraft marrom**

O planejamento dos cozimentos oportunizou a produção de polpas não-branqueadas com números kappa variando entre 25,1 e 71,1, com teores de lignina entre 3,2 e 8,6%. Dentro desse contexto, as condições pré-estabelecidas para o experimento foram bem-sucedidas.

Foram observadas diversas tendências interessantes nesses processos de deslignificação da madeira do *Pinus elliottii* var. *elliottii* que permitiram algumas conclusões e aprendizados importantes, tais como:

- A variação de apenas um dos parâmetros de controle da polpação kraft, como foi o caso de se utilizar apenas a variação da carga de álcali ativo, pode resultar em produções onde algum dos fatores seja subutilizado. Talvez tenha sido o caso da própria carga de álcali ativo, pois foram registrados residuais um pouco elevados desse álcali ao final dos

cozimentos. Caso tivesse sido ativada também a variável tempo de cozimento nas condições de polpação, é bem possível que se pudesse otimizar a utilização desse álcali sendo aplicado.

- As relações entre: número kappa, teor de lignina, rendimento bruto e teor de rejeitos foram todas lineares e diretas entre número kappa e os demais desses indicadores. Ou seja, ao se aumentar os valores de número kappa, todos os demais citados aumentavam também em seus valores numéricos. Já o percentual de álcali ativo aplicado se relacionou inversamente com essas mesmas variáveis imediata e anteriormente citadas.
- As relações entre teor de lignina residual, número kappa, número de permanganato e número hipo foram também significativas, lineares e diretamente proporcionais.
- Em função desses inter-relacionamentos diretos e altos entre todos esses indicadores de processo e produto, o controle das polpações pelo número kappa pode ser indicado como altamente aconselhado, pela simplicidade e universalidade desse indicador.

⇒ **Conclusões sobre as avaliações qualitativas das polpas não-branqueadas**

Dentre as avaliações qualitativas para cada uma das treze polpas celulósicas não-branqueadas foram analisadas as que se seguem e sobre elas estarão apresentadas algumas observações e conclusões, em geral relacionadas às variações do número kappa das mesmas.

- *Composições químicas em termos de teores de lignina, holocelulose, alfa-celulose, pentosanas, solubilidade em soda cáustica 1% e relação Holocelulose/Lignina.*

Conforme são reduzidos os valores de número kappa nas polpas, os valores de teor de lignina e solubilidade em NaOH a 1% também diminuem em relação linear direta.

Já em relação aos teores de holocelulose, alfa-celulose e relação Holocelulose/Lignina, as relações com o número kappa das polpas se mostraram lineares e inversas.

Em resumo: quanto maior for a remoção de lignina com reduções consequentes do número kappa, aumentam os teores de holocelulose, alfa-celulose e relação

Holocelulose/Alfa-celulose das polpas, mas se reduzem os teores de lignina e de solubilidade em NaOH 1%. Conclusivamente, essas são exatamente as missões que a deslignificação objetiva nos processos de produção de celuloses pelo processo químico kraft.

➤ *Peso específico ou densidade da "substância parede celular" – (g/cm³)*

A densidade da "substância madeira" de *Pinus elliottii var. elliottii* se apresentou dentro das faixas de valores gerais citados na literatura para essa propriedade (1,53 ± 0,02 g/cm³). Esse valor é relatado para a substância sólida, seca e isenta de poros de tudo que existe de materiais presentes na parede celular. O valor encontrado nos ensaios com o material amostrado da madeira em estudo foi de 1,515 g/cm³.

Já as substâncias das paredes celulares das polpas mostraram valores ligeiramente mais elevados, possivelmente pelas reprecipitações de lignina/carboidratos e alterações na estruturação das paredes. As polpas não-branqueadas mostram valores entre 1,585 e 1,624 g/cm³ e as polpas branqueadas, valores menores, em média 1,567 g/cm³.

➤ *Propriedades moleculares das polpas (viscosidade, grau de polimerização e comprimento da cadeia celulósica)*

Dentre as propriedades moleculares, a única que foi realmente medida foi a viscosidade das polpas, nas quais a remoção da lignina foi processada para evitar a interferência dela nas determinações. As outras duas propriedades moleculares (grau de polimerização e comprimento da molécula) foram determinadas por fórmulas a partir da viscosidade.

Os valores de viscosidade mostraram relação linear e direta com o número kappa das polpas. Conforme o número kappa decrescia de 71,1 a 25,1, as viscosidades das polpas não-branqueadas decresciam de 46,8 a 17,2. Ou seja, quanto maior a drastificação na polpação, menores os valores de viscosidade.

➤ *"Coarseness" e resistência das fibras individuais*

Os valores de "coarseness" das polpas não-branqueadas mostraram relação linear e direta com o número kappa. Conforme o número kappa decrescia de 71,1 a 25,1, os valores de "coarseness" das polpas decresceram também, com valores situando-se entre 34,21 e 25,72 mg/100m. Ou seja, quanto maior a drastificação da polpação, menores os valores de "coarseness" das polpas marrons.

Em relação às resistências das fibras individuais, tanto para a carga de ruptura (gf), como a carga específica de ruptura ($\text{mgf}/\mu\text{m}^2$), os resultados decresceram com a intensificação da deslignificação.

Essas observações são de muita importância para entendimento das qualidades finais das polpas, pois revelam que existiram comprovadas relações da "coarseness" e do número kappa das polpas com a resistência das fibras individuais não-branqueadas.

Uma conclusão importante que pode ser derivada daqui é a de que os valores de "coarseness" são realmente muito válidos para se inferir sobre as resistências das fibras individuais para polpas kraft de coníferas. Maiores esses valores, mais pesadas são as fibras por unidade de comprimento, e maiores deverão ser as resistências dessas fibras individualmente consideradas.

➤ *Dimensões dos elementos fibrosos nas polpas (comprimento médio, largura média das fibras, espessura média da parede celular)*

Não se conseguiram encontrar variações significativamente proporcionais das dimensões das fibras nas polpas não-branqueadas em relação ao número kappa. Conforme o número kappa ia diminuindo deveria estar acontecendo uma redução da rigidez da superfície externa das paredes celulares, facilitando o inchamento dessas fibras. Mas talvez, em função do número pequeno de fibras medidas, os resultados não conseguiram demonstrar o que estava realmente acontecendo.

Outro fato curioso a relatar é que uma das dimensões das fibras nas polpas não-branqueadas (Quadro 13) se mostrou bem diferente daquelas das fibras obtidas por maceração da madeira antes da produção de cavacos (Quadro 01). Apesar das dimensões médias para espessura das paredes e comprimentos de fibras terem sido relativamente próximas entre os dois tipos de amostras, as dimensões de largura das fibras foram bem diferentes. Um provável indício de que ou ocorreu seleção de fibras a medir pelo analista, ou o número de fibras medidos foi insuficiente.

⇒ **Conclusões sobre o efeito do refino nas polpas não-branqueadas**

As propriedades físico-mecânicas das polpas não-branqueadas foram bastante influenciadas pelo nível de deslignificação, uma vez que se notaram três grupos de polpas bem característicos em termos de desenvolvimento dessas propriedades. Um grupo de polpas com número kappa **acima de 50**, outro com número kappa **abaixo de 30** e outro **intermediário entre os dois**. O grupo intermediário teve suas propriedades em geral com valores também intermediários entre os outros dois, mantendo assim propriedades que não

revelavam tanto o efeito do grau de deslignificação nessa faixa de variação para o intervalo.

O grupo de polpas com número kappa **acima de 50** revelou uma dificuldade maior dessas polpas serem refinadas, pois eram polpas mais resistentes ao colapsamento e ao desfibrilamento. Essas polpas com fibras mais rígidas formaram folhas mais volumosas e menos densas, que demonstraram possuir menores resistências dentre as que são afetadas pela ligação entre as fibras. Entretanto, suas fibras rígidas e resistentes em termos de tração das fibras individuais foram valiosas para oferecer excelentes resistências ao rasgo e à tração "zero span" nos níveis iniciais de refino, que são bastante dependentes desses tipos de qualidade das fibras.

O grupo de polpas com número kappa **abaixo de 30** tinham um refino mais rápido e desenvolveram melhores valores numéricos para as resistências dependentes de ligação entre as fibras: esticamento, tração, estouro e dobramento.

O **aumento de 1 ou 2 °SR** para todas as polpas em relação ao grau SR inicial, favoreceu que se atingissem os melhores valores de resistência ao rasgo em todas elas. A seguir, com aumentos de 5 °SR em relação ao inicial, a resistência começa a cair e depois essas quedas se intensificam com a continuidade do refino. Portanto, se o objetivo for ganhar resistência ao rasgo, esqueça-se de utilizar condições severas e intensas para a refinação. Quanto menos se danificar as fibras, melhores podem ser as resistências ao rasgamento, pois o fator de rasgo é bastante dependente da resistência das fibras individuais. Atente-se que o nível zero refino mostrava valores bem inferiores aos obtidos com o aumento de apenas 1 °SR. Logo, o refino suave para desenvolvimento de resistência ao rasgo é fundamental, pois ele deve ser mínimo e adequado de forma a combinar idealmente as resistências das fibras individuais com algum aumento das ligações entre as fibras para o adensamento das folhas.

A viscosidade e a "coarseness" das polpas não-branqueadas se relacionaram fortemente com a resistência das fibras individuais e com a formação de folhas volumosas ou densas, sendo por essa razão indicadores importantes de qualidade para esses tipos de polpas.

Infelizmente, os laboratórios da SQCP/ESALQ, na época de desenvolvimento das pesquisas para essa tese inacabada, não possuíam um dinamômetro capaz de realizar os testes de "**TEA – Tensile Energy Absorption**", ou "Energia Absorvida para Ruptura". O teste quantifica a energia total necessário para romper uma tira de papel, representando a área sob a curva de tração versus esticamento (deformação) em um único ensaio. A TEA, como normalmente denominada, consiste na capacidade do papel de esticar e absorver energia até o momento do rompimento (quebra da tira). Trata-se de um teste muito útil para papéis não-branqueados utilizados para embalagens, principalmente sacos para embalagem de produtos químicos (cimento, cal,

lignossulfonatos etc. A literatura é rica em estudos sobre essa importante propriedade, sendo que em nossas referências de bibliografia está disponibilizada a informativa tese de mestrado do amigo Alfredo Mokfienski (1974). Na prática operacional se acredita que os melhores valores para TEA tendem a acontecer com as polpas na **faixa de 35 a 50 °SR**, onde se combinam adequadamente propriedades relacionadas à resistência das fibras individuais e ligação entre fibras.

Com relação às propriedades óticas das folhas foram notados efeitos importantes do nível de deslignificação. E as diferenças se tornavam mais significativas quando se refinavam as polpas do que ao nível zero de refino. Isso porque o refino conduzia a um aumento da densidade das folhas, o que facilitava a passagem dos raios de luz através delas. E ainda afetava a reflexão desses raios pela lisura ou aspereza da superfície das folhas.

A alvura das polpas se relacionou, como esperado, com o número kappa, observando-se que as polpas com maiores teores de lignina (número kappa **acima de 52**) mostravam menores valores de alvura e as mais deslignificadas (número kappa **abaixo de 28**), os maiores.

Todas as treze polpas, sem refino algum, mostravam valores de opacidade de contraste muito próximos ($91,5 \pm 0,3\%$), acontecendo o mesmo para a opacidade de impressão ($96,3 \pm 0,6\%$). Entretanto, com o refino dessas polpas, as refletâncias foram diretamente afetadas pela densidade das folhas, com efeitos de reflectâncias para R_0 , $R_{0,89}$ e R_∞ .

Em resumo: tanto alvuras como opacidades das folhas são afetadas de formas importantes pelo grau de deslignificação e pelo refino das polpas. Portanto, o fabricante de celulose não-branqueada deve ficar atento a essas tendências, que podem ser vantajosas ou problemáticas para seus produtos.

⇒ **Conclusões sobre o processo de branqueamento das celulosas**

Ainda que a sequência de branqueamento utilizada nessa pesquisa esteja já obsoleta e sem uso industrial, o branqueamento realizado sobre as treze amostras de celulose foi capaz de indicar alguns pontos interessantes e relevantes. As especificações iniciais para resultados de alvuras e viscosidades das polpas branqueadas foram atingidas, mas com indicações claras de que algumas polpas foram bastante afetadas pelo branqueamento em algumas de suas propriedades.

Frente a esses fatos, algumas conclusões que foram obtidas para essa sequência seriam, com certeza, também reproduzidas em outros tipos de sequências, tais com o as seguintes:

- Nem toda celulose não-branqueada deve ser considerada branqueável, por diversas razões: necessidade de cargas exageradas de reagentes branqueadores, danos causados às fibras devido ataque aos carboidratos da parede celular, custo exagerado com reagentes, rendimentos baixos no branqueamento, dificuldades em manter alvura (reversão), etc.
- As avaliações feitas nos quadros de números 29 a 31 já permitem se notar que para números kappa acima de 50, (ou mesmo 40, conforme os objetivos dos produtos), as cargas de compostos químicos se mostravam elevadas, prejudicando os rendimentos e algumas das propriedades, embora favorecendo outras. Portanto, polpas com números kappa **acima de 50** não devem ser economicamente indicadas para o branqueamento, mas os resultados técnicos diferenciados após o branqueamento sugerem que mais estudos nesse particular deveriam ser continuados.
- Os melhores resultados técnicos para rendimentos combinados de polpação & branqueamento aconteceram para as polpas não-branqueadas com número kappa **entre 40 e 50**, mostrando que muitas vezes as fábricas não devem exagerar em tentar abaixar o número kappa para facilitar o branqueamento. Os resultados dos Quadros 35 e 36 confirmam que os menores consumos de madeira para a produção de polpas branqueadas usando as condições dessa pesquisa ocorreram para as situações de polpação dos cozimentos que produziram polpas não-branqueadas com números kappa **entre 40 e 50**.
- Polpas mais facilmente branqueáveis mostraram números kappa variando **entre 25 e 32**, porém recomenda-se muita atenção sobre esses números, pois cada madeira, cada polpação e cada sequência de branqueamento podem oferecer resultados diferentes desses aqui obtidos. Além disso, a seleção da polpa não-branqueada ideal a branquear, através de seu número kappa, deve merecer estudos mais amplos que incluam as seguintes avaliações: rendimentos (polpação e branqueamento), consumos específicos de madeira, produção diária projetada, qualidade da polpa branqueada, atingimento de especificações comerciais.
- Polpas a branquear com números kappa **abaixo de 25** podem acabar sofrendo maiores degradações de seus carboidratos, seja na polpação, como também durante o branqueamento que se der a ela. Portanto, como extensão a essa pesquisa, é importante que, se houver interesse em alguma fábrica em assim proceder, estudos exploratórios devem ser realizados antes de se executar ou projetar as operações industriais.

⇒ **Conclusões sobre as avaliações qualitativas das polpas branqueadas**

O planejamento experimental acabou por oferecer polpas branqueadas com qualidades similares para as treze situações avaliadas. Os resultados que geralmente identificam a qualidade das polpas branqueadas foram praticamente similares e dentro de faixas estreitas de variação, conforme a seguir:

Alvura: $82.0 \pm 1,0$ %

Viscosidade: 9 ± 1 cps

Alvura após reversão: $71,5 \pm 1,5$ %

Número de cor posterior: $3,25 \pm 0,75$

A degradação das fibras pelo branqueamento definitivamente aconteceu e pode ser observada pela perda gradual das resistências das fibras individuais à tração, que foi decrescente desde as polpas originais com número kappa 71,1 até as polpas originais com kappa 25,1. Apesar de se constatar esse efeito de ações de fragilização das polpas, os valores de viscosidade e teores de alfa-celulose e pentosanas não conseguiram revelar isso. Isso reforça a importância de que as empresas e laboratórios de pesquisa se movimentem para incluir em suas avaliações de fibras, principalmente para as fibras longas de coníferas, esses dois tipos de ensaios de qualidade das polpas: resistências das fibras individuais e "coarseness".

Infelizmente, o planejamento do presente experimento não incluiu avaliações de "coarseness" das polpas branqueadas. Essa propriedade das polpas se mostrou bastante relacionada com a resistência das fibras individuais. Talvez esse tipo de relação venha a acontecer também para as polpas branqueadas, o que reforçaria a necessidade de se determinar os valores dessa propriedade "coarseness" com mais frequência nas avaliações qualitativas de polpas.

Outra propriedade da polpa que poderia também ter sido estudada, mas não foi, pois na época sua importância não tinha ainda sido demonstrada com mais intensidade, foi a "Water Retention Value" ou Índice de Retenção de Água pela polpa, expresso em percentual da relação entre peso de água retida após centrifugação em condições padronizadas e peso absolutamente seco de polpa.

⇒ **Conclusões sobre o efeito do refino nas polpas branqueadas**

As alterações causadas pelo branqueamento nas polpas acabaram por modificar o comportamento delas em relação ao grau de deslignificação obtido na polpação. Embora as polpas branqueadas continuassem a manter as resistências à tração das fibras individuais na mesma ordem das atingidas nas polpas não-branqueadas em relação ao grau de deslignificação, apesar de mostrarem valores inferiores, uma importante alteração ocorreu. As polpas brancas obtidas de polpas com maiores números kappa passaram a conduzir a folhas com mais intensas ligações entre as fibras, causadas pelo possível achatamento das fibras, conforme indicado pelo peso e volume específicos das suas folhas produzidas em laboratório. O uso elevado de produtos químicos para branquear essas polpas devem ter sido responsáveis pela alteração no comportamento dessas polpas ao refino.

O branqueamento de polpas com número kappa **acima de 50** acabou por resultar em polpas brancas com duas propriedades importantes que se somaram: resistência das fibras individuais à tração e capacidade de ligação entre fibras causadas pelo possível achatamento das fibras, com redução do volume específico das folhas. Dessa forma, as polpas branqueadas originadas de polpas menos deslignificadas (número kappa **acima de 50**) mostraram ao longo do refino algumas virtudes importantes, tais como os melhores valores para propriedades como: resistências à tração, tração "zero span", estouro, dobramento e rasgo.

Em relação à resistência ao rasgo, os melhores valores encontrados para todas as polpas foram aqueles com a elevação de apenas 2 °SR em relação ao valor inicial de polpas não refinadas. Uma descoberta que merece ser mais estudada por outros pesquisadores para confirmações e possíveis planejamentos das operações de refino.

⇒ **Conclusões finais**

As avaliações de uma matéria-prima de base florestal para produção de celuloses e papéis brancos ou não-branqueados dependem de um conjunto de avaliações que vão desde os aspectos florestais (produtividade, adaptabilidade, produtividade etc.) até os aspectos qualitativos e quantitativos das madeiras, fibras, polpas, processos de produção e qualidades das celuloses e papéis resultantes. Além dos fatores técnicos, os de cunho econômico e ambientais também são vitais e necessários.

Esse estudo, portanto, não foi exaustivo ou completo, mas forneceu inúmeros alicerces de conhecimentos que podem colaborar e complementar com

outras pesquisas e relatórios já publicados ou ainda a serem programados e executados.

Um dos pontos mais importantes nesse estudo foi de comprovar a importância de se avaliar com muito critério e detalhes alguns itens que são chaves na produção de celulose kraft para papéis e que são os seguintes:

- Qualidade da madeira, fibras e polpas;
- Efeito do nível de deslignificação na polpação e seleção dos valores mais relacionados aos produtos que se deseja fabricar;
- Efeito da sequência de branqueamento e otimização das condições de processo para se obter os melhores resultados;
- Estudo da refinação da massa celulósica de forma a maximizar e otimizar os parâmetros desejados em qualidade, produtividade e economicidade.

Ficou claro nesse estudo que alguns itens que definem a qualidade dos processos e produtos são então os seguintes:

- Seleção das variáveis de qualidade que sejam mais indicadas serem avaliadas (nas madeiras, fibras, polpas e folhas de papel);
- Nível de deslignificação na conversão da madeira a polpa não-branqueada;
- Otimização das condições de polpação e branqueamento;
- Definição das condições ideais de refino das polpas;
- Cautelas quanto aos danos que se possam produzir nas polpas por condições inadequadas nos processos de conversão.

Para maximização de resultados, rendimentos e qualidade, é muito importante se conhecer o que se deve produzir, principalmente no que se refere ao nível mais indicado de deslignificação e qualidade das polpas.

Apresenta-se então a seguir uma listagem de indicadores de qualidade que podem e devem ser introduzidos na avaliação de uma matéria-prima lenhosa para sua conversão em polpa kraft, seja não-branqueada ou branqueada para uso na fabricação de papéis. Como aconteceu nesse estudo para avaliar o potencial da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* para produção de polpas kraft.

- **Itens a conhecer e otimizar para as madeiras de coníferas:** densidade básica; teor de extrativos; teor de lignina; proporções de lenhos juvenis, adultos, inicial, tardio; fração parede; etc.

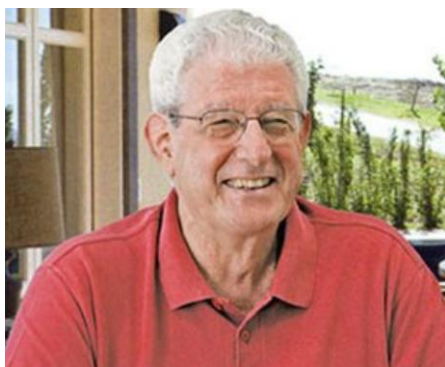
- **Itens a conhecer e otimizar para a produção de celulose kraft:** nível de deslignificação ideal (número kappa); rendimentos de polpação, consumos específicos de madeira; etc.
- **Itens a conhecer e otimizar para as polpas não-branqueadas de coníferas:** resistência das fibras individuais, "coarseness", resistência ao rasgo, TEA – "Tensile Energy Absorption", volume específico aparente e densidade aparente, ligações entre fibras; etc.
- **Itens a conhecer e otimizar no branqueamento das polpas:** alvura e sua estabilidade, rendimentos, consumos de químicos e mínima degradação das polpas; viscosidade etc. Polpas não-branqueadas com números kappa acima de 50 são contraindicadas ao branqueamento, em função das altas cargas de reagentes químicos e mais baixos rendimentos;
- **Itens a conhecer e otimizar para as qualidades das polpas branqueadas:** alvuras, limpezas, resistências das fibras individuais, "coarseness", capacidade de ligações entre fibras; resistências ao rasgo e outras resistências e demais propriedades, conforme o tipo de papel etc.
- **Itens a conhecer e otimizar na refinação das polpas de fibras longas de coníferas (não-branqueadas e branqueadas):** mínima agressão às fibras (mínimo corte e mínimo colapsamento); refino o mínimo possível, de forma e se ganhar resistência ao rasgo e não destruir o mesmo por excesso de refinação (avaliações da resistência ao rasgo em aumentos de 1, 2 e 5°SR em relação ao valor inicial); relação ideal entre rigidez/flexibilidade das fibras; nível ideal de volume específico aparente das folhas, etc. Em relação à resistência ao rasgo, os melhores valores encontrados para todas as polpas foram aqueles com a elevação de apenas 1 ou 2 °SR em relação ao valor inicial de polpas não refinadas. Uma descoberta que merece ser mais estudada por outros pesquisadores da área de refino das polpas de fibras longas em refinadores industriais.

Conhecer a madeira, conhecer as fibras e polpas e usar as tecnologias de processo para produzir e não destruir qualidade, rendimentos e custos de produção

Teoria é amiga da Prática e vice-versa

Um dever, uma obrigação, algo prazeroso de escrever

Um agradecimento muito especial ao **Dr. Luiz Ernesto George Barrichelo**; professor, orientador e colega de trabalho, que me estimulou e concedeu ampla liberdade nas pesquisas em busca de novos conhecimentos para a construção dessa tese inacabada (1975-1976)



Fonte da imagem:

<https://florestal.revistaopinioes.com.br/pt-br/revista/detalhes/22-crise-ja-acabou-em-pesquisa-e-desenvolvimento-f/>

https://www.eucalyptus.com.br/newspt_jan08.html#sete (2008)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_03.html#dois (2008)

Seção 6: Bibliografia que foi consultada para elaboração do documento



➤ Documentos selecionados entre os anos de 1914 e 1976

LIVROS

The genus *Pinus*. G.R. Shaw. Roverside Press. 112 pp. (1914)

<https://archive.org/details/genuspinus00shawuoft> (em Inglês)

Pulp and paper: Chemistry and chemical technology. J.P. Casey. Interscience Publishers / John Wiley & Sons. Diversos volumes. (1960)

[https://www.amazon.com.br/James-P-](https://www.amazon.com.br/James-P-Casey/e/B001HOBXNG/ref=dp_byline_cont_pop_book_1)

[Casey/e/B001HOBXNG/ref=dp_byline_cont_pop_book_1](https://www.amazon.com.br/James-P-Casey/e/B001HOBXNG/ref=dp_byline_cont_pop_book_1) (Referência - em Inglês)

Wood extractives and their significance to the pulp and paper industry.

W.E. Hillis. Academic Press. 534 pp. (1962)

<https://www.sciencedirect.com/book/9781483233215/wood-extractives-and-their-significance-to-the-pulp-and-paperindustries> (Referência - em Inglês)

Pulp and paper science and technology. Volume 1 – Pulp. C. Earl Libby.

Prepared Under the Direction of the Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/PAPTAC). McGraw-Hill Book Co. (1962)

<https://www.amazon.com/Pulp-Paper-Science-Technology/dp/B005WG7172>

(Referência - em Inglês)

Wood and cellulose science. A.J. Stamm. The Ronald Press Co. 549 pp. (1964)
<https://www.semanticscholar.org/paper/Wood-and-Cellulose-Science.-Alfred-J.-Stamm.-New-x-Locke/c16b6bec17e073112bc93da444b0bfd6a767c9d1> (Referência - em Inglês)

Pulping processes. S.A. Rydholm. Interscience Publishers. 1269 pp. (1965)
https://books.google.com.br/books/about/Pulping_Processes.html?id=yM9tAAAAIAAJ&redir_esc=y (Referência - em Inglês)

e

<https://www.amazon.com/Pulping-Processes-Sven-Rydholm/dp/0471747939>
(Referência - em Inglês)

The chemistry of cellulose and wood. N.I. Nikitin. Institute of Paper Science and Technology. 703 pp. (1966)
<https://www.amazon.com/Chemistry-Cellulose-Wood-N-I-Nikitin/dp/0706505832>
(Referência - em Inglês)

The genus *Pinus*. N.T. Mirov. Ronald Press Co. 602 pp. (1967)
<https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1086/406102> (Resenha - em Inglês)

Pulp and paper manufacture. Volume 1: The pulping of wood. R.G. MacDonald; J.N. Franklin. McGraw-Hill Book Co. (1969)
<https://www.worldcat.org/pt/search?q=au=%22Macdonald,%20Ronald%20G.%22>
(Referência - em Inglês)

Wood ultrastructure of the southern yellow pines. W.A. Côté Jr; A.C. Day. State University of New York College of Forestry at Syracuse University. Technical Publication Nº. 95. (1969)
<https://www.ebay.com/itm/326208375512> (Para aquisição - em Inglês)

The chemical technology of wood. H.F.J. Wenzl. Academic Press. 720 pp. (1970)
<https://books.google.com.br/books?id=tgChxeM6ka8C&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false> (Referência - em Inglês)

e

<https://www.elsevier.com/books/the-chemical-technology-of-wood/wenzl/978-0-12-743450-6> (Referência - em Inglês)

e

<https://archive.org/details/chemicaltechnolo0000wenz> (Referência - em Inglês)

Continuous pulping processes. S.A. Rydholm. TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 200 pp. (1970)

https://digitalcollections.qut.edu.au/1659/1/Continuous_Pulping_Processes.pdf (em Inglês)

Handbook of pulp and paper technology. K.W. Britt. Van Nostrand Reinhold Co. 723 pp. (1970)

https://archive.org/details/handbookofpulppa00brit_0 (Referência - em Inglês)

Utilization of the Southern pines. Volume 1: The raw material. P. Kock. Agriculture Handbook No. 420. 744 pp. (1972)

https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ah/ah420_vol1.pdf (em Inglês)

Utilization of the Southern pines. Volume 2: Processing. P. Kock. Agriculture Handbook No. 420. 938 pp. (1972)

https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ah/ah420_vol2.pdf (em Inglês)

ARTIGOS & TESES & CAPÍTULOS DE LIVROS

Reaction variables of the alkaline pulping process. C.E. Curran; M.W. Bray. Industrial and Engineering Chemistry 22(8): 830 – 836. (1930)

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50248a009> (Para aquisição online - em Inglês)

Effect of continuous liquor flow in pulping by the sulfate process. S.L. Schwartz; M.W. Bray. Forest Products Laboratory. 16 pp. (1942)

<https://ir.library.oregonstate.edu/downloads/xk81jq06t> (em Inglês)

The effects of various cooking conditions on the bleachability and strengths characteristics of kraft pulp. E.H. Hill. Paper Trade Journal 116(14). Tappi Section: 156 – 158. (1943)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Raw materials for more paper: Pulping processes and procedures recommended for testing. Findings of FAO Pulp and Paper Consultation Group. (1952)

https://books.google.com.br/books/about/Raw_Materials_for_More_Paper.html?id=p9xrJA5xs8UC&redir_esc=y (Referência - em Inglês)

An international review of forestry and forest products. FAO - The Food and Agriculture Organization of the United Nations. Unasilva 8(1). (1954)

<https://www.fao.org/4/x5370e/x5370e00.htm#Contents> (em Inglês)

Crop response surfaces and economic optima in fertilizer use. E.O. Heady; J.T. Pesek; W.G. Brown. Agricultural Experiment Station. Iowa State College. Research Bulletin 424. 44 pp. (1955)

<https://dr.lib.iastate.edu/server/api/core/bitstreams/503c6b6a-e9ac-413c-860c-8f0b40ab642d/content> (em Inglês)

Papermaking fibers. I.H. Isenberg. Economic Botany 10(2): 176 – 193. (1956)

<https://www.jstor.org/stable/4287890> (em Inglês)

The "H" factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. K.E. Vroom. Pulp and Paper Magazine of Canada 58 (Convention Issue). 4 pp. (1957)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/1957_H-Factor-Vroom.pdf (em Inglês)

Determination of lignin in unbleached and bleached pulps. V. Loras; F. Loschbrandt. 1st EUCEPA Symposium Papers. p.: 225- 237. (1958)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Pulping and papermaking experiments on insignis pine (*Pinus radiata*). Forest Products Laboratory. Report 2124. 15 pp. (1958)

<https://ir.library.oregonstate.edu/downloads/zs25xd45x> (em Inglês)

Optimum pulping for softwood bleached kraft. J.L. Chollet; F.G. Powell; M.G. Duffy; R.C. Buser. Pulp and Paper Magazine of Canada 62(11): T462 – T472. (1961)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Determination of lignin in sulphite pulps. V. Loras; F. Loschbrandt. Norsk Skogindustri 7: 302 – 309. (1961)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Influence of the morphology of wood pulp fibres on paper properties. H.E. Dadswell; A.J. Watson. *In*: "The formation and structure of paper". Transactions of the 2nd Fundamentals Research Symposium at Oxford. p: 537 – 564. (1961)

https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2023/12/1961.2.537_compr.pdf
(em Inglês)

Influence of chemical constituents on the papermaking properties of pulps from *Eucalyptus regnans* F. Muell. A.J. Watson. 14th APPITA Conference. p.: 144 – 158. (1961)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/1961_Regnans-eucalypt-kraft-pulp-wood-constituents.pdf (em Inglês)

Some factors affecting the kraft pulping of pine woods. H.A. Reid. Appita Journal 15(5): 102 – 110. (1961)

<https://www.cabidigitalibrary.org/doi/full/10.5555/19620606005> (em Inglês)

Influence of chemical constituents on the papermaking properties of pulps from *Pinus radiata* A.D. Don. A.J. Watson.; F.H. Phillip. 15th APPITA Conference. p.: 165 - 175. (1963)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/1963_Radiata-pine-kraft-pulp-wood-constituents.pdf (em Inglês)

The relationship between different cooking degree numbers. P. Alander; I. Palenius; B. Kyrklund. Paperi ja Puu 45(8): 403 - 406. (1963)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Tensile and bonding strengths of loblolly pine kraft fibers cooked to different yields. D.C. McIntosh. Tappi Journal 46(5): 273 – 277. (1963)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Breeding for wood properties in forest trees. B.J. Zobel. FAO – Food and Agriculture Organization. Unasyuva 18(2/3). (1964)

<https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/234029cb-8f7e-4808-a660-fa58a1dced7d/content/03650e0a.htm#9.%20breeding%20for%20wood%20properties%20in%20forest%20trees> (em Inglês)

The total lignin content of sulphite pulps and its relationship to the kappa number. B. Kyrklund; I. Palenius. Pulp and Timber 46(9): 513 – 520. (1964)

<https://chemport-n.cas.org/chemport-n/?APP=ftslink&action=reflink&origin=npg&version=1.0&coi=1%3ACAS%3A528%3ADyaF2MXpvVer&md5=df49282209d59ac204945e1fd3ea0bc9> (em Inglês)

A rapid procedure for the determination of Kappa Number. V. Berzins. Tappi Journal 48(1): 15 – 19. (1965)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. J.E. Stone; A.M. Scallan. Journal of Polymer Science Part C nº 11: 13 – 25. (1965)

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/polc.5070110104> (em Inglês)

Specific gravity of wood substance. J.G. Wilfong. Forest Products Journal 16(1): 55 – 61. (1966)

<https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19666606720> (em Inglês)

Comparison of anatomical and pulping properties of some fast- and slow-grown trees. A.W. Petrik. Tese de Mestrado. SUNY – State University of New York. College of Environmental Science and Forestry. 120 pp. (1967)

https://www.eucalyptus.com.br/syracuse/1967_A.W.Petrik.pdf (em Inglês)

Celulose kraft: Efeitos de ações mecânicas nos cozimentos e nas operações imediatas. C. Agottani. II Seminário de Celulose e Conexos. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 04 pp. (1968)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1968_Celulose+Kraft_Agottani.pdf (em Português)

The refining of pulp. L. Nordman. Centrallaboratorium Report nº 433. 06 pp. (1968)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1968_Refining+Pulp.pdf (em Inglês)

Reflorestamento para o Brasil meridional. J.R. Amos; P.W. Prange. 1ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 16 pp. (1968)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/AmosPrange_1ConvencaoAnualABCP.pdf (em Português)

Resultados preliminares de celulose e papel com *Pinus* alienígenas do Brasil. C. Zvinakevicius; C.A.L. Aguiar; S.L. Polak. 1ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 08 pp. (1968)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/pinus%20alienigenas%20no%20brasil02.pdf> (em Português)

Contribuição ao conhecimento do pinho. A. Boenisch; C. Zvinakevicius; G. Geisler; R. Spitzner. Revista O Papel (Setembro): 08 – 18. (1968)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1968_Contribuicao+Conhecimento+Pinho.pdf (em Português)

Fibras longas e curtas na fabricação do papel. H.G. Higgins. Revista O Papel 30(5): 35 – 40. (1969)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1969_05-Fibras+Longas+Curtas+Papel.pdf (em Português)

O uso do *Pinus elliottii* brasileiro para a fabricação de celulose e papel. B.V.P. Redko; J.P.M. Guimarães. 2ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 15 pp. (1969)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/25_Pinus%20elliottii_Beatriz.pdf (em Português)

Papéis com extensibilidade aumentada. C. Worbs. Revista O Papel (Abril): 51 – 67. 13 pp. (1969)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1969_Papeis+Extensiveis.pdf (em Português)

Aspects of fiber morphology affecting properties of handsheets made from loblolly pine refiner groundwood. C.W. McMillan. Wood Science and Technology 3: 139 – 149. (1969)

<https://research.fs.usda.gov/download/treearch/24109.pdf> (em Inglês)

Otimizações numa fábrica integrada de celulose e papel. A. Sani; N.J. Esperidião. II Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. (1969)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Variation in the cell-wall density of wood. R.M. Kellog; F.F. Wangaard. Wood and Fiber Science nº 3 (Fall):180 - 204. (1969)

<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/issue/view/163> (em Inglês)

Da utilização do *Pinus elliottii* aclimatado como fonte de celulose para papel. J.P.M. Guimarães; B.V.P. Redko. Revista O Papel. p. 31 - 36. (1970)

[https://celso-](https://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/24_Pinus%20elliottii%20aclimatado%20sul%20Brasil.pdf)

[foelkel.com.br/artigos/outros/24_Pinus%20elliottii%20aclimatado%20sul%20Brasil.pdf](https://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/24_Pinus%20elliottii%20aclimatado%20sul%20Brasil.pdf)
(em Português)

Relationship between pulp yield and permanganate number for kraft pulps: western hemlock, white spruce and lodgepole pine. J.V. Hatton; J.L. Keys. Pulp and Paper Magazine of Canada 71(11/12): 123 – 132. (1970)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Rapid determination of the number of fibers per gram of pulp. R.A. Horn; C.L. Coens. Tappi Journal 53(11): 2120 – 2122. (1970)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

The origins of the kraft process. A.J. Waugh. TREND 16: 04 – 06. (1970)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1970_Origins+Kraft+Process.pdf (em Inglês)

Has success spoiled kraft pulping? D.W. Clayton. TREND 16: 07 - 12. (1970)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1970_Success+Spoiling+Kraft+Process.pdf
(em Inglês)

Kraft pulping. P.J. Kleppe. Tappi Journal 53(01): 35 – 47. (1970)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1970_Kraft_Pulping.pdf (em Inglês)

Analysis of intra-increment pulping and papermaking properties of loblolly pine wood. P. Labosky Jr. Tese de Doutorado. Virginia Polytechnic Institute and State University. 274 pp. (1970)

<https://vtechworks.lib.vt.edu/bitstreams/318ef427-a4bd-43bd-b41e-a083765ae39c/download> (em Inglês)

A review: The process of, and products from, kraft pulping of Southern pine. P.J. Kleppe. Forest Products Journal 20(5): 50 – 59. (1970)

<https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19700601730> (em Inglês)

The distribution of lignin in aspen wood. Y. Musha. Tese de Mestrado. McGill University. 138 pp. (1970)

<https://escholarship.mcgill.ca/downloads/tm70mw75b?locale=en> (em Inglês)

Resumo: A study of the bonding forces between the epithelial cells surrounding the resin canals of slash pine (*Pinus elliotii* Engelm.) holocellulose. R. P. Kibblewhite; N. S. Thompson; D. G. Williams. Wood Science and Technology 5(2): 101 - 120. (1971)

<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01134222>

Opacity and pulp properties. L. Nordman. Centrallaboratorium Report nº 451. 11 pp. (1971)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Principles of paper pulp characterization strategy. N. Ryti. Papperi ja Puu Papper och Trä 12: 729 - 734. (1971)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1971_Pulp+Characterization+Strategy.pdf (em Inglês)

Dados informativos sobre desbastes executados em plantações de *Pinus* spp. no estado de São Paulo. F.J.N. Kronka; A.A. Veiga. 4ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 18 folhas. (1971)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1971_Desbastes_Pinus_SP.pdf (em Português)

Métodos de determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. C.E.B. Foelkel; M.A.M. Brasil; L.E.G. Barrichelo. Revista O Papel (Agosto): 57 - 61. (1972)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/1972_Metodos_OPapel.pdf (em Português)

Contribuição ao estudo de algumas características anatômicas de *Pinus elliottii* Eng var. *elliottii*. R.G. Montagna. Revista O Papel (Setembro): 40 – 46. (1972)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1972_Elementos+Anatomicos_Pinus.pdf (em Português)

Obtenção experimental, em escala industrial, de papel e cartão a partir de *Pinus elliottii*. J. Koerich; C.A.L. Aguiar; A.S. Kipman. Revista O Papel (Dezembro): 185 - 190. (1972)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1972_Papel+Cartao+Pinus+elliottii.pdf (em Português)

Fiber length - fiber strength interrelationship for slash pine and its effect on pulp-sheet properties. F.F. Wangaard; G.E. Woodson. Wood Science 5(3): 235 – 240. (1972)

<https://research.fs.usda.gov/download/treesearch/24166.pdf> (em Inglês)

Effects of time, temperature and effective alkali in kraft pulping of western hemlock. J.V. Hatton; J.L. Keays; J. Hejjas. Pulp and Paper Magazine of Canada 73(4):63 – 69. (1972)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Variação da densidade básica da madeira de *P. elliottii* var. *elliottii* e *P. taeda*. A.R. Higa; P.Y. Kageyama; M. Ferreira. IPEF 7: 79 – 91. (1973)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr07/cap03.pdf> (em Português)

Relationship of pulp yield with KMnO₄ Number and Kappa Number for kraft pulps: III. Douglas-fir [*Pseudotsuga menziesii* (Mirth.) Franco]. J.V. Hatton; J.L. Keays. Pulp and Paper Magazine of Canada 74(5): 94 – 98. (1973)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Optimum degree of cooking for a bleachable sulfate pulp from sweetgum. J.M. Snyder. Tese de Mestrado. SUNY – College of Environmental Science and Forestry. 104 pp. (1973)

https://www.eucalyptus.com.br/syracuse/1973_J.Snyder.pdf (em Inglês)

Unbleached kraft pulp properties of some of the Brazilian and U.S. pines. C.E.B. Foelkel. Tese de Mestrado. SUNY – College of Environmental Science and Forestry. 204 pp. (1973)

https://www.eucalyptus.com.br/syracuse/1973_C.Foelkel.pdf (em Inglês)

Verificação da linearidade da relação número kappa – lignina Klason. Y.Y. Siozawa; S.F.F. Pontes. Revista O Papel (Abril): 41 - 49. (1973)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/1973_Linearidade-kappa-lignina.pdf (em Português)

Resumo: The ultrastructure of the middle lamella region in resin canal tissue isolated from slash pine holocellulose. R.P. Kibblewhite; N.S. Thompson. Wood Science and Technology 7(2): 112 - 126. (1973)

<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00351154> (em Inglês)

Introdução do peróxido de hidrogênio nos estágios de extração alcalina durante o alvejamento das pastas kraft. M.G. Delattre; R. Papageorges. 6ª Convenção Anual, ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 18 pp. (1973)

https://eucalyptus.com.br/artigos/1973_Peroxido+Extraçao+Alcalina.pdf (em Português)

Relationship of pulp yield with KMnO₄ Number and Kappa Number for kraft pulps: IV. Western red cedar and jack pine. J.V. Hatton; J.L. Keays. Pulp and Paper Magazine of Canada 75(2): 99 – 104. (1974)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Relações entre estrutura morfológica de fibras e propriedades de folhas manuais. P. Phillip. 7ª Convenção Anual. ABCP - Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 06 pp. (1974)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1974_Morfologia+Fibras.pdf (em Português)

The influence of beating mechanisms on the conventional and load-elongation properties of paper. A. Mokfienski. Tese de Mestrado. Lowell Technological Institute. 91 pp. (1974)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1974_Refino+Alfredo+Mokfienski.pdf (em Inglês)

A kraft mill cost optimization procedure based on kappa number. D. Hamilton; M. Howard. Appita Journal 27(5): 334 – 340. (1974)

[Disponibilidade não encontrada na web](#) (em Inglês)

Morphology of wood pulp fiber from softwoods and influence on paper strength. R.A. Horn. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory. 11 pp. (1974)

https://books.google.com.br/books?id=_VapBee_fm8C&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false (em Inglês)

Effects of beating on radiata pine kraft properties: Effects of beaters. R.P. Kibblewhite. Appita Journal 27(6): 418-423. (1974)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/34_kibblewhite.pdf (em Inglês)

Man-made forests and pulp/paper industry in Brazil. V.I. Suchek. Tese de Mestrado. SUNY – College of Environmental Science and Forestry. 157 pp. (1974)

https://www.eucalyptus.com.br/syracuse/1974_V.Suchek.pdf (em Inglês)

Morphology of wood pulp fiber from softwoods and influence on paper strength. R.A. Horn. Department of Agriculture. Forest Service Forest Products Laboratory Research Paper FPL 242. 11 pp. (1974)

https://books.google.com.br/books?id=_VapBee_fm8C&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false (em Inglês)

Physico-chemical mechanisms of delignification. A.J. Kerr. Tese de Doutorado. McGill University. 305 pp. (1974)

<https://escholarship.mcgill.ca/downloads/s7526d25f> (em Inglês)

Variações nas propriedades físico-mecânicas da celulose kraft de *Araucaria angustifolia* quando substituída parcialmente por celulose sulfato de *Eucalyptus saligna*. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo. 7^o Convenção Anual. Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 05 pp. (1974)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1974.%20araucaria%20e%20eucalyptus.pdf> (em Português)

Produção em planta piloto de pastas mecânicas e termomecânicas a partir de eucalipto, pinho araucária e pinho elliottii. CE Bauer. 7^a

Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 06 pp. (1974)

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1974_Pastas_mecanicas.pdf (em Português)

An operation research approach to the economic optimization of kraft pulping. R.E. Packwood. Tese de Conclusão de Curso. Western Michigan University. 47 pp. (1975)

<https://scholarworks.wmich.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1416&context=engineer-senior-theses> (em Inglês)

Relationships between cell-wall composition and cell-wall density. R.M. Kellogg; C.B.R. Sastry; R.W. Wellwood. Wood and Fiber Science 7(Fall): 170 – 177. (1975)

<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1432/1432> (em Inglês)

Novas ideias sobre o cozimento sulfato. A. Stonis; G. Krogh. Revista O Papel (Agosto): 43 – 47. (1975)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1975_Novas+Ideias+Processo+Sulfato.pdf (em Português)

Tecnologia de celulose e papel. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo. ESALQ/USP/CALQ – Universidade de São Paulo. 213 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/TecnologiaCelulosePapel_ESALQ_1975.pdf (em Português)

Seminário de Integração Floresta Indústria. IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais & Companhia Suzano de Papel e Celulose. 187 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Arquivo%2011_Seminario%20de%20integra%E7%E3o%20floresta%20ind%FAstria0001.pdf (em Português)

Kappa number-permanganate number relationships for softwoods and hardwoods. J.V. Hatton. Tappi Journal 58(10): 150 – 151. (1975)

Disponibilidade não encontrada na web (em Inglês)

Madeiras de coníferas e folhosas na fabricação de celulose kraft no Brasil e nos Estados Unidos da América. Um estudo comparativo. C.E.B. Foelkel;

L.E.G. Barrichelo. 8ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 07 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1975_Madeiras_coniferas_folhosas.pdf (em Português)

I - Essência papreira de reflorestamento. II. O *Pinus caribaea* variedade *hondurensis* introduzido na Amazônia. A.A. Correa; C.N.R. Luz. 8ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 15 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1975_Pinus_caribaea_Amazonia.pdf (em Português)

Celulose kraft de *Pinus ssp.* C.E.B. Foelkel. 8ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 20 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1975_Celulose_kraft_Pinus.pdf (em Português)

e

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1975%20%20Celulose%20kraft%20de%20Pinus%20ssp%20.pdf> (Republicado em Revista O Papel, Janeiro, 1976, p.: 49 - 67 - em Português)

Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo. Revista O Papel (Setembro): 49 – 53. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1975_Caracteristicas_Madeira+Celulose+Papel.pdf (em Português)

Variabilidade no sentido radial de madeira de *Pinus elliottii*. C.E.B. Foelkel; M. Ferreira; J.H. Nehring; M.B. Rolim. Revista IPEF 10: 01 – 11. (1975)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/IPEF/1975a%20%20variabilidade%20radial%20madeira%20de%20Pinus%20elliottii.pdf> (em Português)

Variações das características da madeira e propriedades da celulose sulfato de *Pinus oocarpa* em função da idade do povoamento florestal. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo; A.C.B. Amaral; C.F. Valle. IPEF 10: 81 – 87. (1975)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr10/cap05.pdf> (em Português)

Variação da densidade básica e composição química de madeiras de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* em função da idade. L.E.G. Barrichelo; C.E.B. Foelkel; J. Tamezawa; J.O. Brito. Revista O Papel (Novembro): 110 – 112. (1975)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1975_Densidade+Quimica+Madeira+Pinus.pdf
(em Português)

Estudo da influência da densidade da madeira nas propriedades da celulose kraft de *Pinus elliottii* obtidas a uma mesma condição de cozimento. C.E.B. Foelkel; A.S. Diniz; W. Garcia; M. Ferreira. Revista O Papel (Outubro): 65 – 69. (1975)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1975_Efeito+Densidade+Madeira+Pinus.pdf
(em Português)

Estudos sobre espécies de madeiras brasileiras. O. Danielsson; B. Falk; K. Yngvesson. 8ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 08 pp. (1975)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1975_Desfibramento_Mecanico.pdf
(em Português)

The role of hemicellulose in the delignification of wood. A.J. Kerr; D.A.I. Goring. Canadian Journal of Chemistry 53: 952 – 959. (1975)

<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v75-134> (em Inglês)

Mistura de celuloses de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *caribaea*. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo. IPEF 10: 63 - 76. (1975)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/IPEF/1975d%20%20misturas%20de%20pinus%20e%20eucalyptus.pdf> (em Português)

e

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr10/cap04.pdf> (em Português)

Análise quantitativa de fibras celulósicas. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo; V. Manfredi. R. Fazanaro. Revista O Papel (Setembro): 59 – 64. (1976)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/An%20E1lise%20quantitativa%20de%20fibras%20celul%20sicas.pdf> (em Português)

Qualidade de goma resina de *Pinus spp.* R.M.V. Assumpção; M.C.S. Jordão; M.R. Comandini. 9º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 05 pp. (1976)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1976_Goma_resina_Pinus.pdf (em Português)

O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papel kraft. S. Bugajer. 9º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 06 pp. (1976)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1976_Reciclagem+Fibras+Secundarias.pdf
(em Português)

The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. R.D. Cardwell; S.B. Cundall. Appita Journal 29(5): 349 – 354. (1976)

<http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7678017542>
(Referência - em Inglês)

The potential of process control in kraft pulping of hardwoods relative to softwoods. J.V. Hatton. Tappi Journal 59(8): 48 – 51. (1976)

<https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19760634568> (em Inglês)

Effect of pulp yield on sack paper quality. K. Kringstad; B. Vikström. Svensk Papperstidning 2: 52 – 61. (1976)

<https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7678015567>
(Referência - em Inglês)

Celulose kraft de madeiras juvenil e adulta de *Pinus elliottii*. C.E.B. Foelkel; L.E.G. Barrichelo; W. Garcia; J.O. Brito. IPEF 12: 127 – 142. (1976)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr12/cap05.pdf> (em Português)

Crescimento e corte de pinheiros na parte meridional dos Estados Unidos. F.H. Curtis. 9º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 05 pp. (1976)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1976_Pinheiros+Regiao+Meridional+USA.pdf
(em Português)

Correlação entre o teor de lenho tardio e densidade básica para espécies do gênero *Pinus*. J.O. Brito; L.E.G. Barrichelo. IPEF Circular Técnica nº 30. 4 pp. (s/d)

<https://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/nr030.pdf> (em Português)



ALGUNS ARTIGOS FORA DO ESCOPO TEMPORÁRIO, MAS CITADOS POR RAZÕES HISTÓRICAS COMO REFERENCIAMENTO BIBLIOGRÁFICO

De 1977 em diante

Como mencionado anteriormente, as publicações utilizadas na redação da tese inacabada são aquelas anteriores ao ano de 1977, para se ficar fidedigno à época de coleta dos dados experimentais.

Entretanto, algumas publicações selecionadas após 1976 estão sendo a seguir relacionadas com a missão de oferecer uma maior quantidade de literatura para que os leitores possam navegar sobre elas e assim entender “o que passou a acontecer em termos de pesquisas e desenvolvimentos científicos acerca da utilização de madeiras de *Pinus* para a produção de celulose kraft e de papéis, principalmente papelão, papéis de embalagens e papeis sanitários”.

Entretanto, trata-se de uma seleção bastante reduzida, criada como um complemento bibliográfico e sem o objetivo de ser exaustiva. Nela se destacam algumas publicações sobre os pinheiros amarelos do sul dos Estados Unidos da América (*Pinus taeda* e *Pinus elliottii*) e seus desempenhos tecnológicos em celulose e papel no Brasil. Também existem referências a outras espécies de *Pinus* (*Pinus radiata*, *Pinus caribaea* e suas variedades, *Pinus oocarpa* e *Pinus maximinoi*, dentre outras) e que tiveram sucesso no Brasil e exterior em regiões com climas semelhantes ao nosso. E, também, de alguns produtos celulósicos-papeleiros fabricados a partir das madeiras de *Pinus* no Brasil.

Espero que apreciem essas disponibilizações colhidas na web para seu conhecimento. E seguem as que selecionamos para sua navegação:

***Pinus elliottii*: Fibra longa para produção de celulose kraft.** C.E.B. Foelkel; W. Garcia; J.H. Nehring; A.S. Diniz; J.V. Gonzaga. 10ª Convenção Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 08 pp. (1977)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1977.%20Pinus%20elliottii.pdf> (em Português)

Estudos de algumas sequências de branqueamento para celulose kraft de *Eucalyptus saligna*. L.E.G. Barrichelo; C.E.B. Foelkel; J.O. Brito. 10º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 05 pp. (1977)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1977.%20diversas%20sequencias%20branqueamento.pdf> (em Português)

Estrutura da madeira. C. Foelkel. Curso de Fabricação de Celulose. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 85 pp. (1977)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufv/01.%20Estrutura%20da%20Madeira.%201977.PDF> (em Português)

Wood ultrastructure in relation to chemical composition. W.A. Côté. *In*: "The structure, biosynthesis, and degradation of wood". Recent Advances in Phytochemistry vol 11. Springer Nature. (1977)

https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-8873-3_1 (em Inglês)

Estudos de procedências de *Pinus taeda* visando seu aproveitamento industrial. L.E.G. Barrichelo; P.Y. Kageyama; R.M. Speltz; H.J. Bonish; J.O. Brito; M. Ferreira. IPEF 15: 1 – 14. (1977)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr15/cap01.pdf> (em Português)

A madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* como matéria-prima para produção. L.E.G. Barrichelo; J.O. Brito; H.T.Z. Couto. 11º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 08 pp. (1978)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1978_Pinus_caribaea.pdf (em Português)

Anais de Congresso: Anais do I Congresso Brasileiro sobre a Qualidade da Madeira. IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. 11º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. IPEF Boletim Informativo 06(20). 113 pp. (1978)

https://www.ipef.br/publicacoes/boletim_informativo/bolinf20.pdf (em Português)

Variabilidade radial da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. L.E.G. Barrichelo; J.O. Brito. IPEF 18: 81 – 102. (1979)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr18/cap04.pdf> (em Português)

Influência da densidade básica nas características de polpação de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*. S.L.B. Barrotti; S. Bugajer; R. Cahen; G.S.S. Kuan; A.F. Lima; O.F. Silva. Revista O Papel (Maio): 39 - 45. (1979)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1979_Densidade+Basica+Pinus.pdf (em Português)

Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. A.R. Marques. Dissertação de Mestrado. Orientação: C.E.B. Foelkel. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 66 pp. (1979)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufv/Ari%20Rodrigues%20Marques.pdf> (em Português)

Estudo das características físicas, anatômicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea* var *hondurensis* para a produção de celulose kraft. L.E.G. Barrichelo. Tese Livre Docência. USP – Universidade de São Paulo. 173 pp. (1979)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Estudo%20das%20caracteristicas.pdf> (em Português)

Efeito da estocagem de cavacos de *Pinus elliottii* sobre a polpação kraft e aproveitamento de subprodutos. A.F. Lima; J.C. Gerytch; M.C.S. Jordão; M.L.O. D’Almeida; R. Coraiola. 13º Congresso Anual. ABCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 09 pp. (1980)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1980_Efeito_estocagem_madeira_Pinus.pdf (em Português)

***Pinus caribaea* var. *hondurensis* – Principais características da madeira sob o ponto de vista tecnológico.** L.E.G. Barrichelo. IPEF Circular Técnica nº 85. 10 pp. (1980)

<https://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/nr085.pdf> (em Português)

***Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Principais interações entre as características da madeira e os rendimentos e qualidade da celulose.** L.E.G. Barrichelo. IPEF Circular Técnica nº 86. 09 pp. (1980)

<https://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/nr086.pdf> (em Português)

View of a study of loblolly pine growth increment. Part IV. Papermaking properties. P. Labosky Jr; G. Ifju. Wood and Fiber Science 13(2): 120 – 137. (1981)

<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1701/1701> (em Inglês)

Utilização dos rejeitos do cozimento kraft. C. Zvinakevicius; C.E.B. Foelkel; J. Kato; J. Medeiros Sobrinho; A.F. Milanez. Revista O Papel (Setembro): 59 – 64. (1981)

https://celso-foelkel.com.br/artigos/1981_Rejeitos_Cozimento.pdf (em Português)

Características da madeira de *Pinus elliottii* com diferentes idades e propriedades do papel. M.A. Mendonça. Dissertação de Mestrado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 140 pp. (1982)

<https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/bitstream/handle/1884/26620/D%20-%20MENDONCA%2c%20MANOEL%20AMERICO.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (em Português)

The qualities of radiata pine papermaking fibres. R.P. Kibblewhite. Appita Journal 35(4): 289 - 298. (1982)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/32_kibblewhite.pdf (em Inglês)

Influência do ritmo de crescimento na densidade da madeira de *Pinus elliottii* Engelm var *elliottii*. J.C.D. Pereira; L.E.G. Barrichelo; H.T.Z. Couto; I.P. Jankowski; J.L. Timoni. 16º Congresso Anual. ABTCP – Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. 09 pp. (1983)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1983_Ritmo_crescimento_Pinus_densidade_madeira.pdf (em Português)

Qualidade da madeira e celulose de quatro procedências de *Pinus caribaea* var *hondurensis*. M.L. Teixeira; A.R. Soares. 22º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (1989)
https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1989_Pinus_caribaea_pulps.pdf (em Português)

Fiber strength and its impact on tear strength. D.H. Page; J.M. MacLeod. Tappi Journal (January): 172 – 174. (1992)
<https://imisrise.tappi.org/download.aspx?key=92JAN172> (em Inglês)

Influência da idade em *Pinus taeda* sobre a qualidade de madeira para produção de celulose. C.J. Mendes. Série Técnica IPEF 9(27): 81 – 90. (1993)
<https://www.ipef.br/publicacoes/stecnica/nr27/cap07.pdf> (em Português)

Utilização múltipla da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* para produção de celulose kraft. F.G. Silva Júnior. Série Técnica IPEF 9(27): 56 – 62. (1993)
<https://www.ipef.br/publicacoes/stecnica/nr27/cap05.pdf> (em Português)

Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e *Pinus taeda* L. G.I.B. Muniz. Tese de Doutorado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 252 pp. (1993)
<https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/bitstream/handle/1884/25307/T%20-%20BOLZON%20DE%20MUIZ%2c%20GRACIELA%20INES.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (em Português)

Qualidade da madeira de *Pinus caribaea* var *hondurensis* para produção de celulose kraft. C.A. Sansigolo; R.M. Barreiros. 31º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 14 pp. (1998)
https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/1998_Pinus_caribaea_hondurensis.pdf (em Português)

The use of fundamental fiber properties to study pulp strength. J. Iribarne; L.R. Schroeder. International Paper Physics Seminar. 18 pp. (2000)
https://www.researchgate.net/profile/Jose-Iribarne/publication/303696397_The_Use_of_Fundamental_Fiber_Properties_to_Study

[_Pulp_Strength/links/574deed408ae061b33038744/The-Use-of-Fundamental-Fiber-Properties-to-Study-Pulp-Strength.pdf?_tp=](https://www.research.fs.usda.gov/download/treesearch/9725.pdf) (em Inglês)

Formation and properties of juvenile wood in Southern pines: A synopsis.

P.R. Larson; D.E. Kretschmann; A. Clark III; J.G. Isebrands. Forest Products Laboratory Report. FPL-GTR-129. 46 pp. (2001)

<https://research.fs.usda.gov/download/treesearch/9725.pdf> (em Inglês)

Estratégia para aumento de rendimento na produção de polpa kraft de *Pinus* sp. Polpação e deslignificação com oxigênio.

C.R. Miranda; F.G. Silva Jr.; S. Menochelli. 34º Congresso Anual. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (2001)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/27_estrategia%20aumento%20rendimento%20polpacao%20pinus.pdf (em Português)

Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test.

B.N. Brogdon. Journal of Pulp and Paper Science: 27(11): 364 – 369. (2001)

https://www.researchgate.net/publication/278020515_Influence_of_Oxidized_Lignin_Structures_from_Chlorine_Dioxide_Delignified_Pulps_on_the_Kappa_Number_Test (em Inglês)

Propriedades do papel kraft feito a mão a partir da madeira de *Pinus maximinoi* H.E. Moore e *Pinus taeda* L.

U. Klock; D.A. Silva; A.S. Andrade; E. Bittencourt; E.Z. Mocelin. 2º Congresso Iberoamericano de Investigação em Celulose e Papel. CIADICYP 2002. 11 pp. (2002)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2002_Papel_Handmade_Pinus.pdf (em Português)

A comparison of pulping and bleaching of kraft softwood and eucalyptus pulps.

L.D. Shackford. 36º Congresso Internacional. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 17 pp. (2003)

<https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/A%20Comparison%20of%20Pulping%20and%20Bleaching%20of%20Kraft%20Softwood%20and%20Eucalyptus%20Pulps.pdf> (em Inglês)

Aspectos de qualidade da madeira relacionados à polpação alcalina.

F. G. Silva Jr. Seminário sobre Produção de Papel de Fibra Longa. ABTCP - Associação

Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 90 slides. (2003)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/22_qualidade%20madeira%20relacionada%20polpacao%20alcalina.pdf (em Português)

Análise da densidade da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. por meio de radiação gama de acordo com as direções estruturais (longitudinal e radial) e a idade de crescimento. G.P.M. Palermo; J.V.F. Latorraca; M.A. Rezende; A.M. Nascimento; E.T.D. Severo; H.S. Abreu. *Floresta & Ambiente* 10(2): 47 – 57. (2003)

<https://www.scielo.br/j/floram/a/nGnRwcJJjnfKTztbCzCcqGc/?format=pdf&lang=pt> (em Português)

Potential for multiple use of *Pinus caribaea* var. *hondurensis* wood with emphasis on pulp production. F.G. Silva Júnior; L.E.G. Barrichelo; C.E.B. Foelkel. *Forest Products Journal* 54(6): 1 - 8. (2004)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2004_Utilization_Pinus+caribaea_Wood.pdf (em Português)

Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de *Pinus taeda*. F.S.R. Vasconcelos. Orientador: F.G. Silva Júnior. Dissertação de Mestrado. USP - Universidade de São Paulo. 105 pp. (2005)

<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-20191218-174612/publico/VasconcelosFernandoSoaresRibeiro.pdf> (em Português)

Lignin analysis. Wood chemistry. W. McKean. Lecture 19. Course PSE 406. Chem E 470. University of Washington. College of Forest Resources. Apresentação em PowerPoint: 22 slides. (2005)

<https://depts.washington.edu/pse406/Notes%20pdf/406-19%20Lignin%20Analysis.pdf> (em Inglês)

Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: Influência da idade e classe de produtividade. A.S. Andrade. Dissertação de Mestrado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 94 pp. (2006)

<https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/bitstream/handle/1884/3884/Disserta%3F%3Fo%20-%20Alan%20Sulato%20de%20Andrade.pdf?sequence=1> (em Português)

Chemical composition, fiber morphology, and pulping of *P. bolleana* Lauche. F. Xu; X.-C. Zhong; R.-C. Sun; Q. Lu; G.L. Jones. Wood and Fiber Science 38(3): 512 – 519. (2006)

<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/498/498> (em Inglês)

Influência da classe de produtividade sobre a qualidade da madeira e características da polpa celulósica e papel provenientes de plantios comerciais de *Pinus taeda* L. A.S. Andrade; U. Klock; J.C. Moreschi; G.I.B. Muniz; I.S.N. Fier. 39º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 25 slides. (2006)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/2006_Classes_produtividade.pdf (em Português)

Polpação SuperBatch™ para *Pinus taeda*. F.S.R. Vasconcelos; F.G. Silva Jr. 40º Congresso Anual. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 25 slides. (2007)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2007_Polpacao+Superbatch+Pinus.pdf (em Português)

Variación de densidad básica en la madera de *Pinus taeda* L. A.M. Figueroa Vidal. Trabajo de Titulación. Universidad Austral de Chile. 47 pp. (2007)

<http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2007/fiff475v/doc/fiff475v.pdf> (em Espanhol)

Wood-fibre for future products from pulp. R.P. Kibblewhite. 61st Appita Annual Conference and Exhibition. pp.: 203-206. (2007)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/02_kibblewhite.pdf (em Inglês)

Efeito da idade e da posição radial na densidade básica e dimensões dos traqueídeos da madeira de *Pinus taeda* L. R.C. Sousa; E.P. Giovanini; I.L. de Lima; S.M.B. Florsheim; J.N. Garcia. Revista do Instituto Florestal 19(2): 110 – 127. (2007)

<https://rif.emnuvens.com.br/revista/article/view/355/330> (em Português)

The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. M.M. Costa; J.L. Colodette. Brazilian Journal of Chemical Engineering 24(1): 61 – 71. (2007)

<https://www.scielo.br/j/bjce/a/jkP6rGL6Sbty79Bp8JMjVTL/?lang=en> (em Inglês)

Evaluation of the SuperBatch™ pulping process for *Pinus taeda*. F.S.R. Vasconcelos; F.G. Silva Jr. TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference. 34 pp. (2007)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/04_Superbatch%20pines.pdf (em Inglês)

Anatomia da madeira do *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 01. (2008)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_01.html#seis (em Português)

Fabricação e produção de celulose kraft de *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 02. (2008)

https://www.eucalyptus.com.br/pinus_02.html#cinco (em Português)

Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda*. F.A. Gomes. Orientador: F.G. Silva Junior. Dissertação de Mestrado. USP - Universidade de São Paulo. 99 pp. (2009)

https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-23062009-083702/publico/Fabiana_Gomes.pdf (em Português)

Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii*. C.J.V. Balloni. Monografia de Graduação. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 42 pp. (2009)

https://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20f%C3%A2sica%20e%20qu%C3%ADmica%20da%20madeira%20de%20Pinus%20elliottii.pdf (em Português)

Caracterização da estrutura anatômica do lenho, dos anéis de crescimento e dos canais de resina de árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr et Golf. A.T.B. Ferreira. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo. 84 pp. (2009)

https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-18052009151531/publico/Angel_Ferreira.pdf (em Português)

“Tall oil” - Um valioso subproduto das fábricas de celulose kraft de *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 19. (2009)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_19.html#quatorze (em Português)

Papelão ondulado. Parte 1 - Definições, histórico, benefícios, reciclagem e mercados. E. Foelkel. PinusLetter nº 20. (2009)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_20.html#dois (em Português)

Papelão ondulado. Parte 2: Fabricação do papelão e acabamento de embalagens. E. Foelkel. PinusLetter nº 21. (2009)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_21.html#dois (em Português)

Papelão ondulado. Parte 3: Propriedades do papelão de importância para seu uso como embalagens. E. Foelkel. PinusLetter nº 22. (2009)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_22.html#dois (em Português)

Polpas ou celuloses tipo "fluff". E. Foelkel. PinusLetter nº 26. (2010)

http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_26.html#quatorze (em Português)

Estudo da madeira de *Pinus taeda* L. em diferentes cenários de variabilidade e seus reflexos nas propriedades da polpa e do papel sack kraft. A.G.S.O. Narciso; R.L. Simão. 43º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. (2010)

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/2010_Madeira_Pinus_taeda.pdf

(Apresentação em PowerPoint: 34 slides - em Português)

e

https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/2010_Cenarios_Pinus.pdf (Texto: 15 pp. - em Português)

Costaneiras de *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 33. (2011)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_32.html#dois (em Português)

Papéis para sacos kraft de embalagem com alta resistência contendo fibras celulósicas de *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 33. (2011)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_33.html#quatorze (em Português)

Sacolas de compras e sacos de papel obtidos de polpas celulósicas de *Pinus*. E. Foelkel. PinusLetter nº 34. (2011)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_34.html#quatorze (em Português)

Using chlorite delignification to simplify characterisation of chemical pulps. A. Hussain; U. Germgaard. *Appita Journal* 64(3): 257 – 261. (2011)

https://www.researchgate.net/profile/Arif-Hussain-36/publication/287780048_Using_chlorite_delignification_to_simplify_characterisation_of_chemical_pulps/links/5bab3b99299bf13e604ca41a/Using-chlorite-delignification-to-simplify-characterisation-of-chemical-pulps.pdf?_tp= (em Inglês)

Effects of loblolly pine wood and pulp properties on sheet characteristics.

D.E. White; C. Courchene; T. McDonough; L. Schimleck; G. Peter; J. Rakestraw; G. Goyal. *Tappi Journal* 10(2). 10 pp. (2011)

https://www.researchgate.net/profile/Jim-Rakestraw/publication/289338727_Effects_of_Loblolly_Pine_Wood_and_Pulp_Properties_on_Sheet_Characteristics/links/580e024908ae1551f0b1c5c9/Effects-of-Loblolly-Pine-Wood-and-Pulp-Properties-on-Sheet-Characteristics.pdf?_tp= (em Inglês)

Tensile properties of four types of individual cellulosic fibers. G. Wang;

S.Q. Shi; J. Wang; Y. Yu; S. Cao. H. Cheng. *Wood and Fiber Science* 43(4): 353 – 364. (2011)

<https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1880/1880> (em Inglês)

Propriedades físicas dos lenhos juvenil e adulto de *Pinus elliottii* Engelm

var. *elliottii* e de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. M.M.A. Pelozzi; E.T.D. Severo; F.W. Calonego; P.L.M. Rodrigues. *Revista Ciência Florestal* 22(2): 305 – 313. (2012)

<https://www.scielo.br/j/cflo/a/3w9MkKqrt3bLhFzV3ZsGMhy/?format=pdf&lang=pt> (em Português)

Os jornais, o papel jornal e as fibras celulósicas de *Pinus*. C. Foelkel.

PinusLetter nº 39. (2012)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus_39.html#quatorze (em Português)

Propriedades de qualidade do papel jornal. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 40.

16 pp. (2013)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter40_PropriedadesPapelJornal.pdf
(em Português)

Reciclagem de papéis contendo fibras longas de *Pinus*. C. Foelkel. *In:*

PinusLetter nº 41. 26 pp. (2014)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter41_Reciclagem_papeis_fibras_Pinus.pdf (em Português)

Embalagens celulósicas contendo fibras de *Pinus*. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 42. 16 pp. (2014)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter42_Embalagens_Celulosicas.pdf
(em Português)

Papel-cartão e fibras de *Pinus*. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 43. 21 pp. (2014)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter43_Papel_cartao.pdf (em Português)

A reciclagem de embalagens cartonadas do tipo longa vida. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 44. 15 pp. (2015)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter44_Reciclagem_Embalagens_Longa_Vida.pdf (em Português)

Papéis *tissue* para finalidades sanitárias contendo fibras celulósicas de *Pinus*. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 45. 35 pp. (2015)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter45_Papel_Tissue_Fibras_Pinus.pdf
(em Português)

Changes in cell wall structure during kraft processing of *Pinus radiata*. O.P. Joutsimo; D. Giacomozzi. *BioResources* 10(2): 2461 – 2478. (2015)

https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2016/06/BioRes_10_2_2461_Joutsimo_G_Changes_Cell_Wall_Struct_Kraft_Process_P_radiata_6737.pdf (em Inglês)

Predictions of pulp and paper properties based on fiber morphology. S. Sundbla. Dissertação de Mestrado. KTH – The Royal Institute of Technology. 36 pp. (2015)

<http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:898813/FULLTEXT01.pdf> (em Inglês)

Qualidade das madeiras de *Pinus taeda* e *Pinus sylvestris* para a produção de polpa celulósica kraft. M.A. Vivian; T.E.S. Segura; E.A. Bonfatti Júnior; C. Sarto; F. Schmidt; F.G. Silva Júnior; K. Gabov; P. Fardim. *Scientia Forestalis* 43(105): 183 – 191. (2015)

<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr105/cap18.pdf> (em Português)

Introdução e seleção de espécies e procedências de *Pinus* pelo Instituto Florestal de São Paulo. Francisco José do Nascimento Kronka. *In: PinusLetter* edição nº 44. 13 pp. (2015)

https://celso-foelkel.com.br/pinus/pinus44_Kronka_Pinus_SP.pdf (em Português)

Low coarseness southern softwood pulps. A.N. Neogi; H. West; R.W. Heineman Jr. US Patent US20160244916A1. 14 pp. (2016)

<https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/e3/c6/b5455c813641be/US20160244916A1.pdf> (em Inglês)

Determination of the specific fibre weight of pulp fibres. L. Koltai; T. Czene; M. Lele; I. Lele. 48th Conference of the International Circle. Apresentação em PowerPoint: 16 slides. (2016)

https://www.internationalcircle.net/wp-content/uploads/2025/01/09_koltai-Determination-of-the-Specific-Fibre-Weight-of-Pulp-Fibres.pdf (em Inglês)

Papéis para filtros de café contendo fibras longas de *Pinus*. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 46. 24 pp. (2016)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/Pinus46_Papel_Filtro_Cafe.pdf (em Português)

A lignina do *Pinus* e o seu potencial para as biorrefinarias integradas ao setor de celulose e papel. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 48. 22 pp. (2016)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/Pinus48_Lignina_Pinus_Biorrefinarias.pdf (em Português)

Variação radial e longitudinal da densidade básica da madeira de *Pinus patula*. P.D. Rios; H.C. Vieira; G.F. Pereira; E. Turmina; M.F. Nicoletti. *Revista Pesquisa Florestal Brasileira* 38: Artigo e201501016. (2018)

<https://pfb.sede.embrapa.br/pfb/article/view/1016/813> (em Português)

Influence of relative humidity on the strength of hardwood and softwood pulp fibres and fibre to fibre joints. M. Jajcinovic; W.J. Fischer; A. Mautner; W. Bauer; U. Hirn. *Cellulose* 25: 2681 – 2690. (2018)

https://www.researchgate.net/publication/323524706_Influence_of_relative_humidity_on_the_strength_of_hardwood_and_softwood_pulp_fibres_and_fibre_to_fibre_joints (em Inglês)

Revisitando número kappa: Conceitos e aplicações na indústria de celulose. F.M. Correia; J.V.H. d'Angelo; F.G. Silva Júnior. Revista O Papel 80(7): 77 – 89. (2019)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2019_Revisitando+Numero+Kappa.pdf (em Português)

Produção de celulose kraft e papel de madeiras de *Pinus taeda* L. e *Pinus patula* Schltl & Cham. B.A. Vidrano. Tese de Doutorado. UFSM – Universidade Federal de Santa Maria. 142 (2019)

https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/21023/TES_PPGEF_2019_VIDRANO_BI BIANA.pdf?sequence=1&isAllowed=y (em Português)

Potencial da madeira de *Pinus maximinoi* aos sete anos para a produção de polpa celulósica kraft. R.O. Baptista. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo. 68 pp. (2019)

https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-24072019-120543/publico/Renato_de_Oliveira_Baptista_versao_revisada.pdf (em Português)

Analysis of cellulose pulp characteristics and processing parameters for efficient paper production. E. Małachowska; M. Dubowik; A. Lipkiewicz; K. Przybysz; P. Przybysz. Sustainability 12: Artigo 7219. (2020)

<https://www.mdpi.com/2071-1050/12/17/7219/pdf?version=1599188845> (em Inglês)

Estágios acadêmicos. C. Foelkel. Relatos de Vida. Websites do Professor Celso Foelkel. 19 pp. (2020)

https://www.eucalyptus.com.br/artigos/A21_Estagios+Academicos.pdf (em Português)

Capítulo de Livro: Engenharia florestal: Desafios, limites e potencialidade. R.J. Oliveira (Organizador). Editora Científica. 898 pp. 68 capítulos. (2020)

<https://www.editoracientifica.com.br/books/engenharia-florestal-desafios-limites-e-potencialidade> (em Português)

e

<https://www.editoracientifica.com.br/books/chapter/avaliacao-dos-constituintes-quimicos-da-madeira-aplicando-diferentes-metodos-de-remocao-de-extrativos>
(Capítulo 15 sobre "Extrativos da madeira" – em Português)

Propriedades físicas da madeira juvenil e adulta do *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*. G.O.P. Maciel; B.S. Ferreira; G.C. Souza. I Seminário Online: Tecnologia e Inovação de Produtos Florestais. 06 pp. (2020)

https://grcmlesydpcd.objectstorage.sa-saopaulo-1.oci.customer-oci.com/p/OQwcvnO-c63O08Gc2Kv4OTbJttj5ik60dguiDIyyQ0wuo5SWn-jHOLW9wNbylNqI/n/grcmlesydpcd/b/dtysppobjmntbtkp01/o/media/doity/submissoes/artigo-0df241b61f5168d3d4cbbca5ec27db2ace266f8f-segundo_arquivo.pdf (em Português)

A evolução tecnológica no Brasil da produção de celulose e papel a partir de madeiras de *Pinus* e de outras coníferas sendo contada pela sequência temporal dos trabalhos *técnicos* divulgados e disponibilizados através de eventos e publicações da ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. C. Foelkel. *In: PinusLetter* nº 57. 94 pp. (2020)

https://www.celso-foelkel.com.br/pinus/pinus_57.pdf (em Português)

Capítulo de Livro: Evolução da produção de *Pinus* (*Pinus spp Pinaceae*). G.A. da Silva; E.C. Landau; J.L. Abreu Martins; M.B.T. da Costa. *In: "Dinâmica da produção agropecuária e da paisagem natural no Brasil nas últimas décadas: Produtos de origem animal e da silvicultura"*. Embrapa Volume 3. Capítulo 45. p.: 1503-1551. (2020)

<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1122716/1/Cap45-EvolucaoProducaoPinus.pdf> (em Português)

Caracterização tecnológica da madeira de *Pinus greggii* Engelm. para produção de polpa celulósica. A.S. Cardoso. Trabalho de Conclusão de Curso. UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. 43 pp. (2020)

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/218442/Alexandre%20Saturnino%20Cardoso.pdf?sequence=3&isAllowed=y> (em Português)

Cost reduction and quality improvement by optimizing cooking and bleaching sequence. S. Kumar; A. Mittal; N. Singh; H. Gupta; Kajal. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association* 34(E1): 39-42. (2022)

<https://ippta.co/wp-content/uploads/2022/08/Page-39-42.pdf> (em Inglês)

Correlação do grau Schopper com as propriedades do papel. G.F. Silva; A. Bonfatti Jr.; E.C. Lengowski. IV Semana Acadêmica de Engenharia Florestal. XII Encontro de Atualizações Florestais. 04 pp. (2024)

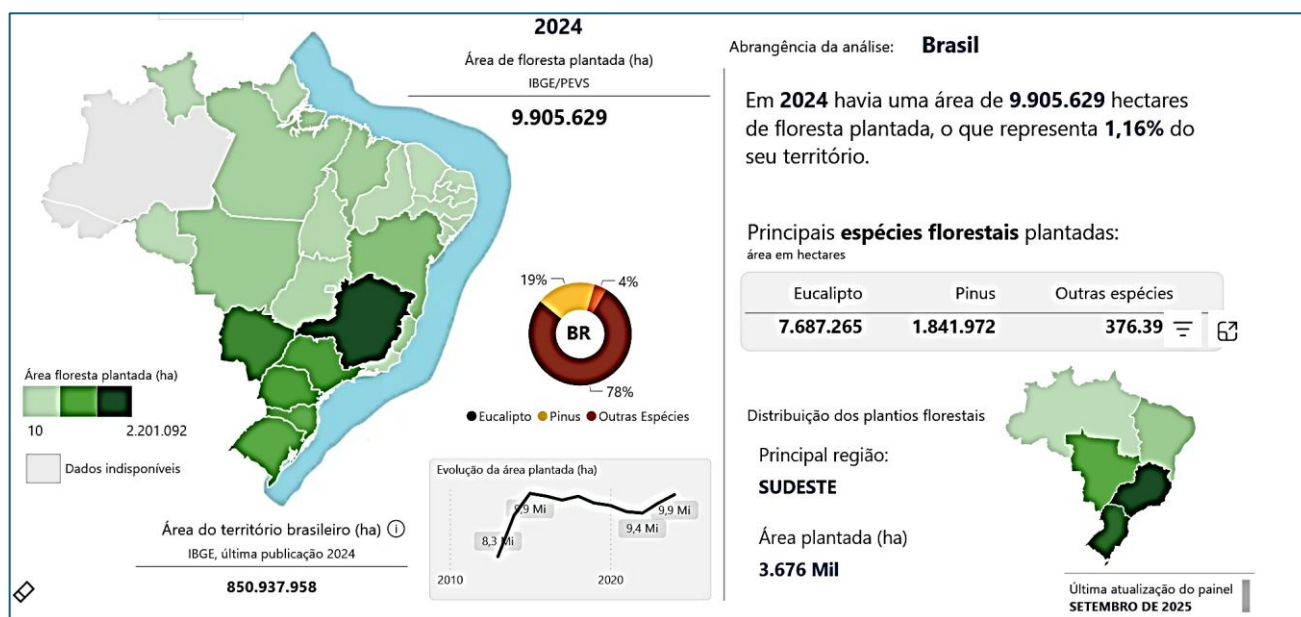
https://www.researchgate.net/profile/Eraldo-Bonfatti-Junior/publication/349145392_CORRELAÇÃO_DO_GRAU_SCHOPPER_COM_AS_PROPRIEDADES_DO_PAPEL/links/6022d43d92851c4ed55e9fd0/CORRELAÇÃO-DO-GRAU-SCHOPPER-COM-AS-PROPRIEDADES-DO-PAPEL.pdf?_tp= (em Português)

Influência da idade e posição longitudinal na densidade da madeira de *Pinus taeda* L. T.E.S. Fernandes. Trabalho de Conclusão de Curso. UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. 38 pp. (2025)

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/266626/TCC%20Thain%c3%a1%20Elisa%20de%20Souza%20Fernandes.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (em Português)

The Kappa number: Key figure from pulp testing. Klug Conservation. Technical knowledge folder Nº 10. 05 pp. (Sem referência de data)

https://www.klug-conservation.com/hubfs/3.%20Downloads%20Klug-Mitarbeiter/Wissen/EN/technical_knowledge10_kappa.pdf (em Inglês)



Autoria: Serviço Florestal Brasileiro - Sistema Nacional de Informações Florestais

Disponível em: <https://snif.florestal.gov.br/pt-br/paineis-interativos/floresta-plantada-no-brasil-2024>

TEOR DE LIGNINA VS SEVERIDADE DO COZIMENTO

O equilíbrio crítico na produção de celulose

Entender essa relação é essencial para remover a lignina de forma eficiente, preservando a qualidade da fibra e a competitividade da operação.



1. O PAPEL DA LIGNINA NO PROCESSO

A lignina é o componente que confere rigidez à madeira, atuando como uma "cola natural" entre as fibras. No processo kraft, o objetivo é removê-la seletivamente, liberando as fibras de celulose.



Lignina
(cola natural)

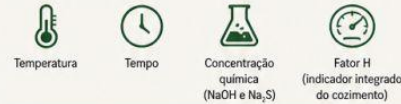
Fibras de celulose

MADEIRAS COM MAIOR TEOR DE LIGNINA:

- Exigem maior carga química (álcali efetivo)
- Demandam maior tempo e/ou temperatura de cozimento
- Tendem a gerar maior consumo energético e químico

2. SEVERIDADE DO COZIMENTO: O QUE ESTÁ EM JOGO

A severidade é resultado da combinação de variáveis como:



AUMENTAR A SEVERIDADE PODE:

- Melhorar a remoção de lignina

EXCESSO DE SEVERIDADE PODE:

- Degradar carboidratos (celulose e hemicelulose)
- Reduzir o rendimento da polpa
- Impactar negativamente a resistência da fibra

3. O PONTO ÓTIMO: EFICIÊNCIA VS QUALIDADE

O grande desafio é encontrar o ponto de operação onde:



A lignina residual (Kappa) atende às especificações

O rendimento da polpa seja maximizado

A integridade das fibras seja preservada

SEVERIDADE INSUFICIENTE:

- Alto número Kappa
- Maior carga no branqueamento
- Aumento de custo químico no processo posterior

EXCESSO DE SEVERIDADE:

- Polpa "cozida demais"
- Perda de viscosidade
- Redução da resistência mecânica

4. CONEXÃO COM A VARIABILIDADE DA MADEIRA

Nem toda madeira é igual — mesmo dentro do eucalipto. Fatores que influenciam diretamente o teor de lignina e exigem ajustes dinâmicos no cozimento.



- Espécie / clones
- Idade da madeira
- Condições de crescimento

Mais variabilidade = maior desafio de controle e necessidade de inteligência operacional

5. ESTRATÉGIAS OPERACIONAIS E DE CONFIABILIDADE



Decisões baseadas em dados geram estabilidade, qualidade e redução de custos.

INSIGHT FINAL

A eficiência do cozimento não está em remover o máximo de lignina possível, mas sim em remover o necessário, da forma mais seletiva possível. Esse é o ponto onde processo, qualidade e custo se encontram.



Autoria da imagem acima: **Fernando Mateus Ferreira**

Disponível em: https://www.linkedin.com/posts/engfmf_celulose-processokraft-papelecelulose-share-7457590189784428544-BVFB/?utm_source=share&utm_medium=member_desktop&rcm=ACoAAALrdigBP0ho2CSa_hQUx43qmQtu3_YKBN8



Pinus elliottii ("Slash pine" ou pinheiro de regiões pantanosas, como conhecido no sul dos Estados Unidos da América)

Slashes = Brejos