

AUGUSTO FERNANDES MILANEZ

Ao amigo
e orientador
desta tese,
a última
lembrança.



PROCESSOS DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO PARA A PRO-
DUÇÃO DE CELULOSE DE *Eucalyptus urophylla* DE ORI-
GEM HÍBRIDA

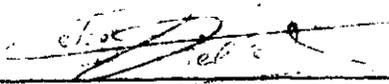
Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Pós-Graduação
em Ciência Florestal, para a obten-
ção do grau de "Magister Scientiae"

PROCESSOS DE DESLIGNIFICAÇÃO COM
OXIGÊNIO PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE DE
Eucalyptus urophylla DE ORIGEM HÍBRIDA

por

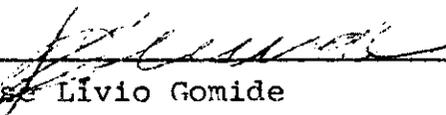
AUGUSTO FERNANDES MILANEZ

APROVADA:



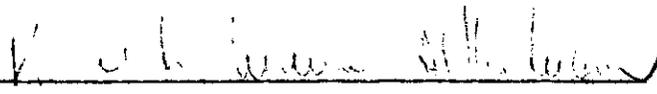
prof. Celso Edmundo Bochetti Foelkel

(Orientador)



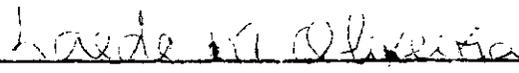
Prof. José Lívio Gomide

(Conselheiro)



Prof. Ricardo Marius Della Lucia

(Conselheiro)



Prof. Laede Maffia de Oliveira



Prof. Benedito Rocha Vital

Aos meus pais.

À minha esposa.

As minhas filhas

ACRADECIMENTOS

Sentimo-nos imensamente agradecidos, pelo estímulo constante, pela valiosa colaboração e pela profunda amizade, ao Professor Orientador Celso Edmundo Bochetti Zoelkel, durante a realização deste trabalho.

Ao Professor José Lívio Gomide, pelos ensinamentos transmitidos.

À Universidade Federal de Viçosa, através do Departamento de Engenharia Florestal e do Conselho de Pós-Graduação, que possibilitou os ensinamentos e desenvolvimento deste trabalho.

A Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA que forneceu grande parte do material e equipamentos necessários à realização deste trabalho, além da bolsa de estudo concedida ao autor durante o curso.

Aos funcionários do Departamento de Controle de Qualidade da CENIBRA, pela inestimável colaboração prestada nas várias fases do trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, da Universidade Federal de Viçosa, pela prestatividade

BIOGRAFIA DO AUTOR

AUGUSTO FERNANDES MILANEZ, filho de José Milanez Filho e Dionilda Pereira da Costa Milanez, nasceu em Piracicaba, Estado de São Paulo, aos 11 dias do mês de agosto de 1949.

Concluiu o Curso Primário no Grupo Escolar "Prudente de Moraes", em Piracicaba; o Ginásial no Instituto de Educação "Sud Mennucci", em Piracicaba, e o Colegial no Colégio "São Bento", em Araraquara.

Em 1972, ingressou na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade de São Paulo, graduando-se em 1976 como Engenheiro Florestal.

Em 1977, iniciou o curso de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo o requisito disciplinar em junho de 1978.

Ocupou o cargo de Engenheiro Assistente da Divisão de Testes Físicos da Celulose Nipo-Brasileira S/A, em Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais, no período de 16 de novembro de 1978 a 14 de fevereiro de 1980.

Atualmente, ocupa o cargo de Chefe do Departamento de Testes Físicos da Rio Grande-Cia. de Celulose do Sul, em Guaíba, Estado do Rio Grande do Sul.

Concluiu os requisitos para a obtenção do Grau de "Magister Scientiae" pela Universidade Federal de Viçosa , em dezembro de 1981.

e colaboração.

Enfim, a todos que acreditaram na execução desta
pesquisa e a possibilitaram.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE ANEXOS	xii
EXTRATO	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Deslignificação por processos que contêm oxigênio	3
2.2. Condições de deslignificação	6
2.2.1. Consistência	6
2.2.2. Carga alcalina, temperatura e tem- po de retenção	7
2.2.3. Influência do pH	9
2.2.4. Uso de aditivos	10
2.3. Características das celuloses obtidas pe- los processos que contêm oxigênio	14
2.3.1. Rendimento e número kappa	14
2.3.2. Refino e resistência	15
2.4. Experiências industriais	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Material	18
3.2. Métodos	18

3.2.1. Densidade da madeira	18
3.2.2. Determinação das dimensões das fibras	19
3.2.3. Processos de deslignificação	21
3.2.4. Deslignificação em duas etapas	22
3.2.4.1. Primeira etapa de deslignifi- cação	22
3.2.4.2. Segunda etapa de deslignifi- cação	24
3.2.5. Deslignificação kraft convencional..	25
3.2.6. Determinação do rendimento na conver- são da madeira em celulose não-bran- queada	27
3.2.7. Determinação do número kappa	27
3.2.8. Determinação da viscosidade das celu- loses	28
3.2.9. Branqueamento das celulosas	28
3.2.10. Propriedades óticas das celulosas..	31
3.2.10.1. Alvura	31
3.2.10.2. Número de cor posterior..	31
3.2.10.3. Coeficiente de dispersão de luz	32
3.2.11. Preparo das folhas para ensaios fí- sico-mecânicos	33
3.2.11.1. Refino	33
3.2.11.2. Grau de refino	33
3.2.11.3. Formação de folhas para testes	33
3.2.11.4. Acondicionamento das fo- lhas	33
3.2.12. Ensaio físico-mecânico das celulo- sas	34
3.2.12.1. Resistência à tração	34
3.2.12.2. Elongação	34
3.2.12.3. Resistência ao estouro...	34
3.2.12.4. Resistência ao rasgo	34
3.2.12.5. Resistência ao dobramento .	34
3.2.12.6. Densidade aparente das folhas	35
3.2.12.7. Porosidade	35

	Página
3.2.13. Metodologia estatística	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Densidade básica da madeira e dimensões das fibras	36
4.2. Relações fundamentais entre as dimensões principais das fibras	37
4.3. Resultados da deslignificação da madeira ..	37
4.3.1. Primeira etapa de deslignificação ..	38
4.3.2. Segunda etapa de deslignificação ...	39
4.3.2.1. Rendimentos, número kappa , viscosidade e alvura das ce luloses	39
4.3.2.2. Propriedades físico-mecâni- cas das celuloses não-bran- queadas	43
4.4. Resultados ao longo do branqueamento das ce luloses	47
4.4.1. Reagentes totais aplicados e consumi- dos	47
4.4.2. Viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior ao longo da seqüência de branqueamento	51
4.4.3. Aplicação de reagentes e caracterís- ticas das celuloses após os estádios CEH	54
4.4.4. Viscosidade, número de cor posterior e rendimentos ao final do branquea- mento	57
4.4.5. Propriedades físico-mecânicas e óti- cas das celuloses branqueadas	61
5. RESUMO E CONCLUSÕES	66
6. LITERATURA CITADA	70
ANEXOS	74

LISTA DE QUADROS

QUADROS	Página	
01	Condições da deslignificação em primeira etapa para os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$	23
02	Condições estabelecidas para a segunda etapa de deslignificação para os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$, $NSSC/NaOH/O_2$	25
03	Condições de deslignificação kraft convencional para os processos kraft/30 e kraft/17	26
04	Densidade básica da madeira e dimensões das fibras	36
05	Principais relações entre as dimensões das fibras	37
06	Rendimento em primeira etapa de deslignificação (expresso em porcentagem)	38
07	Número kappa em primeira etapa de deslignificação	38

QUADROS

Página

08	Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação das propriedades, rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura, na comparação entre os cinco processos estudados	40
09	Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura	40
10	Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação das propriedades físico-mecânicas das celulosas não-branqueadas, na comparação entre os cinco processos estudados	44
11	Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades físico-mecânicas das celulosas não-branqueadas a 280º CSF	45
12	Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação referidos à aplicação de reagentes no branqueamento das celulosas	48
13	Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para a aplicação dos reagentes	48
14	Valores obtidos para viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior após cada estágio de branqueamento	52

QUADROS	Página
15 Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades viscosidade, alvura e reagentes aplicados após os estádios CEH	54
16 Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades viscosidade, alvura e reagentes aplicados após os estágios CEH	56
17 Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades viscosidade, número de cor posterior e rendimento em polpa ao final do branqueamento	57
18 Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades viscosidade, número de cor posterior e rendimentos em polpa ao final do branqueamento	59
19 Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação para as propriedades físico-mecânicas e ótica em estudo das celuloses branqueadas	62
20 Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades físico-mecânicas e ótica a 280° CSF das celuloses branqueadas	64

LISTA DE ANEXOS

ANEXOS		Página
A-1	Rendimento total das celuloses não-branqueadas, expresso em percentagem	75
A-2	Análise da variância para o rendimento total das celuloses não-branqueadas	75
A-3	Rendimento depurado das celuloses não-branqueadas, expresso em percentagem	76
A-4	Análise da variância para o rendimento depurado das celuloses não-branqueadas	76
A-5	Número kappa das celuloses não-branqueadas.	77
A-6	Análise da variância para o número kappa das celuloses não-branqueadas	77
A-7	Viscosidade das celuloses não-branqueadas, expressa em centipoise	78
A-8	Análise da variância para a viscosidade das celuloses não-branqueadas	78

ANEXOS	Página
A-9 Alvura das celuloses não-branqueadas expressa em graus General Eletric (°GE)	79
A-10 Análise da variância para a alvura das celuloses não-branqueadas	79
A-11 Número de revoluções para o refino das celuloses não-branqueadas, $\times 10^3$	80
A-12 Análise da variância para o número de revoluções no refino das celuloses não-branqueadas	80
A-13 Resistência à tração das celuloses não-branqueadas, expressas pelo comprimento de auto-ruptura, em metros	81
A-14 Análise da variância para a resistência à tração das celuloses não-branqueadas	81
A-15 Elongação das celuloses não-branqueadas, expressa em percentagem	82
A-16 Análise da variância para a elongação das celuloses não-branqueadas	82
A-17 Resistência ao estouro das celuloses não-branqueadas, expressa como fator de estouro	83
A-18 Análise da variância para a resistência ao estouro das celuloses não-branqueadas	83
A-19 Resistência ao rasgo das celuloses não-branqueadas, expressa pelo fator de rasgo	84

ANEXOS	Página
A-20 Análise da variância para a resistência ao rasgo das celulosas não-branqueadas	84
A-21 Resistência ao dobramento das celulosas não-branqueadas, expressa pelo número de dobras duplas	85
A-22 Análise da variância para a resistência ao dobramento das celulosas não-branqueadas ..	85
A-23 Densidade aparente das folhas das celulosas não-branqueadas, expressa em gramas por centímetros cúbicos	86
A-24 Análise da variância para a densidade aparente das folhas das celulosas não-branqueadas	86
A-25 Porosidade das folhas das celulosas não-branqueadas, expressa em segundos por 100 centímetros cúbicos	87
A-26 Análise da variância para a porosidade das celulosas não-branqueadas	87
A-27 Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celulosas pelo processo $KOH-NaOH/O_2$	88
A-28 Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celulosas obtidas pelo processo $NaOH/O_2$	89
A-29 Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celulosas obtidas pelo processo $NSSC/NaOH/O_2$	90

ANEXOS	Página
A-30 Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celulosas obtidas pelo processo kraft/30	91
A-31 Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celulosas obtidas pelo processo kraft/17	92
A-32 Análise da variância para a aplicação total de cloro ativo no branqueamento das celulosas	93
A-33 Análise da variância para a aplicação total de soda cáustica no branqueamento das celulosas	93
A-34 Valores individuais de cada repetição ao longo do branqueamento das celulosas $KOH-NaOH/O_2$, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior	94
A-35 Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celulosas $NaOH/O_2$, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior ...	95
A-36 Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celulosas $NSSC/NaOH/O_2$, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior	96

ANEXOS	Página	
A-37	Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celulosas kraft/30, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior ..	97
A-38	Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celulosas obtidas pelo processo kraft/17, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior	98
A-39	Análise da variância para a viscosidade das celulosas após seqüência de branqueamento <i>CEH</i>	99
A-40	Análise da variância para a alvura das celulosas após seqüência de branqueamento <i>CEH</i>	94
A-41	Análise da variância para a aplicação total de cloro ativo até os estádios <i>CEH</i> ...	100
A-42	Análise da variância para a aplicação total de soda cáustica até os estádios <i>CEH</i> .	101
A-43	Viscosidade das celulosas branqueadas, expressa em centipoise	101
A-44	Análise da variância da viscosidade das celulosas branqueadas	102
A-45	Número de cor posterior das celulosas branqueadas	102
A-46	Análise da variância do número de cor posterior das celulosas branqueadas	103

ANEXOS	Página
A-47 Rendimento do branqueamento, expresso em percentagem, base celulose não-branqueada..	103
A-48 Análise da variância do rendimento do branqueamento	104
A-49 Rendimento total na conversão da madeira à celulose branqueada, expresso em percentagem, base madeira a.s.	104
A-50 Análise da variância do rendimento total da conversão da madeira à celulose branqueada.	105
A-51 Número de revoluções do moinho PFI para o refino das celulosas branqueadas, $\times 10^3$	105
A-52 Análise da variância para o número de revoluções obtido no refino das celulosas branqueadas	106
A-53 Resistência à tração das celulosas branqueadas, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros	106
A-54 Análise da variância para a resistência à tração das celulosas branqueadas	107
A-55 Elongação das celulosas branqueadas, expressa em percentagem	107
A-56 Análise da variância para a elongação das celulosas branqueadas	108
A-57 Resistência ao estouro das celulosas branqueadas, expressa pelo fator de estouro ...	108

ANEXOS	Página
A-58 Análise da variância para a resistência ao estouro das celulosas branqueadas	109
A-59 Resistência ao rasgo das celulosas branqueadas, expressa pelo fator de rasgo	109
A-60 Análise da variância para a resistência ao rasgo das celulosas branqueadas	110
A-61 Resistência ao dobramento das celulosas branqueadas, expressa pelo número de dobras duplas	110
A-62 Análise da variância para a resistência ao dobramento das celulosas branqueadas	111
A-63 Densidade aparente das folhas das celulosas branqueadas, expressa em gramas por centímetros cúbicos	111
A-64 Análise da variância para a densidade aparente das folhas das celulosas branqueadas.	112
A-65 Porosidade das folhas das celulosas branqueadas, expressa em segundos por 100 centímetros cúbicos	112
A-66 Análise da variância da porosidade das folhas das celulosas branqueadas	113
A-67 Coeficiente de dispersão de luz das celulosas branqueadas, expresso em centímetros quadrados por grama	113
A-68 Análise da variância do coeficiente de dispersão de luz das celulosas branqueadas ...	114

EXTRATO

MILANEZ, Augusto Fernandes, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 1981. *Processos de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de Eucalyptus urophylla de origem híbrida.* Professor Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel. Professores Conselheiros: José Lívio Gomide, Adair José Regazzi e Ricardo Marius Della Lucia.

Este trabalho teve como objetivo estudar e comparar processos de deslignificação que utilizam o oxigênio com processos de deslignificação kraft convencionais. Para a pesquisa foram utilizados cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, amostrada em plantação com 7 anos de idade. Cinco esquemas de deslignificação foram estudados, sendo três com oxigênio em meio alcalino e dois esquemas da tecnologia kraft tradicional, com dois níveis distintos de números kappa. Os processos que continham oxigênio foram designados por $KOH-NaOH/O_2$; $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$, conforme os produtos químicos envolvidos nas etapas de deslignificação. Todas as celulo-

ses foram branqueadas pela seqüência *CEHD* até a faixa de alvura $91 \pm 1\%$ GE. Procurou-se estudar o consumo de reagentes dos processos, os rendimentos em celulose e as propriedades óticas e físico-mecânicas das polpas produzidas. Os resultados foram interpretados estatisticamente.

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

Individualizando-se os processos, os dados permitem concluir que um enorme potencial deve existir para o processo *NSSC/NaOH/O₂*, desde que otimizado. Os processos *NaOH/O₂* e *KOH-NaOH/O₂* têm condições de se popularizarem de imediato.

Outra conclusão interessante que se pode tirar dos dados é que, para um melhor comportamento global do processo kraft para produção de celuloses branqueadas a altas alvuras, é mais indicado deslignificar-se a madeira até celuloses com números kappa mais baixos, como por exemplo, em valores próximos a 17.

1. INTRODUÇÃO

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

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

Muitas empresas têm investido capital em equipamentos que procuram reter os poluentes e aplicá-los de volta ao processo de forma cíclica. Outras buscam soluções em

aditivos substituidores do enxofre, os quais normalmente, são bastante caros. Outras soluções alternativas, que tem surgido são os novos processos de deslignificação, dentre os quais pode-se citar, os com oxigênio.

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

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

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

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

2.1. Deslignificação por processos que contêm oxigênio

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

tem mostrado grande potencial, visto que resultou em um método relativamente pouco poluente.

As vantagens dos processos com oxigênio são inúmeras, quando comparadas com os processos tradicionais: o capital de investimento de novas fábricas é similar, o custo operacional é menor, os rendimentos em produção de celulose são maiores, a poluição das águas e do ar é diminuída.

A química da ação do oxigênio em meio alcalino tem mostrado como vantagem uma preservação maior das hemiceluloses, o que possibilita um maior rendimento na conversão de madeira em celulose. As celuloses obtidas por esses processos são ligeiramente diferentes em relação às celuloses pois são mais claras e geralmente menos resistentes, (CHANG *et alii*, 1974). Isso, provavelmente, se deve às reações de despolimerização dos carboidratos que ocorrem durante a deslignificação com oxigênio e álcali.

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

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

Em 1960, GRANGAARD e SAUNDERS descreveram um siste-

ma similar ao de HARRIS, apenas com a utilização de menores pressões de oxigênio (10 kgf/cm^2). Isso foi importante, do ponto de vista econômico e prático, e que contribuiu para que, atualmente, o processo passasse a ser utilizado em pressões bem menores.

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

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

2.2. Condições de deslignificação

2.2.1. Consistência

O problema de transferência de massa nos processos com oxigênio associa-se de forma direta ao parâmetro consistência, que, ao se elevar, facilita a passagem do oxigênio e, conseqüentemente, a oxidação das estruturas de lignina. Atualmente, existem três tipos bem definidos de condições para consistência nos estádios onde se aplica oxigênio: alta consistência (25 a 35%); média consistência (12 a 25%); baixa consistência (menor que 12%). De acordo com BROWN *et alii* (1978), a transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a reação com a estrutura de lignina depende da agitação mecânica nos processos de média e baixa consistência, como também do espessamento das camadas de celuloses, internamente ao reator, nos processos de alta consistência. A adoção de determinada consistência associam-se as vantagens e desvantagens, e seu uso depende principalmente do reator oferecido pelo fabricante do equipamento e do desenvolvimento tecnológico específico.

Visando a obter redução de capital e de energia, HILLS *et alii* (1977) estudaram o processo oxigênio através de experimentos com baixa consistência. Os resultados obtidos foram polpas com qualidades similares às obtidas em alta consistência. Entretanto, os autores citam problemas operacionais, que precisam ser mais bem estudados e diminuídos, como por exemplo: a necessidade de maior tempo de retenção, e/ou de maior temperatura, e/ou de maior quantidade de álca

li, para compensar a menor taxa de deslignificação. Como resultados, ocorrem maiores perdas de álcali, para compensar a menor taxa de deslignificação. Como resultados, ocorrem maiores perdas de álcali e a poluição é aumentada em relação aos processos com alta consistência.

CARLES *et alii* (1973) procuram otimizar a deslignificação com oxigênio/álcali em dois estádios. Verificaram que o aumento da consistência da polpa de 5 a 20% resultava numa diminuição maior do número kappa, em um menor rendimento e em menor degradação das cadeias celulósicas. Por outro lado, SPENCER (1975) recomendou o aumento da consistência para até 30%, para quando se desejar diminuir a aplicação de álcali.

Em 1978, KIRK *et alii* relataram os resultados encontrados na deslignificação de celulose kraft de conífera pelo processo soda/oxigênio, em reatores industriais industriais, consistência de 3%. Foram reduzidos até 80% do valor do número kappa, sem problemas operacionais. Os autores observaram que o controle do pH na faixa 10 a 12 conduzia a celuloses de melhor qualidade.

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

2.2.2. Carga alcalina, temperatura e tempo de retenção

Em 1970, HARTLER *et alii* consideraram o tempo de retenção

a temperatura e a carga alcalina, como as variáveis mais importantes do processo, pois afetavam demais a viscosidade e o número kappa das polpas. Consideraram ainda a pressão e a consistência de pouca importância.

CHANG *et alii* (1974) afirmaram que a carga alcalina e a temperatura do estágio oxigênio/álcali eram os principais parâmetros a controlar a deslignificação. Notaram, ainda, que a temperaturas acima de 100°C e carga alcalina entre 5 e 10% ocorria uma deslignificação mais rápida. Os autores concluíram ser fácil a obtenção de alvuras até 85%GE, inclusive com menores custos de reagentes, para as seqüências de branqueamento com estádios de oxigenação. Entretanto, para alvuras acima de 90%GE, o custo de reagentes tornava-se semelhante ao das seqüências tradicionais.

JÄRREHULT e SAMUELSON (1978) estudaram o efeito da concentração da soda cáustica em estádios com oxigênio em baixas consistências. Os autores concluíram que havia maior seletividade ao ataque da lignina, quando a concentração de NaOH era menor. A concentração ideal foi determinada como sendo igual a 0,01M NaOH, para polpas com 0,2% de consistência, e 0,2M NaOH, para polpas com consistência de 1. Outra conclusão interessante era que a deslignificação tornava-se mais seletiva, quando a polpa a ser tratada com oxigênio mostrava menor número kappa.

MILANEZ e FOELKEL (1978) observaram, em tratamentos de celulose com oxigênio/álcali, que a temperatura de estágio é um parâmetro importantíssimo. Aumentando-se progressivamente a temperatura de 115°C a 135°C, ocorrem como efei

to, perda de resistência da celulose. Concluíram que, a celulose obtida pelo processo $KOH-NaOH/O_2$, em segunda etapa de deslignificação, possui resistências comparáveis à celulose kraft, com vantagens em alvuras, muito maior porosidade, e consumo de cerca da metade do tempo gasto para o mesmo grau de refino. Afirmam também não ser tão interessante trabalhar com temperaturas acima de 115°C.

2.2.3. Influência do pH

É bem conhecido o fenômeno de queda do pH durante o estágio de deslignificação com oxigênio/álcali. O fato é explicado por pesquisadores da Universidade Estadual de Carolina do Norte, nos Estados Unidos da América, quando da publicação do interessante relatório sobre deslignificação com oxigênio, em 1976. Os grupos fenólicos da lignina da polpa soda contêm pK na faixa de 9 a 10, sendo que, para alto pH inicial, a forma fenolato deve ser a dominante na estrutura dessa lignina. Quando se promove a oxidação, produz-se uma variedade de produtos ácidos, os quais neutralizam álcali e o pH cai. Para baixos valores de pH, a estrutura fenólica não ionizada é a dominante. Essas estruturas são muito menos reativas que os fenolatos, e a taxa de deslignificação é relativamente inferior nesses baixos pH's. Conseqüentemente, a deslignificação mostra duas fases distintas:

- A) Maior taxa de deslignificação, quando o pH é alto;
- B) Suave transição para um período de baixa taxa de deslignificação, quando o pH cai. Entretanto, a reação não termina, quando o pH cai abaixo de 9, mas continua lentamente

te.

MINOR e SANYER (1974) afirmaram que a alta concentração de álcali é prejudicial ao rendimento, viscosidade e resistência da polpa. Deve-se manter o pH na faixa de 3,09 a 9,5 para se ter a otimização destas propriedades. Para isto, recomenda-se fazer uso de tetraborato de sódio hidratado (bó₂rax) como tampão, o qual também fornece uma fonte de sódio ao processo, apesar de não ser ativo como agente de deslignificação.

2.2.4. Uso de aditivos

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

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

KOLMODIN e SAMUELSON (1970) demonstraram que os tratamentos com oxigênio/álcali produzem pequenas quantidades de grupos terminais de ácidos metassacarínicos, conduzindo principalmente a grupos terminais de ácido aldônico. Este

último faz com que o polissacarídeo seja estável ao ataque pelo álcali, desde que não ocorram íons metálicos que provoquem catálise de reações de despolimerização.

Devido ao fato dos processos de deslignificação com oxigênio serem recentes, muitas hipóteses sobre o mecanismo de degradação da celulose têm sido propostas. Juntamente com estas, aparecem também as hipóteses sobre a ação de inibidores de reações de despolimerização, as quais são tidas como principais causadoras da queda de viscosidade da celulose. Três mecanismos têm sido propostos para explicar a ação de proteção dos sais de magnésio (agentes inibidores de reações de despolimerização):

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

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

c) O terceiro mecanismo, proposto por DEFAYE e CADELLE (1974), sugere a formação de um complexo entre a molécula oxidada de celulose e os íons de magnésio. Para se ter ba-

se teórica sólida, os autores experimentaram a formação de um complexo entre um hexulopiranosídeo e o íon magnésio (reação modelo).

MILANEZ (1979), estudando a degradação dos carboidratos celulósicos durante a deslignificação com oxigênio em meio alcalino, sugeriu a ocorrência de dois mecanismos simultâneos de proteção dos carboidratos pelos compostos de magnésio. As hipóteses de SJÖSTRÖM e VÄLTTILÄ (1972) e de DAFAYE e GADELLE (1974), relatadas anteriormente, devem ocorrer de maneira conjunta. Justificou o autor: a formação do hidróxido de magnésio em pH elevado é indiscutivelmente sua forma de adsorção de íons metálicos e posterior precipitação é um fato, e, portanto, a segunda hipótese é verdadeira. Entretanto, a hipótese de DAFAYE e GADELLE também é válida, pois, quando se adiciona o $MgCO_3$ à polpa, antes de adicionar o álcali, o pH não é elevado, e não se tem, portanto, a presença do $Mg(OH)_2$. Fazendo-se a lavagem desta polpa com água, após a aplicação do aditivo, não se teria mais a presença marcante do $MgCO_3$. Entretanto, uma polpa assim tratada não sofre degradação apreciável, demonstrando que ocorre a formação de complexos celulose/magnésio, que, por sua vez, protegem a celulose da degradação.

LINDGREN e SUNDIN (1978) publicaram um artigo, no qual relatam minuciosamente o ataque do oxigênio à celulose em meio alcalino. Demonstraram também, por um experimento que os radicais hidroxil podem introduzir um mecanismo em cadeia, transformando glicol em acetaldeído. O oxigênio reage com os radicais intermediários, os quais são formados pelo glicol, e, assim que as ligações carbono-carbono são que

bradas, têm-se a formação de CO_2 e ácido fórmico. Estes resultados sugerem que os radicais hidroxilas podem iniciar reações em cadeia durante a deslignificação com oxigênio. Dizem os mesmos autores que estas reações podem ocorrer tanto em regiões amorfas, como também em regiões cristalinas da celulose.

ABRAHAMSSON e SAMUELSON (1975) realizaram experimentos com oxigênio e bicarbonato de sódio para a produção de celulose, procurando verificar o efeito do dióxido de carbono no processo. Notaram que as taxas de deslignificação, dissolução de hemiceluloses e despolimerização de carboidratos aumentavam com o decréscimo da pressão de CO_2 .

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

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

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

2.3. Características das celuloses obtidas pe los processos que contêm oxigênio

2.3.1. Rendimento e número kappa

Os trabalhos experimentais efetuados por CHANG *et alii* (1974) demonstraram que, em deslignificação com dois estádios, consegue-se rendimento máximo, terminando-se o primeiro estádio como número kappa entre 80 e 120 e o segundo estádio com 20 a 35. Têm-se, com isto, um rendimento acima do processo kraft e polpa com maior facilidade de branquear. Polpa soda, com número kappa de 80 a 120, tem cerca de 4% de rendimento a menos que polpa kraft do mesmo número kappa. Contudo, com etapas posterior oxigênio/álcali, pode-se facilmente recuperar e exceder cerca de 2% de rendimento para novos números kappa similares. Podem-se evitar tanto quedas de rendimento, como diminuição das resistências da celulose, utilizando-se de condição apropriadas para a etapa oxigênio/álcali: 7 a 14 kgf/cm^2 de pressão, 18 a 25% de consistência, carga alcalina menor que 6% como NaOH, com 120°C de temperatura. Para estas condições, o tempo de deslignificação encontra uma ampla faixa de 10 a 90 minutos. A seletividade de ataque à lignina é independente do tempo de deslignificação. Com isso, pode-se aumentar o tempo, sem que haja queda de resistência. Entretanto, tanto os carboidratos como a lignina sofrem algumas reações catalisadas por base, as quais diminuem, porém, com o tempo de deslignificação. Os autores finalizam, concluindo que a deslignificação mais apropriada para a produção de polpas branqueáveis.

deveria ocorrer em duas etapas: a) uma primeira etapa, que consiste em um cozimento soda, para trazer o número kappa a cerca de 120; b) uma segunda etapa soda/oxigênio para reduzir o número kappa, a 30-35, com cerca de 5% de NaOH e por um tempo de 60 minutos.

MILANEZ *et alii* (1978a), estudando a deslignificação com oxigênio/álcali de celulose de eucalipto, obtida em primeira etapa pelo processo NSSC, notaram como grandes vantagens do processo: a redução considerável do número kappa, com apenas pequena perda de rendimento; aumento de alvura de até 70% do valor inicial; extraordinária facilidade de refino da celulose resultante.

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

2.3.2. Refino e resistência

Segundo trabalhos realizados por pesquisadores da Universidade Estadual da Carolina do Norte-EEUU (1976), a

ação de refino sobre as fibras provindas de deslignificação sôda/oxigênio leva a uma série de diferenças nas propriedades de resistência das fibras. Baixa consistência de refino leva a uma ação de corte mais intensa nas fibras, enquanto que, com o aumento da consistência, provocam-se mais achatamentos e ondulações das mesmas. Com o aumento da consistência do refino, aumenta-se a resistência ao rasgo e diminui-se a resistência ao estouro, visto que ocorre redução nas ligações entre as fibras.

2.4. Experiências industriais

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

SERAFIN e JAMIESON (1972) estudaram a influência das condições operacionais sobre a deslignificação com oxigênio na planta de Husum, na Suécia. Os autores notaram grandes variações na qualidade da celulose, quando modificavam seqüência e condições de branqueamento. O melhor regime de operação foi encontrado para as seguintes condições: pressão de 4 a 6,8 kgf/cm^2 , temperatura de 96 a 110°C; tempo de retenção de 20 a 60 minutos; consistência da polpa

de 30 a 35%; carga de soda sobre a polpa entre 2,5 e 4,0% de $NaOH$. Para proteger a polpa contra reações de despolimerização dos carboidratos, utilizou-se de 0,04% de complexos de magnésio como Mg^{++} sobre a mesma. Quando a oxigenação era precedida por cloração, os autores concluíram não serem necessários os aditivos protetores, uma vez que o estágio ácido removeria a maior parte dos íons metálicos catalizadores das reações de despolimerização.

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

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

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

3.2. Métodos

3.2.1. Densidade da madeira

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

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

em que:

d_b = densidade básica, em g/cm^3

Pu = peso da madeira saturada em água, em gramas (g)

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

Foram realizadas seis repetições da densidade da madeira.

3.2.2. Determinação das dimensões das fibras da madeira

Dentre os constituintes anatômicos da madeira, as fibras merecem, sem dúvida, as maiores atenções, principalmente no que se refere às características: comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede. Para isso, foram coletadas seis amostras de cavacos do total a ser utilizado na pesquisa. Os cavacos de cada amostra eram fracionados em pequenos fragmentos, os quais eram, a seguir, macerados em solução nítrica/acética a quente para individualização dos elementos anatômicos. Para a maceração, preparou-se a solução pela mistura de cinco partes de ácido acético glacial e uma parte de ácido nítrico concentrado. Os tubos de ensaio, contendo os fragmentos de madeira e a solução macerante, foram mantidos em banho-maria o tempo necessário para a maceração ser completada. Após este pe-

ríodo, o material foi lavado com água destilada para remoção da solução ácida. Em seguida, tomaram-se ao acaso amostras de cada frasco, e prepararam-se as lâminas para a observação em microscópio ótico dotado de ocular micrométrica e observação por projeção. Para melhor visualização dos componentes anatômicos, foi utilizada a safranina como corante. Mediram-se 150 fibras.

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

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

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

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

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

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

f) relação de Mulsteph: calculada conforme a fórmula:

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

g) número de Boiler: calculado conforme a fórmula:

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

3.2.3. Processos de deslignificação

Produziu-se celulose de acordo com cinco esquemas de deslignificação, sendo que três deles consistiam em processos com oxigênio em segunda etapa de deslignificação, e dois outros correspondiam a esquemas baseados no processo kraft convencional.

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

<i>KOH-NaOH/O₂</i>	= hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e oxigênio;
<i>NaOH/O₂</i>	= hidróxido de sódio e oxigênio;
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	= sulfato de sódio, hidróxido de sódio e oxigênio;
<i>kraft/30</i>	= processo kraft convencional para a obtenção de número kappa aproximadamente 30;
<i>kraft/17</i>	= idem, para o número kappa aproximadamente 17.

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

3.2.4. Deslignificação em duas etapas

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

Todos os reagentes utilizados nas diversas fases de deslignificação foram calculados como tal, percentualmente base madeira.

3.2.4.1. Primeira etapa de deslignificação

As primeiras etapas de deslignificação foram efetuadas conforme as condições relatadas no Quadro 1. Todos os reagentes foram aplicados base madeira absolutamente seca, e cada carga do digestor realizada com 2000 gramas a.s. de cavacos.

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

A utilização do KOH como agente deslignificante, em combinação com o NaOH, já fora estudada por MILANEZ *et alii*

QUADRO 1. Condições da deslignificação em primeira etapa para os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$

Condições	Processos		
	$KOH-NaOH/O_2$	$NaOH/O_2$	$NSSC/NaOH/O_2$
% KOH	7,25	-	-
% $NaOH$	9	15	-
% Na_2SO_3	-	-	22,0
% Magnesita cáustica	-	-	2,0
Temperatura máxima ($^{\circ}C$)	170	170	170
Tempo para se atingir a temperatura máxima (min.)	90	90	120
Tempo à temperatura máxima (min.)	50	50	180
Relação licor-madeira	4:1	4:1	5:1

(1978b). O motivo da combinação dos mesmos é que o KOH isolado não produz tão acentuadamente o efeito de inchamento, o qual é desejado na madeira, dificultando, portanto, a deslignificação. Entretanto, a associação com o $NaOH$ demonstra resultados encorajadores.

3.4.4.2. Segunda etapa de deslignificação

Após a primeira etapa de deslignificação, os cavacos amolecidos eram desfibrados em refinador de discos de laboratório. Este produto era lavado e em seguida desaguado. Retiravam-se amostras para a determinação do número kappa e para efeito de cálculos de rendimentos. A seguir, adicionavam-se 0,5% de $MgCO_3$ grau técnico em água sobre a polpa, e desaguava-se o produto até 25% de consistência, aproximadamente. O restante desse reagente era adicionado juntamente com os reagentes da segunda etapa de deslignificação.

Na segunda etapa de deslignificação, utilizavam-se 800 gramas a.s. de celulose, que era homogeneizada aos agentes por mistura manual, dentro de um balde plástico com capacidade para 30 litros.

As soluções estoques dos reagentes eram mantidas em concentração de 100 g/l, aproximadamente, para que, quando necessário, fosse adicionada água para a obtenção da consistência desejada de 18%.

Foi adicionado 1% de bórax comercial (tetraborato de sódio) nesta etapa, para se obter um pH final tamponado entre 8 e 10.

Após a homogeneização da polpa, esta era colocada no digestor de laboratório, e aquecida até atingir 90°C. Neste momento, fazia-se uma desgaseificação e procedia-se à acoplagem de um cilindro de oxigênio, do qual injetava-se o gás para o interior do digestor até à pressão de trabalho. Devido à reação do oxigênio com a polpa ser exotérmica

mica, não havia necessidade de aquecimento extra para elevar a temperatura de 90°C, devendo-se, posteriormente, apenas controlá-la para ser mantida neste grau.

Todos os reagentes utilizados nesta etapa foram calculados base celulose a.s. após o primeiro estágio, e, as condições de deslignificação estão apresentadas no Quadro 2.

QUADRO 2. Condições estabelecidas para a segunda etapa de deslignificação para os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NSSC/NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$

Condições	Processos		
	$KOH-NaOH/O_2$	$NaOH/O_2$	$NSSC/NaOH/O_2$
% KOH	2	-	-
% $NaOH$	2	7	7
% $MgCO_3$	1	1	1
% Bórax	1	1	1
% Consistência	18	18	18
Pressão de O_2 (kgf/cm^2)	10	10	10
Temperatura máxima (°C)	115	115	115
Tempo à temperatura máxima (min.)	60	60	60

3.2.5. Deslignificação kraft convencional

Com esse processo, visava-se à produção de polpas a

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

As condições adotadas para a deslignificação kraft convencional estão apresentadas no Quadro 3.

QUADRO 3. Condições da deslignificação kraft convencional para os processos kraft/30 e kraft/17

Condições	Processos	
	kraft/30	kraft/17
% álcali ativo como $NaOH$, base		
madeira	13,0	13,7
% sulfidez	25,0	25,0
% atividade	100,00	100,00
% $NaOH$ como tal, base madeira	13,5	14,0
% Na_2S como $NaOH$ base madeira	4,5	4,7
Temperatura máxima ($^{\circ}C$)	170	170
Tempo até temperatura máxima (min.)	90	90
Tempo à temperatura máxima (min.)	45	45
Relação licor: madeira	6:1	4:1

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

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

O teor de rejeitos de cada cozimento era determinado pela depuração das polpas em peneiras de malhas com aberturas de 0,9 x 0,9 mm. Os rejeitos removidos eram secados em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e pela relação percentual entre o seu peso seco e o peso seco da madeira utilizada, determinavam-se o teor de rejeitos.

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

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

3.2.7. Determinação do número kappa

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

A determinação foi realizada conforme o método da Technical Association of the Pulp and Paper Industry-TAPPI T236m - 60.

3.2.8. Determinação da viscosidade das celuloses

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

Essa determinação foi realizada de acordo com o método TAPPI T230su - 63.

3.2.9. Branqueamento das celuloses

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

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

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

As polpas eram colocadas em sacos plásticos com a consistência próxima à estabelecida para o estágio, faltan

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

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

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

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

As formulações utilizadas foram então baseadas nas seguintes equações:

Cloração ácida

- número kappa menor que 25

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

- número kappa maior que 25

% Cl_2 ativo = $1,2 |1,02 + 0,108|$ (número kappa)

Extração alcalina

% $NaOH$ = $1,44 + 0,032$ (número kappa)

Hipocloração

% Cl_2 ativo = $0,23$ (número kappa após CE)

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

O estágio de cloração foi realizado a 3,5% de consistência, temperatura ambiente, durante 30 minutos, obedecendo a uma faixa de pH final entre 1,0 e 2,2.

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

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

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

dio de hipocloração e da capacidade da polpa em atingir a alvura almejada.

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

Maiores detalhes sobre a aplicação e consumo dos produtos químicos ao longo de todas as seqüências de branqueamento podem ser obtidas pela análise dos Quadros 27-Aa 31-A no anexo.

3.2.10. Propriedades óticas das celuloses

3.2.10.1. Alvura

Os ensaios de alvura das celuloses foram realizados de acordo com os métodos TAPPI T217 e T218, utilizando-se o fotômetro produzido pela Diano Corporation (EUA), que fornece os resultados em $^{\circ}GE$.

3.2.10.2. Número de cor posterior

Para testar a estabilidade da alvura da celulose provocou-se o envelhecimento acelerado das celuloses, mantendo-se em estufa a $105^{\circ}C$, durante 18 horas. A alvura da celulose era medida antes e após o tratamento de envelheci-

mento, sendo o número de cor posterior calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{n.c.p.} = \left[\frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2 R'_{\infty}} - \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \right] \times 100$$

onde:

n.c.p. = número de cor posterior

R_{∞} = alvura de um conjunto de folhas sobrepostas, antes do envelhecimento acelerado

R'_{∞} = alvura do mesmo conjunto de folhas, após o envelhecimento em estufa.

3.2.10.3. Coefficiente de dispersão de luz

Para se determinar o coeficiente de dispersão de luz da celulose, faz-se necessário determinar as refletâncias R_0 e R_{∞} das folhas destinadas aos ensaios óticos:

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

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

De posse dos valores R_0 , R_{∞} e da gramatura das folhas de teste, pode-se facilmente determinar o valor de s (coeficiente de dispersão de luz), conforme o método TAPPI T 425.

3.2.11. Preparo das folhas para ensaios físico-mecânicos

3.2.11.1. Refino

As celulosas foram refinadas em moinho PFI de acordo com a norma TAPPI T 248, utilizando-se pressão de 3,4 kgf/cm^2 no rotor e abertura de 0,2 mm entre o rotor e a carcaça.

3.2.11.2. Grau de refino

O grau de refino das celulosas era determinado como "Canadian Standard Freeness", conforme o método SCAN-C21.65.

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

3.2.11.3. Formação de folhas para testes

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

3.2.11.4. Acondicionamento das folhas

As folhas destinadas aos testes foram acondicionadas durante 48 horas em ambiente climatizado, à temperatura de 20°C \pm 2°C e umidade relativa de 65° \pm 2°, de acordo

com as condições preconizadas pela A.B.N.T. (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

3.2.12. Ensaio físico-mecânicos das celulosas

3.2.12.1. Resistência à tração

A resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros, foi determinada de acordo com o método TAPPI T 220 os-71.

3.2.12.2. Elongação

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

3.2.12.3. Resistência ao estouro

A resistência ao estouro, expressa como fator de estouro, foi determinada e calculada conforme o método TAPPI T 220 os-71.

3.2.12.4. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo, expressa como fator de rasgo, foi determinada conforme o método TAPPI T220 os-71.

3.2.12.5. Resistência ao dobramento

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

ro de dobras duplas.

3.2.12.6. Densidade aparente das folhas

A densidade aparente das folhas foi expressa em gramas por centímetro cúbico e determinada segundo o método TAPPI T220 os-71.

3.2.12.7. Porosidade

A porosidade das folhas foi determinada em porosímetro tipo Gurley e expressa como o tempo em segundos, para que um volume de 100 cm^3 de ar atravessasse uma folha com gramatura de 60 g/m^2 , numa área de $6,45 \text{ cm}^2$.

3.2.13. Metodologia estatística

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

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

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Densidade básica da madeira e dimensões das fibras

Os resultados médios, referentes à densidade básica da madeira e dimensões das fibras, encontram-se apresentados no Quadro 4.

QUADRO 4. Densidade básica da madeira e dimensões das fibras

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

Os valores mostrados no Quadro 4 são típicos para as madeiras de plantios comerciais de eucalipto, implantados com a finalidade de produção de celulose para papel. Trabalhou-se, portanto, neste estudo, com material típico

do eucalipto brasileiro, que é usado industrialmente para fabricação de celulose kraft.

4.2. Relações fundamentais entre as dimensões principais das fibras

Os resultados médios obtidos para as mais importantes relações entre as dimensões das fibras constam no Quadro 5.

QUADRO 5. Principais relações entre as dimensões das fibras

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

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

4.3. Resultados da deslignificação da madeira

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

4.3.1. Primeira etapa de deslignificação

Nos Quadros 6 e 7 estão apresentados os resultados para rendimento e número kappa, alcançados na primeira etapa de deslignificação, quando se adotaram os processos $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$. Lembrar que, nessa primeira etapa, o tratamento consistia apenas em um amolecimento dos cavacos para posterior desfibramento, não havendo, portanto, adição de oxigênio.

QUADRO 6. Rendimento em primeira etapa de deslignificação (expresso em percentagem)

Tratamento na primeira etapa	Rendimento (%)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
<i>KOH-NaOH</i>	58,79	59,13	59,33	50,39	59,63	59,65	59,37
<i>NaOH</i>	61,28	61,40	60,32	60,90	63,26	62,00	61,52
<i>NSSC</i>	68,82	68,45	68,72	68,05	69,16	69,91	68,85

QUADRO 7. Número kappa em primeira etapa de deslignificação

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

Observou-se, pela análise dos Quadros 6 e 7, que a etapa de deslignificação do processo sulfito neutro, tamponado por magnésita cáustica, é perfeitamente viável e potencial. Obteve-se pela sua aplicação, um rendimento mé-

dio bem superior aos demais tratamentos, com apenas o número kappa ligeiramente superior, em relação à celulose do tratamento com soda cáustica.

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

4.3.2. Segunda etapa de deslignificação

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

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

Os valores obtidos para o teste de significância F, que comparava as diferenças entre processos, bem como os valores dos coeficientes de variação, para as propriedades rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura, encontram-se apresentados no Quadro 8. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância das diferenças entre pares de médias,

QUADRO 8. Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação das propriedades, rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura, na comparação entre os cinco processos estudados

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

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, encontram-se no Quadro 9. Os valores individuais de cada repetição e as respectivas análises da variância, para cada propriedade, são apresentados nos Quadros 1-A e A-10, no anexo.

A análise do Quadro 9 revela como característica da celulose obtida pelo processo $NSSC/NaOH/O_2$ rendimentos e alvura significativamente superiores aos demais processos. Contudo, essa celulose apresentou número kappa elevado e baixa viscosidade, entendendo-se, portanto, a maior necessidade de se estender essa deslignificação ou de se aplicarem maiores dosagens de reagentes químicos no branqueamento. No presente estudo optou-se pela segunda alternativa, uma vez que nas tentativas para redução do número kappa, pelo cozimento em duas etapas, esbarraram na própria dificuldade natural do processo em fornecer números kappa baixos.

QUADRO 9. Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades rendimento total, rendimento depurado, número kappa, viscosidade e alvura

Processos	Propriedades				
	Total (%)	Rendimento Depurado (%)	Número kappa	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	51,53c	51,53bc	24,95e	9,25d	37,13c
<i>NaOH/O₂</i>	53,20b	52,60b	29,68b	13,27c	40,38b
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	58,71a	57,44a	49,22a	9,68d	47,27a
<i>Kraft/30</i>	52,09bc	49,03cd	29,53b	30,17a	22,50e
<i>Kraft/17</i>	51,44c	48,72d	16,35d	25,43b	26,65d
D.M.S.: 5%	1,60	1,59	4,44	3,43	2,96

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

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

É possível que as viscosidades baixas sejam devidas tanto ao menor comprimento médio das cadeias de carboidratos, como à própria interferência da lignina residual.

Foi também significativa $P < (0,05)$ a superioridade para rendimentos e alvura dos outros dois processos que contêm oxigênio (*KOH-NaOH/O₂* e *NaOH/O₂*), sobre o processo *kraft/17* tradicional. Inclusive, o processo *KOH-NaOH/O₂* não apresentou rejeitos na polpa, indicando uma excepcional ação de individualização de fibras, talvez auxiliada pelo tratamento mecânico de desfibramento após a primeira etapa do cozimento.

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

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

Comparando-se o processo $NaOH/O_2$ com o processo kraft/30, observa-se que ambos possuem números kappa similares (29,68 e 29,53), respectivamente. Todavia, o rendimento depurado e a alvura apresentam contrastes de médias significativos ($P < 0,05$), sendo a superioridade para o processo $NaOH/O_2$. Isto vem a sugerir que há um ataque mais seletivo à lignina, ocasionado pelo processo com oxigênio, e que existe a possibilidade da queda de viscosidade estar relacionada com a retenção das hemiceluloses, além do efei

to de despolimerização de carboidratos de cadeia longa, reação essa catalisada por íons metálicos e pelos íons hidroxila do álcali.

4.3.2.2. Propriedades físico-mecânicas das celulosas não-branqueadas

Estas propriedades foram expressas em apenas um nível de refino: 280^oCSF, o que equivale aproximadamente a 37^oSR para a celulose de eucalipto. Este nível foi o escolhido por representar aproximadamente o nível comumente utilizado na indústria papelreira. As propriedades estudadas foram: número de revoluções no refinador PFI para se atingir 280^oCSF; resistência à tração; alongação, resistência ao estouro; resistência ao rasgo; resistência ao dobramento; densidade aparente e porosidade. Os valores do teste de significância F e do coeficiente de variação, para os processos, constam no Quadro 10. As médias referentes a estas propriedades e as comparações entre as mesmas, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, são apresentadas no Quadro 11. Todos os outros valores relativos a cada repetição dos diferentes tratamentos e para cada propriedade em estudo, bem como a respectiva análise da variância, estão apresentados nos Quadros 11-A a 18-A, no anexo.

Dentre as propriedades estudadas, não se encontrou efeito significativo ($P < 0,05$) do tratamento para a resistência à tração e para a alongação. Isso sugere que os valores médios obtidos, para cada processo estudado, são

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

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

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

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

equivalentes do ponto de vista estatístico.

Para as demais propriedades, observou-se uma superioridade do processo kraft/17, em índice de porosidade e, em resistência, quanto ao estouro e dobramento, além de haver mostrado a mais alta densidade aparente das folhas de celulose. Aliado a isso, sua celulose mostrava uma facilidade regular de refino, melhor que aquela para o processo kraft/30. Todas essas propriedades desejáveis talvez se associem ao menor teor de lignina residual da celulose kraft/17, que possibilitou um refino mais fácil das fibras, levando-se a uma ligação bem íntima, conforme pode-se observar pela maior densidade aparente e pela porosidade de suas folhas. A resistência ao dobramento para es-

QUADRO 11: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades físico-mecânicas das células não-branqueadas a 280 ϕ CSF

Propriedades processos	N ϕ de revo- luções (x10 ³)	Resistência a tração (m)	Elongação (%)	Resistência ao estouro (fator)	Resistência ao rasgo (fator)	Resistência ao dobramen- to (dobras) duplas)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade (δ /100 cm ³)
NaOH/0 ₂	6,07c	7530*	3,17*	56,6bc	117,9c	88b	0,59b	14,4a
NaOH/0 ₂	6,58c	7312*	3,23*	52,6bc	118,3c	62bc	0,56bc	8,3b
SSC/NaOH/0 ₂	5,77c	7318*	2,83*	50,1c	113,3c	49c	0,54c	7,5b
raft/30	10,45a	7680*	3,13*	58,4ab	132,3a	90b	0,59b	8,7b
raft/17	8,52b	7531*	2,95*	63,7a	120,6bc	180a	0,63a	16,2a
M.S. 5%	1,66	-	-	6,6	11,0	38	0,03	3,32

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

Não apresentaram diferenças significativas (P < 0,05) pelo teste F

se processo foi realmente notável, com valores duas vezes maiores do que os obtidos para os processos com valores mais próximos.

O processo kraft/30 despontou com melhores resistências ao rasgo, em relação aos demais, além de apresentar maiores resistências ao dobramento com relação ao processo *NSSC/NaOH/O₂*. Os processos kraft são também significativamente maiores ($P < 0,05$) na resistência ao estouro, quando comparados com o processo *NSSC/NaOH/O₂*.

Apesar de os processos com oxigênio terem apresentado celulosas não-branqueadas, com menores resistências que as obtidas pelo processo kraft, suas resistências podem ser consideradas de regulares a boas, para a produção de papéis de fibras curtas.

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

Uma característica não mensurada por este estudo, mas típica para as celulosas não-branqueadas dos processos com oxigênio, foi a maciez ao tato das mesmas, tanto na formação de folhas, como na forma de grãos úmidos. Infelizmente, essa característica não se conservou após o branqueamento das fibras celulósicas.

4.4. Resultados ao longo do branqueamento das celulosas

4.4.1. Reagentes totais aplicados e consumidos

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos ao total de reagentes ativos aplicados no branqueamento, aparecem no Quadro 12. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentadas no Quadro 13. Os valores individuais de cada repetição e as respectivas análises da variância para essas propriedades constam no anexo, nos Quadros 32-A e 33-A. Os reagentes aplicados e consumidos em cada estágio do branqueamento podem ser encontrados no anexo, nos Quadros 27-A a 31-A.

Conforme anteriormente mencionado, a aplicação do cloro no primeiro estágio do branqueamento era feita em função do número kappa da celulose não-branqueada. Portanto, as celulosas de maiores números kappa eram as que recebiam maiores dosagens de cloro. No estágio de cloração, as reações do cloro, com a lignina das celulosas obtidas pelos processos oxigênio, eram muito boas, de tal forma que, após a extração alcalina, os números kappa dessas celulosas eram os mais baixos. Isso pode ser acompanhado nos anexos, principalmente nos Quadros 28-A e 30-A, 35-A e 37-A, onde se comparam os processos $NaOH/O_2$ e kraft/30. Ressalte-se que as celulosas obtidas por esses dois processos mos-

QUADRO 12. Valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação referidos à aplicação de reagentes no branqueamento das celuloses

Propriedades	F	C.V.
Cloro ativo aplicado	82,4163**	7,77%
NaOH aplicada	2,2261 n.s.	16,75%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

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

QUADRO 13. Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para a aplicação dos reagentes

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

Médias na mesma coluna, acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente aos níveis de 5% de probabilidade.

* Não apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo teste F.

travam números kappa médios comparáveis.

O maior consumo de produtos químicos nos estádios C e E pelas celulosas dos processos com oxigênio era compensado pelo menor consumo nos estádios subsequentes. Inclusive, havia um menor consumo dos reagentes mais dispendiosos, como por exemplo, o hipoclorito de sódio e o dióxido de cloro.

Com exceção das celulosas do processo *NSSC/NaOH/O₂*, que consumiram elevadas dosagens de reagentes para branqueamento, devido ao seus números kappa inicial elevado, as celulosas dos dois outros processos com oxigênio branquearam-se facilmente, principalmente as do processo *KOH-NaOH/O₂*.

A facilidade do branqueamento das celulosas produzidas por deslignificação com oxigênio já houvera sido relatada por YANG (1977). Igualmente os pesquisadores da Universidade Estadual da Carolina do Norte-EEUU, em 1976, atribuem as diferenças em branqueabilidade das polpas kraft com relação às polpas oxigênio, ao tipo e localização da lignina na parede celular das fibras. Segundo o relatório emitido por esse grupo de estudos, a lignina kraft, encontra-se condensada em moléculas maiores no interior da parede. Com isso, torna-se mais difícil a reação com o cloro e a extração dos cloro-ligno-compostos pela soda cáustica. Por outro lado, a lignina das polpas oxigênio é mais simples e mais disponível à reação com o cloro e extração pela soda.

Os resultados desta pesquisa demonstraram muito bem que as celulosas obtidas por processos com oxigênio, exce-

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

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

Outro detalhe interessante, observado durante ensaios preliminares de branqueamento das celuloses obtidas por processos com oxigênio, foi a maior dificuldade de se atingir alvura acima de $91^{\circ}GE$, mesmo com dosagens mais elevadas de cloro ativo. Como o objetivo desta pesquisa não era atingir alvuras acima de $92^{\circ}GE$, resta a sugestão de que maiores pesquisas de fazem necessárias para acelerar o fenômeno de se branquearem celuloses obtidas por processos

com oxigênio a elevados valores de alvura, com dispêndio econômico de produtos químicos.

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

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

Os resultados médios para a viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior, quando aplicáveis, após cada estágio de branqueamento, estão mostrados no Quadro 14. Os valores individuais obtidos para cada repetição estão lançados nos Quadros 34-A a 38-A, no anexo.

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

A elevação da viscosidade da celulose *NSSC/NaOH/O₂*, após os estádios de branqueamento *CE*, se deu de forma curiosa. Tal fato pode ser explicado, provavelmente, pela in-

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

Estágios Propriedades Processos	Não-branqueada		CE		H		De lavagem com Na_2SO_3	
	Número kappa	Viscosidade (CP)	Número kappa	Viscosidade (CP)	Viscosidade (CP)	Alvura (QGE)	Viscosidade (CP)	Nº de cor Alvura (QGE) posterior
KOH-NaOH/O ₂	24,85	9,25	2,42	8,93	8,63	83,9	8,17	90,3 0,77
NaOH/O ₂	29,68	13,27	2,48	13,16	11,52	87,2	10,97	91,0 0,89
NSSC/NaOH/O ₂	49,22	9,68	3,50	13,05	11,88	88,9	11,07	90,5 0,94
kraft/30	29,53	30,17	3,53	25,73	14,28	83,9	13,93	91,9 0,87
kraft/17	16,85	25,43	2,48	21,20	16,00	80,3	14,73	91,6 0,84

fluência da lignina (número kappa médio 49,22), a qual deve ser prejudicado a análise de viscosidade da polpa não-branqueada.

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

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

4.4.3. Aplicação de reagentes e características das celulosos após os estádios CEH

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos à viscosidade, alvura e reagentes químicos totais aplicados após os estádios CEH, estão apresentados no Quadro 15. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentados no Quadro 16. No anexo, nos Quadros 39-A a 42-A, pode-se acompanhar o desenvolvimento das análises da variância para essas propriedades.

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

Propriedades	F	C.V.
Viscosidade	21,0455**	12,03%
Alvura	24,2576**	0,39%
Cl ₂ ativo aplicado	109,5489**	9,57%
NaOH aplicada	65,5888**	4,49%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

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

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

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

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

As mesmas alvuras obtidas para as celulosas dos processos *KOH-NaOH/O₂* e *kraft/30* permitem compará-los quanto ao consumo de reagentes à viscosidade. O consumo de reagentes foi significativamente menor para o processo *KOH-NaOH/O₂*, tanto em cloro como em *NaOH*. Entretanto, a

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

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

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

viscosidade das celuloses desse processo se mostrava inferior, relativamente às do processo kraft/30.

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

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos à viscosidade, número de cor posterior e rendimentos no branqueamento e global do processo, aparecem no Quadro 17. As médias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentados no Quadro 18. No anexo, nos Quadros 43-A a 50-A, estão mostrados os valores individuais alcançados para essas propriedades, em cada uma das repetições dos tratamentos, assim como as respectivas análises da variância.

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

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

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

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

Os diversos processos em estudo originaram polpas com características distintas, no que diz respeito à viscosidade e rendimento na conversão da madeira em polpa branqueada. Por outro lado, as propriedades óticas, como alvura e reversão da mesma, mostraram-se equivalentes para todos os processos. As alvuras houveram sido pré - fixadas como objetivo do branqueamento na faixa de $91^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, e esse foi alcançado em todos os casos. Quando essas celuloses com alvuras similares foram submetidas ao envelhecimento acelerado, comportaram-se de forma similar, conforme atestaram-se de forma similar, conforme atestam os números de cor posterior, que não mostraram diferenças estatisticamente significativas ($P < 0,05$). Os valores obtidos para número de cor posterior inferior à unidade demonstram serem todas as celuloses possuidoras de alvuras razoavelmente estáveis.

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

Diferenças apreciáveis entre os processos ocorreram para os rendimentos no branqueamento, principalmente para

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

Processos	Viscosidade (CP)	Nº de cor posterior	P r o p r i e d a d e s	
			branqueamento (%)	R e n d i m e n t o s total dos processos (% base madeira)
KOH-NaOH/O ₂	8,17c	0,77*	95,49a	49,21b
NaOH/O ₂	10,97b	0,89*	91,23c	47,99b
NSSC/NaOH/O ₂	11,07b	0,94*	93,47b	53,69a
kraft/30	13,93a	0,87*	91,40c	44,81c
kraft/17	14,73a	0,84*	94,47ab	45,92c
D.M.S. 5%	2,12	-	1,62	1,68

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

*Não apresentaram diferenças significativas (P < 0,05) pelo teste F

o rendimento na conversão da madeira em celulose branqueada.

As celuloses que resultaram em maiores rendimentos no branqueamento foram as obtidas pelos processos $KOH-NaOH/O_2$ e kraft/17, que se equivaliam estatisticamente para essa propriedade. Entretanto, há que se ressaltar o fato de ambas terem iniciado o branqueamento com números kappa significativamente diferentes. Os demais processos renderam polpas que, ao serem branqueadas, conduziam a rendimentos inferiores aos dois processos anteriormente mencionados: em um nível intermediário, ficavam os rendimentos para as celuloses $NSSC/NaOH/O_2$ e, em nível inferior, as rendimentos das celuloses $NaOH/O_2$ e kraft/30.

O processo que mais se destacou em termos globais de rendimento, desde a madeira original até a polpa branqueada, foi o processo $NSSC/NaOH/O_2$. Foram realmente notáveis os rendimentos alcançados por esse processo, superiores em cerca de 8% base madeira aos rendimentos do processo kraft convencional. Essa é uma característica que merece ser levada em conta para o aperfeiçoamento desse processo, pois em termos econômicos é uma vantagem excepcional.

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

Não foram observadas diferenças significativas ($P <$

0,05) entre os rendimentos totais para os processos kraft/30 e kraft/17. Como o consumo de reagentes químicos no branqueamento é bem menor para o processo kraft/17, conforme anteriormente observado, e o fato de se trabalhar com números kappa maiores no processo kraft/30 não resultar em ganhos de rendimento, torna-se mais interessante escolher as celulosas kraft com os menores números kappa, quando o objetivo é a produção de celulose branqueada.

4.4.5. Propriedades físico-mecânicas e óticas das celulosas branqueadas

Os ensaios realizados sobre as celulosas branqueadas foram semelhantes aos aplicados nas celulosas não-branqueadas, tendo-se apenas introduzido a realização de um ensaio ótico, ou seja, a determinação do coeficiente de dispersão de luz, a 280°CSF .

Os valores obtidos para o teste de significância F e para o coeficiente de variação, relativos às propriedades físico-mecânicas e óticas em estudo, aparecem no Quadro 19. As medias de cada tratamento para essas propriedades, bem como a significância dos contrastes entre pares de médias, comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, estão apresentadas no Quadro 20. No anexo, nos Quadros 51-A a 68-A estão mostrados os valores individuais alcançados para essas propriedades, para cada repetição dos tratamentos, bem como as respectivas análises da variância.

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

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

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

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

Da mesma forma que para as celulosas não-branqueadas, não foram notadas diferenças estatisticamente significativas ($P < 0,05$) entre os processos para as propriedades: resistência à tração e alongação.

Notou-se que, no caso da resistência ao dobramento, ocorreu uma reversão de situação para as polpas branqueadas, em relação às polpas não-branqueadas. A celulose kraft/17 que se mostrava superior às demais, no caso das polpas não-branqueadas, ficou em uma posição inferior, sendo suplantada estatisticamente pela celulose do processo

NSSC/NaOH/O₂.

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

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

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

Quando se procurou analisar o conjunto de propriedades para cada processo, notou-se um destaque para as celuloses *NSSC/NaOH/O₂*. Essas celuloses mostraram ótimas propriedades em sua forma mais ampla: fácil refino, excelente resistência à tração, ao estouro, ao rasgo e ao dobramento e boa alongação. Esse tipo de processo deve produzir polpas ricas em hemiceluloses, pela preservação das mesmas no cozimento, o que se traduz em melhoria nas ligações entre as fibras branqueadas e, conseqüentemente, boas proprieda-

QUADRO 20: Valores médios e comparações entre pares de médias pelo teste de Tukey para as propriedades físico-mecânicas e óticas a 2800 CSF das celuloses branqueadas

Processos	Nº de revoluções (x10 ³)	Resistên- cia à tração (m)	Elongação (%)	Resistên- cia ao estouro (fator)	Resistên- cia ao rasgo (fator)	Resistên- cia ao do- bramento (dobras duplas)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade ($\Delta/100\text{cm}^3$)	Coefficiente de dis- persão de luz (cm ² /g)
KOH-NaOH/O ₂	7,13c	7690*	3,62*	63,0ab	116,4b	100b	0,63ab	12,1a	340ab
NaOH/O ₂	9,55b	7827*	3,98*	58,8b	120,5ab	91b	0,64ab	11,5ab	344ab
NSSC/NaOH/O ₂	6,33d	7731*	3,83*	67,6a	126,7a	146a	0,62b	11,6ab	331b
kraft/30	10,75a	7835*	3,68*	61,3b	128,6a	100b	0,62b	8,6b	352a
kraft/17	10,97a	7836*	3,55*	60,6b	118,1b	90b	0,65a	13,6a	351a
D.M.S. 5%	0,72	-	-	4,67	8,41	37,08	0,02	3,71	19,88

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

* Não apresentaram diferenças significativas (P < 0,05) pelo teste F

des físico-mecânicas. Uma indicação da boa ligação entre as fibras desse processo é o menor valor encontrado para o coeficiente de dispersão de luz, o que se traduz em ligeiramente mais baixa capacidade para essas celulosas.

As celulosas branqueadas obtidas pelos processos $KOH-NaOH/O_2$ e $NaOH/O_2$ apresentam-se com resistências similares às das celulosas kraft, o que representa uma vantagem adicional aos processos com oxigênio.

Comparando-se as celulosas branqueadas obtidas pelos processos kraft/30 e kraft/17, observaram-se diferenças na resistência ao rasgo, que era superior para as celulosas kraft/30, e na porosidade das folhas, que era menor para as celulosas kraft/17. Notou-se que as folhas eram mais volumosas para as celulosas branqueadas kraft/30.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

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

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

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

Os processos com oxigênio foram realizados em duas etapas, sendo a primeira um amolecimento da madeira, segui

do de desfibramento mecânico, e a segunda, um tratamento com oxigênio/álcali, para deslignificar as fibras até um número kappa que possibilitasse o seu branqueamento. Os processos com oxigênio foram designados por $KOH-NaOH/O_2$, $NaOH/O_2$ e $NSSC/NaOH/O_2$, conforme os produtos químicos envolvidos nas duas etapas de deslignificação.

Todas as celuloses obtidas, após depuração e lavagem, eram branqueadas pela seqüência *CEHD*, até alvuras na faixa de $91 \pm 1^\circ GE$.

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

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

Pelos resultados encontrados conclui-se que as perspectivas tecnológicas para os processos com oxigênio são muito boas. Inúmeras razões para essa conclusão foram encontradas ao longo do desenvolvimento da pesquisa. Podem-se citar como vantagens dos processos com oxigênio as seguintes: a) rendem significativamente mais polpa por peso de madeira, quer polpa na forma não-branqueada como na forma branqueada; b) os processos com oxigênio conduzem a polpas praticamente isentas de rejeitos; c) as polpas oxigê-

nio possuem maior alvura que as polpas kraft, quando na forma não-branqueada; d) as polpas oxigênio refinam-se mais facilmente que as kraft; e) as propriedades físico-mecânicas das celuloses obtidas por processos com oxigênio são praticamente idêntidas às das celuloses kraft, quando na forma branqueada; f) as polpas oxigênio, em relação às kraft, apresentam menor consumo de produtos químicos para o branqueamento a níveis similares de alvura, desde que se partam de celuloses com número kappa similares à exceção do processo $NSSC/NaOH/O_2$.

Algumas desvantagens foram também notadas para os processos com oxigênio: a) as celuloses não-branqueadas mostravam números kappa um pouco acima do usual para celuloses kraft branqueáveis de eucalipto; b) as viscosidades das celuloses eram inferiores às obtidas para as celuloses kraft; c) o consumo de produtos químicos no cozimento, em duas etapas, era superior em relação ao processo kraft; d) os processos com oxigênio exigem a presença de aditivos para evitar reações indesejáveis ou controlar o pH. Essas desvantagens não são porém limitantes. Os resultados indicaram que mesmo polpas oxigênio, com maiores números kappa que polpas kraft, podiam ser branqueadas no mesmo nível de alvura com maiores rendimentos e menor consumo de produtos químicos.

Outra desvantagem, sem maiores conseqüências, foi a menor viscosidade das celuloses oxigênio, pois não se notaram prejuízos nas resistências dessas celuloses. Quanto aos consumos de produtos químicos do cozimento, realmente

eles foram maiores para os processos oxigênio em relação ao processo kraft convencional. Resta lembrar que os produtos químicos do cozimento podem ser recuperados em alta proporção, o que não ocorre com os produtos químicos do branqueamento. Assim essa desvantagem também pode ser diluída.

Os dois maiores inconvenientes dos processos com oxigênio são a necessidade do uso de aditivos e a deslignificação em duas etapas. Maiores pesquisas são sugeridas no sentido de se minimizar o uso desses produtos e dirigir deslignificações em uma etapa.

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

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

6. LITERATURA CITADA

- 1 - ABRAHAMSSON, K. & SAMUELSON, O. Oxygen-alkali cooking of wood meal. *Svensk Papperstidning*, 78(11): 417-421, 1975.
- 2 - ____; _____. Oxygen-alkali cooking of wood meal. *Svensk Papperstidning*, 79(9): 281-285, 1976.
- 3 - BROWN, K.J.; CLARKE, T.R.; CONNERY, P.J.; PHILLIPS, R.B. Low consistency oxygen deslignification. *Seminar notes*, New Orleans. *Tappi*, Atlanta, Part I: 15-26, 1978.
- 4 - BRUMBY, B.M.; CRAWFORD, I.A. & TURNER, C.H. Soda-oxygen pulping of eucalyptus. *Appita*, 31(6): 431-436, 1978.
- 5 - CARLES, J.E.; ANGELIER, R. & MONZIE, P. Cuissons a l'oxygène. *ATIP*, 27(516): 385-397, 1973.
- 6 - CHANG, H.M.; GRATZL, J.S. & MC KEAN, W.T. Deslignification of high-yield pulps with oxygen and alkali. *Tappi*, 57(5): 123-126, 1974.
- 7 - DAVID, E.; CANNONE, A.; CARLES, J. & DURAND, M. Oxygen bleaching. *Pulp and Paper International*, 18(6): 47-49, 1976.

- 8 - DEFAYE, J. & GADELLE, A. Magnesium salts in the alkali oxygen degradation of cellulose. *Pulp & Paper Canada*, 75(11): 50-53, 1974.
- 9 - FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. *IPEF*, Piracicaba, (2/2): 65-74, 1971.
- 10 - FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.O.M.; SIQUEIRA, L.R.O. & KATO, J. Ensaio em laboratório para se otimizar a seqüência $CE_1HD_1E_2D_2$ no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. *O Papel*, 38 (12): 85-97, 1977.
- 11 - GLASSEL, C. & SAMUELSON, O. Oxygen-alkali cooking of wood meal. *Svensk Papperstidning*, 80(6): 171-172, 1977.
- 12 - GRANGAARD, D.H. & SAUDDERS, G.H. *U.S. Patent n° 2926114*, 1960.
- 13 - HARRIS, G.C. *U.S. Patent n° 2673148*, 1954.
- 14 - HARTLER, N.; NORRSTRÖM, H. & RYDIN, S. Oxygen-alkali bleaching of sulphate pulps. *Svensk Papperstidning*, 73 (21): 696-702, 1970.
- 15 - HILLSTRÖM, R.; JAMIESON, A.; LINDQVIST, B. & SMEDMAN, L. Process concepts for oxygen deslignification. *Svensk Papperstidning*, 80(6): 167-170, 1977.
- 16 - JÄRREHULT, B. & SAMUELSON, O. Oxygen bleaching of kraft pulps at low consistency. *Svensk Papperstidning*, 81(17): 533-540, 1978.

- 26 - MINOR, J.L. & SANYER, N. Factors influencing the properties of oxygen pulps from softwood chips. *Tappi*, 57(5): 120-122, 1974.
- 27 - MYBURGH, C.J. Operation of the Enstra oxygen bleaching plant. *Tappi*, 57(5): 131-134, 1974.
- 28 - NOREUS, S.E.O. & SAMUELSON, O. U.S. Patent nº 3652386, March 28, 1972.
- 29 - NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY, Department of Wood and Paper Science School of Forest Resources. *Annual of report to members of NCSU. Oxygen pulping Cooperative. Várias páginas*, 1976.
- 30 - SAMUELSON, O. & STOLPE, L. Degradation of carbohydrates during oxygen bleaching. *Svensk Papperstidning*, 72(20): 662-666, 1969.
- 31 - SERAFIN, J. & JAMIESON, A. Oxygen bleaching at Husum, Sweden. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 73(10): 81-84, 1972.
- 32 - SJÖSTRÖM, E. & VÄLTILÄ, O. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. *Pappari ja Puu - Papper och Trä*, (11): 695-705, 1972.
- 33 - SPENCER, W.E. Atmospheric-pressure oxygen bleaching. *Tappi*, Atlanta, 58(9): 151-154, 1975.
- 34 - YANG, P.Y. *Comparison of bleachability of soda oxygen and kraft pulps*. Tese de mestrado apresentada na Universidade da Carolina do Norte, 45 p, 1977.

- 17 - KIRK, B.S.; KIRSCHNER, M.J. & TSENG, J.K. Low-consistency oxygen deslignification in a pipeline reactor. *Tappi*, 61(5): 77-80, 1978.
- 18 - KOLMODIN, H. & SAMJELSON, O. Aldonic acid and groups in cellulose after oxygen bleaching. *Svensk Pappers tidning*, 73(4): 93-96, 1970.
- 19 - LANDUCCI, L.L. & SANYER, N. Influence of transition metals in oxygen pulping. *Tappi*, Atlanta, 58(2): 60-63, 1975.
- 20 - LINDGREN, B.O. & SUNDIN, S. On the degradation of cellulose during oxygen deslignification. *Svensk Pappers tidning*, 81(15): 485-488, 1978.
- 21 - MARSHALL, H.B. & SANKEY, C.A. *U.S. Patent nº 2686/20*, 1954.
- 22 - MILANEZ, A.F. Degradação dos carboidratos celulósicos durante a deslignificação com oxigênio em meio alcalino. *Cenibra*, 1979, 13 p. (Pesquisa 104).
- 23 - MILANEZ, A.F. & FOELKEL, C.E.B. Influência da temperatura no pós-cozimento com oxigênio de cavacos amolecidos por solução cáustica KOH/NaOH. *Cenibra*, 1978, 7 p. (Pesquisa 85).
- 24 - MILANEZ, A.F.; FOELKEL, C.E.B. & KATO, J. Deslignificação com oxigênio de celulose NSSC de eucalipto. *Cenibra*, 1978 a, 6 p. (Pesquisa 97).
- 25 - ____; ____; _____. Considerações preliminares sobre a deslignificação da madeira de eucalipto por solução cáustica de NaOH e KOH e por oxigênio. *Cenibra*, 1978 b, 7 p. (Pesquisa 99).

A N E X O S

QUADROS 1-A a 68-A

QUADRO 1-A. Rendimento total das celuloses não-branqueadas, expresso em percentagem

Processos	Rendimento total (%)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	50,86	51,92	51,12	52,23	50,86	52,23	51,54
<i>NaOH/O₂</i>	52,97	52,99	53,98	53,89	52,58	52,32	53,20
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	58,13	58,11	58,45	59,50	58,28	61,26	58,25
<i>kraft/30</i>	52,80	51,17	52,23	50,81	53,20	52,32	52,09
<i>kraft/17</i>	51,23	50,80	51,10	51,84	50,94	52,75	51,44

QUADRO 2-A. Análise da variância para o rendimento total das celuloses não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	223,4310	55,8553	63,6673**
Resíduo	25	21,9322	0,8773	

C.V. = 1,75%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 3-A. Rendimento depurado das celulosas não-branqueadas, expresso em percentagem

Processos	Rendimento depurado (%)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	50,86	51,92	51,12	52,23	50,86	52,23	51,54
<i>NaOH/O₂</i>	51,98	52,13	53,56	53,49	52,15	52,29	52,60
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	56,19	57,20	57,34	57,93	57,18	60,36	57,68
<i>kraft/30</i>	49,00	48,17	49,00	48,80	49,60	49,60	49,03
<i>kraft/17</i>	48,54	48,00	48,60	49,19	48,04	49,95	48,72

QUADRO 4-A. Análise da variância para o rendimento depurado das celulosas não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	298,2190	74,5546	85,6654**
Resíduo	25	21,7583	0,8703	

C.V. = 1,80%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 5-A. Número kappa das celuloses não-branqueadas

Processos	Número kappa						Médias
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	20,9	24,9	21,8	29,3	26,4	26,4	24,95
<i>NaOH/O₂</i>	31,5	31,7	28,0	27,7	29,4	29,8	29,68
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	51,5	44,4	49,8	54,8	43,3	51,5	49,22
kraft/30	29,2	30,1	30,1	29,2	28,2	30,4	29,53
kraft/17	16,5	16,0	16,7	17,0	16,9	18,0	16,85

QUADRO 6-A. Análise da variância para o número kappa das celuloses não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	3408,0700	852,0170	125,7126**
Resíduo	25	169,4390	6,7775	
C.V. = 8,66%				

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 7-A. Viscosidade das celuloses não-branqueadas, expressa em centipoise

Processos	Viscosidade (cP)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	9,6	9,8	8,4	9,3	7,6	10,3	9,25
<i>NaOH/O₂</i>	13,7	13,8	14,4	13,8	12,1	11,8	13,27
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	11,6	9,6	11,7	8,1	9,3	7,8	9,63
<i>kraft/30</i>	31,5	28,0	34,0	27,4	30,2	29,9	30,17
<i>kraft/17</i>	26,5	23,0	22,5	24,6	25,0	31,0	25,43

QUADRO 8-A. Análise da variância para a viscosidade das celuloses não-branqueadas

Causas da Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	2222,6900	555,6720	137,2673**
Resíduos	25	101,2030	4,0481	

C.V. = 11,46%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 9-A. Alvura das celuloses não-branqueadas, expressa em graus General Eletric ($^{\circ}$ GE)

Processos	Alvura ($^{\circ}$ GE)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	40,5	38,5	38,9	34,9	32,9	37,1	37,13
<i>NaOH/O₂</i>	39,4	39,0	40,9	40,0	41,6	41,1	40,33
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	47,1	47,0	47,7	46,0	50,5	45,3	47,27
<i>kraft/30</i>	21,5	22,2	22,0	22,9	23,1	23,3	22,50
<i>kraft/17</i>	26,4	28,9	24,5	28,0	26,1	26,0	26,65

QUADRO 10-A. Análise da variância para a alvura das celuloses não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SO	QM	F
Processos	4	2458,4800	614,6200	203,8135**
Resíduo	25	75,3896	3,0156	
C.V. = 4,99%				

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 11-A. Número de revoluções para o refino das celulosas não-branqueadas, $\times 10^3$

Processos	Número de revoluções ($\times 10^3$)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	4,6	7,0	7,6	6,5	4,7	6,0	6,07
NaOH/O ₂	7,0	7,0	7,0	6,5	6,0	6,0	6,58
NSSC/NaOH/O ₂	4,5	5,0	6,4	6,5	6,4	5,8	5,77
kraft/30	11,2	9,5	12,0	9,0	10,0	11,0	13,85
kraft/17	8,0	10,0	9,1	7,0	8,5	8,5	8,52

QUADRO 12-A. Análise da variância para o número de revoluções no refino das celulosas não-branqueadas

Causas de Variação	CL	SQ	QM	F
Processos	4	93,7951	23,4488	24,6571**
Resíduo	25	23,7583	0,9503	

C.V. = 13,04%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 13-A. Resistência à tração das celuloses não-branqueadas, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros

Processos	Resistência à tração (m)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	9100	7000	8200	7350	7000	7030	7530
<i>NaOH/O₂</i>	7231	7480	7921	7559	6817	6864	7312
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	7419	7118	7450	6750	7294	6800	7139
<i>kraft/30</i>	7950	7800	7300	7400	7980	7650	7680
<i>kraft/17</i>	7550	8600	7200	7010	7430	7394	7531

QUADRO 14-A. Análise da variância para a resistência à tração das celuloses não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	1087150	271737	1,3534 n.s.
Resíduo	25	5020320	200813	

C.V. = 6,02%

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

QUADRO 15-A. Elongação das celulosas não-branqueadas, expressa em percentagem

Processos	Elongação (%)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	3,0	3,0	3,2	3,9	2,8	2,6	3,17
<i>NaOH/O₂</i>	2,8	3,2	3,7	3,4	3,2	3,1	3,23
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	3,2	2,8	2,8	2,8	2,9	2,5	3,83
kraft/30	3,3	3,3	3,3	2,7	3,4	2,8	2,13
kraft/17	2,6	3,0	3,1	3,0	2,9	3,1	2,95

QUADRO 16-A. Análise da variância para a elongação das celulosas não-branqueadas

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	0,6113	0,1528	1,7503 n.s.
Resíduo	25	2,1933	0,0873	

C.V. = 9,68%

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

QUADRO 17-A. Resistência ao estouro das celuloses não-branqueadas, expressa como fator de estouro

Processos	Resistência ao estouro (fator)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	62,5	55,0	62,0	60,0	50,0	50,0	56,58
<i>NaOH/O₂</i>	54,1	53,5	51,2	53,7	50,0	53,0	52,58
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	50,9	51,0	52,0	48,9	53,0	45,0	50,13
<i>kraft/30</i>	61,0	60,0	53,8	50,1	60,6	64,9	58,40
<i>kraft/17</i>	65,0	61,8	66,2	62,4	63,7	63,2	63,72

QUADRO 18-A. Análise da variância para a resistência ao estouro das celuloses não-branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	668,0230	167,0060	11,0099**
Resíduo	25	379,2180	15,1687	

C.V. = 6,92%

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 19-A. Resistência ao rasgo das celuloses não-branqueadas, expressa pelo fator de rasgo

Processos	Resistência ao rasgo (fator)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	115,0	122,0	129,4	112,4	110,2	118,5	117,4
<i>NaOH/O₂</i>	127,3	119,4	111,7	107,4	115,0	128,7	118,3
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	116,6	112,0	113,0	113,4	120,0	105,0	113,3
<i>kraft/30</i>	139,0	140,0	130,1	129,5	132,0	123,0	132,3
<i>kraft/17</i>	123,0	122,0	118,9	124,4	122,9	112,3	120,6

QUADRO 20-A. Análise da variância para a resistência ao rasgo das celuloses não-branqueadas

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	1207,1400	301,7850	7,1898**
Resíduo	25	1049,3600	41,9742	

C.V. = 5,38%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 21-A. Resistência ao dobramento das celuloses não-branqueadas, expresso pelo número de dobras duplas

Processos	Resistência ao dobramento (dobras duplas)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	80	110	102	78	79	82	88
<i>NaOH/O₂</i>	79	68	49	62	60	56	62
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	61	59	43	44	52	34	49
kraft/30	112	104	60	58	96	108	90
kraft/17	220	226	185	121	169	162	180

QUADRO 22-A. Análise da variância para a resistência ao dobramento das celuloses não-branqueadas

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	63444,0000	15861,1000	31,3203**
Resíduo	25	12660,4000	506,4160	

C.V. = 23,95%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 23-A. Densidade aparente das folhas das celulosas não-branqueadas, expressa em gramas por centímetro cúbico

Processos	Densidade aparente (g/cm^3)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	0,63	0,58	0,57	0,58	0,60	0,58	0,59
NaOH/O ₂	0,58	0,56	0,53	0,57	0,55	0,54	0,56
NSSC/NaOH/O ₂	0,53	0,55	0,54	0,50	0,57	0,53	0,54
kraft/30	0,60	0,58	0,59	0,57	0,58	0,60	0,59
kraft/17	0,67	0,62	0,61	0,61	0,63	0,63	0,63

QUADRO 24-A. Análise da variância para a densidade aparente das folhas das celulosas não-branqueadas

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	0,02778	0,0069465	16,2555**
Resíduo	25	0,01068	0,0004273	

C.V. = 3,56%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 25-A. Porosidade das folhas das celulosas não-branqueadas, expressa em segundos por 100 centímetros cúbicos

Processos	Porosidade (s/100 cm ³)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	18,0	14,5	13,0	14,6	13,0	13,4	14,42
NaOH/O ₂	3,1	8,3	7,0	10,3	8,6	7,4	8,28
NSSC/NaOH/O ₂	7,9	9,7	11,5	4,6	6,0	5,0	7,45
kraft/30	9,0	8,0	8,1	7,0	10,2	9,7	8,67
kraft/17	16,0	16,3	14,1	13,8	16,8	20,0	16,17

QUADRO 26-A. Análise da variância para a porosidade das folhas das celulosas não-branqueadas

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	382,7710	95,6927	25,3055**
Resíduo	25	94,5381	3,7815	

C.V. = 17,68%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

A-27: Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celuloses obtidas pelo processo KOH-NaOH/O₂

Repetição	Estágio	C		E		H		D		Reagentes totais (base polpa)	
		%Cl ₂	%NaOH	%NaClO	%NaOH	ajuste de pH	%NaOH	%ClO ₂	ajuste de pH	%Cl ₂	%NaOH
1	APLICADO	3,27	2,01	0,41	0,16	0,05	1,00	0,05	4,68	2,22	
	CONSUMIDO	98,73	59,20	90,00	-	89,40	-	-	4,49	1,40	
2	APLICADO	3,70	2,13	0,58	0,16	0,05	1,00	0,05	5,28	2,33	
	CONSUMIDO	99,50	65,60	91,80	-	89,40	-	-	4,61	1,60	
3	APLICADO	3,37	2,04	0,46	0,16	0,05	1,00	0,05	4,83	2,23	
	CONSUMIDO	99,42	67,80	89,20	-	97,60	-	-	4,74	1,57	
4	APLICADO	4,18	2,27	0,64	0,16	0,05	1,00	0,05	5,82	2,46	
	CONSUMIDO	99,50	65,20	93,60	-	96,30	-	-	5,72	1,67	
5	APLICADO	3,87	2,18	0,71	0,16	0,05	1,00	0,05	5,58	2,37	
	CONSUMIDO	99,49	78,70	90,60	-	98,80	-	-	5,48	1,91	
6	APLICADO	3,88	2,18	0,53	0,16	0,05	1,00	0,05	5,41	2,37	
	CONSUMIDO	99,50	78,60	92,60	-	97,60	-	-	5,33	1,90	
	Média	3,71	2,13	0,55	0,16	0,05	1,00	0,05	5,26	2,34	
	CONSUMIDO	99,35	69,18	91,30	-	94,85	-	-	5,06	1,67	

A-28: Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celuloses obtidas pelo processo NaOH/O₂

Repetição	Estágio	C		E		H		D		Reagentes totais(base polpa)	
		%Cl ₂	%NaOH	%NaClO	ajuste de pH como Cl ₂	%NaOH	ajuste de pH como Cl ₂	%ClO ₂	ajuste de pH	%Cl ₂	%NaOH
1	APLICADO	5,30	2,45	0,62	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	7,42	2,65
	CONSUMIDO	99,24	89,70	94,06	-	-	-	88,42	-	7,17	2,40
2	APLICADO	5,33	2,45	0,59	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	7,42	2,64
	CONSUMIDO	99,62	88,98	91,96	-	-	-	86,30	-	7,15	2,37
3	APLICADO	4,84	2,33	0,58	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	6,92	2,53
	CONSUMIDO	99,27	88,91	86,48	-	-	-	98,64	-	6,78	2,27
4	APLICADO	4,81	2,32	0,60	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	6,91	2,52
	CONSUMIDO	99,39	90,89	94,54	-	-	-	98,65	-	6,83	2,31
5	APLICADO	5,03	2,38	0,50	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	7,03	2,58
	CONSUMIDO	94,23	92,11	95,80	-	-	-	97,23	-	6,68	2,37
6	APLICADO	4,95	2,36	0,53	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	6,98	2,56
	CONSUMIDO	99,10	92,29	96,00	-	-	-	95,16	-	6,84	2,38
Média	APLICADO	5,04	2,38	0,57	0,17	0,17	0,03	1,50	0,03	7,11	2,58
	CONSUMIDO	98,47	90,48	93,14	-	-	-	94,06	-	6,91	2,35

A-29: Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celuloses obtidas pelo processo NSSC/NaOH/O₂

Repetição	Estágio	C		E		H		D		Reagentes totais(base polpa)	
		%Cl ₂	%NaOH	%NaClO	ajuste de pH como Cl ₂	%NaOH	ajuste de pH como Cl ₂	%ClO ₂	%NaOH	%Cl ₂	%NaOH
1	APLICADO	9,20	2,95	0,74	0,18	0,50	-	10,44	3,13		
	CONSUMIDO	99,34	70,22	82,57	-	95,29	-	10,23	2,25		
2	APLICADO	7,52	2,73	0,87	0,20	0,50	-	8,89	2,93		
	CONSUMIDO	99,20	89,17	85,35	-	95,29	-	8,68	2,63		
3	APLICADO	8,99	2,91	1,01	0,23	0,50	-	10,50	3,14		
	CONSUMIDO	99,55	90,05	95,05	-	100,00	-	10,41	2,85		
4	APLICADO	10,46	3,07	0,55	0,16	0,50	-	11,51	3,23		
	CONSUMIDO	99,04	76,05	84,84	-	97,64	-	11,31	2,51		
5	APLICADO	7,38	2,70	0,76	0,18	0,50	-	8,64	2,88		
	CONSUMIDO	99,38	80,33	83,21	-	97,64	-	8,46	2,35		
6	APLICADO	9,23	2,96	0,90	0,21	0,50	-	10,63	3,71		
	CONSUMIDO	99,56	79,22	86,33	-	100,00	-	10,47	2,55		
Média	APLICADO	8,79	2,88	0,80	0,19	0,50	-	10,10	3,08		
	CONSUMIDO	99,34	80,84	86,22	-	97,64	-	9,93	2,52		

A-30: Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celuloses obtidas pelo processo Kraft/30

Repetição	Estágio C		E		H		D		Reagentes totais (base polpa)	
	%Cl ₂	%NaOH	%NaClO	ajuste de pH como Cl ₂	%NaOH	ajuste de pH como Cl ₂	%ClO ₂	ajuste de pH	%Cl ₂	%NaOH
1	APLICADO	5,00	2,26	0,93	0,25	2,30	0,05	8,23	2,56	
	CONSUMIDO	96,10	67,68	80,44	-	97,74	-	7,80	1,84	
2	APLICADO	5,12	2,29	1,01	0,25	2,30	0,05	8,43	2,59	
	CONSUMIDO	98,48	69,11	82,98	-	97,41	-	8,07	1,88	
3	APLICADO	5,15	2,30	1,00	0,25	2,30	0,05	8,45	2,60	
	CONSUMIDO	98,50	69,10	84,45	-	95,52	-	8,11	1,87	
4	APLICADO	5,01	2,27	1,65	0,37	2,30	0,05	8,96	2,69	
	CONSUMIDO	96,14	74,23	85,98	-	94,35	-	8,40	2,10	
5	APLICADO	4,88	2,23	1,45	0,37	2,30	0,05	8,63	2,65	
	CONSUMIDO	99,60	62,10	74,00	-	95,88	-	8,14	1,80	
6	APLICADO	5,16	2,30	1,29	0,35	2,30	0,05	8,75	2,70	
	CONSUMIDO	97,41	67,88	69,79	-	95,93	-	8,13	1,96	
Média	APLICADO	5,05	2,27	1,22	0,31	2,30	0,05	8,57	2,63	
	CONSUMIDO	97,70	68,68	79,61	-	96,14	-	8,11	1,91	

A-31: Reagentes aplicados e consumidos durante o branqueamento das celuloses obtidas pelo processo Kraft/17

Repetição	Estágio	C		E		H		D		Reagentes totais(base polpa)	
		%Cl ₂	%NaOH	%NaClO	ajuste de pH como Cl ₂	%NaOH	ajuste de pH como Cl ₂	%ClO ₂	ajuste de pH como Cl ₂	%Cl ₂	%NaOH
1	APLICADO	2,80	1,87	0,65	0,18	2,00	0,03	5,45	2,08		
	CONSUMIDO	99,46	59,89	99,19	-	98,65	-	5,40	1,33		
2	APLICADO	2,75	1,86	0,48	0,17	2,00	0,03	5,23	3,92		
	CONSUMIDO	97,27	59,67	97,80	-	98,50	-	5,11	2,43		
3	APLICADO	2,82	1,88	0,53	0,17	2,00	0,03	5,35	2,08		
	CONSUMIDO	89,75	60,11	98,02	-	97,56	-	5,00	1,33		
4	APLICADO	2,85	1,89	0,60	0,18	2,00	0,05	5,45	2,12		
	CONSUMIDO	93,15	56,50	96,49	-	96,75	-	5,17	1,29		
5	APLICADO	2,84	1,88	0,55	0,17	2,00	0,05	5,39	2,10		
	CONSUMIDO	94,54	58,09	95,24	-	94,86	-	5,11	1,31		
6	APLICADO	2,96	1,92	0,62	0,18	2,00	0,05	5,58	4,07		
	CONSUMIDO	96,79	61,72	97,46	-	96,27	-	5,39	2,60		
Média	APLICADO	2,83	1,88	0,57	0,18	2,00	0,04	5,41	2,73		
	CONSUMIDO	95,16	59,33	97,36	-	97,09	-	5,20	1,71		

QUADRO 32-A. Análise da variância para a aplicação total de cloro ativo no branqueamento das celulosas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	105,3940	26,3485	82,4163**
Resíduo	25	7,9927	0,3197	

C.V. = 7,77%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 33-A. Análise da variância para a aplicação total de soda cáustica no branqueamento das celulosas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	1,7800	0,4450	2,2261 n.s.
Resíduo	25	4,9983	0,1999	

C.V. = 16,75%

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

QUADRO 34-A. Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celuloses KOH-NaOH/O₂, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior

Estádios Repetição	CE		H		D e lavagem com Na ₂ SO ₃	
	Número kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)	Viscosidade Alvura (cP)	Número de cor posterior
1	1,8	7,2	8,8	84,2	7,6	90,1
2	2,5	9,0	9,1	83,6	8,3	90,2
3	2,0	7,9	7,7	84,7	7,3	90,7
4	2,8	9,3	9,0	84,2	8,9	90,5
5	3,1	7,5	7,3	82,6	7,1	90,2
6	2,3	12,7	9,9	84,3	9,8	90,1

QUADRO 35-A. Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celuloses NaOH/O₂, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior

Estádios	CE		H		D e lavagem com Na ₂ SO ₃		
	Número kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)	Número de cor posterior
1	2,7	13,9	12,0	86,6	11,5	90,5	1,11
2	2,6	13,2	12,8	88,6	12,1	90,8	1,11
3	2,5	13,8	11,8	86,5	11,5	91,3	0,80
4	2,6	13,6	11,6	86,8	11,1	91,0	0,78
5	2,2	12,2	9,9	86,9	9,5	91,5	0,75
6	2,3	12,3	11,0	86,1	10,1	91,0	0,82

QUADRO 36-A. Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celuloses NSSC/NaOH/O₂, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior

Estádios	CE		H		D e lavagem com Na ₂ SO ₃		
	Número kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)	Viscosidade (cP)	Alvura (°GE)	Número de cor posterior
1	3,2	12,5	11,4	89,0	11,2	90,5	0,86
2	3,8	12,4	10,9	89,0	10,7	90,1	0,98
3	4,4	14,7	13,1	87,2	11,0	90,0	1,09
4	2,4	13,2	13,2	89,4	12,7	91,3	0,93
5	3,3	12,1	11,8	89,4	10,2	90,8	0,93
6	3,9	13,4	10,9	89,4	10,6	90,2	0,84

QUADRO 37-A. Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celuloses obtidas pelo processo kraft/30, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior

Estádios Repetição	CE		H		D e lavagem com Na_2SO_3		
	Número kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Alvura ($^{\circ}$ GE)	Viscosidade (cP)	Alvura ($^{\circ}$ GE)	Número de cor posterior
1	2,7	27,5	14,5	83,6	13,9	92,0	0,83
2	2,9	27,2	15,3	83,1	14,8	92,0	0,82
3	2,9	23,9	15,5	82,7	14,6	91,9	0,82
4	4,8	22,7	12,0	85,6	12,3	91,9	0,91
5	4,2	26,3	14,0	83,9	13,6	91,8	0,98
6	3,7	26,8	14,4	83,3	14,4	92,0	0,88

QUADRO 38-A. Valores individuais de cada repetição, ao longo do branqueamento das celuloses obtidas pelo processo kraft/17, para as propriedades: viscosidade, número kappa, alvura e número de cor posterior

Estádios Repetição	CE		H		D e lavagem com Na_2SO_3		
	Número kappa	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cP)	Alvura ($^{\circ}$ GE)	Viscosidade (cP)	Alvura ($^{\circ}$ GE)	Número de cor posterior
1	2,8	24,1	16,0	81,0	15,3	91,7	0,76
2	2,1	21,1	14,0	79,5	14,8	92,0	0,74
3	2,4	15,1	13,9	79,5	11,9	90,8	0,76
4	2,3	19,6	16,3	81,4	14,0	91,9	0,78
5	2,6	18,1	14,4	81,5	14,2	91,8	0,89
6	2,7	29,2	20,9	78,8	18,1	91,7	1,11

QUADRO 39-A. Análise da variância para a viscosidade das celulosas, após seqüência de branqueamento *CEH*

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	188,8970	47,2241	21,0455**
Resíduo	25	56,0982	2,2439	

C.V. = 12,03%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 40-A. Análise da variância para a alvura das celulosas, após seqüência de branqueamento *CEH*

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	12,1287	3,0322	24,2576**
Resíduo	25	3,1250	0,1250	

C.V. = 0,39%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 41-A. Análise da variância para aplicação total de cloro ativo até os estádios *CEH*

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	136,6730	34,1683	109,5489**
Resíduo	25	7,7977	0,3119	

C.V. = 0,57%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 42-A. Análise da variância para a aplicação total de soda cáustica até os estádios CEH

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	3,6080	0,9020	65,5888**
Resíduo	25	0,3240	0,0129	

C.V. = 4,49%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 43-A. Viscosidade das celuloses branqueadas, expressa em centipoise

Processos	Viscosidade (cP)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	7,6	8,3	7,3	8,9	7,1	9,8	8,17
NaOH/O ₂	11,5	12,1	11,5	11,1	9,5	10,1	10,97
NSSC/NaOH/O ₂	11,2	10,7	11,0	12,7	10,2	10,6	11,07
kraft/30	13,9	14,8	14,6	12,3	13,6	14,4	13,93
kraft/17	15,3	14,8	11,9	14,0	14,2	18,1	14,73

QUADRO 44-A. Análise da variância da viscosidade das celu-
loses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	164,9210	41,2303	26,6328**
Resíduo	25	38,7016	1,5431	

C.V. = 10,57%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 45-A. Número de cor posterior das celulosas bran-
queadas

Processos	Número de cor posterior						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	0,76	0,32	0,85	0,80	0,70	0,70	0,77
NaOH/O ₂	1,11	1,11	0,80	0,78	0,75	0,82	0,89
NSSC/NaOH/O ₂	0,86	0,98	1,09	0,93	0,93	0,84	0,94
kraft/30	0,33	0,82	0,82	0,91	0,98	0,88	0,87
kraft/17	0,76	0,74	0,76	0,78	0,89	1,11	0,84

QUADRO 46-A. Análise da variância do número de cor posterior das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	0,0940	0,0235	1,8154 n.s.
Resíduo	25	0,3238	0,0129	

C.V. = 13,18%

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

QUADRO 47-A. Rendimento do branqueamento, expresso em percentagem base celulose não-branqueada

Processos	Rendimento do branqueamento (%)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	96,68	95,51	95,00	93,90	95,32	96,53	95,49
<i>NaOH/O₂</i>	91,24	91,02	91,01	92,42	90,30	90,90	91,23
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	93,25	93,75	93,30	92,30	94,85	93,40	93,47
<i>kraft/30</i>	91,72	90,58	90,64	92,62	92,18	90,63	91,40
<i>kraft/17</i>	93,86	95,80	95,54	94,76	92,65	93,24	94,47

QUADRO 48-A. Análise da variância do rendimento do branqueamento

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	81,8924	20,4731	22,7100**
Resíduo	25	22,5373	0,9015	

C.V. = 1,02%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 49-A. Rendimento total na conversão da madeira a celulose branqueada, expresso em percentagem base madeira a.s.

Produção	Rendimento total (%)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	49,17	49,59	48,56	49,04	48,48	50,42	49,21
NaOH/O ₂	47,43	47,45	48,74	49,43	47,35	47,53	47,99
NSSC/NaOH/O ₂	52,39	53,62	53,49	53,37	54,23	56,37	53,91
kraft/30	44,94	43,63	44,41	45,19	45,72	44,97	44,81
kraft/17	45,56	45,98	46,43	46,51	44,50	46,57	45,92

QUADRO 50-A. Análise da variância do rendimento total da conversão da madeira a celulose branqueada

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	266,7740	66,6936	68,7067**
Resíduo	25	24,2671	0,9707	

C.V. = 2,03%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 51-A. Número de revoluções do moinho PFI para o re fino das celuloses branqueadas, $\times 10^3$

Processos	Número de revoluções ($\times 10^3$)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	7,0	7,5	7,0	6,5	7,0	7,8	7,13
NaOH/O ₂	9,0	10,3	9,4	8,5	9,7	9,4	9,55
NSSC/NaOH/O ₂	7,3	6,5	6,2	6,0	6,0	6,0	6,33
kraft/30	11,0	11,0	11,0	11,0	10,5	10,0	10,75
kraft/17	10,5	11,0	11,3	11,0	11,0	11,0	10,97

QUADRO 52-A. Análise da variância para o número de revoluções obtido no refino das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	106,8840	26,7211	148,7812**
Resíduo	25	4,4899	0,1796	

C.V. = 4,74%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 53-A. Resistência à tração das celuloses branqueadas, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros

Processos	Resistência à tração (m)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	7082	7447	7882	8025	8231	7476	7690
NaOH/O ₂	7193	8415	7350	7686	8100	8223	7827
NSSC/NaOH/O ₂	8314	8511	7470	7327	7673	7093	7731
kraft/30	7853	7752	7862	7912	8072	7560	7835
kraft/17	7522	7155	7905	7654	8509	8272	7836

QUADRO 54-A. Análise da variância para a resistência à tração das celuloses

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	112659	28164	0,1375 n.s.
Resíduo	25	5121690	204867	

C.V. = 5,81%

** Não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

QUADRO 55-A. Elongação das celuloses branqueadas, expressa em percentagem

Processos	Elongação (%)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	3,4	3,5	3,7	3,7	3,5	3,9	3,62
NaOH/O ₂	3,7	5,3	3,2	3,9	4,2	4,6	3,98
NSSC/NaOH/O ₂	3,9	4,1	3,9	3,5	3,9	3,7	3,83
kraft/30	3,8	3,5	3,6	3,8	3,7	3,7	3,68
kraft/17	3,3	3,2	3,6	3,3	3,8	4,1	3,55

QUADRO 56-A. Análise da variância para a elongação das celulosas branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	0,7333	0,1833	1,9986 n.s.
Resíduo	25	2,2933	0,0917	

C.V. = 8,11%

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

QUADRO 57-A. Resistência ao estouro das celulosas branqueadas, expressa pelo fator de estouro

Processos	Resistência ao estouro (fator)						
	Repetição						
	1	2	3	4	5	6	Média
<i>KOH-NaOH/O₂</i>	60,9	63,6	65,0	64,3	65,9	58,5	63,03
<i>NaOH/O₂</i>	57,9	61,5	54,6	60,1	60,1	53,4	58,77
<i>NSSC/NaOH/O₂</i>	67,3	73,2	65,5	64,2	69,0	65,8	67,58
<i>kraft/30</i>	61,9	61,4	61,3	60,4	63,0	59,3	61,30
<i>kraft/17</i>	60,0	57,3	56,5	60,7	65,2	63,9	60,60

QUADRO 58-A. Análise da variância para a resistência ao estouro das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	268,8980	67,2245	8,9683**
Resíduo	25	187,3950	7,4958	

C.V. = 4,40%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 59-A. Resistência ao rasgo das celuloses branqueadas, expressa pelo fator de rasgo

Processos	Resistência ao rasgo (fator)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	117,1	117,2	110,1	115,4	109,4	129,0	116,37
NaOH/O ₂	119,4	115,5	118,3	117,3	124,3	123,0	120,47
NSSC/NaOH/O ₂	121,2	221,0	128,9	123,1	130,5	130,3	126,70
kraft/30	131,7	128,2	124,1	133,6	126,1	127,7	128,57
kraft/17	114,6	124,7	121,6	117,0	116,0	114,5	118,05

QUADRO 60-A. Análise da variância para a resistência ao rasgo das celulosas branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	686,7040	171,6760	7,0685**
Resíduo	25	607,1860	24,2874	

C.V. = 4,04%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 61-A. Resistência ao dobramento das celulosas branqueadas, expressa pelo número de dobras duplas

Processos	Resistência ao dobramento (dobras duplas)						
	Resistência						
	1	2	3	4	5	6	Média
KOH-NaOH/O ₂	83	113	124	89	108	85	100
NaOH/O ₂	91	93	78	90	107	86	91
NSSC/NaOH/O ₂	162	205	150	106	145	110	146
kraft/30	111	91	97	110	999	95	100
kraft/17	103	62	61	85	113	114	90

QUADRO 62-A. Análise da variância para a resistência ao dobramento das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	13109,1000	3277,2800	6,9396**
Resíduo	25	11806,3000	472,2530	

C.V. = 20,59%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 63-A. Densidade aparente das folhas das celuloses branqueadas, expressa em gramas por centímetros cúbicos

Processos	Densidade aparente (g/cm^3)						
	Resistência						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	0,65	0,64	0,63	0,62	0,64	0,63	0,63
NaOH/O ₂	0,62	0,63	0,64	0,66	0,64	0,64	0,64
NSSC/NaOH/O ₂	0,63	0,64	0,63	0,60	0,62	0,61	0,62
kraft/30	0,63	0,62	0,62	0,62	0,61	0,61	0,62
kraft/17	0,63	0,64	0,64	0,65	0,67	0,67	0,65

QUADRO 64-A. Análise da variância para a densidade aparente das folhas das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	0,003986	0,000996	5,9320**
Resíduo	25	0,004199	0,000168	

C.V. = 2,05%

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 65-A. Porosidade das folhas das celuloses branqueadas, expressa em segundos por 100 centímetros cúbicos

Processos	Porosidade (s/100. cm ³)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	10,1	11,5	11,7	12,0	15,2	12,3	12,13
NaOH/O ₂	11,0	11,9	8,0	13,4	14,0	10,9	11,53
NSSC/NaOH/O ₂	12,9	14,2	13,5	10,2	9,6	9,0	11,57
kraft/30	8,6	8,0	8,8	8,2	9,8	8,1	88,58
kraft/17	14,8	11,1	10,6	11,6	14,0	19,4	13,58

QUADRO 66-A. Análise da variância da porosidade das folhas das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	76,0836	19,0209	4,0164**
Resíduo	25	118,3960	4,7358	

C.V. = 13,92%

** Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

QUADRO 67-A. Coeficiente de dispersão de luz das celuloses branqueadas, expresso em centímetros quadrados por grama

Processos	Coeficiente de dispersão de luz (cm^2/g)						
	Repetição						Média
	1	2	3	4	5	6	
KOH-NaOH/O ₂	340	343	331	329	351	344	339,7
NaOH/O ₂	342	329	370	346	340	337	343,8
NSSC/NaOH/O ₂	315	321	330	327	345	350	331,5
kraft/30	353	356	351	353	351	346	351,7
kraft/17	314	366	373	347	340	337	351,2

QUADRO 63-A. Análise da variância do coeficiente de dispersão de luz das celuloses branqueadas

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Processos	4	1705,5300	426,3830	3,1390**
Resíduo	25	3395,8340	135,8330	

C.V. = 3,39%

** Significativo ao nível de 5% de probabilidade.