

## Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 - qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever

Technological assessment of *Eucalyptus* wood clones:  
part 2 - bleached pulp quality for printing and writing papersCláudio Roberto Ferreira<sup>1</sup>, Moacyr Fantini Junior<sup>1</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup>,  
Rubens Chaves de Oliveira<sup>2</sup>, José Lívio Gomide<sup>2</sup> e Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho<sup>3</sup>**Resumo**

Este trabalho apresenta uma análise das características tecnológicas de doze clones de *Eucalyptus* com idades de sete a nove anos, para produção de celulose Kraft branqueada. Na primeira parte foram discutidas as características físico-químicas das madeiras e seus comportamentos no cozimento Kraft-ITC. Nesta segunda parte são discutidos os comportamentos das polpas Kraft-ITC provenientes dos 12 clones frente à deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF pela seqüência O-A/D-(PO)-D-D, além da avaliação e ordenamento dos clones para produção de papéis de imprimir e escrever com base nas propriedades físico-mecânicas das polpas. Os resultados indicam que as significativas variações no desempenho dos clones durante a polpação não se mantiveram na deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF. Porém, os ensaios de propriedades físicas da polpa branqueada revelaram diferenças muito significativas entre os clones. Este estudo mostrou que dados de densidade básica da madeira e rendimento em celulose são insuficientes para caracterizar a qualidade da madeira para o processo de seleção de clones com o fim específico de produzir papéis de imprimir e escrever.

**Palavras-Chave:** Clones de *Eucalyptus*, Madeira, Deslignificação com oxigênio, Branqueamento ECF, Celulose kraft, Propriedades físicas

**Abstract**

This study, which is divided in two parts, presents an evaluation of twelve *Eucalyptus* clones, ranging from seven to nine years old, for bleached kraft pulp production. The first part discussed wood physical-chemical characteristics and its behavior during kraft-ITC pulping. This second part dealt with the performance of the kraft-ITC pulps in the oxygen delignification and O-A/D-(PO)-D-D bleaching, and the ranking of wood clones for printing and writing paper grades based on their bleached pulp strength properties. The results indicated that the significant variations observed among wood clones during pulping were not maintained in the subsequent oxygen delignification and ECF bleaching. However, bleached pulp physical properties varied substantially among the various wood clones. It is concluded that simple evaluation of wood density and pulping yield is not sufficient to characterize wood quality for clone selection aimed at production of printing and writing papers.

**Keywords:** *Eucalyptus*, Wood clones, Oxygen delignification, ECF bleaching, Kraft pulp, Physical properties

**INTRODUÇÃO**

O rendimento em celulose é um parâmetro muito importante no processo de produção de celulose e papel. A maneira mais efetiva de aumentar o rendimento é aumentar o teor de celulose da madeira. Por outro lado, tem-se buscado melhorar a produtividade do empreendimento florestal / industrial pelo aumento da densidade da madeira, por exemplo pela introdução de

características de *Eucalyptus urophylla* em híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Tal prática pode causar perda de características desejáveis das fibras para a produção de papel para imprimir e escrever.

O enfoque da maioria dos estudos relativos à qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose tem sido nas análises físico-químicas das madeiras e de suas polpabilidades mediante o processo Kraft, especialmente no

<sup>1</sup>Pesquisador da Veracel Celulose S.A. - Rod. BR 101 - Km 716 - Caixa Postal 21 - Eunápolis, BA - 45820-000 - E-mail: [claudio.ferreira@veracel.com.br](mailto:claudio.ferreira@veracel.com.br); [moacyr.fantini@veracel.com.br](mailto:moacyr.fantini@veracel.com.br)

<sup>2</sup>Professor Titular do Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da UFV - Universidade Federal de Viçosa - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [colodett@ufv.br](mailto:colodett@ufv.br); [rchaves@ufv.br](mailto:rchaves@ufv.br); [jlgomide@ufv.br](mailto:jlgomide@ufv.br)

<sup>3</sup>Professora do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri - Rua da Glória, 187 - Centro - Diamantina, MG - 39100-000 - E-mail: [ana.marcia@ufv.br](mailto:ana.marcia@ufv.br)

que tange ao consumo de álcali efetivo e rendimento da polpação. Pouca atenção tem sido dada ao comportamento da polpa resultante nas operações subseqüentes de deslignificação com oxigênio e branqueamento, e ao comportamento da polpa branqueada durante a fabricação de papel. Uns poucos estudos recentes indicam haver influência significativa da qualidade da madeira na branqueabilidade da polpa (GOMIDE *et al.*, 2000; COLODETTE *et al.*, 2001; COSTA e COLODETTE, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2004)

Polpas branqueadas de eucalipto têm sido usadas em larga escala para a fabricação de papéis "tissue" e de imprimir e escrever. Embora muitas unidades industriais não possuam a capacidade de segregar a madeira para a produção de celulose destinada à fabricação desses dois tipos de papéis, devido possuir apenas um digestor, existem óbvias diferenças nos requerimentos de qualidade de madeira para a fabricação desses dois tipos de produto (COLODETTE *et al.*, 2004). Portanto, um bom programa de qualidade da madeira deve levar em conta estas diferenças.

No caso específico desse estudo, o programa de qualidade da madeira visa à produção de celulose para o segmento de papéis de imprimir e escrever. Portanto, este trabalho teve como objetivo principal caracterizar a madeira de alguns clones comerciais da Veracel Celulose S.A. e gerar informações que permitam selecionar material genético com base na qualidade da polpa branqueada para fabricação de papéis de imprimir e escrever. Como objetivo secundário, foi também determinado o impacto da qualidade da madeira no desempenho das operações de deslignificação com oxigênio e de branque-

amento da polpa produzida pelo processo de polpação Kraft-ITC.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo envolveu um universo de 12 clones de eucalipto da Veracel Celulose S.A., designados de A-L, sendo que os clones A, B, D, E, F, G e H são materiais genéticos híbridos *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, selecionados em plantios de sementes híbridas produzidas em pomar de sementes da Aracruz Celulose S.A. Os demais clones são originários de talhões comerciais plantados com híbridos naturais de Rio Claro (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus* spp.). Os materiais apresentavam idade média de 7 anos, exceto no caso dos clones C, F e H que apresentavam 9 anos de idade. A metodologia de preparação da madeira e de produção da polpa Kraft pelo processo de cozimento isotérmico (ITC) está descrita na parte 1 desse estudo (FERREIRA *et al.*, 2006). As principais características das polpas marrons, bem como os resultados mais significativos dos cozimentos estão apresentados na Tabela 1.

### Deslignificação com oxigênio

O branqueamento com oxigênio foi realizado num reator / misturador Quantum-Mark V (reator de teflon), com amostras de 270g de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 2. Estas condições foram mantidas constantes para as amostras de polpa Kraft-ITC provenientes de todos os 12 clones. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de

**Tabela 1.** Características da polpa marrom e resultados principais do cozimento Kraft ITC de 12 clones de eucalipto. (Brown pulp characteristics and main ITC pulping results of 12 *Eucalyptus* wood clones).

Clone	AE, %	Número Kappa	Rendimento Depurado, %	Pentosanas, %	Viscosidade, mPa.s	Alvura, % ISO
A	16,5	18,0	51,2	15,8	82,8	33,6
B	16,0	17,9	51,2	16,0	94,0	32,6
C	17,5	18,1	50,2	14,8	73,1	31,5
D	16,5	17,8	50,6	16,2	83,8	33,6
E	14,0	18,1	55,5	13,2	88,7	39,0
F	17,0	18,4	50,5	16,4	73,4	31,7
G	15,0	18,4	53,0	15,0	93,6	34,4
H	16,5	17,9	51,0	16,1	84,4	35,0
I	15,5	18,1	55,2	13,8	78,8	38,8
J	15,5	17,7	53,4	14,9	87,4	35,6
K	16,0	17,8	51,7	14,8	69,0	33,6
L	15,0	17,9	54,0	14,3	85,6	35,5
Média	15,9	18,0	52,3	15,1	82,5	34,6

agitação constante, foi injetada a carga preestabelecida de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor desejado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então, lavada com o equivalente a 9m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. Esta etapa foi efetuada com 4 repetições.

### Branqueamento ECF pela seqüência A/D-(PO)-D-D

Os estágios A/D e (PO) foram efetuados num reator / misturador Quantum-Mark V (reator de hastelloy), com amostras de 250g de polpa absolutamente seca (a.s), e os estágios D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> foram realizados em sacos de polietileno com amostras de 100 g de polpa a.s. As condições operacionais utilizados nos estágios A/D, (PO), D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> estão apresentadas na Tabela 2. Em cada um dos estágios, a polpa foi depositada no reator ou saco de polietileno na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foi adicionada a carga preestabelecida de reagentes. No caso do estágio (PO), a pressão foi ajustada para o valor desejado pela injeção de oxigênio ao reator. A dosagem de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH foi determinada em estudo prévio, com mini-amostras de polpa. Terminado o tempo de reação, foi extraída amostra de licor para análise do pH final e de oxidante residual, e a polpa foi lavada com 9m<sup>3</sup> de água destilada. Todos os estágios de branqueamento foram realizados em duplicata.

### Branqueabilidade da polpa

A branqueabilidade (B<sub>o</sub>) foi determinada para alvura 90 ± 0,5 % ISO, considerando-se

o consumo de reagentes e o número kappa da polpa medido após a deslignificação com oxigênio (K<sub>o</sub>).

$$B_o = K_o / (ClO_2 + H_2O_2 * 2,09)$$

onde:

B<sub>o</sub> = Branqueabilidade;

K<sub>o</sub> = kappa medido após a deslignificação com oxigênio;

ClO<sub>2</sub> = Dióxido de cloro aplicado como cloro ativo (kg/t de polpa);

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Peróxido de hidrogênio aplicado (kg/t de polpa)

### Análise da polpa e licores residuais

Exceto quando especificado, as análises da polpa e dos licores residuais de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da Tappi, CPPA e SCAN, conforme descrito na Tabela 3. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Os teores de carboidratos da polpa branqueada foram determinados por cromatografia líquida, após hidrólise ácida da polpa, de acordo com o procedimento descrito por Kaar *et al.*, 1991.

### Análise de fibras e de propriedades do papel

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

**Tabela 2.** Condições gerais utilizadas na deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF. (General conditions used for oxygen delignification and ECF bleaching)

Condições	Estágio de Branqueamento					
	O	A/	D	(PO)	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
Consistência, %	10	10	9	10	10	10
Temperatura, °C	105	85	80	90	70	70
Tempo, min	60	120	20	90	120	120
Pressão, kPa	500	-	-	400	-	-
ClO <sub>2</sub> , como Cl <sub>2</sub> , kg/t	-	-	20,4	-	4,0	Otimizado para 90% ISO
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	-	-	-	3,0	-	-
O <sub>2</sub> , kg/t	20	-	-	3,0	-	-
NaOH, kg/t	20	-	-	12	-	Otimizado para pH 4,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t	-	14	-	-	2,2	-
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t	-	-	-	1,5	-	-
pH Final	11,9	3,0	2,3	10,9	4,0	4,0

**Tabela 3.** Normas usadas nas análises das polpas e licores residuais. (Standard procedures used for analyses of pulps and residual liquors)

Teste	Norma
Número kappa	TAPPI um 245
Viscosidade	TAPPI T230 om 82
Alvura	TAPPI T525 om 86
Reversão de alvura	4 h, 105°C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4h em sala climatizada - TAPPI UM200
OX da polpa	PTS-RH:012/90
AOX do efluente	SCAN W9:89
DQO do efluente	CPPA H3
Cor do efluente	CPPA H1
COT do efluente	Standard Methods
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	Kraft, 1967

Para caracterização da suspensão de fibras da polpa branqueada, foram determinadas as seguintes propriedades: comprimento médio do material fibroso (polpa), número de fibras/grama de polpa, "coarseness" e teor de finos. A determinação do coeficiente de flexibilidade foi obtida pela relação diâmetro de lume/ largura de fibra e a fração parede pela relação 2x espessura da parede/ largura da fibra.

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

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

As polpas, depois de hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho PFI, utilizando intervalos de revoluções do moinho 1500, 3000 e 4500 revoluções, de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas.

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

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

Com base nos dados da curva de refino, foram ajustados modelos de regressão para estimar as propriedades da polpa e do papel em função do índice de tração observado para os vários níveis de refino, para todos os clones. Foram testados modelos lineares simples, quadrático, cúbico e raiz quadrada. A escolha do modelo mais adequado aos dados foi realizada com base no coeficiente de determinação e na significância dos coeficientes da regressão pelo teste t de student.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Deslignificação com oxigênio

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados médios da deslignificação com oxigênio das polpas marrons provenientes das 12 madeiras

de eucalipto, as quais estão caracterizadas na Tabela 1. Verifica-se que a eficiência da deslignificação com oxigênio, medida pela queda do número kappa nesta etapa, foi em média de 44,7%, sendo os valores mínimo e máximo de 41,9 e 47,6%, respectivamente. Por outro lado, a seletividade média foi de 5,07 mPa.s, com valores mínimo e máximo de 3,7 e 6,3, respectivamente. A alvura média foi de 50,98% ISO, com valores mínimo e máximo de 48,2 e 53,2% ISO. Considerando-se que foram utilizadas condições constantes (105 oC, 60 min, 600kPa, 20kg de O<sub>2</sub>/t, 20kg de NaOH/t e 10% de consistência) na etapa de deslignificação com oxigênio e, que essas condições são típicas de operação industrial para fábricas de polpa kraft de eucalipto, os resultados obtidos podem ser considerados muito satisfatórios já que, industrialmente, a redução do kappa na deslignificação com oxigênio raramente excede aos 40% para polpas marrons com números kappa na faixa de 18 (COSTA *et al.*, 2002).

Os níveis de variação da eficiência, da seletividade e de ganho de alvura na etapa de deslignificação com oxigênio podem ser considerados significativos, indicando um melhor desempenho de certas madeiras em relação a outras. Vale salientar que quanto menor o valor, maior a seletividade, segundo a escala encontrada na Tabela 4. Neste sentido, o clone K apresentou a melhor seletividade na deslignificação com oxigênio, enquanto o clone J apresentou a pior. Estes dados podem ser utilizados em um processo de melhoramento genético avançado, que promova a seleção de árvores cada vez mais adequadas ao processo de produção de celulose e papel.

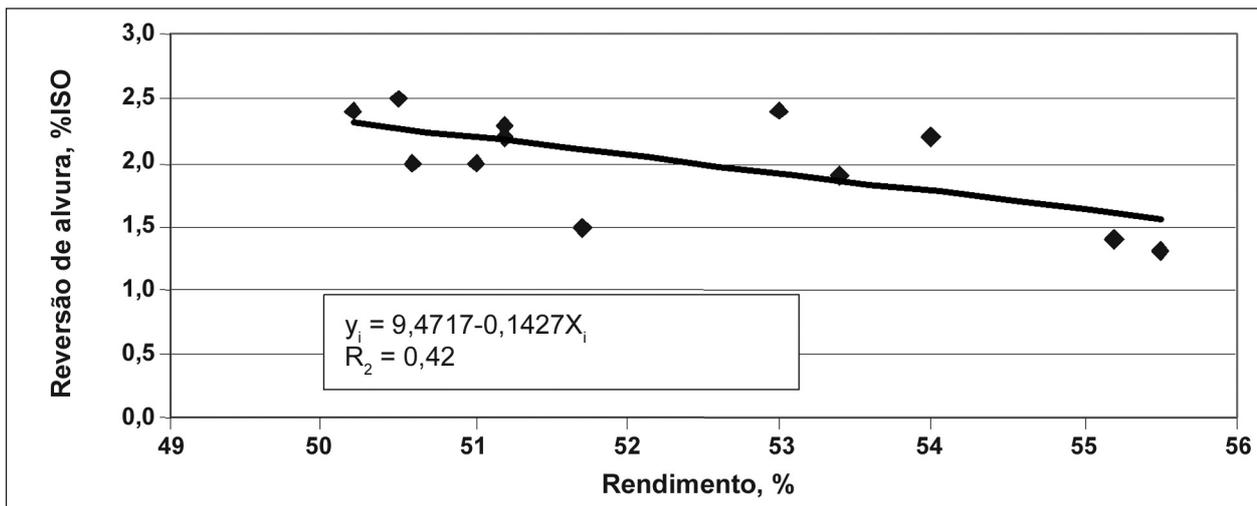
### Branqueamento ECF

Os resultados médios de branqueabilidade da polpa (unidade de kappa após pré-O<sub>2</sub> por kg Cl<sub>2</sub> ativo) bem como as características finais médias das 12 amostras de polpa branqueadas até a alvura de 91-92% ISO pela seqüência ECF estão apresentadas na Tabela 5. Verifica-se que existe pouca variação na branqueabilidade das polpas marrons, provenientes dos 12 clones de eucalipto analisados, sendo a média de 0,32 ud kappa/kg CAT e os valores mínimos e máximos de 0,30 e 0,33, respectivamente. Os valores similares de branqueabilidade entre as várias polpas basicamente refletem consumos de cloro ativo total muito similares. Na literatura especializada (GOMIDE *et al.*, 2000; COLODETTE *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2002), são reportados valores 0,18-0,40 para branqueabilidade de polpas de eucalipto. O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, O<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub> foi de 3, 32, 23 e 1,5 kg/t de polpa, respectivamente.

Por outro lado, as características das polpas branqueadas apresentaram significativas variações entre elas. A reversão de alvura variou de 1,3 a 2,5% ISO, sendo a média de 2,01%, valor este que pode ser considerado muito satisfatório para polpa Kraft de eucalipto. A reversão de alvura apresentou ligeira tendência de redução com a elevação do rendimento do cozimento, conforme mostra a Figura 1. Este fato pode ser devido a uma redução no teor de ácidos hexenurônicos da polpa quando da elevação do rendimento, uma vez que madeira com elevado teor de xilanas (formadoras de ácidos hexenurônicos no cozimento) tendem a reduzir o rendimento do processo de cozimento (BUCHERT *et al.*, 1995; VUORINEN, 1996; ZHI-HUA *et al.*, 2000; JIANG *et al.*, 2000).

**Tabela 4.** Resultados médios da deslignificação com oxigênio das 12 amostras de polpa marrom. (Average oxygen delignification results of 12 *Eucalyptus* Kraft ITC pulps)

Clone	Número Kappa	Viscosidade mPa.s	Δ Kappa %	Δ Viscosidade %	Seletividade mPa.s	Alvura % ISO	Rendimento %
A	10,4	44,4	44,4	46,4	5,2	50,2	98,8
B	10,5	45,4	45,4	51,7	6,2	48,2	98,8
C	9,3	37,5	47,6	48,7	4,3	50,2	98,4
D	9,7	43,8	44,6	47,7	5,1	51,2	98,2
E	9,3	47,2	47,5	46,8	5,0	53,2	98,3
F	10,2	42,3	43,6	42,4	3,9	49,4	98,6
G	10,0	46,5	44,4	50,3	5,9	51,7	98,5
H	9,6	45,3	45,3	46,3	4,5	52,6	98,2
I	10,0	43,6	42,9	44,7	4,7	52,7	98,6
J	10,0	42,0	41,9	51,9	6,3	51,4	98,5
K	9,2	39,3	46,8	43,0	3,7	51,4	98,2
L	10,2	41,1	42,0	52,0	6,0	49,6	98,7
Média	9,87	43,20	44,70	47,66	5,07	50,98	98,48



**Figura 1.** Efeito do rendimento do cozimento sobre a reversão de alvura da polpa branqueada. (Effect of pulping yield on bleached pulp brightness reversion)

**Tabela 5.** Resultados de branqueabilidade das 12 amostras de polpa pela seqüência ECF e características finais da polpa branqueada. (A/D-(PO)-D-D bleachability results of 12 oxygen delignified *Eucalyptus* Kraft-ITC pulps).

Clone	ClO <sub>2</sub> kg/t	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kg/t	Viscosidade mPa.s	Alvura %ISO	Reversão %ISO	OX g Cl-t	Rendimen- to % <sup>(1)</sup>	CAT kg/t <sup>(2)</sup>	Branqueabili- dade K/CAT <sup>(3)</sup>
A	25,3	17,2	20,3cde	90,0ab	2,3de	114,9e	95,2	31,6def	0,329e
B	25,5	17,2	22,3g	90,5b	2,2cd	122,4g	95,2	31,8f	0,331e
C	24,6	16,7	17,7b	90,2ab	2,4de	97,3b	95,1	30,9c	0,301a
D	24,9	16,7	21,8fg	90,0ab	2,0bc	124,1h	94,8	31,2cde	0,311b
E	23,1	17,4	16,0a	90,0ab	1,3a	91,7a	94,7	29,4a	0,317c
F	24,6	16,7	21,4efg	90,1ab	2,5e	117,1f	95,3	30,9c	0,330e
G	27,0	16,7	20,2cd	90,0ab	2,4de	146,2i	94,8	33,3g	0,301a
H	23,7	17,2	21,0def	90,4ab	2,0bc	96,4b	94,9	30,0b	0,320d
I	24,5	17,4	15,2a	90,2ab	1,4a	105,4d	95,0	30,8c	0,325i
J	24,8	17,2	19,9cd	90,2ab	1,9b	114,7e	95,0	31,1cd	0,322d
K	23,2	17,2	19,6c	90,0ab	1,5a	96,4b	94,4	29,5ab	0,312b
L	25,4	16,7	17,7b	89,9a	2,2cd	102,4c	95,1	31,7ef	0,322d
Média			19,43	90,13	2,01	110,75	94,96	31,02	0,32

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra em cada coluna não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. <sup>(1)</sup>n.s. não significativo pelo teste F (P > 0,05); <sup>(2)</sup>CAT = Cloro Ativo Total = ClO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \* 2,09; <sup>(3)</sup>Branqueabilidade = Número Kappa Pré-O<sub>2</sub>/CAT

A viscosidade final variou de 15,2 a 22,3mPa.s, sendo a média de 19,43mPa.s. Todos os valores de viscosidade obtidos foram satisfatórios para a maioria das aplicações de polpa Kraft branqueada de eucalipto. Os teores de halogêneos orgânicos (OX) variaram significativamente a 5% de probabilidade, especialmente considerando-se que o CAT aplicado foi similar para as várias amostras. Tais variações nos valores de OX podem ter sido causadas pelas diferenças nas composições do número kappa das polpas após a deslignificação com O<sub>2</sub>, especialmente no que tange aos seus conteúdos de lignina e de ácidos hexenurônicos. O rendimento do branqueamento não foi significativo (Tukey 5%), reflexo da pouca variação no número kappa de entrada e do CAT. No entanto, deve ser ressaltado que o rendimento médio de 95% obtido para as 12 amostras pode ser considerado muito satisfató-

rio para uma seqüência de branqueamento do tipo ECF. Nota-se que o rendimento da etapa de deslignificação com oxigênio está incluído no cálculo do rendimento total médio de 95%.

Os resultados das análises de carboidratos nas polpas branqueadas a 90% ISO pela seqüência ECF estão apresentados na Tabela 6. A análise da polpa branqueada indica um teor médio de celulose e de hemiceluloses que não diferiram significativamente pelo teste de Tukey 5%, com variações nas faixas de 80,3-82,9% e 15,3-18,0%, respectivamente. Em geral, os clones que apresentaram maiores rendimentos em celulose (clones E e I), foram os que apresentam menor teor de hemiceluloses e maior valor de celulose na polpa branqueada. Isto indica que se o objetivo de uma fábrica é aumentar rendimento, deve-se procurar aumentar o teor de celulose do material genético (WALLIS *et al.*, 1996).

**Tabela 6.** Composição química da polpa Kraft branqueada pela seqüência ECF, proveniente de 12 clones de eucalipto (valores expressos em % da polpa seca branqueada). (Chemical composition of 12 O-A/D-(PO)-D-D bleached *Eucalyptus* pulps)

Clone	Glicana	Xilana	Galactana <sup>(1)</sup>	Manana <sup>(1)</sup>	Arabinana <sup>(1)</sup>	Total Hemicelulose <sup>(1)</sup>	Total Celulose <sup>(1)</sup>
A	81,9abcd	14,7d	0,5	0,5	0,1	17,6	81,4
B	81,2ab	14,9d	0,5	0,5	0,0	17,6	80,8
C	82,8cd	13,8bc	0,4	0,3	0,0	16,2	82,5
D	80,8a	15,0d	0,6	0,5	0,1	18,0	80,3
E	83,2e	12,6a	0,5	0,5	0,1	15,3	82,7
F	81,0ab	15,1d	0,4	0,4	0,0	17,6	80,6
G	82,2abcd	14,0c	0,5	0,5	0,1	16,8	81,7
H	81,4abc	15,0d	0,5	0,5	0,1	17,7	81,0
I	83,4d	12,9a	0,5	0,5	0,0	15,8	82,9
J	82,8cd	13,8bc	0,4	0,4	0,0	16,2	82,4
K	82,5bcd	13,8bc	0,5	0,4	0,1	16,5	82,0
L	83,0e	13,4b	0,6	0,5	0,1	16,5	82,5
Média	82,2	14,1	0,5	0,4	0,0	16,8	81,7

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra em cada coluna não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

<sup>(1)</sup> n.s. não significativo pelo teste F (P > 0,05)

Os resultados médios de DQO, TOC, cor e AOX dos efluentes gerados no branqueamento ECF estão apresentados na Tabela 7. Os valores de AOX do efluente combinado não diferiram significativamente pelo teste de Tukey 5%. Deve ser notado que o valor médio de AOX resultante do branqueamento está dentro dos melhores padrões para processos ECF aplicados à polpa de eucalipto. Entretanto, as medidas de carga orgânica (DQO e COT) apresentaram variações significativas pelo teste de Tukey 5%. Os valores médios de DQO e COT foram de 28,53 e 11,84 kg/t, com variações de 21,5-35,6 e 10,4-13,7 kg/t, respectivamente. Um pouco dessa variação pode ser devido às pequenas diferenças no número kappa da polpa após a pré-O<sub>2</sub>, que, no entanto, não explica toda a variação. Variações significativas, em nível de 5% de probabilidade, foram observadas também para a cor do efluente combinado, sendo a média de 8,34 kg/t, com variações de 5,4-14,7. Uma possível explicação para as variações significativas nos valores de DQO, COT e cor pode estar relacionada à composição do número kappa da polpa pré-O<sub>2</sub>, no que tange ao conteúdo de HexA's, lignina, carbonilas, etc.

### **Análise das fibras e propriedades físicas do papel**

#### **Análise morfológica das fibras branqueadas**

A Tabela 8 mostra os resultados de dimensões das fibras determinadas em vídeo microscópio computadorizado, nas polpas branqueadas. É importante salientar que as mensurações feitas em microscópio foram realizadas em fibras inteiras. As fibras quebradas ou com defeitos em

sua estrutura não foram consideradas para efeito de suas dimensões.

Polpas com característica de menores espessuras de paredes celulares e maior diâmetro de lume das fibras, sugere maior potencial de colapso e menor potencial para drenagem em máquina de celulose e papel. Clones que apresentam elevado coeficiente de flexibilidade das fibras tendem a aumentar o número de ligações interfibras durante o refino da polpa, o que poderia resultar em ganho de resistência mecânica do papel. Entretanto, a morfologia da fibra pode ser alterada pela carga residual de álcali após o cozimento e branqueamento, o que poderia mascarar as determinações reais das dimensões da fibra.

**Tabela 7.** Características dos efluentes combinados do branqueamento das 12 amostras de polpa pela seqüência ECF (efluente do estágio "O" não foi incluído). (O-A/D-(PO)-D-D bleaching effluent load of 12 *Eucalyptus* pulps)

Clone	DQO kg O <sub>2</sub> /t	Cor kg Pt/t	AOX <sup>(1)</sup> kg Cl-t	COT kg/t
A	30,8g	7,5d	0,21	12,6d
B	29,4e	7,1d	0,27	12,2d
C	29,0e	8,6e	0,20	12,5d
D	30,0f	5,4a	0,24	11,3bc
E	25,0c	7,5d	0,20	11,9cd
F	32,0h	13,1f	0,23	10,9ab
G	24,0b	8,2e	0,21	10,8ab
H	33,1i	5,6ab	0,22	10,8ab
I	25,9d	14,7g	0,22	12,7d
J	21,5a	6,0bc	0,24	10,5ab
K	24,9c	6,5c	0,23	10,4a
L	35,6j	8,7e	0,22	13,7e
Média	28,53	8,34	0,24	11,84

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra em cada coluna não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

<sup>(1)</sup> n.s. não significativo pelo teste F (P > 0,05)

A Tabela 9 mostra os resultados das análises das polpas utilizando o equipamento Galai Cis-100. Nota-se que há variações significativas (Tukey 5%) para todos os parâmetros analisados. O "coarseness" variou de 6,78 a 8,58, onde o clone L apresentou o maior resultado. Esta propriedade está muito relacionada com a espessura da parede da fibra da madeira, ou seja, quanto maior a espessura da parede, maior o valor do "coarseness", cuja variação afetou o número de fibras por grama.

#### Propriedades físico-mecânicas do papel

De posse dos modelos ajustados, foi estimado o valor de cada propriedade para um índice de tração de 70 N.m/g, para cada clone estudado. Estes dados podem ser visualizados na Tabela 10.

Com base nestas informações foi realizado um estudo de comparação dos clones com relação à qualidade do papel para imprimir e escrever. Para tanto, foram considerados pesos (1 a 3) para classe de importância de cada propriedade em relação à qualidade do papel em questão.

Ainda, foram considerados pesos (0 a 1) para a grandeza dos valores obtidos a 70 N.m/g para cada propriedade e clone. Para valores baixos foi considerada classe "0" (cor vermelha). Para valores médios foi considerada classe "0,5" (cor amarela). Para valores elevados foi considerada classe "1" (cor verde). Estas relações geraram um número adimensional, sendo que quanto maior for este número, melhor o clone com relação à qualidade do papel para imprimir e escrever.

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

**Tabela 8.** Resultados das análises morfológicas das fibras da polpa branqueada, realizadas em vídeo microscópio. (Video microscopy fiber analysis of bleached pulps from 12 *Eucalyptus* clones)

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

**Tabela 9.** Resultados das análises da suspensão de fibras, realizadas no Galai Cis-100. (Galai Cis-100 fiber analysis of bleached pulps from 12 *Eucalyptus* clones)

Clone	Coarseness mg/100m	Nº de fibras/g milhões	Nº objetos	Comprimento médio mm	Teor de finos %
A	7,18 c	23,61 h	52.080 h	0,59 abc	18,96 g
B	6,78 a	26,34 j	58.105 j	0,56 a	17,47 f
C	7,73 fg	23,10 g	50.969 g	0,56 a	14,81 d
D	7,56 d	22,44 e	49.496 e	0,59 abc	15,68 e
E	7,85 gh	20,24 c	44.649 c	0,63 cd	12,57 b
F	7,56 d	22,80 f	50.291 f	0,58 ab	13,60 c
G	7,59 de	20,91 d	46.130 d	0,63 bcd	14,52 d
H	7,00 b	24,22 i	53.422 i	0,59 abc	18,50 g
I	7,70 ef	20,95 d	46.228 d	0,62 bcd	13,26 c
J	7,85 gh	19,81 b	43.707 b	0,64 d	10,05 a
K	7,86 h	20,86 d	46.010 d	0,61 bcd	11,96 b
L	8,58 i	18,90 a	41.694 a	0,62 bcd	14,87 d
Média	7,60	22,01	48565	0,60	14,69

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra em cada coluna não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

**Tabela 10.** Sistema de comparação de clones baseado nas propriedades do papel em função do índice de tração. (System for clone ranking based on pulp physical properties as a function of tensile index)

Ordem	Propriedades	Clones											
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Revoluções no PFI, RPM	3187	2960	4270	3030	3984	2946	3068	2187	4220	2550	2609	4615
2	Consumo de energia, Wh	39,21	36,53	52,70	37,20	47,58	35,60	39,35	27,74	55,30	32,39	32,67	57,36
3	Shopper Riegler, °SR	43,02	42,42	43,39	42,04	39,84	41,82	39,96	34,91	40,21	36,54	38,46	44,24
4	VEA, cm³/g	1,39	1,39	1,47	1,28	1,56	1,22	1,34	1,22	1,40	1,35	1,44	1,57
5	Alongamento, %	4,82	4,50	4,69	4,54	4,45	4,49	4,73	4,75	5,03	4,25	4,69	4,85
6	TEA, J/m²	152,36	145,67	143,31	143,14	142,24	141,48	150,29	162,44	155,02	136,32	152,78	153,48
7	MOE, MNm/kg	5,77	6,21	5,97	5,93	6,20	6,17	6,20	6,05	5,32	6,40	5,51	5,96
8	Índice de estouro, kPa.m²/g	4,29	4,18	3,77	3,91	4,35	4,34	4,41	4,07	4,64	3,95	4,05	4,22
9	Índice de rasgo, mN.m²/g	11,02	10,17	10,13	10,68	11,05	10,15	11,65	10,45	11,38	10,54	10,11	11,47
10	Opacidade, %	69,13	68,09	70,60	70,05	70,61	68,94	70,14	70,57	71,06	73,54	69,55	70,56
11	Coef. disp. Luz, m²/kg	27,44	26,16	28,70	27,70	29,41	26,61	28,33	28,12	28,59	30,95	28,36	27,17
12	Resist. passag. ar, s/100cm³	35,03	24,82	23,51	21,78	24,00	22,28	26,79	19,58	28,29	17,31	27,96	34,41

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

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

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

## CONCLUSÕES

Os resultados observados permitiram as seguintes conclusões:

- Em geral, as polpas marrons provenientes dos 12 clones analisados apresentaram desempenhos significativamente diferentes na deslignificação com oxigênio, mas apresentaram

branqueabilidades similares pela seqüência O-A/D-(PO)-D-D;

- Houve tendência de redução da reversão de alvura da polpa branqueada com a elevação do rendimento do cozimento;

- Houve variações significativas nas propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas provenientes dos diferentes clones analisados;

- Em geral, os clones que apresentaram elevado rendimento depurado no cozimento, não apresentaram as melhores propriedades físico-mecânicas para papel de imprimir e escrever;

- Os clones G, H e J apresentaram boas características de polpa branqueada para papel de imprimir e escrever;

- Os resultados indicam a necessidade de segregação de clones, agrupando madeiras com características semelhantes para obter um melhor desempenho de um produto desejado;

- Os resultados demonstraram a necessidade de se levar em conta as propriedades físico-mecâni-

cas da polpa no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar papel de imprimir e escrever.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi Journal*, Atlanta, v.78, n.11, p.125-130, 1995.
- COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; GLEYSYS, K.; KOGAN, J.; JAASKELAINEN, A.S.; ARGYROPOULOS, D. Yield and bleachability of hardwood and softwood kraft/polysulphide pulps. *Pulp & Paper Canada*, Montreal, v.102, n.9, p.269-272, 2001.
- COLODETTE, J.L.; MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. *Journal of Tianjin University Science and Technology*, Tianjin, v.A, p.71-80, 2004.
- COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. Efeito da composição química da polpa Kraft-O<sub>2</sub> na sua branqueabilidade. *O Papel*, São Paulo, v.63, n.8, p.93-103, 2002.
- COSTA, M.M.; FONSECA, M.J.O.; PIMENTA, D.; COLODETTE, J.L. Processos de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (Ahot) para polpa kraft -O<sub>2</sub> de *Eucalyptus* spp. *O Papel*, São Paulo, v.63, n.10, p.107-116, 2002.
- GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus* - 2: influência de parâmetros da polpação. *O Papel*, São Paulo, v.61, n.12, p.61-70, 2000.
- JIANG, Z., VAN LIEROP, B.V., BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*, Atlanta, v.83, n.1, p.167-175, 2000.
- KAAR, W.E.; COOL, L.G.; MERRIMAN, M.M.; BRINK, D.L. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, New York, v.11, n.4, p.447-463, 1991.
- KRAFT, P. Bleaching of wood pulps. In: MCDONALD, R.G. (Ed.). *Pulp and paper manufacture*. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1967. v.1, p.628-725.
- OLIVEIRA, R.L.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M. A influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 37, 2004, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTCP, 2004. (CD-ROM)
- VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: 1996 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. *Proceedings*. Atlanta: TAPPI, 1996. v.1, p.43-51
- WALLIS, A.; WERNE, R.; WRIGHT, P. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. *Appita Journal*, Melbourne, v.49, p.427-432, 1996.
- ZHI-HUA, J.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; BERRY, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: 2000 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Halifax, 2000. *Oral sessions*. Atlanta: TAPPI, 2000. p.163-168.

Recebido em 19/05/2004

Aceito para publicação em 19/04/2006