

ALESSANDRO GUARINO LINO

**APROVEITAMENTO DE XILANAS DE LICORES NEGROS PARA MELHORIA DO  
RENDIMENTO E DE QUALIDADE DE POLPA KRAFT BRANQUEADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L758a  
2011

Lino, Alessandro Guarino, 1981-

Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft branqueada / Alessandro Guarino Lino. – Viçosa, MG, 2011.  
viii, 56f. : il. ; 29cm.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Hemicelulose. 2. Branqueamento. 3. Polpação alcalina por sulfato. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

ALESSANDRO GUARINO LINO

**APROVEITAMENTO DE XILANAS DE LICORES NEGROS PARA MELHORIA DO  
RENDIMENTO E DE QUALIDADE DE POLPA KRAFT BRANQUEADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de julho de 2011.

---

Rubens Chaves de Oliveira  
(Coorientador)

---

Efraim Lazaro Reis

---

Deusanilde de Jesus Silva

---

Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

A Deus, primeiramente, por permitir que esse sonho se realize. À Minha mãe Maria do Carmo e ao meu pai Osvaldino Lino. Meu muito obrigado! Sem vocês isso nunca seria possível.

A todos meus familiares, que mesmo longe durante todo esse tempo, sempre me apoiaram e torceram por meu sucesso.

Aos amigos que com certeza tornaram certos momentos muito mais fáceis e alegres no decorrer deste trabalho.

Ao meu orientador Jorge Colodette, que sempre depositou confiança e me deu apoio e suporte para realizar minha pesquisa.

A Vanessa pela amizade e oportunidade de iniciar o estágio no Laboratório de Celulose e Papel.

A todos do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, que durante quatro anos fizeram parte da minha vida, com ensinamentos que irei levar para o resto da vida.

A todos vocês...

Dedico

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida. Aos meus pais, Maria do Carmo Guarino Lino e Osvaldino Lino. Às minhas avós Estelina da Conceição Lino e Nair Maria Guarino (*in memoriam*). Aos meus avôs Wantuil Guarino e José Lino (*in memoriam*). Aos meus irmãos Daniela, Diego e Anália. A minha sobrinha Gabriela. Aos meus tios e primos.

Aos amigos, a república Grozop, Lucas, Saulo, Aline, Rodrigo, Aninha, Cintia, Murilo, Sônia, Luquinhas, José Rodolfo, Kanashiro, Galvão, Regina, Daniela, Larisse, Jaqueline, David, Samuel, Rogério, Cayo, Gustavo, Ju, Tereza, Dalton, Mauro, Diego, Luiz Tiago, Alisson, Geraldo, José Olímpio, Paulo, Sandra, Guinter, Guilherme, Brunela, Marcão, Mauricio, Odair e Fernando pela paciência e companheirismo durante todo esse tempo.

Ao professor Jorge Colodette pela orientação, ensinamentos e principalmente pela confiança na condução do projeto.

À Vanessa Lopes Silva, pela possibilidade de realização de projetos durante a graduação.

Aos mestres Jorge Colodette, José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira, Cláudio Ferreira Lima, Deusanilde de Jesus Silva e Efraim Lazaro Reis pelos ensinamentos.

A todos os estagiários e funcionários do LCP.

Enfim, todos que participaram dessa conquista.

## **BIOGRAFIA**

Alessandro Guarino Lino nasceu em 4 de fevereiro de 1981, em Ipatinga, Minas Gerais.

Em Dezembro de 2000, concluiu o curso técnico em química na Escola Técnica Vale do Aço, em Ipatinga, Minas Gerais.

Em Fevereiro de 2003, iniciou o curso de Química, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2009.

Em Agosto de 2009, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em Julho de 2011.

## ÍNDICE

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO I.....	4
Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft branqueada. Parte 1: A influência da dosagem e do tipo de licor negro aplicado na pré-O <sub>2</sub> .....	5
Resumo.....	5
Introdução.....	5
Material.....	6
Métodos.....	7
Caracterização da polpa.....	7
Caracterização dos licores.....	7
Determinação de DQO na polpa.....	8
Adição de DQO na polpa.....	8
Deposição de xilanas.....	9
Resultados e discussão.....	9
Efeito das condições de reação da deslignificação com oxigênio na deposição de xilanas.....	9
Dosagem e tipo de licor negro.....	10
O desempenho da deslignificação com oxigênio.....	10
Potencial do ganho de rendimento na linha de fibra.....	13
Conclusão.....	15
Referência.....	15
CAPÍTULO II.....	17
Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft branqueada. Parte 2: Comportamento da deposição de xilanas no branqueamento.....	18
Resumo.....	18
Introdução.....	18
Material.....	18
Métodos.....	19
Caracterização da polpa.....	19
Branqueamento ECF.....	20
Estabilidade da xilana depositada após o branqueamento.....	20
Custo dos reagentes de branqueamento.....	20
Resultados e discussão.....	21
Branqueamento .....	21
Estabilidade das xilanas depositadas durante o branqueamento .....	23
Contextualização.....	23
Conclusão.....	24
Referência.....	25
CAPÍTULO III.....	28
Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft branqueada. Parte 3: Comportamento da deposição de xilanas no refinamento da polpa branqueada e sua influência nas propriedades do papel.....	29
Resumo.....	29
Introdução.....	29
Material.....	31

Métodos.....	31
Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel.....	32
Análise estatística.....	32
Resultados e Discussão.....	33
Propriedades do papel.....	33
Conclusão.....	38
Referências.....	38
Conclusões Gerais.....	41
APÊNDICES.....	42



## RESUMO

LINO, Alessandro Guarino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade da polpa Kraft branqueada.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Ferreira Lima.

Polpas Kraft de eucalipto são amplamente utilizadas para papéis de imprimir e escrever (P&W). Papéis P&W necessitam de resistência para suportar o processo de produção e também de uso final. Não só a qualidade do produto final é importante, mas também se busca constantemente aumento na produção. O objetivo deste estudo foi avaliar uma nova técnica que alia ganhos de rendimento com ganhos em propriedades da polpa. Foi estudada a deposição de xilanas em polpa de eucalipto durante a deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>). O licor negro industrial contendo xilanas foi aplicado a uma amostra de polpa marrom na etapa de deslignificação com oxigênio. Foram utilizados diferentes tipos de licor negro extraídos de diferentes peneiras de digestor industrial (CD0, CD1, CD2 e CD3) e aplicados em diferentes dosagens de carga orgânica, medida pela demanda química de oxigênio (DQO) (0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas). Foi avaliada a influência da adição desses licores durante a pré-O<sub>2</sub> no rendimento do processo, no ganho de xilanas, na branqueabilidade e nas propriedades físicas da polpa.

## ABSTRACT

LINO, Alessandro Guarino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July of 2011. **Improving eucalypt kraft pulp yield and quality through black liquor xylan deposition.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-Advisers: Rubens Chaves de Oliveira and Cláudio Ferreira Lima.

Eucalyptus kraft pulp are widely used for printing and writing (P & W). P & W papers need strength to support the production process and also end-use. Not only quality of the final product is important, but also is constantly seeking to increase production. The aim of this study was to evaluate a new technique that combines improved performance with gains in pulp properties. We studied the deposition of xylans in eucalyptus pulps during oxygen delignification (pre-O<sub>2</sub>). The industrial black liquor containing xylan was applied to a sample of the brown pulp in the oxygen delignification stage. We used different types of black liquor extracted from different sieves of the industrial digester (CD0, CD1, CD2 and CD3) and applied in different doses of organic load, measured by chemical oxygen demand (COD) (0, 200, 300, 400 and 500 kg/odt). We evaluated the influence of addition of these liquors during the pre-O<sub>2</sub> in the yield process, in the gain of xylans and in the bleachability and physical properties of pulp.

## INTRODUÇÃO GERAL

A indústria de celulose e papel no Brasil vem se desenvolvendo a cada ano que passa. Produzir mais e melhor dentro do conceito de sustentabilidade tem sido o compromisso de nossas indústrias. Para manter sua hegemonia, os investimentos têm sido feitos em pesquisa, a fim de obter produtos de excelente qualidade e de baixo custo e impacto ambiental. O melhor aproveitamento dos constituintes da madeira tem sido o foco de muitos estudos. As hemiceluloses são constituintes muito visados atualmente. Hemiceluloses são carboidratos de baixo peso molecular (grau de polimerização ~ 200) e estabilidade química baixa (alto teor de grupos funcionais) em comparação com a celulose (grau de polimerização ~ 10.000). São solubilizadas em grande parte durante a polpação kraft. Esta redução no peso da madeira é muito significativa, pois as hemiceluloses representam 20-35% do peso original da madeira de folhosa. Em conexão com a produção de celulose, as hemiceluloses desempenham um papel importante, porque a sua preservação, além de aumentar o rendimento na produção de celulose, facilita a fabricação de papel, permitindo maior hidratação da fibra e, portanto, economiza-se energia durante o refino de celulose e hemiceluloses aumentando a quantidade de ligações entre as fibras, resultando em ganhos de propriedades físicas e mecânicas do papel. O uso econômico mais adequado da madeira de eucalipto pode ser alcançado através da aplicação do conceito de biorrefinaria florestal acrescentando parte do licor negro Kraft (licor negro proveniente da extração de peneiras digestor) na fase de cozimento, com o objetivo de redepositar na superfície das fibras parte da hemicelulose dissolvida nele. Muitos estudos (YLLNER e ENSTRÖM, 1956, 1957) demonstram que o rendimento de polpação Kraft pode ser melhorado através da redeposição de xilanas durante o cozimento. O licor negro Kraft

contém quantidade significativa de xilanas de madeira dissolvidas, sendo uma importante fonte destas macromoléculas.

Estudos mostram que xilanas dissolvidas em licor negro podem ser precipitadas e redepositadas na fase final do cozimento, mas isso já é conhecido há muitas décadas (YLLNER e ENSTROM, 1956, 1957). Estudos também promovem redeposição de xilanas na polpa branqueada (HANNUKSELA et al. 2002;. HANNUKSELA et al. 2003;. KHONKE et al., 2008) e na etapa de deslignificação com oxigênio utilizando xilanas extraída de polpa branqueada e marrom (MUGUET et al. 2011), não foi encontrado nenhum estudo relatando a deposição de xilanas na linha de fibra, especialmente na deslignificação com oxigênio, utilizando o licor negro proveniente do cozimento Kraft.

Novas técnicas para aumentar o teor de xilanas da polpa, sem perda de suas qualidades são desejáveis. O objetivo deste estudo foi desenvolver um novo conceito para a deposição de xilanas do licor negro Kraft em polpa de eucalipto no estágio de deslignificação com oxigênio. Nesta etapa, é possível controlar as principais variáveis que influenciam a adsorção de xilanas em polpas, que são o pH, a temperatura, o tempo de reação e o conteúdo de xilanas. A técnica proposta é de fácil implementação em escala industrial, já que a maioria da infraestrutura necessária para sua implementação já existe na maioria das fábricas de celulose Kraft. A técnica tem o potencial de aumentar o teor de hemiceluloses na polpa e o rendimento da linha de fibra, sem perda de propriedades ópticas, uma vez que a deposição de xilanas ocorre antes do branqueamento de celulose. No capítulo um foi estudada a influência da dosagem e tipo de licor negro Kraft utilizado durante a deslignificação com oxigênio, no capítulo dois foi estudado o impacto da deposição de xilanas no processo de branqueamento e no capítulo três foi estudado o comportamento da deposição de xilanas no refino de polpa branqueada e sua influência nas propriedades do papel.

## Referências

1. ANNERGREN, G.; RYDHOLM, S.; VARDHEIM, S. Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps. **Svensk Papperstidning**. v. 66, n. 6, p. 196-210, 1962.
2. AURELL, R. (1965). Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses. **Tappi** 48 (2), 80-84.
3. DANIELSSON, S. **Xylan reactions in kraft cooking – Process and product considerations**. Doctorate Thesis. Royal Institute of Technology – Sweden, 2007.
4. ERIKSSON, E.; SJÖSTRÖM, E.. Influence of acidic groups on the physical properties of high-yield pulps. **Tappi**. v. 51, n.1,p. 56-59, 1968.
5. HANNUKSELA, T; TENKANEN, M; HOLMBOM, B. (2002) Sorption of dissolved galactoglucomannans and galactomannans to bleached kraft pulp. **Cellulose** 9(3/4):251–261
6. HANNUKSELA T; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. (2003) Sorption of spruce O-acetylated galactoglucomannans onto different pulp fibres. **Cellulose** 10: 317–324.
7. HANSSON, J. A. AND N. HARTLER (1969). Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. i. sorption of xylans. **Svensk Papperstidning** 72 (17), 521-530.
8. KÖHNKE, T. AND GATENHOLM, P. The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic pulp and paper research journal**, 22 (4): 508-515, 2007.
9. KÖHNKE, T.; PUJOLRAS, C.; ROUBROEKS, J. P., GATENHOLM. The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. **Cellulose**, 15: 537-546, 2008.
10. MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength, **Nord. Pulp Paper Res. J.** v. 17, n. 1, p. 14, 2002.
11. MUGUET, M.C.S.; PEDRAZZI,C.; COLODETTE, J.L. Xylan deposition onto eucalypt pulp fibers during oxygen delignification. **Holzforschung**, Vol. 65, pp. 605–612, 2011
12. PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. S. Alternativas tecnológicas para a produção de polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. 43 Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel. **Anais...**, São Paulo, 2009.
13. SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. **Holzforschung** v. 55, p. 639-644, 2001.
14. SJÖBERG, J.; KLEEN, M.; DAHLMAN, O.; AGNEMO, R.; SUNDVALL, H. Analysis of carbohydrate and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking process. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. v. 17, p. 295-301, 2002
15. YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 1, **Svensk Papperstidning**, v. 59, n. 6, p. 229, 1956.
16. YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 2, **Svensk Papperstidning**, v. 60, n. 6, p. 449, 1957.

# **CAPÍTULO I**

## **Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft branqueada. Parte 1: A influência da dosagem e do tipo de licor negro aplicado na pré-O<sub>2</sub>**

### Resumo

A deposição de xilanas na linha de fibras pode aumentar o rendimento e melhorar a qualidade da polpa para impressão e escrita. Neste estudo uma nova técnica foi proposta para deposição de xilana em polpa Kraft de eucalipto pela adição de licor negro industrial durante o estágio de deslignificação com oxigênio (pré-O<sub>2</sub>). Foi avaliada a influência do tipo e da dosagem de licor negro durante a pré-O<sub>2</sub>, sendo a dosagem medida pela carga de DQO adicionada à polpa. Foram utilizados quatro tipos e licores negros (CD0, CD1, CD2 e CD3) provenientes do cozimento Kraft, retirados de diferentes pontos de um digestor contínuo, contendo quatro dosagens de licor expressas em unidades de DQO (0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas). Concluiu-se que a deposição de xilanas foi altamente eficiente, independente do tipo e carga de licor adicionado. Conseguiram-se ganhos de rendimento de processo de 4,0-7,6% e ganhos de xilanas de 6,0-16%, em relação à polpa referência.

### Introdução

A deposição de xilanas é uma técnica que visa aumentar o rendimento da linha de fibras e produzir polpas de qualidade superior. O conceito de deposição de xilanas implicam numa perda de solubilidades. Linder *et al.* (2003) propuseram um mecanismo de montagem de xilanas em superfícies de celulose. Xilanas podem se apresentar tanto como moléculas individuais dissolvidas como na forma de moléculas agregadas, sendo a segunda a forma mais comum. As moléculas de xilanas tendem a se associarem através de interações entre as partes não substituídas da cadeia. Além disso, as xilanas têm substituintes aromáticos, que são os resíduos de lignina ligados covalentemente, favorecendo as interações hidrofóbicas e conseqüentemente a agregação. Por outro lado, os ácidos 4-O-Me-glucurônico carregados negativamente tendem a aumentar a repulsão, favorecendo a dissolução. Quanto maior o número e tamanho dos agregados menor a solubilidade das xilanas, favorecendo a deposição em interface. Henriksson e Gatenholm (2001) afirmaram que o processo de montagem pode ser influenciado por outros fatores. Um fator importante é a afinidade entre xilanas e celulose,

onde os dois polissacarídeos têm sítios de ligação adequados de hidrogênio para que ligações de hidrogênio entre estes sejam possíveis de ocorrerem. Muitas tentativas foram feitas para aumentar o teor de xilanas em fibras de celulose, especialmente durante o processo de cozimento (AURELL, 1965; HANSSON e HARTLER, 1969; YLLNER e ENSTROM, 1956, 1957; DANIELSSON, 2007). A deposição de hemiceluloses ocorre em maior quantidade em baixa concentração de íons hidróxidos (Aurell, 1963, 1965, Hansson e HARTLER, 1969; YLLNER e ENSTROM, 1957). Em baixa concentração de eletrólitos a adsorção é favorecida se a afinidade química do polímero à superfície for elevada (Osterberg *et al.*, 2001). Danielsson (2007) também estudou o efeito da concentração de íons hidróxidos e alcançou os mesmos resultados. Uma explicação é que a parte desprotonada dos grupos hidroxilas nas xilanas, com um pKa perto de 14, à temperatura ambiente, se protonizam quando diminui a concentração dos íons hidroxila, diminuindo a sua solubilidade, favorecendo a deposição. Além disso, a temperatura parece desempenhar um papel importante em relação à deposição de xilanas. Ambos pKa e pH podem ser afetados por variações de temperatura. Quando a temperatura aumenta, o pH e pKa são diminuídos, levando a um ligeiro aumento na adsorção. Isto foi confirmado por DANIELSSON (2007), utilizando as mesmas condições, apenas variando a temperatura. Muitos estudos (RIBE *et al.*, 2009; KÖHNKE *et al.*, 2008, KÖHNKE e GATENHOLM 2007, DANIELSSON, 2007) também mostraram que a deposição de xilanas aumenta com o tempo de reação, embora a taxa mais elevada ocorre no início da reação. Neste estudo, uma nova abordagem para a deposição de xilanas é oferecido. As xilanas estão presentes no licor negro industrial e a influência dos diferentes tipos e cargas de DQO dos licores adicionados na polpa marrom foram investigados. As xilanas foram depositadas durante o estágio de deslignificação com oxigênio. A deslignificação com oxigênio é uma etapa conhecida como uma extensão da polpação. No processo se utiliza oxigênio em meio alcalino, para uma boa remoção de lignina residual após o cozimento e lavagem da polpa marrom. Com a redução do teor de lignina residual da polpa antes da entrada no branqueamento, resultará em menor consumo de dióxido de cloro.

## Material

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Para a realização desse experimento foi utilizada polpa marrom de *Eucalyptus* spp. e quatro tipos de licor



negro industrial. A polpa foi proveniente de uma fonte industrial e suas características são mostradas na tabela 1.

**Tabela 1:** Características da polpa original

<b>Parâmetro</b>	<b>Polpa marron de <i>Eucalyptus spp.</i></b>
Número Kappa	14,9
Alvura (% ISO)	39,80
Viscosidade(dm <sup>3</sup> /kg)	1187
Xilanas (%)	14,9
HexA (mmol/kg)	50,4
DQO (kg/tas)	6,7

## Métodos

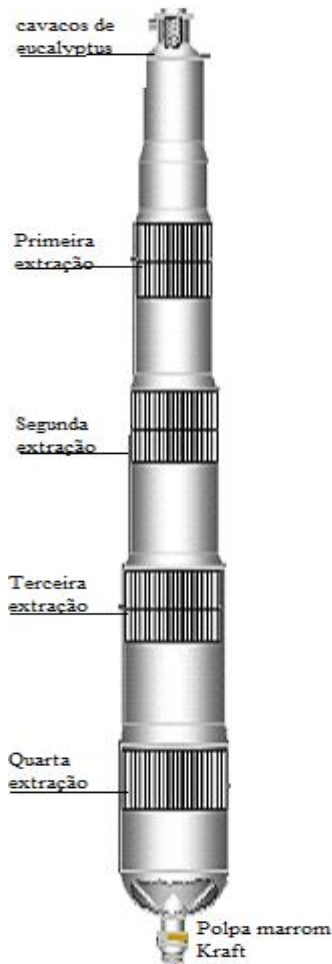
### *Caracterização da polpa*

A polpa original e as amostras após a deposição de xilanas foram avaliadas quanto o seu número kappa, viscosidade e alvura de acordo com os procedimentos padrões da Tappi T236 om-06, T230 om-08, e T452 om-08, respectivamente. O conteúdo de xilanas nas polpas foram medidos por HPLC-PAD após hidrólise ácida, seguindo o procedimento descrito por Wallis *et al.* (1996). O teor de HexA da polpa foi medido de acordo com Vuorinen *et al.* (1996). Todas as análises foram feitas com duas repetições.

### *Caracterização dos Licores*

Os licores negros foram obtidos de cozimentos Kraft realizados com tempos e temperaturas de cozimento diferentes, do que resultou xilanas dissolvidas com diferentes graus de substituição de ácidos urônicos, pesos moleculares distintos e quantidades variadas de lignina. Como ocorrem várias extrações e esses licores são diferentes, recolhemos em quatro diferentes pontos do digestor (Figura 1) amostras que foram utilizadas para realizar o projeto. Foi analisado o teor de sólidos desses licores de acordo com a norma Standard Methods, 1998. Na primeira extração (CD0) a amostra continha teor de sólido de 14,3 %, na

segunda extração (CD1) de 15,6 %, na terceira extração (CD2) de 17,1 % e na quarta e última extração (CD3) de 19,7 %. Como se pode notar, o controle das concentrações dos licores adicionados é fundamental para atingir os objetivos anteriormente relatados.



**Figura 1** – Digestor Contínuo

#### *Determinação de DQO na polpa*

Foi feita a análise de DQO da polpa de acordo com o método SCAN-C 45:00 e para a análise de DQO do licor foi usado o método STANDARD METHODS 5220C, 1998.

#### *Adição de DQO na polpa*

Primeiramente, foi realizada a pré-deslignificação com oxigênio (O) onde se adicionou uma quantidade de licor que corresponde a DQO = 0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas sendo que para realização dos cálculos utilizou-se a seguinte relação:

$$V(L) = C \times m / DQO_{licor}$$

Onde C= A-B

A= DQO desejada (kg/t)

B= DQO da polpa (kg/t)

m (a.s) = massa seca utilizada (g)

V(L) = volume em litros de licor adicionado na polpa marrom

DQO licor = licor inicial (mg/L)

### *Deposição de xilanas*

A deposição de xilanas foi realizada durante a deslignificação com oxigênio. Foram utilizados quatro licores negros Kraft retirados em pontos diferentes do digestor contínuo de cozimento Kraft (CD0, CD1, CD2 e CD3) e foram acrescentadas diferentes cargas de DQO (0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas) de licor negro na polpa marrom durante a pré O<sub>2</sub>. Cada licor com xilanas e respectiva DQO foi adicionado a 250 g absolutamente seca (a.s.) de polpa marrom em um misturador/reator Mark V (Quantum Technologies), atingindo 10% de consistência. As seguintes condições fixadas foram utilizadas na fase de deslignificação com oxigênio: 500 kPa de pressão, 25 kg O<sub>2</sub>/tas, o tempo de reação (60 min), temperatura (95°C) e dose de álcalis (18 kg NaOH/tas). Os experimentos foram realizados para os quatro licores, mas com diferentes cargas de DQO. Após os experimentos de deposição, as polpas foram cuidadosamente lavadas e avaliadas quanto ao seu número kappa, à viscosidade, à alvura, ao conteúdo de xilanas e ao rendimento gravimétrico, de acordo com os métodos acima mencionados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

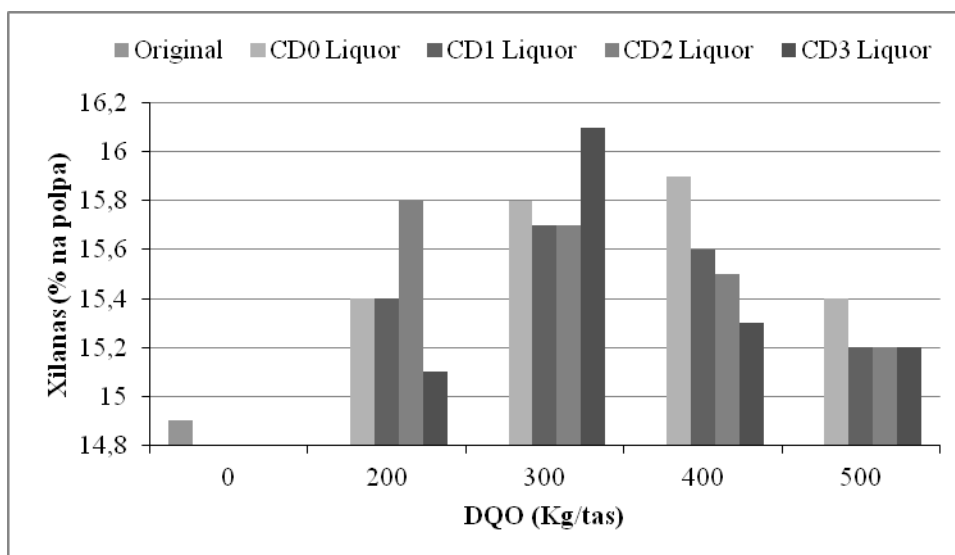
### *Efeito das condições de reação da deslignificação com oxigênio na deposição de xilanas*

As principais variáveis da deslignificação com oxigênio são a carga álcali e a carga de oxigênio, tempo de reação, pressão, temperatura e consistência. Essas variáveis foram fixadas em 500 kPa de pressão, 25 kg O<sub>2</sub>/tas, tempo de reação de 60 min, temperatura 95 °C e dose de álcali de 18 kg NaOH/tas, pois estudos prévios (Muguet, et al. 2011) indicaram serem estas condições adequadas para deposição de xilanas. Somente as variáveis cargas de DQO do licor

(0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas) e o tipo de licor (CD0, CD1, CD2 e CD3) foram avaliadas nos experimentos de deposição de xilanas. Essas variáveis foram estudadas com o objetivo de encontrar o melhor licor e a melhor carga adicionada para deposição de xilanas; no entanto, mais estudos sobre os efeitos da carga de oxigênio, pressão e consistência são recomendados.

### *Dosagem e tipo de licor negro*

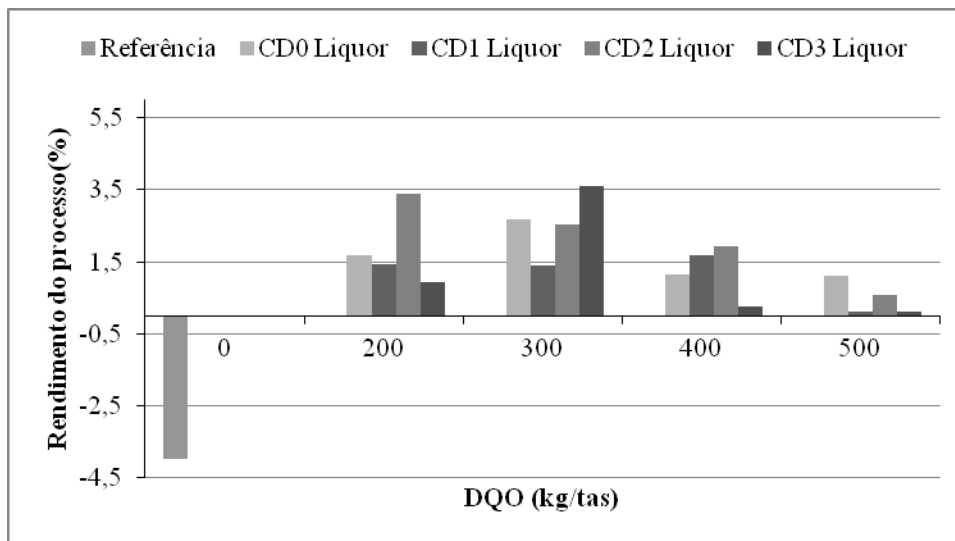
Os resultados apresentados na Figura 2 indicam que a dosagem de DQO do licor negro adicionado dentro da faixa de 0-500 kg/tas tem efeito significativo sobre a deposição de xilanas. A polpa marrom original continha 14,8 % xilanas e após os procedimentos de deposição em toda a deslignificação o conteúdo de xilanas na polpa aumentou para um intervalo de 15,1-16,1%. De acordo com a Figura 2, a tendência é que quando se aumenta a dosagem de DQO adicionada na polpa aumenta a porcentagem de xilanas. Porém, cargas de DQO  $\geq 400$ kg/tas de licor causaram decréscimo na taxa de deposição de xilanas em relação à dosagem de 300 kg/tas. O melhor resultado de deposição de xilanas foi alcançado quando se utilizou a DQO de 300 kg/tas de licor na polpa durante a deslignificação com oxigênio. O licor CD3 mostrou resultados inferiores aos demais licores adicionados na maioria das cargas, exceto quando ele foi aplicado com a carga de 300 kg/tas.



**Figura 2:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre o conteúdo final de xilanas na polpa.

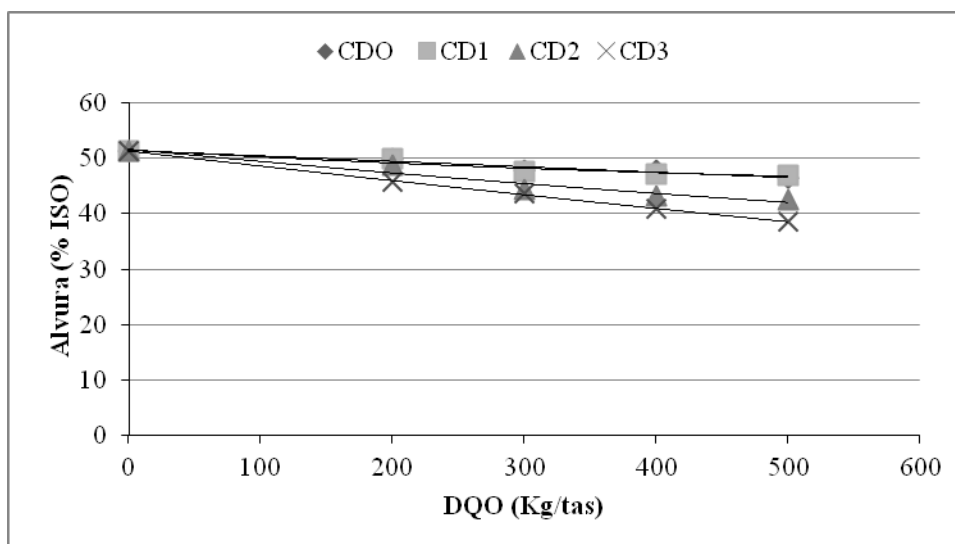
### *O desempenho da deslignificação com oxigênio*

A deposição de xilanas do licor negro durante a deslignificação com oxigênio acarretou ganhos de rendimento como mostrado na Figura 3. Com a adição de licor negro durante na pré-O<sub>2</sub>, obteve-se aumento de rendimento do processo de 4,0 a 7,6% em relação à polpa referência.



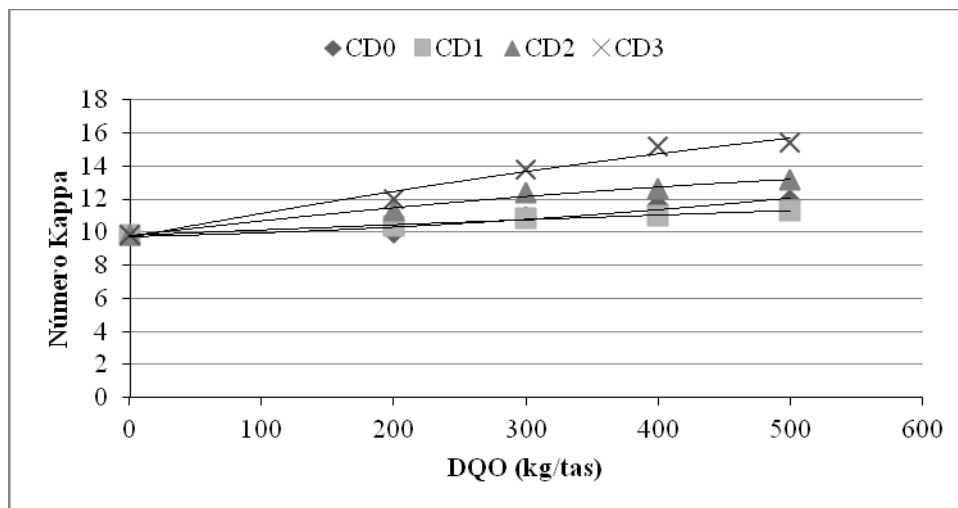
**Figura 3:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre o rendimento do processo.

O tipo e a carga de DQO influenciam na alvura da polpa, como mostrado na Figura 4. Observa-se que os licores com maior teor de sólidos (CD0<CD1<CD2<CD3) resultaram em polpas com menores alvuras, pois contêm grupos cromóforos que foram depositados na polpa.



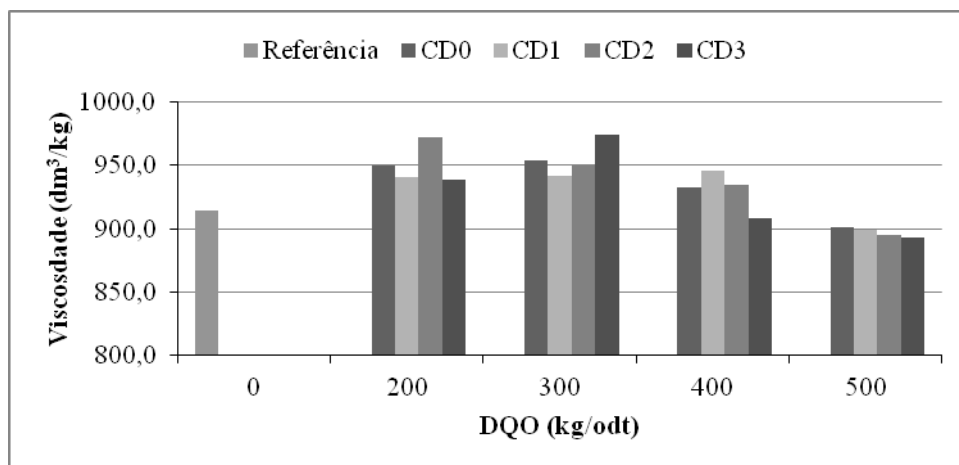
**Figura 4:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre a alvura da polpa.

A adição de licor durante a pré-O<sub>2</sub> também resultou em aumento do número Kappa em relação à referência (Fig. 5). Esse resultado era esperado já que alguma fração de lignina se precipita juntamente com as xilanas, resultando em aumento do número kappa. Uma parte do aumento do número kappa pode ser devido aos HexA depositados com as xilanas.



**Figura 5:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre o número kappa da polpa.

Houve tendência de aumento da viscosidade da polpa com a adição de licor negro na pré-O<sub>2</sub>. Conseguiram-se melhores resultados de viscosidade em relação à referência (carga 0 kg/tas) utilizando DQO de 200 a 400 kg/tas de licor, o que é mostrado na Figura 6. A perda de viscosidade na pré-O<sub>2</sub> é causada por radicais livres que atacam as cadeias de celulose de forma aleatória. Subestruturas de lignina contendo grupos hidroxílicos fenólicos presentes no licor negro adicionado podem capturar tais radicais livres, assim minimizando seus efeitos sobre as cadeias de celulose e aumentando a viscosidade da polpa. Note que o aumento do teor de xilanas na polpa deveria ter efeito de redução da viscosidade, pois as xilanas são polímeros com peso molecular inferior ao da celulose. Essa potencial redução de viscosidade foi aparentemente compensada pelo efeito protetor da lignina contra os efeitos negativos dos radicais livres.



**Figura 6:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre a viscosidade da polpa.

*Potencial do ganho de rendimento na linha de fibra*

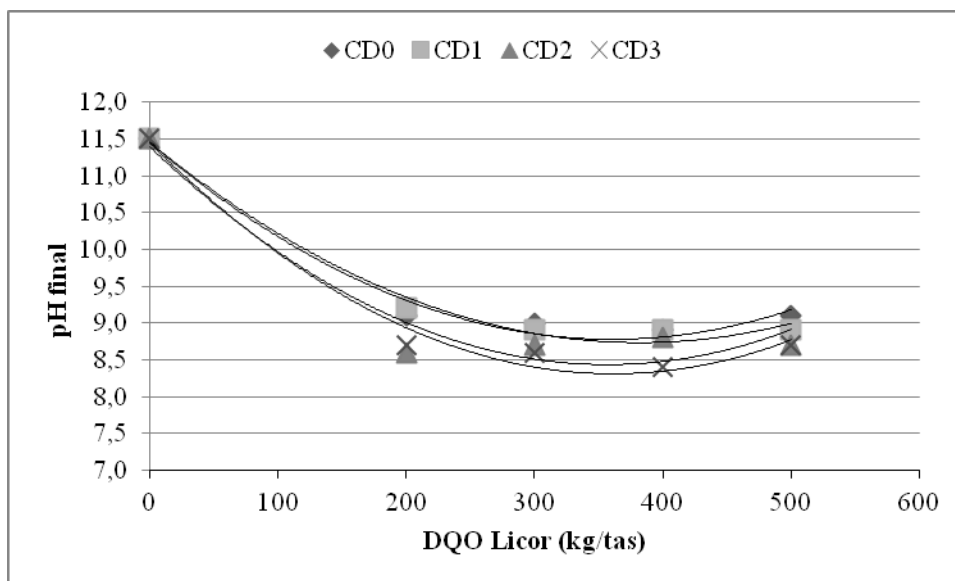
A etapa de deslignificação de polpas com oxigênio causa queda no rendimento na faixa de 1,0-3,0% que decorre da remoção de lignina e o restante vem da dissolução de carboidratos de baixo peso molecular, especialmente xilanas. No entanto, quando as xilanas foram depositadas a partir do licor negro durante a deslignificação com oxigênio, houve ganhos de rendimento da ordem de 2,0-11,8% dependendo do tipo e da dosagem de licor negro empregado (Tabela 2). Descontando as perdas de produtividade típica da fase de deslignificação com oxigênio da quantidade de xilanas depositada sobre as fibras, pode-se determinar aproximadamente os ganhos de produtividade.

**Tabela 2-** Ganhos de produtividade

Amostra	Massa(g)	Glicana(g)	Xilana(g)	HexAs(g)	Lignina(g)
Original	250,00	204,63	37,13	1,98	3,72
Referência	240,00	196,32	35,52	1,85	1,78
CD0 200	254,20	207,81	39,15	2,01	1,92
CD0 300	256,70	208,70	40,43	2,04	2,27
CD0 400	252,90	205,73	40,08	2,10	2,42
CD0 500	252,80	206,41	38,93	2,14	2,50
CD1 200	253,60	207,19	39,05	2,01	2,06
CD1 300	253,50	205,97	39,67	2,06	2,17
CD1 400	254,20	207,17	39,66	2,13	2,18
CD1 500	250,00	204,50	37,88	2,03	2,32
CD2 200	258,50	209,51	40,84	2,09	2,41
CD2 300	256,30	208,63	40,11	2,20	2,69
CD2 400	254,80	206,77	39,49	2,20	2,74
CD2 500	251,40	205,02	38,21	2,19	2,91
CD3 200	252,30	206,26	38,10	2,11	2,55
CD3 300	259,00	210,31	41,57	2,22	3,26
CD3 400	250,60	204,11	38,09	2,24	3,60
CD3 500	249,60	203,42	38,06	2,26	3,64

O ganho de produtividade durante o processo é mostrado na tabela 2. Ocorreram ganhos de carboidratos e hexenurônicos (HexAs) e perdas na quantidade de lignina quando as amostras tratadas são comparadas com a amostra original. A presença de lignina no licor negro fez com que sua degradação fosse menor nas amostras tratadas com licor durante a deslignificação com oxigênio comparando com a amostra referência. Com a diminuição do pH durante a pré-O<sub>2</sub> como mostrado na Figura 7, a lignina e as xilanas solúveis no licor negro tendem a unirem-se formando agregados, que começam a precipitar sobre as fibras (Westbye et al. 2007), o que justifica a menor eficiência da pré-O<sub>2</sub> para as polpas tratadas com licor negro. Esta teoria é apoiada por Westbye et al.(2007) e Muguet et al. (2011) que afirmaram que xilanas podem interagir com lignina solúvel através dos seus grupos fenólicos ligados à cadeia principal. A presença de HexA no licor negro produzido durante a polpação Kraft fez com que ocorresse aumento do teor de HexA nas polpas tratadas. Os HexA protegem as xilanas durante a pré-O<sub>2</sub>, logo as polpas tratadas tendem a ter quantidade maior de carboidratos o que é confirmado pela tabela 2.





**Figura 7:** Efeito do tipo e da dosagem de licor negro adicionado à polpa marrom durante a deslignificação com oxigênio sobre o pH final de reação.

### Conclusão

A deposição de xilanas sobre as fibras da polpa foi afetada pela adição de licor durante a pré-O<sub>2</sub>. Sob estas condições, aumentos da ordem 2,0-12% no teor de xilanas da polpa foram alcançados. Estes níveis de deposição de xilanas representaram diferentes rendimentos dependendo da dosagem e tipo de licor utilizado. Os melhores resultados de deposição foram alcançados para a dosagem de 300 kg/tas de licor do tipo CD3. Estes ganhos de produtividade e de teor de xilanas mostram a viabilidade do processo, que pode ser realizado na etapa de deslignificação com oxigênio já existente na maioria das fábricas de celulose.

### Referências

- AURELL, R. (1965). Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses. **Tappi** 48 (2), 80-84.
- DANIELSSON, S. **Xylan reactions in kraft cooking – Process and product considerations**. Doctorate Thesis. Royal Institute of Technology – Sweden, 2007.
- HANSSON, J. A. AND N. HARTLER (1969). Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. i. sorption of xylans. **Svensk Papperstidning** 72 (17), 521-530.
- HENRIKSSON, Å. AND GATENHOLM, P. Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres. **Holzforschung**, 55, p. 494-502, 2001.

KÖHNKE, T. AND GATENHOLM, P. The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic pulp and paper research journal**, 22 (4): 508-515, 2007.

KÖHNKE, T.; PUJOLRAS, C.; ROUBROEKS, J. P.; GATENHOLM. The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. **Cellulose**, 15: 537-546, 2008.

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir**, 19(12), p. 5072-5077, 2003.

MUGUET, M.C.S.; PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J.L. Xylan deposition onto eucalypt pulp fibers during oxygen delignification. *Holzforschung*, Vol. 65, pp. 605–612, 2011

ÖSTERBERG, M.; LAINE, J.; STENIUS, P.; KUMPULAINEN, A.; CLAEISSON, P. M. Forces between xylan-coated surfaces: effect of polymer charge density and background electrolyte. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 242, p. 59-66, 2001.

RIBE, E.; SÖDERQVIST LINDBLAD, M.; DAHLMAN, O.; THELIANDER, H. Xylan sorption kinetics at relevant industrial conditions – laboratory trials and modeling. **Proceedings...** International Symposium on wood, fiber and pulping chemistry, Oslo, Norway, 2009.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN M. AND FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps, International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C., April 14-18, 1996, **TAPPI Proceedings**, 43-51.

WALLIS A.F.A.; WEARNE R.H., WRIGHT P.J., Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, **Appita Journal** 49 (1996) 258-262.

WESTBYE, P.; KÖHNKE, T.; GLASSER, W.; GATENHOLM, P. The influence of lignin on the self-assembly behavior of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*). **Cellulose**, 14:603-613, 2007.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 1, **Svensk Papperstidning**, v. 59, n. 6, p. 229, 1956.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 2, **Svensk Papperstidning**, v. 60, n. 6, p. 449, 1957.

## CAPÍTULO II

## **Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade da polpa Kraft branqueada. Parte 2: Impacto da deposição de xilanas no processo de branqueamento.**

### *Resumo*

A deposição de xilanas durante a deslignificação com oxigênio mostrou grande potencial para aumentar o rendimento na linha de fibras. Por outro lado, estas xilanas depositadas devem ser estáveis durante as operações de branqueamento de celulose e de refino, a fim de manter os ganhos de produtividade. Assim, amostras de polpa marrom foram tratadas com quatro tipos de licor contendo xilanas, e posteriormente branqueadas a 90% ISO com a seqüência D\*(EP)D. Concluiu-se que o branqueamento da polpa foi prejudicado pela utilização do licor negro Kraft durante a deslignificação com oxigênio.

### *Introdução*

O objetivo do branqueamento da polpa de celulose é a remoção da lignina residual. O branqueamento oxida a lignina e simultaneamente a despolimeriza em compostos solúveis no meio. Em condições agressivas do branqueamento, os produtos químicos utilizados degradam não só a lignina, mas também extraem carboidratos, gerando maior carga de efluentes (SÜSS *et al.*, 1998). No branqueamento, a polpa de celulose é submetida a diversos tratamentos como oxidações, extrações alcalinas e lavagens, que removem a maior parte dos componentes indesejáveis e assim, o branqueamento resulta num produto de alvura desejável para o uso da polpa de celulose. O branqueamento se divide em duas etapas – a deslignificação e o alvejamento. A etapa de deslignificação tem como principal objetivo reduzir a quantidade de lignina residual e os ácidos hexenurônicos, sendo determinados pelo número kappa. Enquanto que, a etapa de alvejamento tem como principal finalidade remover os grupos cromóforos remanescentes na polpa, sendo determinado pela alvura da polpa (DENCE e REEVE, 1996).

### *Material*

Polpas contendo xilanas depositadas, de acordo com as experiências discutidas no capítulo I e uma polpa não tratada (referência) foram branqueadas. As polpas tratadas foram preparadas pela aplicação de licor negro contendo xilanas na etapa de deslignificação com oxigênio, realizada em pH 12,5. Este valor de pH foi escolhido para que seja entregue polpas com número kappa baixo, alto teor de xilanas, boa alvura e viscosidade aceitável. A polpa de referência foi tratada da mesma maneira (pH 12,5), exceto que os licores com xilanas não foram adicionados durante a etapa de deslignificação com oxigênio. As características das polpas são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Características iniciais das amostras de polpa pré-deslignificada

Amostras	Número Kappa	Viscosidade (kg/dm <sup>3</sup> )	Alvura (%ISO)	Conteúdo de Xilanas (% na polpa)
Referência	9,8	914,1	51,4	14,8
CD0 200	10,0	950,0	49,9	15,4
CD0 300	10,9	953,8	47,9	15,8
CD0 400	11,6	932,4	47,8	15,9
CD0 500	11,9	901,4	46,5	15,4
CD1 200	10,4	940,3	49,9	15,4
CD1 300	10,8	942,3	47,6	15,7
CD1 400	11,0	946,1	47,3	15,6
CD1 500	11,3	899,3	47,0	15,2
CD2 200	11,3	972,3	48,8	15,8
CD2 300	12,4	950,0	44,3	15,7
CD2 400	12,6	934,4	43,3	15,5
CD2 500	13,2	894,9	42,5	15,2
CD3 200	12,0	938,4	45,8	15,1
CD3 300	13,8	974,1	43,6	16,1
CD3 400	15,2	907,8	41,0	15,2
CD3 500	15,4	892,7	38,5	15,3

## Métodos

### *Caracterização da polpa*

A polpa original e as amostras após a deposição de xilanas foram avaliadas quanto ao número kappa, à viscosidade e à alvura de acordo com os métodos padrões da Tappi T236 om-06, T230 om-08, e T452 om-08, respectivamente. O conteúdo de xilanas na polpa foi medido por HPLC-PAD após hidrólise ácida, seguindo o procedimento descrito por WALLIS et al 1996. Teor de HexA na polpa foi medido de acordo com Vuorinen et al., 1996. Todas as análises foram feitas com duas repetições.

### *Branqueamento ECF*

As polpas especiais e a polpa referência foram branqueadas a valores de alvura de 90% ISO, com a sequência D\*(EP)D. No primeiro estágio de dióxido de cloro (D), um fator kappa de 0,24 foi aplicado em todas as amostras a 95°C e pH final de 3,5 por 120 min. A extração com peróxido de hidrogênio (EP) foi realizada com 8 kg NaOH/tas e 3,0 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/tas a 80° C e pH final de 11,0 por 60 min. O último estágio de dióxido de cloro (D) foi executado com doses variáveis de ClO<sub>2</sub>, a fim de atingir a meta de alvura de 90% ISO, a 75° C e de pH final 5,0 durante 60 min. Todos os três estágios de branqueamento foram realizados na consistência de 10%. Todas as etapas de branqueamento foram feitas em um banho quente, usando sacos de polietileno. Após cada etapa, as polpas foram lavadas com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de celulose. Após cada etapa, a alvura foi medida de acordo com Tappi T452 om-08. Na etapa final, a alvura foi medida antes e após o envelhecimento da polpa de acordo com Tappi UM 200, a fim de determinar o potencial de reversão. Viscosidade da polpa foi medida de acordo com o procedimento padrão da Tappi T230 om-94 e conteúdo xilanas foi medido por HPLC de acordo com Wallis et al. (1996).

### *Estabilidade das xilanas depositadas durante o branqueamento*

Após a fase final de branqueamento, a polpa foi analisada para saber sua composição de xilanas, a fim de perceber a sua estabilidade em todo o branqueamento. Foi avaliado o conteúdo de xilanas de todas as polpas após o branqueamento.

### *Custos dos reagentes de branqueamento*

O custo dos reagentes químicos de branqueamento foi calculado em US\$/tas de polpa branqueada. Os preços dos reagentes a seguir (US\$/ton do produto) foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos de branqueamento, dióxido de cloro = US\$1,000.00; peróxido de hidrogênio = US\$850.00; hidróxido de sódio = US\$ 500.00 e ácido sulfúrico = US\$ 80.00

## Resultados e Discussão

### *Branqueamento*

Todas as polpas foram branqueadas para obter uma alvura final de 90%ISO com a sequência D\*(EP)D. Um resumo da quantidade de reagentes necessários para atingir a alvura é apresentado na Tabela 2. Os resultados experimentais obtidos, estágio por estágio de branqueamento, de todas as polpas são apresentados nos Quadros 1-17(Apêndice A).

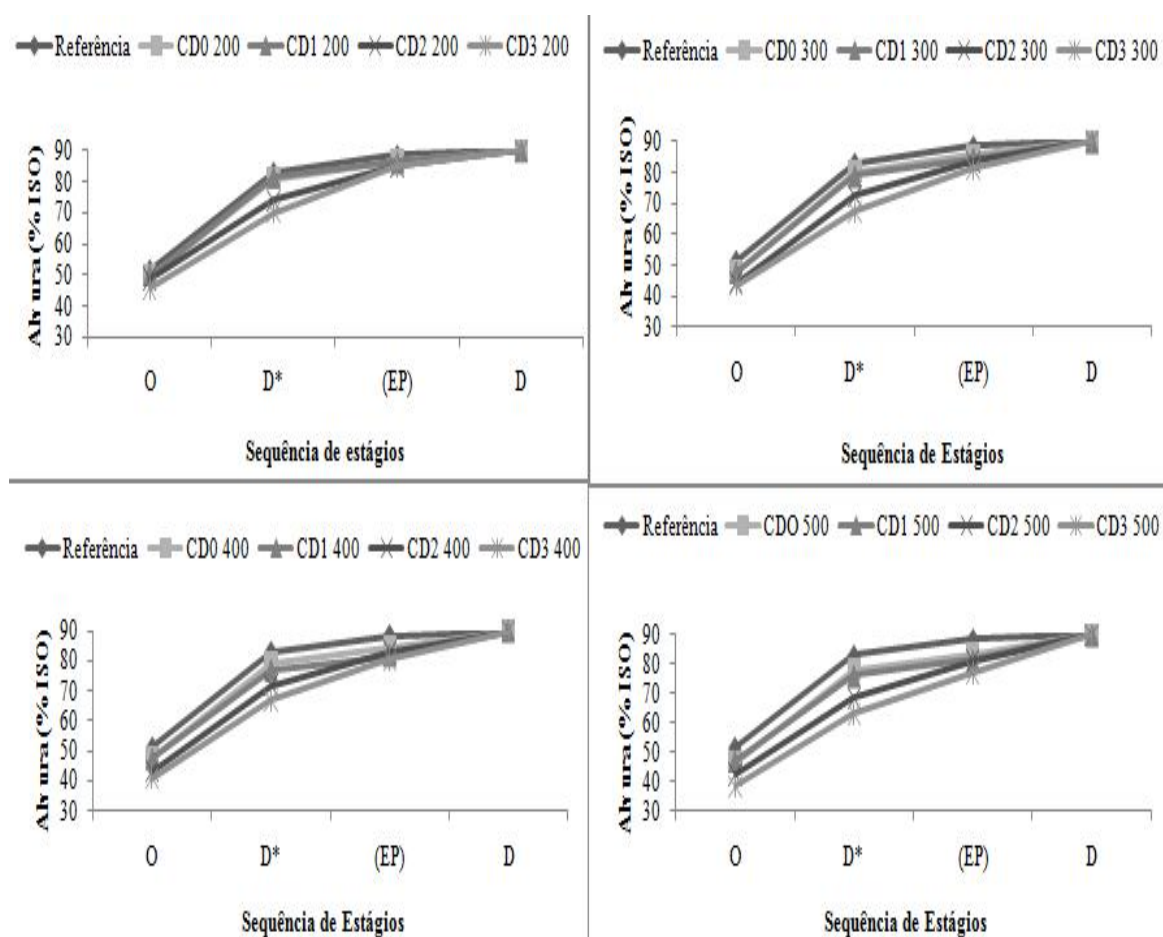
**Tabela 2:** Resumo dos resultados do branqueamento para a amostra referência e para as amostras tratada com licor.

Amostra	ClO <sub>2</sub> ,kg/tas como Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> ,kg/tas como ClO <sub>2</sub>	NaOH (kg/tas)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/tas)	Total de cloro ativo <sup>1</sup>	Alvura	Reversão de Alvura, %ISO	Viscosidade Final, kg/dm <sup>3</sup>
Referência	24,2	9,2	12,0	3,0	30,5	89,9	4,3	794,7
CD0 200	34,0	12,9	12,5	3,0	40,3	90,3	3,2	768,4
CD0 300	36,2	13,8	12,5	3,0	42,5	90,0	3,2	774,3
CD0 400	42,8	16,3	13,0	3,0	49,1	90,0	3,3	737,7
CD0 500	48,6	18,5	14,0	3,0	54,9	90,0	3,1	714,8
CD1 200	35,0	13,3	12,5	3,0	41,3	90,1	4,2	756,4
CD1 300	40,9	15,5	13,0	3,0	47,2	89,9	4,1	762,4
CD1 400	51,4	19,5	14,5	3,0	57,7	89,7	3,4	762,4
CD1 500	52,6	20,0	17,0	3,0	58,9	89,5	3,5	714,8
CD2 200	37,0	14,1	12,5	3,0	43,3	90,2	4,2	794,2
CD2 300	39,8	15,1	12,5	3,0	46,07	90,0	3,8	771,4
CD2 400	45,2	17,2	13,0	3,0	51,5	90,0	3,2	744,0
CD2 500	51,7	19,7	14,0	3,0	58,0	89,9	3,4	704,5
CD3 200	44,0	16,7	14,0	3,0	50,3	89,8	4,1	759,4
CD3 300	53,1	20,2	14,0	3,0	59,4	89,9	3,4	794,2
CD3 400	49,0	18,6	15,5	3,0	55,3	89,8	3,4	721,5
CD3 500	62,0	23,6	17,0	3,0	68,3	89,4	3,4	694,0

$$^1\text{Total de Cloro Ativo} = (\text{ClO}_2 * 2,63 + \text{H}_2\text{O}_2 * 2,09)$$

A quantidade de reagentes necessária para branquear a polpa (amostra) referência e as amostras de polpas tratadas com licor, a 90% ISO, não foram às mesmas. As polpas das amostras tratadas com licor negro consumiram maiores quantidades de cloro ativo para atingir

em alvura de 90% do que a polpa sem adição de licor. Esse resultado era esperado, pois o extrato continha quantidades consideráveis de lignina, que depositaram na polpa durante o estágio de deslignificação com oxigênio a um ponto que o número kappa pós-deslignificação com oxigênio era maior para as amostras tratadas com licor negro do que para a referência (Tabela 1). Essa quantidade adicional de lignina consumiu parte significativa do álcali e do oxigênio necessário para as reações de deslignificação com oxigênio. O comportamento da alvura das polpas com DQO igual a 0, 200, 300, 400 e 500 kg/tas através da sequência de branqueamento é mostrado na Figura 8, na qual os piores desempenhos são das amostras com adição do licor CD3. As amostras com deposição de xilanas tiveram menor reversão de alvura quando comparadas com a amostra referência. Os ácidos hexenurônicos presentes nessas polpas foram removidos com maior eficiência em razão das elevadas cargas de dióxido de cloro empregadas.



**Figura 8:** Comportamento da alvura ao longo da sequência de branqueamento para a polpa referência e tratada com licor no negro no estágio O.



### *Estabilidade das xilanas depositadas durante o branqueamento*

O teor de xilanas das polpas foi avaliado após a fase de branqueamento final. Os resultados são mostrados na tabela 3.

**Tabela 3:** Conteúdo de xilanas na polpa branqueada e perda de xilanas após o branqueamento

<b>Amostras</b>	<b>Massa Xilanas Pré-O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>Massa Xilanas Branqueada(g)</b>	<b>Perdas (g)</b>	<b>Perdas (%)</b>	<b>Ganho Geral de Xilanas (%)</b>
Referência	35,52	34,88	-0,30	1,8	-6,1
CD0 200	39,15	37,66	-1,48	3,8	1,5
CD0 300	40,43	38,92	-1,51	3,7	4,8
CD0 400	40,08	38,24	-1,84	4,6	3,0
CD0 500	38,93	37,22	-1,71	4,4	0,3
CD1 200	39,05	37,71	-1,34	3,4	1,6
CD1 300	39,67	38,44	-1,23	3,1	3,5
CD1 400	39,53	37,89	-1,63	4,1	2,1
CD1 500	37,88	36,17	-1,71	4,5	-2,6
CD2 200	40,84	39,11	-1,73	4,2	5,4
CD2 300	39,73	38,87	-0,86	2,2	4,7
CD2 400	39,49	37,84	-1,66	4,2	1,9
CD2 500	38,21	36,46	-1,75	4,6	-1,8
CD3 200	38,10	36,67	-1,43	3,7	-1,2
CD3 300	41,57	39,71	-1,86	5,4	7,0
CD3 400	38,09	36,31	-1,78	4,7	2,2
CD3 500	38,06	35,84	-2,22	5,8	-3,5

As xilanas depositadas a partir dos licores foram menos estáveis durante o branqueamento do que as da referência. Esse resultado é explicado pelo fato de que a estrutura das xilanas da polpa modificada é mais substituída com grupos laterais (ácidos urônicos), o que desfavorece a sua fixação sobre as fibras de celulose.

### *Contextualização*

A indústria de celulose e papel produz em média 13 milhões de toneladas de polpa de celulose por ano (Bracelpa, 2011). Para podermos fazer uma comparação econômica entre o processo tradicional e o processo com deposição de xilanas durante a pré-O<sub>2</sub>, fizemos os cálculos para saber a viabilidade do processo utilizando inicialmente um milhão de toneladas

de polpa marrom desconsiderando as perdas do processo e o consumo de reagentes. Apesar de as polpas tratadas com licor consumirem mais reagentes e suas xilanas terem sido menos estáveis durante o branqueamento, numa visão geral de todo o processo, a deposição de xilanas foi uma técnica economicamente viável como é mostrado na tabela 4 com ganhos de até 44 milhões de reais anuais, exceto para a amostra CD3 500.

**Tabela 4:** Análise econômica

Amostra	Massa de polpa(t)	Massa pós pré-O <sub>2</sub> (t)	Massa pós branq. (t)	Valor <sup>2</sup> (US\$)	Custo Reag. Total (US\$)	Ganho (US\$)/ano
Referência	1.000.000,00	960.000,00	917.790,75	780.122.141,15	16.290.785,89	-
CD0200	1.000.000,00	1.016.800,00	962.647,06	818.249.998,84	20.918.320,56	33.500.323,02
CD0 300	1.000.000,00	1.026.800,00	976.002,95	829.602.511,69	22.018.626,66	43.752.529,77
CD0 400	1.000.000,00	1.011.600,00	950.161,49	807.637.262,76	24.058.088,82	19.747.818,69
CD0 500	1.000.000,00	1.011.200,00	948.268,20	806.027.971,00	26.579.957,68	15.616.658,06
CD1200	1.000.000,00	1.014.400,00	963.865,78	819.285.915,56	21.311.072,46	34.143.487,84
CD1 300	1.000.000,00	1.014.000,00	964.029,71	819.425.254,02	23.715.130,88	31.878.767,88
CD1 400	1.000.000,00	1.016.800,00	962.392,64	818.033.745,85	28.717.796,44	25.484.594,15
CD1 500	1.000.000,00	1.001.000,00	934.255,35	794.117.050,44	28.307.937,21	1.977.757,97
CD2200	1.000.000,00	1.034.000,00	977.826,99	831.152.944,52	22.362.903,34	44.958.685,92
CD2 300	1.000.000,00	1.025.200,00	971.692,00	825.938.203,75	23.252.589,67	38.854.258,83
CD2 400	1.000.000,00	1.019.200,00	960.927,82	816.788.646,56	25.214.745,98	27.742.545,32
CD2 500	1.000.000,00	1.005.600,00	934.836,40	794.610.939,93	27.306.571,24	3.473.013,43
CD3200	1.000.000,00	1.009.200,00	949.385,43	806.977.611,52	24.475.156,26	18.671.100,00
CD3 300	1.000.000,00	1.036.000,00	980.247,68	833.210.526,73	29.152.565,96	40.226.605,51
CD3 400	1.000.000,00	1.002.400,00	933.961,48	793.867.254,43	27.019.505,50	3.016.393,68
CD3 500	1.000.000,00	1.001.000,00	921.366,72	783.161.710,05	31.206.690,73	-11.876.335,94
				Valor <sup>2</sup> = polpa (t)*850US\$		

### Conclusões

- ✓ As amostras com licor tiveram piores desempenhos durante o branqueamento quando comparadas a polpa referência, provavelmente relacionados à presença de lignina no extrato utilizado para os experimentos de deslignificação com oxigênio.

- ✓ As amostras modificadas consumiram uma carga maior de dióxido de cloro em relação à referência para alcançarem a alvura de 90% ISO.
- ✓ O aumento da dosagem de licor adicionado aumentou o consumo de dióxido na etapa final do branqueamento.
- ✓ As xilanas depositadas a partir do licor negro foram menos estáveis ao longo da sequência de branqueamento, com os piores resultados alcançados para as amostras que utilizaram o licor CD3.
- ✓ Com a deposição de xilanas pode-se conseguir ganhos de até 44 milhões de reais na produção de polpa branqueada.
- ✓ Apesar de um maior consumo de reagentes pelas polpas com xilanas depositadas o aumento de produção no processo geral consegue pagar os custos dos reagentes utilizados.

#### *Referências*

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CELULOSE E PAPEL – **BRACELPA**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br>>. Acesso em: 12 julho, 2011.

AURELL, R. (1963). The effect of lowered pH at the end of birch kraft cooks. **Svensk Papperstidning** 66 (11), 437-442.

AURELL, R. (1965). Increasing kraft pulp yield by redeposition of hemicelluloses. **Tappi** 48 (2), 80-84.

BACHNER, K.; FISCHER, K.; BÄUKER, E. Zusammenhang zwischen Aufbau der Zellwände und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen und neuen Aufschlussverfahren. **Das Papier**. V.47, p. 30-40, 1993.

BHADURI, S. K.; GHOSH, I.N.; DEB SARKAR, N. L. Ramie hemicelullose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp. **Industrial Crops and Products**. V.4 1995 p. 79-84.

CLARK J. **Pulp technology and treatment for paper**. San Francisco. USA: Miller Freeman Publ. Inc p. 156-173, 1985.

DAHLMAN, O.; SJÖBERG, J.; JANSSON, U .B.; LARSSON, P.O. Effects of surface hardwood xylan on the quality of softwood pulps, **Nord. Pulp and Paper Res. J.** v. 18, n.3, p. 310, 2003a.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. **Cellulose**, 10:325-334, 2003b.

DANIELSSON, S. **Xylan reactions in kraft cooking – Process and product considerations**. Doctorate Thesis. Royal Institute of Technology – Sweden, 2007.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. E. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength, **Nord. Pulp Paper Res. J.** v. 20, p. 4, p. 436, 2005.

DENCE, C.W; REEVE, D. W. Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. 1996, Atlanta. Proceedings. Atlanta: **Tappi Press**, 1996.

HANSSON, J. A. AND N. HARTLER (1969). Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. i. sorption of xylylans. **Svensk Papperstidning** 72 (17), 521-530.

KERSAVAGE, P. Moisture content effect on tensile properties of individual Douglas-fir latewood tracheids. **Wood and Fiber** 5 (2): 105-117 (1973).

KETTUNEM, J.; LAINE, J. E., YRJÄLÄ, I.; VIRKOLA, N.-E. Aspects of strength development in fibres produced by different pulping methods. **Pap. Puu** v. 64, p. 205-211, 1982.

KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. The effect of controlled glucouronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 22, n. 4, 2007.

LEOPOLD, B.; MCINTOSH, D. C. Chemical composition and physical properties of wood fibres. III: Tensile strength of individual fibres from alkali extracted loblolly pine holocellulose. **Tappi Journal** v. 44, p. 235-240, 1961.

LIITI, T.; HORTLING, B.; HONKONEN, P.; SNECK, A.; JOUTSIMO, O.; TAMMINEN, T. Fiber morphology responsible for restricted solubility of softwood kraft pulp in LiCl/DMAc. **13th ISWFPC** Vol. 3: 371-375 (2005).

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir** v. 19, p. 5072-5077, 2003.

MITIKKA-EKLUND, M. **Sorption of xylylans on cellulose fibres**, Licentiate thesis, University of Jyväskylä, Finland, 1996.

MOBARAK, F.; EL-ASHAWY, A. E.; FAHMY, Y. Hemicelluloses as additives in papermaking. 2. The role of added hemicelluloses and hemicellulose in situ on paper properties. **Cellulose Chemical Technology** v. 7, p. 325-335, 1973.

ÖSTERBERG, M.; LAINE, J., STENIUS, P., KUMPULAINEN, A., CLAESSON, P. M. Forces between xylan-coated surfaces: effect of polymer charge density and background electrolyte. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 242, p. 59-66, 2001.

PETTERSON, S. E.; RYDHOLM, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. **Svensk Papperstidning**, v. 64, p. 4-17, 1961.

PINTO, P. C., EVTUGUIN, C., PASCOAL NETO, C. Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping, **Carbohydrate polymers**, 60: 489-497, 2005.

RIBE, E.; SÖDERQVIST LINDBLAD, M.; DAHLMAN, O. and THELIANDER, H. Xylan sorption kinetics at relevant industrial conditions – laboratory trials and modeling. **Proceedings...** International Symposium on wood, fiber and pulping chemistry, Oslo, Norway, 2009.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCGHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. **Holzforschung** v. 55, p. 639-644, 2001.

SPIEGELBERG, H. L. The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibres, **Tappi Journal**, v. 49, n.9, p. 388, 1966.

SÜSS H. U.; KRONIS J. D. **The Correlation of COD and Yield in Chemical Pulp Bleaching.** PAPER PRESENTED AT TAPPI BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, Atlanta, 1998.

VUORINEN, T., BUCHERT, J.;TELEMAN, A., TENKANEN M. AND FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps, International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C., April 14-18, 1996, **TAPPI Proceedings**, 43-51.

WALLIS A.F.A.; WEARNE R.H.; WRIGHT P.J.; Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, **Appita Journal** 49 (1996) 258-262.

WESTBYE, P.; KÖHNKE, T.; GLASSER, W.; GATENHOLM, P. The influence of lignin on the self-assembly behavior of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*). **Cellulose**, 14:603-613, 2007.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 1, **Svensk Papperstidning**, v. 59, n. 6, p. 229, 1956.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part. 2, **Svensk Papperstidning**, v. 60, n. 6, p. 449, 1957.

## **CAPÍTULO III**

## **Aproveitamento de xilanas de licores negros para melhoria do rendimento e de qualidade de polpa Kraft. Parte 3: Comportamento da deposição de xilanas no refinamento da polpa branqueada e sua influência nas propriedades do papel**

### *Resumo*

As polpas de eucalipto são desejadas para fabricação de papéis para impressão e escrita e para papéis sanitários em razão das suas características anatômicas e químicas. Pastas para papéis de impressão e escrita exigem grau de refino significativo e podem ser beneficiadas por um elevado teor de xilanas, que supostamente facilitam esta operação. Polpas de eucalipto produzidas no Brasil possuem baixo conteúdo de xilanas em relação a outras folhosas. Este estudo investigou uma nova alternativa para melhorar o conteúdo de xilanas da celulose de eucalipto através da deposição das mesmas na deslignificação com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>). Assim, amostras de polpa marrom foram tratadas na pré-O<sub>2</sub> com quatro tipos de licores contendo xilanas, e posteriormente branqueadas a 90% ISO com a sequência D\*(EP)D e refinadas em moinho PFI. As propriedades de resistência e absorção das polpas foram então avaliadas em relação a uma polpa referência não tratada com licor. A refinabilidade das polpas foram melhoradas pela deposição de xilanas. As xilanas depositadas proporcionaram o aumento em quase todas as propriedades avaliadas, tais como o índice de tração (IT), o índice de rasgo (IR) e o módulo de elasticidade específico (MOE).

### *Introdução*

O papel e seus artefatos são comumente comercializados com base em especificações, visando seu uso final. Essas especificações são estabelecidas de comum acordo entre o produtor e o consumidor de determinado papel (D'ALMEIDA, 1988).

As propriedades do papel são resultantes de interações de grande número de fatores. D'Almeida (1988) cita, entre outros fatores, fibras ou misturas de fibras usadas na formação do papel, processo de obtenção e branqueamento de polpas celulósicas, matérias primas não fibrosas, tratamento mecânico dado às fibras na preparação da massa e etapa de formação de folha, prensagem e secagem.

Neste contexto, alterações na pré-O<sub>2</sub>, como diferentes dosagens de licor negro, influenciam o branqueamento e podem interferir nas propriedades finais das fibras mesmo após a refinação.

O refino tem por objetivo causar intumescimento das fibras e melhorar a capacidade de ligações interfibras (REINER, 1994). D'Almeida (1988) relatou que os efeitos da refinação podem ser classificados em primários e secundários. Os primários fazem diferenciar uma fibra refinada de outra não-refinada, quando observadas em microscópio. Os secundários compreendem as mudanças produzidas na fibra, como consequência direta dos efeitos primários, e são relacionados com as propriedades físicas da folha formada. Os efeitos primários mais importantes são: fibrilação interna, fibrilação externa, formação de finos e encurtamento de fibras.

Redeko (1984) constatou que a refinação é mais importante que as propriedades das fibras para se obter um papel forte. Segundo a autora, uma celulose com boa resistência intrínseca produzirá papéis fortes, independentemente das dimensões de suas fibras, se a refinação for conduzida adequadamente.

O efeito do teor de hemicelulose na polpa tem sido assunto de discussão ao longo de décadas. Foi proposto que as hemiceluloses aumentam a força da ligação fibra-fibra, seja pelo aumento da capacidade de inchamento da fibra ou pela atuação como 'cola' entre as fibras (Pettersson e Rydholm, 1961). Recentemente, tem sido demonstrado que o aumento na resistência à tração da folha devido à adição de xilanas pode ser plenamente explicado pelo mais alto teor de xilanas na superfície da fibra, pois a xilanas situada na parte interna da fibra não influenciaria nem resistência à tração nem resistência ao rasgo (Sjöberg et al., 2002).

A deposição de xilanas durante a deslignificação com oxigênio é uma boa alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibras. Por outro lado, as xilanas depositadas devem ser estáveis durante as operações de branqueamento e refino, de modo a garantir os ganhos de produtividade. Buchert et al. (1995) estudou o efeito do branqueamento sobre a estrutura da xilanas e concluiu que o clareamento diminui os grupos carboxílicos e conteúdo de xilanas. As xilanas introduzem novos grupos carboxílicos nas fibras. Fibras com maior teor de grupo ácido incham mais, expondo grandes áreas da superfície fazendo com que tenha um maior potencial reativo para a interação (ERIKSSON e SJÖSTRÖM, 1968). A maior flexibilidade e adaptabilidade aumentam a ligação das fibras (LAINE, 1996). Neste estudo, propriedades de resistência, tais como o índice de tração, índice de rasgo, volume específico aparente (VEA) e módulo de elasticidade específico (MOE) de folhas de papel foram significativamente



melhoradas quando xilanas foram adicionadas à polpa. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o impacto da deposição de xilanas durante a deslignificação com oxigênio (Capítulo 1) após o branqueamento da polpa com a sequência D\*(EP)D (capítulo 2), observando a refinabilidade e as propriedades do papel.

## Material

As polpas branqueadas contendo xilanas depositada, de acordo com os experimentos dos capítulos I e II e a polpa sem deposição (referência) foram refinadas e as suas propriedades físicas e mecânicas determinadas. Foram utilizadas polpas com adição dos quatro tipos de licor (CD0, CD1, CD2 e CD3) com DQO = 200 kg/tas, pois estas tiveram baixos números kappa, altos conteúdos de xilanas, boas alvuras, boas viscosidades e menores consumos de reagentes durante a etapa de branqueamento quando comparadas com as outras polpas. A polpa referência foi tratada nas mesmas condições, exceto que o licor negro não foi adicionado no estágio de deslignificação com oxigênio. As características da polpa são mostradas na tabela 1.

**Tabela 1:** Características gerais das polpas usadas para o refinamento.

Amostras	Viscosidade (kg/dm <sup>3</sup> )	Alvura (% ISO)	Conteúdo de xilanas (% na polpa)
Referência	794,7	90,3	15,2
CD0 200	768,4	90,1	15,7
CD1 200	756,4	90,2	15,7
CD2 200	794,2	89,8	16,0
CD3 200	759,4	89,9	15,5

## Métodos

### *Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e ópticas do papel*

Para determinação das propriedades físicas, mecânicas e ópticas da polpa as amostras foram refinadas em laboratório, utilizando moinho PFI e polpa com 10% de consistência. Testes físicos e mecânicos foram feitos utilizando folhas feitas no laboratório de acordo com normas padrões da TAPPI (Tabela 2) após o condicionamento da polpa por 24 h em uma sala de 50 ± 2% de umidade relativa e temperatura de 23 ± 1 °C.

**Tabela 2:** Procedimentos analíticos para a caracterização das propriedades, ópticas, físicas e mecânicas das polpas branqueadas.

Refinamento da polpa	T248 sp-08
Formação de folhinhas para os testes físicos das polpas	T205 om-81
Volume específico aparente (VEA)	T220 sp-01
Gramatura do papel	T410 om-08
Índice de Rasgo do papel	T414 om-98
Índice de Tração do papel	T494 om-01
Opacidade	T519 om-06
Índice de retenção de água (IRA)	Weise e Paulapuro (1998)
Coeficiente de dispersão de luz	T1214 sp-98
Resistência a drenagem (°SR)	T 200 sp-01

#### *Análise estatística*

As análises estatísticas dos resultados dos testes físico-mecânico das polpas branqueadas foram feitas com auxílio dos softwares Statistica 6.0 e Microsoft Excel 2007. Os resultados obtidos com a realização dos tratamentos foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares.

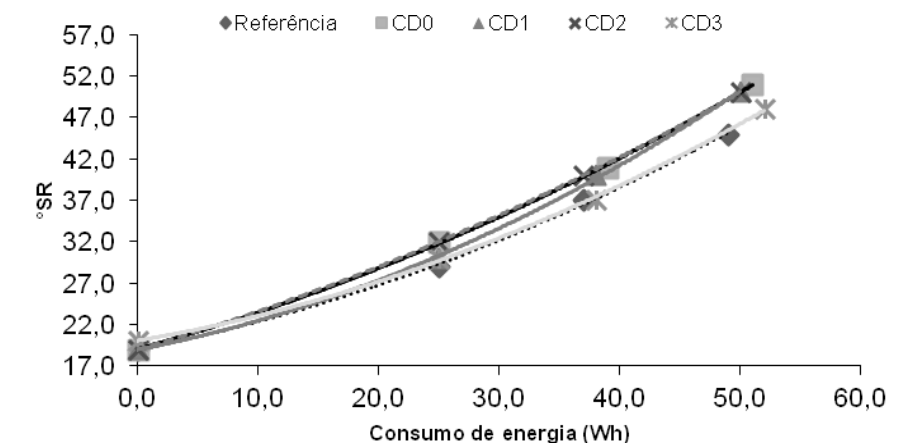
As equações foram comparadas, a fim de se verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, foram testadas quais se diferiam. As equações de regressão estão nos quadros 6-13 no apêndice B. As hipóteses testadas foram: H0: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e H1: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

## Resultados e Discussão

### *Propriedades do papel*

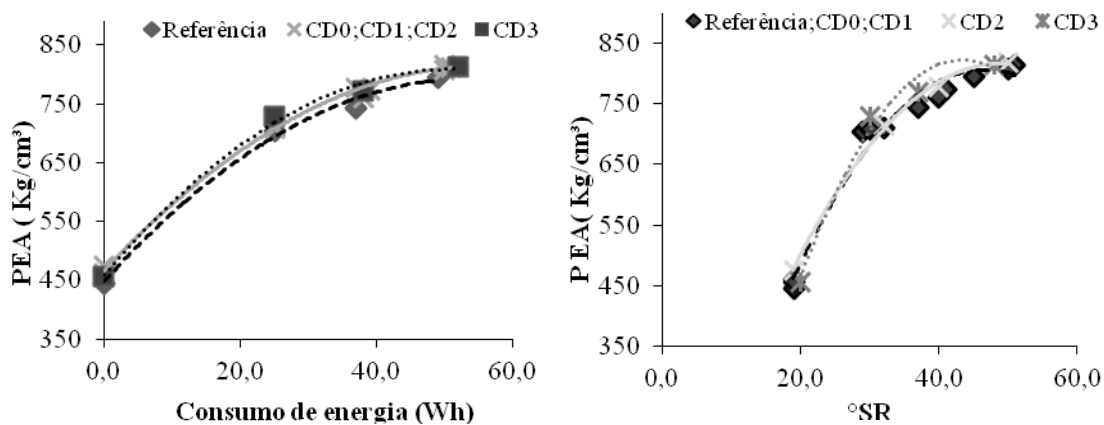
Os papéis de imprimir e escrever exigem polpas de alta resistência à tração para resistir às forças que o papel sofre durante a fabricação e utilização em máquinas de alta velocidade, além de boas propriedades de impressão. A opacidade é outra propriedade importante, pois o processo de impressão pode ocorrer em ambos os lados da folha. O papel das xilanas durante a refinação e nas propriedades de papel tem sido amplamente estudado, pois as xilanas têm efeito muito significativo na qualidade do papel de imprimir e escrever (ANJOS et al, 2005, MOLINA et al, 2008; BHADURI et al, 1995.). Porém, a deposição de xilanas na deslignificação com oxigênio a partir do licor negro é ainda pouco estudada.

A Figura 1 mostra que o mesmo grau Schopper Riegler ( $^{\circ}$ SR) foi alcançado pelas polpas especiais (com licor adicionado) com menos energia do que a exigida pela referência. Todas as curvas foram estatisticamente diferentes segundo o teste de identidade de modelos com 5% de probabilidade (ver apêndice).

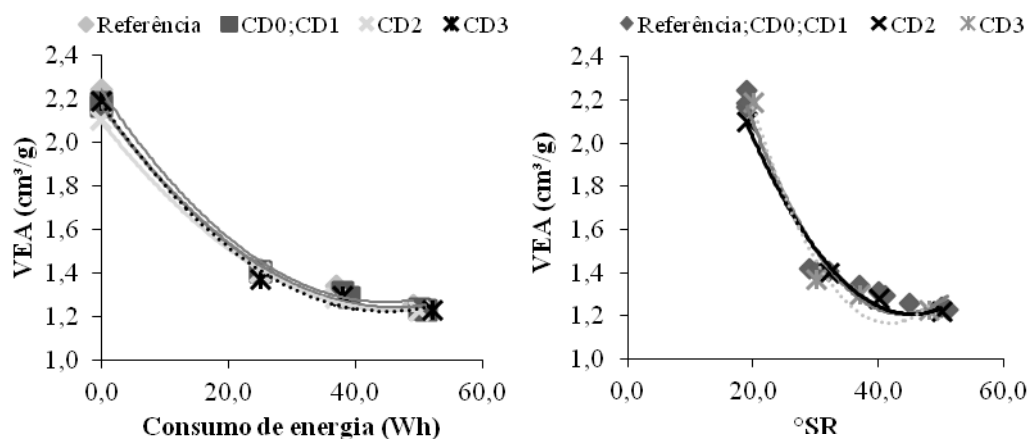


**Figura 2:** Resultados de resistência a drenagem ( $^{\circ}$ SR) em função do consumo de energia.

Tem sido relatado (ANJOS et al., 2005, MOLINA et al., 2008;.. BHADURI, et al., 1995.) que polpas com alto teor de hemicelulose tendem a formar papéis com maior densidade e menor volume. A Figura 3 indica que para a demanda de baixa energia, polpas com maior conteúdo de xilanas formam papéis mais densos. Por outro lado, essa tendência não foi observada quando o gráfico foi feito contra Schopper Riegler. Tendências semelhantes no sentido oposto foram observadas para o volume específico aparente do papel (Fig. 4).

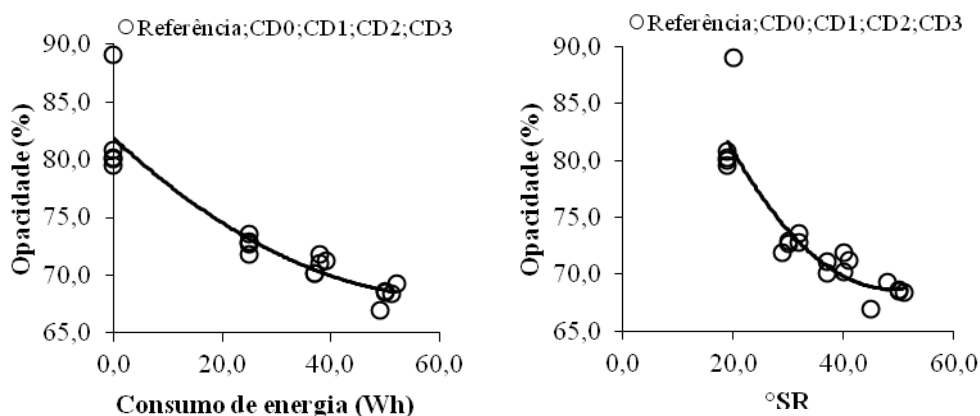


**Figura 3:** Resultados do peso específico aparente (PEA) em função do consumo de energia e em função da resistência a drenagem (°SR).



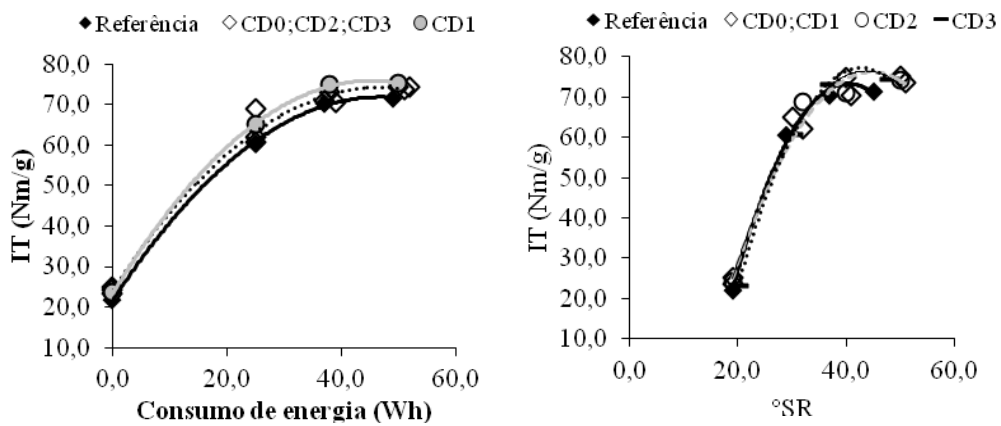
**Figura 4:** Resultados do volume específico aparente (VEA) em função do consumo de energia e em função da resistência a drenagem (°SR).

A opacidade é uma importante propriedade dos papéis de impressão e escrita, já que muitos deles passam em diversos processos de impressão, e eles têm que ser opaco o bastante para que, o que é impresso em um lado não pode ser visto claramente no outro lado da folha. Todas as curvas foram estatisticamente iguais segundo o teste de identidade de modelos com 5% de probabilidade, logo a deposição de xilanas não influenciou na opacidade da polpa (Figura 5).

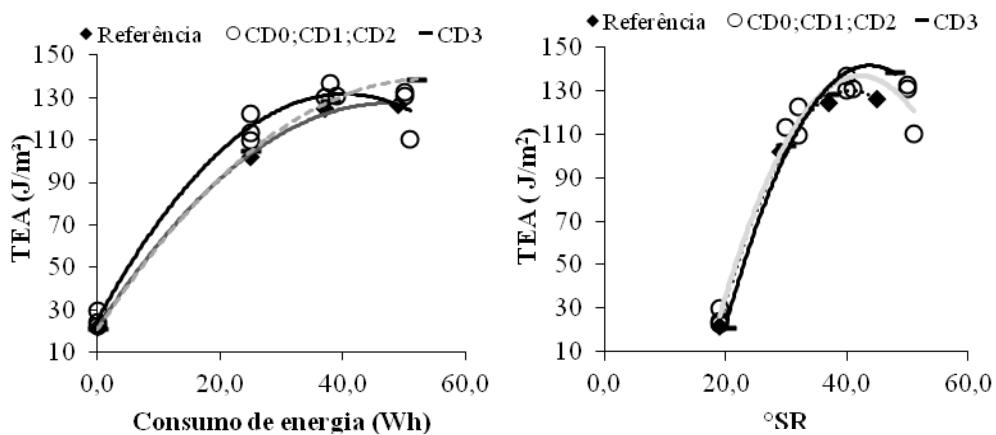


**Figura 5:** Resultados de opacidade em função do consumo de energia e em função da resistência a drenagem (°SR).

Muitos estudos (MOLIN e TEDER, 2002; SIHTOLA e BLOMBERG, 1975; SCHÖNBERG et al., 2001; SJÖBERG et al., 2002) mostram que xilanas aumentam o índice de tração. O índice de tração mostra como o papel irá se comportar em seu processo de fabricação, que é baseado nas forças de tração. A melhoria dos índices de tração resulta do aumento da área superficial (causado pela fibrilação externa e pelo entumescimento das fibras) e da flexibilidade das fibras, que favorecem as suas interligações. A figura 6 mostra que as polpas com adição de licor tiveram uma melhor tração para um mesmo consumo de energia quando comparadas com a polpa referência, a mesma tendência é vista quando se compara a tração com a resistência a drenagem. O mesmo comportamento pode ser visto na Energia de Deformação na Tração (TEA) (Fig. 7). TEA mostra o trabalho feito quando uma amostra de papel é forçada a romper em tensão sob condições descritas. Os papéis contendo xilanas necessitam de maior tensão para rompê-los. Estes resultados corroboram os de Liitia et al (2005) e Kersavage (1973), que atribuem às hemiceluloses um papel de matriz de transferência de força. Parece que as xilanas depositadas externamente dividem a tensão aplicada, assim mais trabalho é necessário para ruptura da folha.



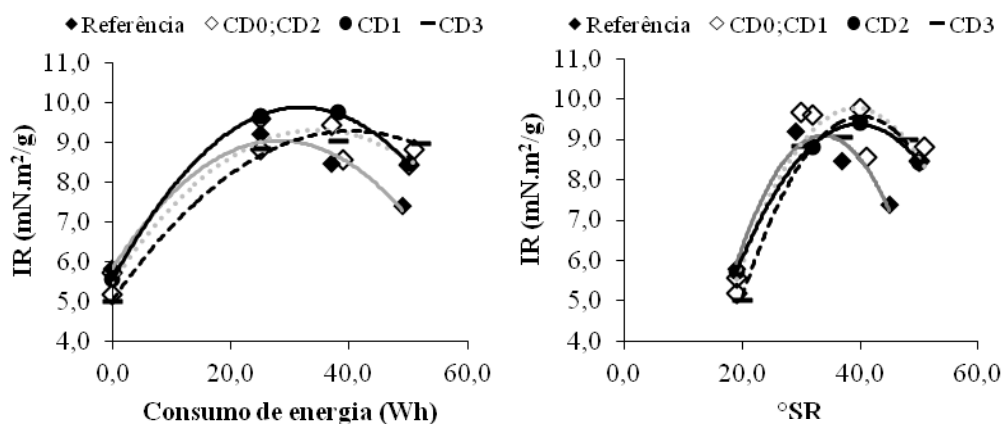
**Figura 6:** Resultados de índice de tração (IT) em função do consumo de energia e em função da resistência à drenagem (°SR).



**Figura 7:** Resultados de Energia de deformação na tração (TEA) em função do consumo de energia e em função da resistência à drenagem (°SR).

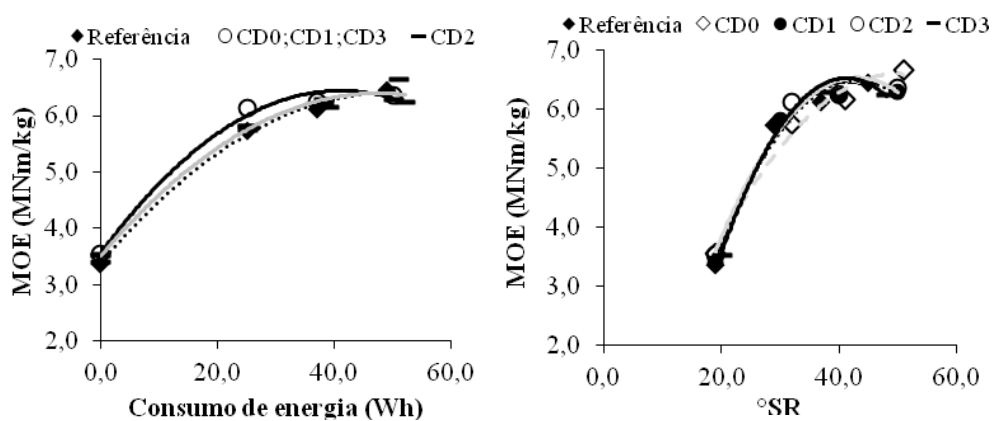
Outra propriedade que mostra uma função importante para papéis de escrever e imprimir é o índice de rasgo. O índice de rasgo está intimamente relacionado com a integridade da parede celular da fibra, número de fibras, ligações internas das fibras (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000). A força necessária para rasgar a amostra sob condição de teste é obtida da divisão do valor do trabalho executado pela distância total de rasgo na qual a força é aplicada (SABIONI e OLIVEIRA, 2000). A figura 8 mostra que as polpas tratadas apresentaram, em geral, valores de índice de rasgo maior que o da referência. O maior número de ligações feito pelas fibras da amostra tratada com licor negro assegurou a manutenção desta propriedade sendo assim demonstrado que a resistência individual das fibras não foi afetada nas polpas que tiveram a deposição de xilanas na medida em que se aumenta a energia

consumida. A mesma tendência é vista quando se compara o índice de rasgo com a resistência a drenagem.



**Figura 8:** Resultados de Índice de rasgo (IR) em função do consumo de energia e em função da resistência a drenagem (°SR).

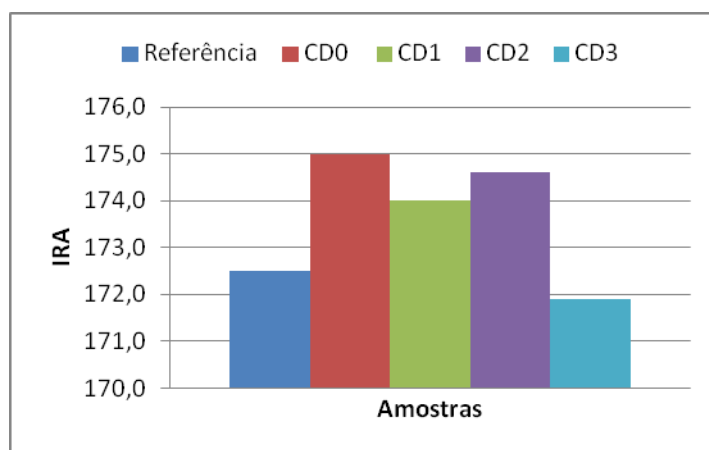
O módulo de elasticidade específico (MOE) indica a rigidez da fibra. A Figura 9 mostra que as polpas contendo xilanas depositadas melhoraram os valores de MOE em relação à referência. Postula-se que a estrutura mais linear com grupos de menor cadeia lateral das xilanas do licor negro ajuda a tornar a folha mais rígida. O valor do MOE é aumentado na medida em que se aumenta a energia consumida, a mesma tendência é vista quando o MOE é correlacionado com a resistência a drenagem.



**Figura 9:** Resultados de módulo de elasticidade específico (MOE) em função do consumo de energia e em função da resistência a drenagem (°SR).

O índice de retenção de água (IRA) é usado para avaliar a capacidade das fibras (parede celular e lúmen) de reter água quando submetida a uma forte ação centrífuga. De acordo com os resultados apresentados por alguns autores, os valores observados de IRA

parece variar coerentemente com a resistência a drenagem da polpa, expressa pelo °Schopper-Riegler (STORK et al., 1995; VIDAL et al., 1998), quando se compara polpas da mesma natureza. A evolução do IRA (e conseqüentemente a sua relação com a flexibilidade das fibras) depende do mecanismo que controla a retenção da água nas fibras durante o escoamento (ABITZ e LUNER, 1995). De acordo com a Figura 10 a maioria das polpas com xilanas depositada tiveram um maior índice de retenção de água quando comparadas com a polpa referência.



**Figura 10:** Resultados de Índice de Retenção de Água (IRA) das folhas com xilanas depositadas e da folha referência.

### *Conclusão*

- ✓ A resistência à drenagem, e as propriedades influenciadas diretamente pelas ligações interfibras, como índice de tração e resistência ao rasgo, aumentaram com o incremento do teor de xilanas.
- ✓ As amostras com xilanas depositada necessitaram de mais energia para drenar a água da polpa.
- ✓ A deposição de xilanas nas polpas não alterou a opacidade das folhas.
- ✓ As folhas com xilanas depositadas tiveram maior índice de retenção de água.

### *Referências*

ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R.; 2005. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto. 5º Congresso Florestal Nacional, In **Actas das comunicações**, Rui Silva e Fernando Páscoa Editores.



ANNERGREN, G.; RYDHOLM, S.; VARDHEIM, S. Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps. **Svensk Papperstidning**. v. 66, n. 6, p. 196-210, 1962.

BHADURI, S. K.; GHOSH, I.N.; DEB SARKAR N. L. Ramie hemicelullose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp. **Industrial Crops and Products**. V.4 1995 p. 79-84.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. "Significance of Xylan and Glucomannan in the Brightness Reversion of Kraft Pulps", **Tappi J.**, 80(6):165 (1997).

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. "Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp", **Tappi J.**, 78(11):125 (1995).

CASTANHO, C.G and OLIVEIRA, R.C. Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papeis reciclados. In: **Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP**, 33., 2000, São Paulo. Proceedings...São Paulo: ABTCP.2000

D'ALMEIDA, M. L. O **Celulose e papel**. Tecnologia de fabricação do papel. 2. Ed., v. 2, São Paulo: IPT, 1988. 403p.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. **Cellulose**, 10:325-334, 2003.

ERIKSSON, E.; SJÖSTRÖM, E.. Influence of acidic groups on the physical properties of high-yield pulps. **Tappi**. v. 51, n.1,p. 56-59, 1968.

KERSAVAGE, P. Moisture content effect on tensile properties of individual Douglas-fir latewood tracheids. **Wood and Fiber** 5 (2): 105-117 (1973).

KIM, C.; PAGE, D.; EL-HOSSEINY, F.; LANCASTER, A. The mechanical properties of single wood pulp fibers. **Journal of Applied Polymer Science** 19 (6): 1549-1562 (1975).

LAINEN, J. **The effect of cooking and bleaching on the surface chemistry and charge properties of kraft pulp fibres**. Doctorate Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 55 p. `1996.

LIITI, T.; HORTLING, B.; HONKONEN, P.; SNECK, A.; JOUTSIMO, O.; TAMMINEN, T. Fiber morphology responsible for restricted solubility of softwood kraft pulp in LiCl/DMAc. **13th ISWFPC** Vol. 3: 371-375 (2005).

MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicelullose ratio for pulp strength, **Nord. Pulp Paper Res. J.** v. 17, n. 1, p. 14, 2002.

MOLINA, E. M. A. ; MOGOLLÓN, G. ; COLODETTE, J. L.. Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucalyptus spp.. In: **Congreso**

**Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel**, 2008, Guadalajara. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel - CIADICYP, 2008.

PETTERSSON, S.E.; RYDHOLM, S.A. (1961) Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. *Sven. Paperstidn.* 64:4-17.

REDEKO, B. V. P. Companhia Florestal Monte Dourado, sobre o mecanismo de refinação. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, XVII. **Anais...**, São Paulo, 1984, p. 579-597.

REGAZZI, A. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**. Viçosa, v. 40, n. 228, p. 176-195, 1993.

REINER, F. J. M. Mecanismo de ligação entre fibras e a importância do refino. **O Papel**, São Paulo, v. 55, n. 1, p. 29-32, 1994.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCGHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. **Holzforschung** v. 55, p. 639-644, 2001.

SIHTOLA, H.; BLOMBERG, L. Hemicelluloses precipitated from steeping liquor in the viscose process as additives in papermaking. **Cellul. Chem. and Technol.** v. 9, n. 5, p. 555-560, 1975.

SJÖBERG, J.; KLEEN, M.; DAHLMAN, O.; AGNEMO, R.; SUNDVALL, H. Analysis of carbohydrate and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking process. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. v. 17, p. 295-301, 2002

SKOWRONSKI, J.; BICHARD, W. Fibre-to-fibre bond in paper. Part 1. Measurements of bond strength and specific bond strength. **Journal of Pulp and Paper Science**, 13(5): 165j-169j, 1997.

WALLIS A.F.A.; WEARNE R.H.; WRIGHT P.J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, **Appita Journal** 49 (1996) 258-262.

## CONCLUSÕES GERAIS

- ✓ Todos os licores utilizados na pré-O<sub>2</sub> promoveram um aumento no teor de xilanas da polpa (até 16%), conseqüentemente um aumento no rendimento desta etapa (até 8%).
- ✓ O número kappa e a alvura tiveram grande influência da dosagem de licor adicionado durante a pré-O<sub>2</sub>, o que fez com que durante o branqueamento das polpas com maiores dosagens de DQO adicionadas tivessem um maior consumo de dióxido de cloro na etapa final do branqueamento.
- ✓ A deposição de xilanas durante a deslignificação com oxigênio mostrou ser tecnicamente atrativa para aumento de rendimento na linha de fibras e ocorre um aumento na resistência à tração e ao rasgo resultando em papéis mais resistentes.
- ✓ As xilanas depositadas a partir do licor negro foram menos estáveis ao longo da sequência de branqueamento, com os piores resultados alcançados para as amostras que utilizaram o licor CD3.
- ✓ As amostras com dosagem de DQO = 500 kg/tas de licor tiveram a tendência de ter os piores resultados de rendimento do processo, maior número kappa, menor alvura, maior consumo de reagentes durante o branqueamento.
- ✓ Os ganhos de produtividade e teor de xilanas mostram a viabilidade do processo, que pode ser realizado nas etapas de deslignificação com oxigênio existente nas fábricas de celulose.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A

Quadro 1. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com referência.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento				
	D*	(EP)	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-
Fator kappa	0,24	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	23,5	-	0,7	1,5	3,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	0,8	-
pH final	3,9	11,3	5,7	5,1	4,8
Consumo de Reagentes, %	99,6	99,9	99,3	99,3	99,4
Número Kappa	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	83,3	88,5	89,9	90,3	90,5
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,6	86,5	86,8
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,3	3,8	3,7
Viscosidade (kg/dm <sup>3</sup> )	-	-	-	-	-

Quadro 2. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD0 e DQO = 200 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	24,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,3	11,4	5,2	5,0	5,0	4,9
Consumo de Reagentes, %	99,3	100,0	96,5	99,5	98,9	95,0
Número Kappa	-	2,6	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	81,0	86,8	90,3	90,6	91,0	91,8
Alvura O.D., % ISSO	-	-	87,1	87,3	87,9	88,9
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,2	3,3	3,1	2,9
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 3. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD0 e DQO = 300 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	26,2	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,3	11,4	5,0	4,9	4,9	5,2
Consumo de Reagentes, %	99,3	100,0	95,2	99,9	99,3	92,5
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	80,3	85,7	90,0	90,5	90,9	91,6
Alvura O.D., % ISSO	-	-	86,8	87,4	87,7	88,5
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,2	3,1	3,2	3,1
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 4. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD0 e DQO = 400 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	27,8	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,2	11,2	5,3	4,8	4,8	5,0
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	79,3	84,4	89,7	90,0	90,2	90,4
Alvura O.D., % ISSO	-	-	86,2	86,7	86,9	87,2
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,5	3,3	3,3	3,2
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 5. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD0 e DQO = 500 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	28,6	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,1	11,3	5,5	5,0	5,2	4,8
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	97,0	98,0	98,5	100,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	78,2	83,7	89,4	89,7	90,0	90,2
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,5	86,6	86,9	87,3
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,9	3,1	3,1	2,9
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 6. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD1 e DQO = 200 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	25,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,1	11,3	5,3	5,3	5,2	5,0
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	98,0	98,3	98,8	97,9
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	81,6	86,3	90,1	90,3	90,6	90,9
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,5	86,2	86,6	86,9
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,6	4,1	4,0	4,0
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 7. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD1 e DQO = 300 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	25,9	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,0	11,4	5,0	5,4	5,2	5,4
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	95,2	98,5	96,5	96,9
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	79,0	84,7	89,4	89,9	90,1	90,4
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,1	85,8	86,1	86,3
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,3	4,1	4,0	4,1
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 8. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD1 e DQO = 400 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	26,4	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,2	11,3	5,5	4,9	4,8	5,0
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	97,5	100,0	100,0	99,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	77,0	81,8	88,4	88,7	89,3	89,7
Alvura O.D., % ISSO	-	-	84,4	85,3	85,8	86,3
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,0	3,4	3,5	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-



Quadro 9. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD1 e DQO = 500 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	27,6	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,2	11,4	5,5	5,3	4,9	4,9
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	98,2	98,8	100,0	100,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	76,10	81,5	88,1	88,5	89,0	89,5
Alvura O.D., % ISSO	-	-	84,0	84,9	85,6	86,0
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,1	3,6	3,4	3,5
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 10. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD2 e DQO = 200 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	27,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,1	11,4	5,2	5,1	5,0	5,3
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	97,0	99,4	98,5	98,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	74,0	84,8	90,2	90,5	90,8	91,0
Alvura O.D., % ISSO	-	-	86,0	86,4	86,9	87,1
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,2	4,1	3,9	3,9
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 11. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD2 e DQO = 300 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	29,8	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,1	11,4	5,5	5,5	5,4	5,5
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	95,8	99,2	98,1	97,3
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	72,6	83,5	90,0	90,3	90,6	90,8
Alvura O.D., % ISSO	-	-	86,2	86,5	87,1	87,4
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,8	3,8	3,5	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 12. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD2 e DQO = 400 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	30,2	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,6	11,1	5,0	5,0	4,8	4,9
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	98,8	99,2	99,4	99,5
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	71,9	83,0	89,5	90,0	90,3	90,6
Alvura O.D., % ISSO	-	-	86,2	86,8	87,1	87,8
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,3	3,2	3,2	2,8
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 13. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD2 e DQO = 500 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	31,7	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,3	11,1	5,4	4,7	4,7	4,8
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	68,5	81,0	89,0	89,5	89,9	90,3
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,3	86,0	86,5	86,9
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,7	3,5	3,4	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 14. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD3 e DQO = 200 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	29,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,2	11,4	5,6	5,3	5,5	5,2
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	97,1	98,4	99,0	97,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	70,0	84,9	89,5	89,8	90,0	90,3
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,5	85,7	86,0	86,4
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,0	4,1	4,0	3,9
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 15. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD3 e DQO = 300 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	33,1	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,2	11,4	5,8	5,6	5,5	5,6
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	96,5	98,9	98,9	96,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	67,3	81,3	89,1	89,6	89,9	90,2
Alvura O.D., % ISSO	-	-	85,3	86,1	86,5	86,8
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,8	3,5	3,4	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 16. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD3 e DQO = 400 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	24,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,3	10,9	5,4	5,0	4,9	5,0
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	97,5	100,0	99,2	99,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	66,8	80,5	88,4	88,9	89,5	89,8
Alvura O.D., % ISSO	-	-	84,8	85,4	86,0	86,4
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	3,6	3,5	3,5	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

Quadro 17. Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência D\*(EP)D da polpa com licor CD3 e DQO = 500 kg/tas.

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	D*	(EP)	D	D	D	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Tempo, min	120	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	95	80	75	75	75	75
Pressão, bar	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> , Kg/tas	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	<b>0,24</b>	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	37,0	-	10,0	15	20,0	25,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/tas	4,0	8,0	0,5	1,0	2,0	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	-	-	-	-	-	-
pH final	4,0	10,7	5,2	5,0	5,1	5,0
Consumo de Reagentes, %	100,0	100,0	98,0	100,0	100,0	100,0
Número Kappa	-	-	-	-	-	-
Alvura A.D., % ISSO	63,0	77,2	87,5	88,3	88,9	89,4
Alvura O.D., % ISSO	-	-	83,5	84,9	85,5	86,0
Reversão de Alvura, % ISSO	-	-	4,0	3,4	3,4	3,4
Viscosidade, cP	-	-	-	-	-	-

## APÊNDICE B

**Quadro 1: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa referência branqueada.**

	Referência			
	0	2000	3000	4000
Número de revoluções	0	2000	3000	4000
Consumo de energia (Wh)	0	25	37	49
°SR	19	29	37	45
Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	64,3	63,9	65,2	64,9
Índice de tração (N.m/g)	21,8	60,5	70,3	71,5
Índice de arrebentamento (Kpa.m <sup>2</sup> /g)	0,8	3,7	4,4	4,6
Índice de rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)	5,8	9,2	8,5	7,4
Espessura (µm)	144,4	91,2	86,4	80,8
PEA (kg/cm <sup>3</sup> )	446,3	705,0	744,1	795,6
VEA (cm <sup>3</sup> /g)	2,2	1,4	1,3	1,3
Tensile Energy Absorption (J/m <sup>2</sup> )	21,9	101,7	124,5	126,3
MOE (MN.m/Kg)	3,4	5,7	6,1	6,4
Opacidade (%)	79,6	71,9	70,1	67,0
Coefficiente de dispersão, m <sup>2</sup> /kg	46,25	31,85	28,96	25,66
IRA	172,5			

**Quadro 2: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa CD0 200 branqueada.**

	CD0 200			
	0	2000	3000	4000
Número de revoluções	0	2000	3000	4000
Consumo de energia (Wh)	0	25	39	51
°SR	19	32	41	51
Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	64,7	64,1	64,3	64,5
Índice de tração (N.m/g)	25,0	62,1	70,6	73,7
Índice de arrebentamento (Kpa.m <sup>2</sup> /g)	1,0	3,5	4,3	4,8
Índice de rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)	5,2	9,6	8,5	8,8
Espessura (µm)	139,2	90,4	83,0	79,0
PEA (kg/cm <sup>3</sup> )	461,9	711,2	774,5	813,7
VEA (cm <sup>3</sup> /g)	2,2	1,4	1,3	1,2
Tensile Energy Absorption (J/m <sup>2</sup> )	29,7	109,6	130,5	110,4
MOE (MN.m/Kg)	3,6	5,8	6,2	6,7
Opacidade (%)	80,2	72,8	71,2	68,4
Coefficiente de dispersão, m <sup>2</sup> /kg	47,0	33,3	30,8	27,4
IRA	175,0			

**Quadro 3: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa CD1 200 branqueada.**

	<b>CD1 200</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	25	38	50
<b>°SR</b>	19	30	40	50
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	65,6	65,0	64,5	64,5
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	23,5	65,1	74,9	75,2
<b>Índice de arrebentamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	1,0	3,5	4,3	4,7
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	5,6	9,7	9,8	8,5
<b>Espessura (µm)</b>	140,6	90,6	84,4	79,6
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	457,2	709,6	762,1	807,7
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,1	1,4	1,3	1,2
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	22,7	113,2	136,7	132,6
<b>MOE (MN.m/Kg)</b>	3,4	5,8	6,2	6,3
<b>Opacidade (%)</b>	80,8	72,95	71,9	68,7
<b>Coefficiente de dispersão, m<sup>2</sup>/kg</b>	47,6	32,4	31,3	27,7
<b>IRA</b>	174,0			

**Quadro 4: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa CD2 200 branqueada.**

	<b>CD2 200</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	25	37	50
<b>°SR</b>	19	32	40	50
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	64,8	63,9	63,0	63,1
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	24,1	68,9	71,0	74,4
<b>Índice de arrebentamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	1,0	3,9	4,5	4,8
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	5,7	8,8	9,4	8,4
<b>Espessura (µm)</b>	135,0	90,0	82,6	78,6
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	476,6	714,3	778,4	817,9
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,1	1,4	1,3	1,2
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	24,2	122,6	130,1	130,9
<b>MOE (MN.m/Kg)</b>	3,5	6,1	6,2	6,4
<b>Opacidade (%)</b>	80,1	73,59	70,2	68,5
<b>Coefficiente de dispersão, m<sup>2</sup>/kg</b>	46,6	34,2	30,1	28,1
<b>IRA</b>	174,6			

**Quadro 5: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa CD3 200 branqueada.**

	CD3 200			
Número de revoluções	0	2000	3000	4000
Consumo de energia (Wh)	0	25	38	52
°SR	20	30	37	48
Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	65,1	63,1	63,9	63,3
Índice de tração (N.m/g)	23,2	60,9	73,3	74,5
Índice de arrebentamento (Kpa.m <sup>2</sup> /g)	1,0	3,4	4,0	4,5
Índice de rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)	5,0	8,8	9,1	9,0
Espessura (µm)	140,8	88,2	83,4	79,0
PEA (kg/cm <sup>3</sup> )	456,6	729,4	771,3	813,9
VEA (cm <sup>3</sup> /g)	2,2	1,4	1,3	1,2
Tensile Energy Absorption (J/m <sup>2</sup> )	21,0	104,8	128,2	138,6
MOE (MN.m/Kg)	3,5	5,8	6,3	6,3
Opacidade (%)	89,0	72,7	71,1	69,3
Coefficiente de dispersão, m <sup>2</sup> /kg	79,3	33,4	30,7	29,1
IRA	172,0			

**Quadro 6: Equações de regressão ajustadas para o °SR, em função do consumo de energia (Wh)**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = 0,005x^2 + 0,2913x + 18,946$	99,90
CD0	$\hat{Y} = 0,0044x^2 + 0,3989x + 19,041$	99,97
CD1	$\hat{Y} = 0,0068x^2 + 0,2846x + 18,947$	99,94
CD2	$\hat{Y} = 0,004x^2 + 0,4194x + 19,001$	100
CD3	$\hat{Y} = 0,0056x^2 + 0,2457x + 20,058$	99,93

**Quadro 7: Equações de regressão ajustadas para o peso específico aparente (kg/cm<sup>3</sup>), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = -0,1196x^2 + 12,635x + 472,2$	99,59	Referência; CD0; CD1	$\hat{Y} = -0,4494x^2 + 41,913x - 171,48$	98,07
CD0; CD1; CD2	$\hat{Y} = -0,0911x^2 + 10,854x + 471,73$	99,14	CD2	$\hat{Y} = -0,3759x^2 + 36,83x - 85,962$	99,85
CD3	$\hat{Y} = -0,0854x^2 + 10,502x + 456,12$	99,76	CD3	$\hat{Y} = -0,6555x^2 + 56,898x - 412,56$	98,36



**Quadro 8: Equações de regressão ajustadas para o TEA (J/m<sup>2</sup>), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = -0,0467x^2 + 4,4432x + 21,595$	99,86	Referência	$\hat{Y} = -0,2324x^2 + 18,83x - 251,33$	99,80
CD0;CD1;CD2	$\hat{Y} = -0,0657x^2 + 5,2869x + 25,288$	98,14	CD0;CD1;CD2	$\hat{Y} = -0,2054x^2 + 17,331x - 228,82$	97,99
CD3	$\hat{Y} = -0,0402x^2 + 4,3533x + 20,978$	100	CD3	$\hat{Y} = -0,2105x^2 + 18,453x - 262,96$	99,69

**Quadro 9: Equações de regressão ajustadas para o VEA (cm<sup>3</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = 0,0004x^2 - 0,038x + 2,0955$	99,48	Referência;CD0;CD1	$\hat{Y} = 0,0021x^2 - 0,1766x + 4,8542$	97,47
CD0; CD1	$\hat{Y} = 0,0004x^2 - 0,036x + 2,1517$	99,19	CD2	$\hat{Y} = 0,0013x^2 - 0,1152x + 3,8225$	99,38
CD2	$\hat{Y} = 0,0004x^2 - 0,0346x + 2,0797$	99,51	CD3	$\hat{Y} = 0,0016x^2 - 0,1375x + 4,2184$	96,86
CD3	$\hat{Y} = 0,0004x^2 - 0,0363x + 2,1851$	99,99			

**Quadro 10: Equações de regressão ajustadas para o índice de tração (Nm/g), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = -0,0229x^2 + 2,1422x + 21,743$	99,96	Referência	$\hat{Y} = -0,1122x^2 + 9,0506x - 109,21$	99,61
CD0;CD2;CD3	$\hat{Y} = -0,0227x^2 + 2,1324x + 24,234$	99,02	CD0;CD1	$\hat{Y} = -0,0778x^2 + 6,9476x - 78,945$	98,21
CD1	$\hat{Y} = -0,0255x^2 + 2,3141x + 23,474$	99,99	CD2	$\hat{Y} = -0,0847x^2 + 7,3943x - 84,903$	97,79
			CD3	$\hat{Y} = -0,104x^2 + 8,8988x - 113,01$	99,96

**Quadro 11: Equações de regressão ajustadas para o MOE (MN.m/Kg), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = -0,0012x^2 + 0,1219x + 3,377$	99,75	Referência	$\hat{Y} = -0,0061x^2 + 0,5035x - 3,9452$	98,33
CD0;CD1;CD3	$\hat{Y} = -0,0017x^2 + 0,1405x + 3,5567$	99,14	CD0	$\hat{Y} = -0,0031x^2 + 0,312x - 1,209$	98,81
CD2	$\hat{Y} = -0,0013x^2 + 0,1218x + 3,5045$	99,12	CD1	$\hat{Y} = -0,0053x^2 + 0,4531x - 3,2317$	98,31
			CD2	$\hat{Y} = -0,0051x^2 + 0,4388x - 2,9151$	97,97
			CD3	$\hat{Y} = -0,0066x^2 + 0,5413x - 4,6427$	99,43

**Quadro 12: Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência;CD0;CD1; CD2;CD3	$\hat{Y} = 0,0034x^2 - 0,4352x + 81,871$	87,44	Referência;CD0; CD1;CD2;CD3	$\hat{Y} = 0,0147x^2 - 1,4319x + 103,6$	83,38

**Quadro 13: Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh) e do °SR**

Amostras	Equações ajustadas (Consumo de energia)	R <sup>2</sup> (%)	Amostras	Equações ajustadas (°SR)	R <sup>2</sup> (%)
Referência	$\hat{Y} = -0,004x^2 + 0,2273x + 5,8381$	98,02	Referência	$\hat{Y} = -0,0146x^2 + 0,987x - 7,5436$	92,86
CD0;CD2	$\hat{Y} = -0,0032x^2 + 0,22x + 5,4986$	93,86	CD0,CD1	$\hat{Y} = -0,0104x^2 + 0,8144x - 6,1777$	89,15
CD1	$\hat{Y} = -0,0043x^2 + 0,2716x + 5,5544$	99,98	CD2	$\hat{Y} = -0,0086x^2 + 0,6789x - 4,0854$	99,93
CD3	$\hat{Y} = -0,0026x^2 + 0,2105x + 5,0445$	99,35	CD3	$\hat{Y} = -0,0109x^2 + 0,8745x - 8,0171$	97,12