

EDUARDO ANDRADE DE OLIVEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DAS SEQUÊNCIAS A/D(EP)DP E D(EP)DP PARA  
BRANQUEAMENTO DE POLPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

O48e  
2014  
Oliveira, Eduardo Andrade de, 1982-  
Estudo comparativo das sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP  
para branqueamento de polpa de eucalipto / Eduardo Andrade de  
Oliveira. – Viçosa, MG, 2014.  
ix, 45f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.36-40.

1. Eucalipto. 2. Polpa. 3. Branqueamento. 4. Papel.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia  
Florestal. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de  
Celulose e Papel - Profissional. II. Título.

CDD 22. ed. 634.973766

EDUARDO ANDRADE DE OLIVEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DAS SEQUÊNCIAS A/D(EP)DP E D(EP)DP PARA  
BRANQUEAMENTO DE POLPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de maio de 2014.

---

Rubens Chaves de Oliveira

---

Carolina Marangon Jardim

---

Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus e aos meus pais, Juarez e Geralda, pela minha existência.

À minha família, Bruna e Gabriel que foram forças essenciais para a realização deste trabalho e compreendem minha ausência.

À Companhia Suzano Papel e Celulose, aos gerentes, Fabricio José e Luiz Zynger pelo apoio no desenvolvimento dos trabalhos e resultados apresentados neste trabalho. Aos parceiros de trabalho Yoni Robles, Issamu Fukuda, Dimas Gomes, Roberto Nixon e Wellington Gambarine pela orientação no dia a dia para atingir os resultados.

Aos amigos do mestrado que acreditaram na realização deste projeto.

Ao professor Jorge Luiz Colodette e à Universidade Federal de Viçosa que não mediram esforços para realização deste mestrado, que é orientador deste trabalho.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira pela parceria nas aulas extras e por ser o coorientador da minha pesquisa.

Aos meus amigos Marileide, Johnny e André Mendes pelas informações e sugestões na elaboração do trabalho.

Agradecido ao Yoni Robles e ao Claudio Carneiro pelas orientações no trabalho de laboratório.

Muito grato à amiga Carolina Jardim na qual foi âncora para a realização deste trabalho.

Aos grandes amigos da área da celulose (GECEL) e manutenção (GEMAN) da Suzano, dos quais respeito e convivo diariamente na vida profissional.

## CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE QUADROS .....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT .....	ix
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Composição química da madeira .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1. Celulose .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.2. Hemiceluloses.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.3. Lignina .....</b>	<b>6</b>
<b>3.2. Processo de obtenção da polpa de celulose.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.1. Polpação .....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.2. Branqueamento da celulose .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.2.1. Tratamento ácido para remoção de ácidos hexenurônicos (HexA) ...</b>	<b>11</b>
<b>3.2.2.2. Alternativas ao tratamento ácido .....</b>	<b>14</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1. Material .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. Métodos .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2.1. Branqueamento.....</b>	<b>17</b>
<b>4.2.2. Avaliação das propriedades das polpas produzidas.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2.2.1. Propriedades tecnológicas das polpas .....</b>	<b>20</b>
<b>4.2.2.2. Propriedades físico-mecânicas das polpas .....</b>	<b>21</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>5.1. Avaliação das Sequências de Branqueamento .....</b>	<b>23</b>
<b>5.2. Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas .....</b>	<b>26</b>
<b>5.2.1. Volume específico aparente .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.2. Índice de Tração.....</b>	<b>28</b>
<b>5.2.3. Índice de Rasgo .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.4. Índice de Arrebetamento.....</b>	<b>30</b>
<b>5.2.5. Resistência à Passagem de Ar .....</b>	<b>30</b>
<b>5.2.6. Coeficiente de Espalhamento de Luz.....</b>	<b>31</b>

5.3. Avaliação econômica da substituição do estágio A/D por D .....	32
6. CONCLUSÕES .....	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36
ANEXOS .....	40
ANEXO 1 .....	41
ANEXO 2 .....	45

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura principal da celulose. Fonte: ALÈN, 2000. ....	4
<b>Figura 2.</b> Estrutura da galactoglicomana, principal hemicelulose presente nas espécies de coníferas. Fonte: SJOHOLM, 1999. ....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura da xilana, principal hemicelulose presente nas espécies de folhosas. Fonte: SJOHOLM, 1999. ....	5
<b>Figura 4.</b> Conversão do ácido 4-O-metilglicurônico em ácido hexenurônico das xilanas, durante a polpação kraft. Fonte: JIANG et al., 2000. ....	10
<b>Figura 5.</b> Perfil de alvura final versus consumo de cloro ativo no estágio D das polpas produzidas pelas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4). ....	23
<b>Figura 6.</b> Perfil do teor de ácidos hexenurônicos presente nas polpas produzidas pelas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4). ....	24
<b>Figura 7.</b> Perfil de viscosidade das polpas produzidas nas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4). ....	26
<b>Figura 8.</b> Curvas da propriedade volume específico aparente, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP. ....	27
<b>Figura 9.</b> Curvas da propriedade índice de tração, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP. ....	28
<b>Figura 10.</b> Curvas da propriedade índice de rasgo, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP. ....	29
<b>Figura 11.</b> Curvas da propriedade índice de arrebentamento, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP. ....	30
<b>Figura 12.</b> Curvas da propriedade resistência à passagem de ar, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP. ....	31

**Figura 13.** Curvas da propriedade coeficiente de espalhamento de luz, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.....32

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Características da polpa industrial pré-deslignificada com oxigênio coletada na Linha 2 da Suzano, unidade Mucuri-BA.....	17
<b>Quadro 2.</b> Condições de branqueamento utilizadas.....	19
<b>Quadro 3.</b> Procedimentos analíticos.....	21
<b>Quadro 4.</b> Procedimentos para avaliação das propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas produzidas para as sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP.....	22
<b>Quadro 5.</b> Retorno financeiro pela redução do consumo específico de cloro ativo no branqueamento das sequências avaliadas. ....	33

## RESUMO

OLIVEIRA, Eduardo Andrade de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2014. **Estudo Comparativo das Sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP para Branqueamento de Polpa de Eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Marcelo Cardoso.

Este estudo tem como objetivo realizar uma avaliação comparativa, em laboratório, entre as sequências de branqueamento A/D(EP)DP e D(EP)DP, visando verificar se é possível substituir o estágio A/D pelo D como alternativa para reduzir o consumo de químicos de branqueamento, em especial o dióxido de cloro, da sequência de branqueamento da Linha 2 da unidade Mucuri-BA, da Suzano Papel e Celulose. No estudo foi verificado que para polpas de eucalipto, as sequências D(EP)DP, utilizando fator kappa de 1,85 e 2,40, permitiram melhorar a performance do branqueamento, alcançando maiores valores de alvura, para uma mesma carga de cloro ativo. Foram verificadas reduções de cloro ativo equivalentes a 2,1 e 4,6%, devido a substituição do estágio A/D pelo D, com fatores kappa de 1,85 e 2,40, respectivamente. A substituição do estágio A/D por D não penalizou a remoção de ácidos hexenurônicos da polpa de celulose, não prejudicando a propriedade de reversão de alvura. Por outro lado, a substituição do A/D por D prejudicou a viscosidade da polpa branqueada, no entanto, propriedades físico-mecânicas da polpa, como volume específico aparente, índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebatamento, resistência à passagem de ar e coeficiente de espalhamento de luz mantiveram-se inalteradas, demonstrando que apesar da menor viscosidade não foram perdidas propriedades de resistência da polpa. Nesse cenário, industrialmente surge a proposição da substituição do estágio A/D por D. Para o estudo de caso avaliado, retornos financeiros estimados, devido a redução do consumo de cloro ativo, foram na ordem de R\$ 725 mil e R\$ 1,6 milhões, quando utilizados fatores kappa de 1,85 e 2,40, respectivamente.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Eduardo Andrade de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2014. **Comparative Study of A/D(EP)DP and D(EP)DP Bleaching Sequences for Eucalyptus Pulp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide and Marcelo Cardoso.

This present work aimed to perform a comparative evaluation of bleaching sequences, A/D(EP)DP and D(EP)DP, in laboratory, in order to replace A/D stage by D stage, as an alternative to reduce bleaching chemicals consumption, especially chlorine dioxide. It was established that D(EP)DP sequences, applying kappa factor of 1.85 and 2.40, improved the bleaching performance, reaching higher values of brightness for the same active chlorine charge. Active chlorine decreases of 2.1 and 4.6% were observed due to replacement of A/D by D stage, for kappa factor of 1.85 and 2.40, respectively. For the pulps produced, the stage replacement, A/D by D, did not affect the hexenuronic acid removal, not damaging the brightness reversion property. Moreover, the bleaching stage replacement decreased the pulp viscosity, however, physical-mechanical pulp properties, such as bulk, tensile index, tear index, burst index, air resistance, and scattering coefficient remained unchanged, indicating that despite the lower viscosity, the strength pulp properties were preserved. Industrially, due to this scenario is proposed a bleaching stage replacement, A/D by D. For this specific study, the financial estimated returns due to active chlorine consumption reduction, were in order of U\$ 325,00 and U\$ 715.500,00, when used kappa factor of 1.85 and 2.40, respectively.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria de polpa de celulose vem modificando e aperfeiçoando os seus processos fabris, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de produção, melhorar a qualidade de seus produtos e, também, atender às regulamentações ambientais.

A unidade fabril da Suzano Papel e Celulose, localizada em Mucuri-BA, produz aproximadamente 1,7 milhões tsa/ano de polpa branqueada de eucalipto em suas duas Linhas de produção, utilizando sequências do tipo ECF (*Elemental Chlorine Free*). As sequências de branqueamento utilizadas são D(EP)DP e A/D(EP)DP, para as Linhas 1 e 2, respectivamente.

As sequências de branqueamento das duas Linhas diferem apenas no primeiro estágio. A Linha 1 opera com a tecnologia D, na qual o branqueamento com dióxido de cloro ocorre em alta temperatura e baixo pH (em torno de 3,0). Já na sequência de branqueamento da Linha 2, o primeiro estágio A/D é iniciado com uma etapa de hidrólise ácida da polpa e, em seguida, é adicionado o dióxido de cloro, sem lavagem intermediária da polpa.

Tais sequências de branqueamento são também as mais utilizadas pelas plantas de branqueamento, nas mais modernas fábricas de polpa branqueada de eucalipto. A utilização de alta temperatura e pH ácido utilizados no primeiro estágio de ambas as sequências visa a remoção de ácidos hexenurônicos (HexA) presentes na polpa. Estes compostos são formados durante a etapa de polpação e contribuem para o número kappa da polpa. Sua remoção, desse modo, contribui para a redução do número kappa da polpa (VUORINEN et al., 1996). Os HexA também consomem reagentes de branqueamento como cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos,

aumentando os custos operacionais da planta de branqueamento. Além disso, podem contribuir para a maior reversão de alvura da polpa branqueada.

A tecnologia D, utilizada na sequência de branqueamento da Linha 1 da unidade Mucuri-BA, é uma prática consolidada devido a facilidade operacional e bons resultados tanto na qualidade do produto quanto na estabilidade dos parâmetros de controle operacional e, conseqüentemente, no consumo de reagentes químicos no branqueamento, especialmente o dióxido de cloro.

Por outro lado, não se observa a mesma eficiência no consumo de reagentes químicos no branqueamento, quando do uso do estágio A/D na Linha 2. Embora esta Linha seja mais moderna e tenha uma lavagem mais eficiente, evidenciada pelo menor valor de demanda química de oxigênio (DQO) da polpa pré-deslignificada com oxigênio que entra no processo de branqueamento, não apresenta redução expressiva no consumo de químicos do branqueamento.

Na literatura existe controvérsia entre as eficiências nos consumos de dióxido de cloro dos estágios D e A/D, fato este que motivou e fundamenta o presente estudo. No entanto, é unânime o reconhecimento do desempenho de ambas as tecnologias na deslignificação e alveamento da polpa celulósica.

## **2. OBJETIVOS**

Este estudo tem como objetivo realizar uma avaliação comparativa, em laboratório, entre as sequências de branqueamento D(EP)DP e A/D(EP)DP, visando verificar se é possível substituir o estágio A/D pelo D como alternativa para reduzir o consumo de químicos de branqueamento, em especial o dióxido de cloro, da sequência de branqueamento da Linha 2 da unidade da Suzano, Mucuri-BA. Também é objetivo do trabalho embasar o investimento para melhoria do processo e redução de custo variável do processo de obtenção de celulose branqueada na linha de fibras 2 da Suzano, Mucuri-BA.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Composição química da madeira

A madeira é composta basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio e sais inorgânicos. Dos elementos orgânicos são produzidos compostos macromoleculares, como celulose (40 a 50% da matéria seca), hemiceluloses (20 a 35%), lignina (20 a 30%) e compostos orgânicos de baixo peso molecular, conhecidos como extrativos (1 a 5%). A celulose forma o esqueleto, que é rodeado por substâncias com funções de suporte, as hemiceluloses e pectinas, e por materiais de revestimento e proteção, as ligninas, que também estão presentes na parede celular (SJÖSTRÖM, 1993).

##### 3.1.1. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na terra e contribui com cerca de 40 a 50% do peso total da madeira. São compostos por cadeias lineares formadas por unidades de  $\beta$ -D(1,4)-glicopiranosose equatorialmente orientadas, o que torna esta estrutura plana e muito estável (Figura 1). Em suas diversas condições ao longo do processo de produção, o que difere a celulose é o grau de polimerização (GP), que vai de 10.000 em madeiras nativas a 1.000 em uma polpa celulósica branqueada (ALÈN, 2000).

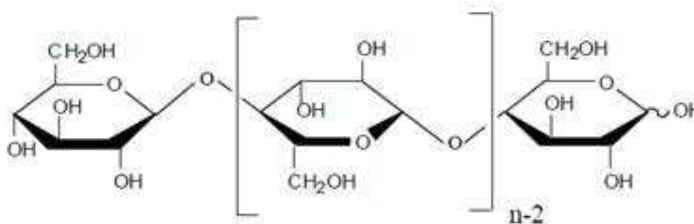
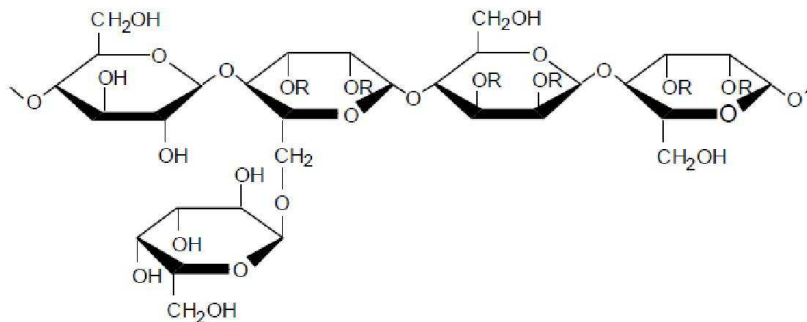


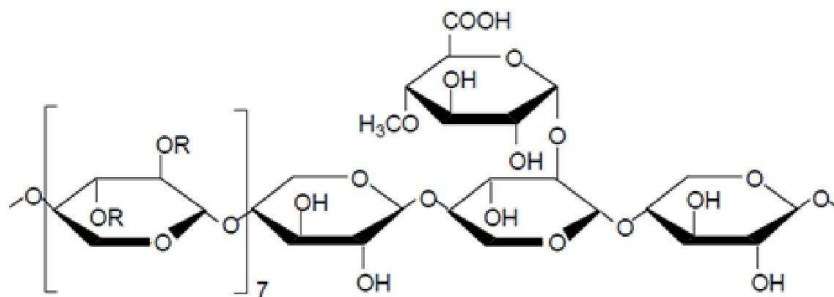
Figura 1. Estrutura principal da celulose. Fonte: ALÈN, 2000.

### 3.1.2. Hemiceluloses

Os demais polissacarídeos da madeira, que não celulose, são conhecidos coletivamente por hemiceluloses. Estas macromoléculas são heteropolímeros complexos, caracterizados por uma estrutura molecular com um considerável grau de ramificação e por isso sem a presença de regiões cristalinas, sendo então mais susceptível a hidrólise química em condições amenas. Nas espécies de coníferas hemiceluloses possuem um GP de aproximadamente 100 sendo a galactoglicomanana (Figura 2) a hemicelulose predominante, enquanto que nas espécies de folhosas hemiceluloses possuem um GP de aproximadamente 200, e as xilanas (Figura 3) são as principais hemiceluloses (SJOHOLM, 1999; PEREIRA JR, 2008).



**Figura 2.** Estrutura da galactoglicomanana, principal hemicelulose presente nas espécies de coníferas. Fonte: SJOHOLM, 1999.



**Figura 3.** Estrutura da xilana, principal hemicelulose presente nas espécies de folhosas. Fonte: SJOHOLM, 1999.

### **3.1.3. Lignina**

O papel biológico da lignina nas plantas vivas é formar, juntamente com a celulose e outros carboidratos da parede celular, um tecido de excelente resistência e durabilidade. Além disso, a lignina reduz a permeabilidade da parede celular à água, o que facilita seu transporte longitudinal na planta. A concentração de lignina na planta varia de 15 a 36%, mas além do teor de lignina na madeira, sua composição é um importante parâmetro para produção de celulose no que se refere à taxa de deslignificação, consumo de químicos e rendimento de polpa.

## **3.2. Processo de obtenção da polpa de celulose**

### **3.2.1. Polpação**

O objetivo da produção de polpas celulósicas é a remoção da lignina, que age como substância cimentante entre as fibras da madeira, para que se obtenham fibras celulósicas individualizadas, com alto rendimento e excelentes propriedades. Para atingir esse objetivo é fundamental o conhecimento da natureza química dos componentes da madeira e seus comportamentos químicos durante as operações de polpação.

As reações químicas da polpação alcalina da madeira podem ser classificadas como reações de quebra de ligações éter. Considerando que essas reações ocorrem num sistema aquoso, elas são classificadas como reações de hidrólise. O objetivo final da polpação consiste em quebrar um número suficiente de ligações éter na lignina de modo a causar a redução do tamanho molecular desse polímero, em tal extensão que os fragmentos possam ser dissolvidos e removidos pelo licor de cozimento, com mínima degradação dos carboidratos. Isso, entretanto, não pode ser completamente atingido, uma vez que um número significativo de

ligações éter nos carboidratos é inevitavelmente rompido, nas condições empregadas nos cozimentos alcalinos.

Os dois principais processos alcalinos para produção de celulose, os processos soda e kraft, consistem no cozimento dos cavacos de madeira com uma forte solução alcalina, para a separação e individualização das fibras. Em ambos os processos, o hidróxido de sódio é o principal agente químico do cozimento, sendo que no processo kraft o sulfeto de sódio é também utilizado. A presença de sulfeto no licor de cozimento kraft acelera a deslignificação possibilitando a exposição dos cavacos ao álcali por um período mais curto que no processo soda, o que resulta em polpas com resistência muito mais elevadas que as da polpa soda. As vantagens do sulfeto têm feito com que, praticamente, todas as fábricas que utilizam o processo soda, incorporem pelo menos uma pequena quantidade de sulfeto ao licor de cozimento.

As reações que ocorrem durante o cozimento resultam na degradação dos carboidratos e da lignina. A degradação da lignina, que age como uma substância cimento mantendo as fibras ligadas entre si, resulta em cavacos macios e facilmente desfibráveis. Quando o cozimento é completado, os cavacos cozidos são descarregados no tanque de polpa marrom, na forma de fibras individualizadas, que são lavadas para separação do licor negro residual.

Nos processos contínuos, os cavacos e o licor são introduzidos continuamente no digestor e encaminhados por zonas de temperaturas crescentes, até atingirem a temperatura máxima na zona de cozimento. Após atravessarem a zona de cozimento, os cavacos atingem a região de lavagem, na parte inferior do digestor, onde são submetidos a uma lavagem e, finalmente, são descarregados continuamente do digestor.

### **3.2.2. Branqueamento da celulose**

Após o processo de polpação kraft e pré-deslignificação com oxigênio, a polpa não branqueada ainda possui uma pequena fração de lignina residual (2 a 5%). Ao contrário da sua forma nativa, essa lignina remanescente apresenta coloração escura devido a mudanças na estrutura química ocorridas durante o cozimento da madeira. Adicionalmente, outras substâncias podem estar presentes (por exemplo, ácidos hexenurônicos, compostos resinosos, polifenóis, íons metálicos), além de impurezas oriundas da madeira e do próprio processo de polpação, conferindo uma coloração marrom à polpa.

No processo de produção de polpa celulósica branqueada, a etapa posterior ao processo de polpação é o branqueamento. Por definição, branqueamento é um processo químico aplicado a materiais celulósicos cujo objetivo principal é remover ou modificar as substâncias cromóforas, produzindo uma polpa celulósica com elevada alvura final.

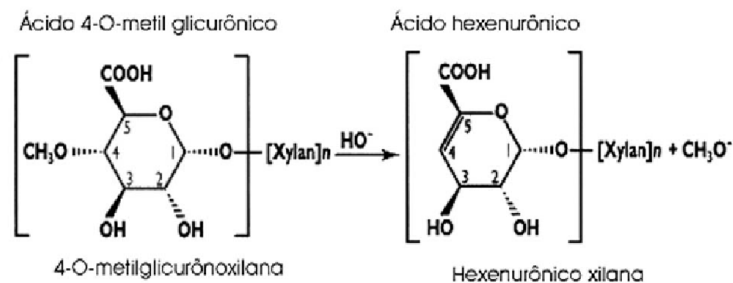
O branqueamento de uma polpa química consiste na remoção de substâncias que conferem cor à polpa (cromóforos) através da oxidação e extração dos cromóforos (principalmente lignina) com reagentes apropriados. Porém, esse processo químico de branqueamento deve ocorrer de forma equilibrada, garantindo a alvura necessária à polpa sem que ocorra sua degradação. Para evitar o comprometimento da qualidade da polpa, as condições e reagentes químicos empregados nas operações de branqueamento devem ser tais que seja mantida a alta estabilidade de alvura e haja mínima degradação dos carboidratos.

Uma sequência de branqueamento é constituída por múltiplos estágios, nos quais diferentes reagentes químicos e condições operacionais específicas são aplicadas. Isoladamente, um único estágio possui efeito limitado no alcance da

alvura final necessária para fins de comercialização (> 88% ISO). Em uma sequência de branqueamento, após cada estágio, ocorre uma etapa de lavagem da polpa, que remove as impurezas e conseqüentemente, aumenta a eficiência do estágio posterior. Além disso, o emprego da sequência de branqueamento é vantajoso no sentido de que cada reagente possui uma reatividade diferente e promove sinergismo no branqueamento.

A eficiência do branqueamento depende da sequência empregada e das características da polpa não branqueada como conteúdo e natureza dos cromóforos, conteúdo de metais e extrativos, etc. Lignina residual parcialmente degradada, complexos lignina-carboidratos (LCC's) e os ácidos hexenurônicos (HexA) constituem as diferentes fontes de cromóforos presentes na polpa. As características da polpa não branqueada são, por sua vez, influenciadas pelo tipo de madeira e o processo de cozimento.

A determinação do número kappa (exemplo, método SCAN-C1:77) é um importante parâmetro para medida indireta do teor de lignina na polpa química através do consumo de permanganato de potássio durante oxidação da polpa sob condições padrões. Além da lignina, HexA formados durante a polpação (Figura 4), à partir de ácidos 4-O-metilglicurônicos presentes nas cadeias de xilanas, também consomem permanganato de potássio e, portanto, contribuem com o número kappa. Pesquisas prévias com polpa kraft de madeira de bétula indicaram que 10  $\mu\text{mol}$  de HexA/kg polpa correspondem a 0,84 – 0,86 unidades de kappa (LI & GELLERSTEDT, 1997). A quantificação dos HexA na polpa pode ser feita por colorimetria (ZHU & CHAI, 2007).



**Figura 4.** Conversão do ácido 4-O-metilglicurônico em ácido hexenurônico das xilanas, durante a polpação kraft. Fonte: JIANG et al., 2000.

A eficiência do branqueamento é dada, usualmente, pela divisão do número de unidades de kappa reduzidos no branqueamento ( $\Delta$  kappa) e a demanda total de cloro ativo (CAT) para se atingir alvura de 90% ISO. Por exemplo, se para atingir  $\Delta$  kappa = 10, a demanda de cloro ativo total for de 35 kg/t<sub>sa</sub>, então a eficiência do branqueamento será de 0,350. Alternativamente, pode se utilizar o ganho de alvura ou o decréscimo do coeficiente de absorção de luz (K) da polpa em vez do número kappa. O número kappa mede o conteúdo de compostos presentes na polpa oxidáveis com KMnO<sub>4</sub>. Os principais componentes do número kappa são a lignina residual e os ácidos hexenurônicos (HexA). A lignina residual é a principal responsável pela cor da polpa, ou seja, ela contém os chamados grupos cromóforos, enquanto que os HexA não influenciam a cor da polpa, porém são leucocromóforos, que potencialmente podem gerar cor.

Durante o branqueamento da polpa, por menor que seja, sempre ocorre degradação da celulose. Caso essa degradação seja severa, as propriedades de resistência da polpa são comprometidas. O grau de degradação da celulose está diretamente relacionado ao tamanho médio do comprimento do polímero de celulose. A viscosidade da polpa é utilizada como um indicador da degradação da

celulose durante o branqueamento e, portanto, através da viscosidade, é possível inferir indiretamente nas propriedades de resistência da polpa, mesmo não havendo linearidade entre os parâmetros viscosidade e propriedades de resistência.

A seletividade mede a amplitude de degradação sofrida pelos carboidratos da polpa por unidade de número kappa removida após uma sequência de branqueamento. Assim, se a viscosidade da polpa no início do branqueamento for de 1100 dm<sup>3</sup>/kg e a de saída for 750 dm<sup>3</sup>/kg ( $\Delta$  viscosidade = 350 dm<sup>3</sup>/kg), a seletividade será de 0,035 (considerando  $\Delta$  kappa = 10).

Os HexA ligados às cadeias de xilana contribuem com uma fração do número kappa e atuam como sequestrantes de metais (DEVENYNS & CHAUVEHEID, 1997; LI & GELLERSTEDT, 1997). Em razão dos seus impactos negativos na estabilidade da alvura da polpa, os HexA têm sido considerado indesejáveis e, portanto, são removidos no branqueamento. Essa remoção de HexA deve ser seletiva de tal forma que sejam preservadas as cadeias de xilanas nas quais eles estão ligados. A permanência de hemiceluloses na polpa é vantajosa do ponto de vista de produção de papel de impressão. Hemiceluloses possuem afinidade natural pela celulose e resultam em papel cuja estrutura final apresenta boas propriedades de tração e umectabilidade. (SPIEGELBERG, 1966; LINDSTRÖM, 1992; SCHÖNBERG ET AL., 2005; KÖHNKE ET AL., 2008; SILVA ET AL., 2010). Além disso, perda de hemicelulose durante o branqueamento diminui o rendimento da polpa (SILVA et al., 2010).

### **3.2.2.1. Tratamento ácido para remoção de ácidos hexenurônicos (HexA)**

O tratamento da polpa com ácido tem sido realizado por muitos anos com vários propósitos investigativos como: i) remoção de metais antes dos estágios de

branqueamento por peróxido (ROTHENBERG & ROBINSON, 1980; BOUCHARD et al., 1995b; LAPIERRE et al., 1997) ii) ativação da lignina antes do branqueamento por peróxido (LAPIERRE ET AL., 1997) e iii) entre os dois estágios de deslignificação por oxigênio no chamado processo de deslignificação por oxigênio estendido (COLODETTE et al., 1995). Uma etapa ácida foi proposta como ativadora da lignina pelo rompimento das ligações éter, formando novos grupos hidroxila fenólicos livres (GELLERSTEDT & LINDFORS, 1987). Sabe-se que a lignina residual em polpas kraft está covalentemente ligada aos carboidratos através da ligação éter e outros tipos de ligações instáveis à hidrólise ácida. Dessa forma, a hidrólise ácida tem sido utilizada em tratamentos visando melhorar a eficiência do branqueamento isento de compostos a base de cloro (HOSOYA et al., 1993; IKEDA et al., 1993).

Após a identificação dos HexA (TELEMAN, 1995), foi proposto um método para remover o ácido hexenurônico da polpa usando o chamado tratamento por hidrólise ácida a quente (estágio A) (HENRICSON & PIKKA, 1996; VUORINEN et al., 1996a). As condições ideais para realização do estágio A foram dependentes do tipo de polpa, mas em geral, os valores de pH de 3-3,5, temperaturas de 85-105°C e o tempo de reação de 2-4 h foram consideradas condições adequadas. Cerca de 80% do HexA da polpa poderia ser removido da polpa de madeira de folhosas a 95°C, pH 3 e 120 min (HENRICSON & PIKKA, 1996).

A carga de resíduos orgânico e inorgânico (*carryover*) arrastada para o estágio A é significativa, especialmente em fábricas onde os equipamentos de lavagem da polpa marrom estão sobrecarregados. A lignina pode se condensar sob condições ácidas e elevada temperatura comuns no estágio A e isso afeta negativamente a branqueabilidade, não só pelo aumento no teor de lignina, mas também pela alta resistência das ligninas condensadas à degradação química.

Elevada carga de resíduo (24-26 kg DQO/tsa polpa) pode tornar o estágio A inócuo em termos de economia de produtos químicos (COLODETTE et al., 2006a). O resíduo (carryback) proveniente do estágio A para os chuveiros de lavagem da polpa marrom contribui com quantidades variáveis de lignina solúvel e compostos furanos, e isso também afeta o desempenho do estágio A.

A remoção dos ácidos hexenurônicos através do estágio A resulta numa significativa economia de dióxido de cloro no branqueamento ECF(VUORINEN et al., 1996b). As polpas branqueadas contendo estágio A contêm menor HexA residual e são menos propensas à reversão de alvura (BUCHERT et al., 1997; EIRAS et al., 2009). Além disso, tais polpas tendem a conter menos cloro ligado organicamente (OX) por causa do menor teor de HexA e do uso reduzido de dióxido de cloro. Como uma consequência, a reversão de alvura causada pelo OX também diminuiu (EIRAS et al., 2009). O baixo teor de OX é vantajoso para a produção de polpas do tipo ECF light. Por outro lado, o efluente do branqueamento de sequências contendo um Estágio A tem menos compostos orgânicos clorados (AOX) do que com as sequências convencionais (SUESS, 2010).

Apenas metade do conteúdo de HexA de uma polpa pode ser removido em um estágio A sem uma grave perda de viscosidade e produção de polpa. Por exemplo, um tratamento com pH 3, para 1,5 horas a 95°C vai normalmente diminuir HexA em cerca de 40 mmol/kg de polpa ou 4 unidades kappa (SUESS, 2010). Este benefício não é, por vezes, suficiente para justificar o investimento necessário para instalar um estágio A completo, incluindo um lavador. A economia de dióxido de cloro possivelmente não dará o retorno necessário. Por essa razão, o estágio A é frequentemente combinado com arranjos com dióxido de cloro, como as tecnologias A/D e D/A.

Em resumo, as principais vantagens da implementação de um estágio A são: a redução do consumo de oxidante eletrofílico ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , etc) e das necessidades cáusticas, com conseqüente redução de custos de branqueamento ECF, diminuição dos organoclorados na polpa e efluentes, aumentando a estabilidade e a alvura máxima da polpa, e minimização de traços de metais com conseqüente diminuição nas incrustações por oxalato de cálcio e demanda de quelante em branqueamento TCF (VUORINEN et al., 1996b). As principais desvantagens do estágio A são a demanda elevada de vapor e uma perda de viscosidade da polpa com perdas potenciais de propriedades de resistência se as condições não forem devidamente controladas (SILTALA et al., 1998) Os filtrados do estágio A também são mais difíceis de tratar do que os filtrados do branqueamento convencional (GOMES et al., 2007a)

### **3.2.2.2. Alternativas ao tratamento ácido**

Embora seja uma tecnologia eficiente e tenha baixo custo com reagente químico, o tratamento de hidrólise ácida, como um estágio único de branqueamento, não tem sido utilizado em grande escala devido não promover alveamento, deslignificação da polpa e requerer alto custo de capital para instalação.

Inúmeras plantas de branqueamento de polpa de eucalipto brasileiras utilizam no primeiro estágio da seqüência de branqueamento dióxido de cloro em alta temperatura (A/D e D) como alternativa para o estágio de hidrólise ácida isolado. No primeiro caso, realiza-se a hidrólise ácida da polpa e, em seguida, é adicionado o dióxido de cloro, sem lavagem intermediária da polpa. Já no segundo caso, o dióxido de cloro é utilizado no início do estágio. Em ambas tecnologias as condições operacionais são típicas de uma hidrólise ácida a quente.

O uso de estágio ácido combinado com dióxido de cloro (A/D) fundamenta-se no pleno sinergismo dos reagentes, ou seja, o pH da polpa proveniente da hidrólise ácida melhora o controle do estágio D subsequente (RATNIEKS et al, 2000). Além disso, o material orgânico formado no estágio ácido não consome dióxido de cloro (VUORINEN et al., 1999 e HENRICSON, 1997).

O dióxido de cloro é uma espécie eletrofílica que ataca, preferencialmente, os anéis aromáticos com grupos de hidroxílicos fenólicos livres da lignina. O uso de dióxido de cloro, em baixas temperaturas (40 a 60°C), no primeiro estágio de sequências de branqueamento ECF de eucalipto, foi muito comum devido sua seletividade e rapidez de reação com a lignina. No caso, ele substituiu o cloro em sequência de branqueamento para a produção de celulose convencional para reduzir os compostos organoclorados no efluente do branqueamento.

Atualmente, tem-se utilizado o dióxido em alta temperatura  $D_{hot}$  que é muito similar ao estágio D, exceto que a reação do dióxido de cloro com a celulose não branqueada é realizada em alta temperatura (90-95°C). Operando em alta temperatura a taxa de reação do dióxido de cloro com a lignina é mais rápida que com os HexA. Desta forma, maior parte do dióxido de cloro é consumida em reações com a lignina, ficando os HexA presentes na polpa para serem, posteriormente, eliminados pelas condições ácidas, temperatura alta e tempo longo de reação.

O estágio  $D_{hot}$  é mais eficiente que o estágio convencional D conduzido em baixa temperatura (45°C) (LACHENAL et al., 2000 e CHIRAT et al., 1999). O dióxido de cloro em alta temperatura é consumido rapidamente, reduzindo significativamente o número kappa da polpa. Tal efeito é mais pronunciado em polpa de folhosas que em polpas de coníferas. Em polpas de folhosas, LACHENAL et al., 2000, reportaram redução de 15 a 20% no consumo de dióxido de cloro para obtenção de mesmo

grau de deslignificação ante ao estágio D. No caso, a hidrólise ácido dos HexA que ocorre em meio ácido e alta temperatura no estágio  $D_{hot}$ , é a causa da redução do número kappa da polpa.

Segundo LACHENAL et al., 2000, a alta temperatura do estágio  $D_{hot}$  não afeta a qualidade da celulose quando o pH é mantido superior a 2. Por outro lado, a alvura após a extração e a viscosidade da polpa são negativamente influenciadas pelo aumento de temperatura.

O dióxido de cloro, em si, não reage efetivamente com os ácidos hexenurônicos. A degradação dos HexA é efetuada por espécies ativas do  $ClO_2$ , como ácido hipocloroso e cloro.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Material

No presente estudo foi utilizada uma polpa industrial pré-deslignificada com oxigênio, coletada na Linha 2 da unidade Suzano, Mucuri-BA. A amostra foi coletada no dia 19/07/2013, na descarga do lavador LR 401/402, estando o processo da Linha 2 em condições normais de operação.

A polpa de celulose amostrada foi centrifugada e o filtrado reservado. Após a retirada do filtrado, a polpa foi lavada exaustivamente, seca à umidade de aproximadamente 30%, e acondicionada em sacos de polietileno. As características da polpa são reportadas no Quadro 1.

**Quadro 1.** Características da polpa industrial pré-deslignificada com oxigênio coletada na Linha 2 da Suzano, unidade Mucuri-BA.

PARÂMETRO	VALOR
Número Kappa	9,0
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	912
Alvura, % ISO	55,8
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	50,1
Demanda Química de Oxigênio da polpa, kg/t <sub>sa</sub>	17,5

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Branqueamento

As simulações de branqueamento foram realizadas no laboratório da Suzano, da unidade de Mucuri-BA, e todas as condições utilizadas no trabalho são reportadas no Quadro 2.

Os estágios das sequências de branqueamento avaliadas foram realizados em sacos de polietileno com amostras de 250g de polpa absolutamente seca, utilizando-se banho-maria para aquecimento. Os licores de branqueamento foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. A necessidade de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, para o controle do pH inicial do estágio, foi determinada em estudo prévio, com mini amostras de polpa.

Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material (a polpa mais o licor de branqueamento) foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram retiradas amostras de licor residual para análises de pH e de residual do reagente do estágio de branqueamento simulado. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 5 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa. Todas os estágios de branqueamento foram realizados em duplicata.

**Quadro 2.** Condições de branqueamento utilizadas.

Variáveis operacionais	Estágios					
	A	D	D	EP	D	P
Consistência, %	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Temperatura, °C	92	82	82	82	82	76
Tempo de retenção, min	115	15	130	71	120	120
Fator kappa	-	1,85	1,85/2,40	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/tsa	-				8/12/16	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tsa	-	-	-	3,0	-	1,5
pH inicial	3,0		3,0	11,0	5,5	11,0

Nota 1: Todas as dosagens de reagentes são reportadas com base no peso da polpa absolutamente seca.

Nota 2: As dosagens de dióxido de cloro são reportadas com cloro ativo.

No estudo foram comparadas as tecnologias aplicadas no primeiro estágio de branqueamento. A primeira, utilizada como referência, trata-se de um estágio ácido seguido de dióxido de cloro sem lavagem intermediária da polpa (A/D). Já a segunda trata-se de um estágio único com dióxido de cloro (D).

Inicialmente, avaliou-se o fator kappa do estágio D, aplicando-se fatores kappa 1,85 e 2,40, mantendo as demais condições constantes, exceto a dosagem do segundo estágio de dióxido de cloro. No estágio A/D (referência), aplicou-se apenas o fator kappa utilizado no processo industrial (1,85).

As polpas submetidas aos diferentes fatores kappa foram branqueadas utilizando as sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP. A carga de dióxido de cloro, no segundo estágio de dioxidação das sequências, foi otimizada. No caso, foram

avaliadas três cargas, sendo estas 8, 12 e 16 kg/tsa. A escolha da melhor carga baseou-se na alvura especificada para o produto acabado ( $89,6 \pm 0,5$  %ISO).

#### **4.2.2. Avaliação das propriedades das polpas produzidas**

##### **4.2.2.1. Propriedades tecnológicas das polpas**

As análises da polpa de celulose foram realizadas seguindo os procedimentos analíticos descritos no Quadro 3 a seguir. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

### Quadro 3. Procedimentos analíticos.

ANÁLISES	PROCEDIMENTO
Número kappa	TAPPI T236 om-06
Viscosidade	TAPPI T230 om-08
Alvura	TAPPI T452 om-08
Reversão de alvura	4 h, 105 C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada.
Ácidos hexenurônicos	HUT Method: Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerstrom, P., Buchert, J., and Tenkanen, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
Titulações de residuais de branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

#### 4.2.2.2. Propriedades físico-mecânicas das polpas

As polpas celulósicas, após hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho laboratorial PFI nos níveis de 0, 500 e 1500 revoluções. A formação, prensagem e as propriedades físico-mecânicas das folhinhas de teste (*handsheet*) foram realizadas conforme as normas preconizadas pela TAPPI, e são apresentadas no Quadro4.

**Quadro 4.** Procedimentos para avaliação das propriedades físico-mecânicas das polpas celulósicas produzidas para as sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP.

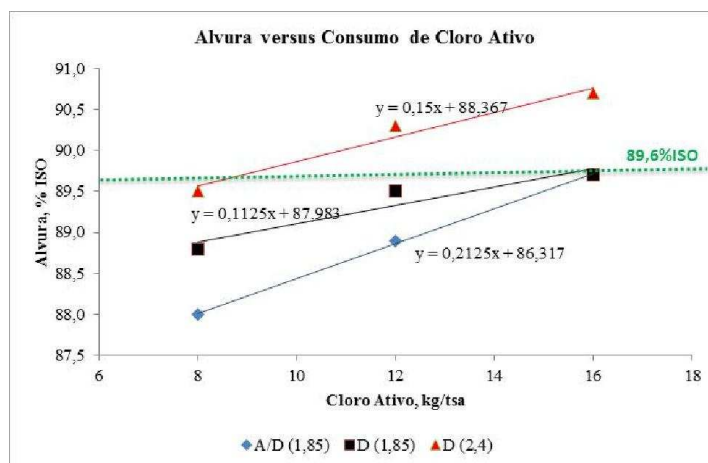
<b>ANÁLISE</b>	<b>METODOLOGIA</b>
Refino em moinho tipo PFI	TAPPI T248 sp-08
Formação de folhas para testes físicos	TAPPI T205 sp-06
Gramatura de papéis	TAPPI T410 om-08
Espessura de folhas de papéis	TAPPI T551 om-06
Volume específico aparente (bulk)	TAPPI T220 sp-06
Resistência a passagem de ar	TAPPI T460 om-02
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T403 om-02
Resistência ao rasgo	TAPPI T414 om-04
Índice de tração	TAPPI T494 om-06
Coeficiente de espalhamento de luz	TAPPI T1214 sp-07

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Avaliação das Sequências de Branqueamento

Neste estudo foram avaliadas, em laboratório, três sequências de branqueamento, A/D(EP)DP com fator kappa de 1,85 no primeiro estágio e duas sequências D(EP)DP com dois fatores kappa no primeiro estágio D, equivalentes a 1,85 e 2,4. Foram escolhidos dois valores de fator kappa no D de forma a verificar se é possível substituir o estágio A/D pelo mesmo, e neste caso qual a demanda de químicos necessária, mantendo inalterados requisitos de qualidade da polpa branqueada (alvura  $\geq 89,6\%$ ISO).

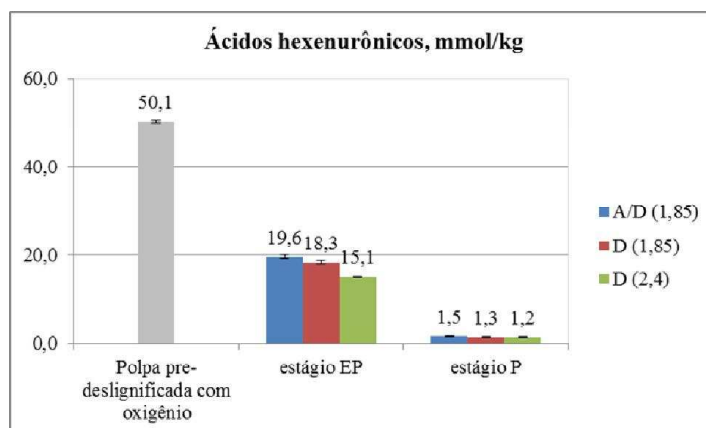
Na Figura 5 é apresentado o gráfico correlacionando o consumo de cloro ativo no penúltimo estágio (estágio D) das sequências de branqueamento avaliadas, A/D(EP)DP e D(EP)DP, com a alvura final das polpas de celulose obtidas. Vale ressaltar que neste penúltimo estágio D variou-se a carga de cloro ativo (8,0, 12,0 e 16,0 kg/tsa), para melhor compreender a demanda de cloro ativo no branqueamento das sequências avaliadas.



**Figura 5.** Perfil de alvura final versus consumo de cloro ativo no estágio D das polpas produzidas pelas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4).

Como observado, a sequência D(EP)DP em relação à A/D(EP)DP, para o mesmo fator kappa no primeiro estágio D (fator kappa=1,85) permitiu melhorar a performance do branqueamento, alcançando maiores valores de alvura, para uma mesma carga de cloro ativo. Estabelecendo uma alvura final da polpa de 89,6% ISO, pode-se perceber uma redução de 2,1% no consumo de cloro ativo, devido a substituição do estágio A/D pelo D (fator kappa 1,85). Também, a sequência D(EP)DP, realizada com fator kappa de 2,4, promoveu uma redução de 4,6% no consumo de cloro ativo, em relação à sequência A/D(EP)DP, utilizando fator kappa de 1,85.

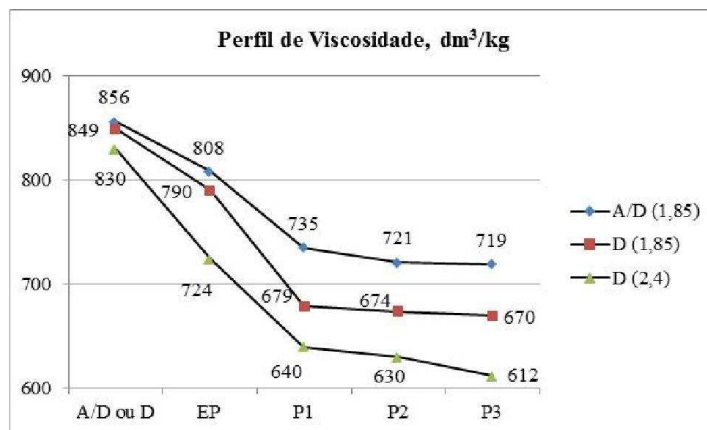
Como bem estabelecido na literatura, um dos objetivos da utilização de um estágio ácido inicial, tal como A/D, é para auxiliar na remoção dos ácidos hexenurônicos (HexA) presentes, visto que estes impactam na qualidade da polpa branqueada (reversão de alvura) e performance do branqueamento (aumento do consumo de químicos). Nesse contexto, no presente estudo o perfil do conteúdo de HexA foi avaliado ao longo das sequências estudadas, como apresentado na Figura 6.



**Figura 6.** Perfil do teor de ácidos hexenurônicos presente nas polpas produzidas pelas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4).

Conforme observado a substituição do estágio A/D, por um único estágio D, não penalizou a remoção do conteúdo de HexA da polpa celulósica. Pelo contrário, nas sequências nos quais utilizarem-se apenas o primeiro estágio D (fator kappa 1,85 e 2,40), observou-se maior remoção do conteúdo de ácidos hexenurônicos. Ao final das três sequências de branqueamento, estágio P, o conteúdo de HexA nas polpas foi similar, não demonstrando, desse modo, tendência de aumento de reversão de alvura, devido a substituição do estágio A/D por D.

Na Figura 7 são apresentados os valores de viscosidade, medidos após os estágios A/D ou D, estágio EP, e no último estágio P, que recebeu três polpas do estágio D (cargas de 8, 12 e 16 kg/tsa de cloro ativo), denominadas P1, P2 e P3. Conforme observado, a substituição do estágio A/D em D prejudicou a viscosidade da polpa branqueada, para ambos os fatores kappa utilizados. Houve uma redução nos valores de viscosidade equivalentes a 6,4 e 10,7%, para os fatores kappa 1,85 e 2,4, respectivamente. Tal redução no valor da propriedade viscosidade pode inferir em perda de qualidade do produto final e será mais explorada, mensurando outras propriedades físico-mecânicas da polpa, conforme discutido a seguir.



**Figura 7.** Perfil de viscosidades das polpas produzidas nas sequências A/D(EP)DP (fator kappa 1,85) e D(EP)DP (fator kappa 1,85 e 2,4).

Vale ressaltar que as condições operacionais do estágio D ainda podem ser aperfeiçoadas, especialmente com relação aos parâmetros pH e temperatura, de modo que o estágio não prejudique propriedades da polpa, como a viscosidade.

## 5.2. Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas

As polpas de celulose produzidas, pelas sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP, foram refinadas em moinho laboratorial PFI (0, 500 e 1500 número de revoluções) e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas, com o objetivo de caracterizar a qualidade do produto final, e verificar diferença entre as sequências utilizadas. No processo produtivo do papel o refino é uma etapa importante e tem por objetivo causar o intumescimento das fibras e melhorar sua capacidade de ligação (REINER, 1994).

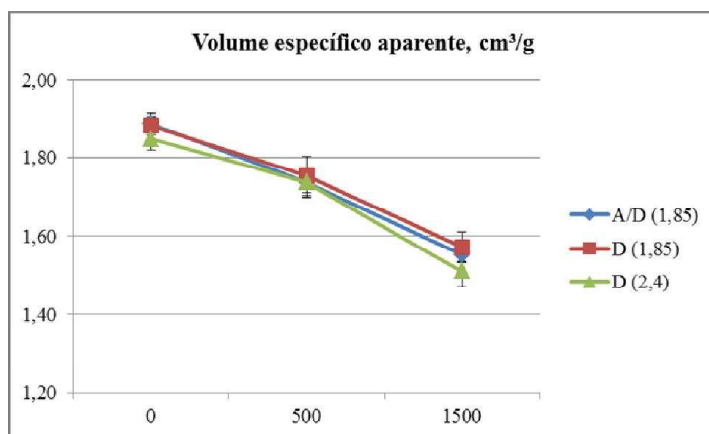
À seguir serão apresentados os resultados de algumas das propriedades avaliadas, a saber: volume específico aparente, índice de tração, índice de rasgo,

índice de arrebentamento, resistência à passagem de ar e coeficiente de dispersão de luz.

### 5.2.1. Volume específico aparente

O volume específico aparente (VEA) é uma propriedade inversa à densidade da folha de papel, sendo relacionado à capacidade de uma determinada folha apresentar maior ou menor volume (ou espessura) a uma gramatura específica. Essa propriedade associa-se à porosidade das folhas de papel e interfere em inúmeras características de uso dos papéis (FOELKEL, 2009). No seguimento de papéis *tissue*, e outros papéis porosos e volumosos, certas propriedades, tais como volume específico aparente, resistência do papel a seco e a úmido, porosidade, maciez, absorção de líquido, etc., caracterizam o bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização (PEDRAZZI, 2009).

Como observado, na Figura 8, não foi verificada diferença na propriedade volume específico aparente para as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.

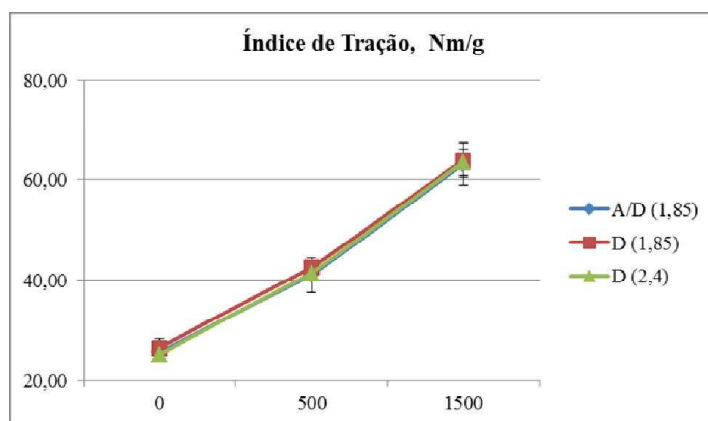


**Figura 8.** Curvas da propriedade volume específico aparente, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

### 5.2.2. Índice de Tração

O índice de tração expressa a resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade. A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagens, e outros usos sujeitos a tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando os mesmos são sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

Como observado, na Figura 9, não foi verificada diferença na propriedade índice de tração para as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.

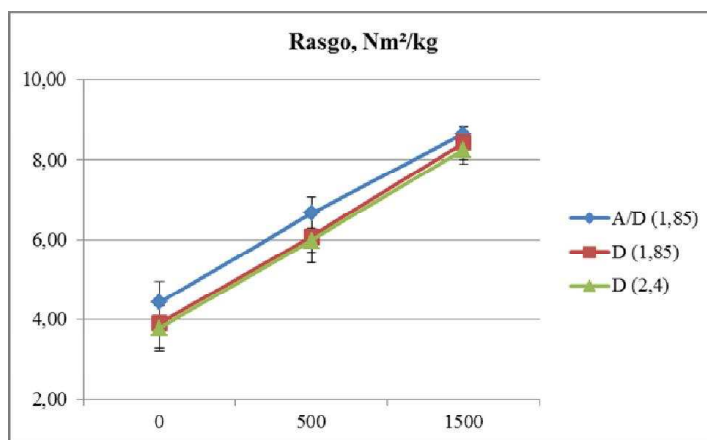


**Figura 9.** Curvas da propriedade índice de tração, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

### 5.2.3. Índice de Rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento específico ter sido previamente realizado nas amostras (SMOOK, 1990). O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar a folha, pela gramatura (D'ALMEIDA, 1988). Para polpas de eucalipto, o IR é muito afetado pela resistência de ligação interfibras, comprimento de fibras, espessura de parede e número total de fibras que participam na ruptura da folha (FOELKEL, 2009).

Como observado, na Figura 10, a sequência de branqueamento iniciada com o estágio A/D promoveu maior desenvolvimento da propriedade índice de rasgo, em relação às sequências iniciadas com D (fator kappa 1,85 e 2,40). No entanto, com o desenvolvimento do refino, no nível de 1500 números de revoluções, a propriedade tendeu a aproximação para as todas as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.

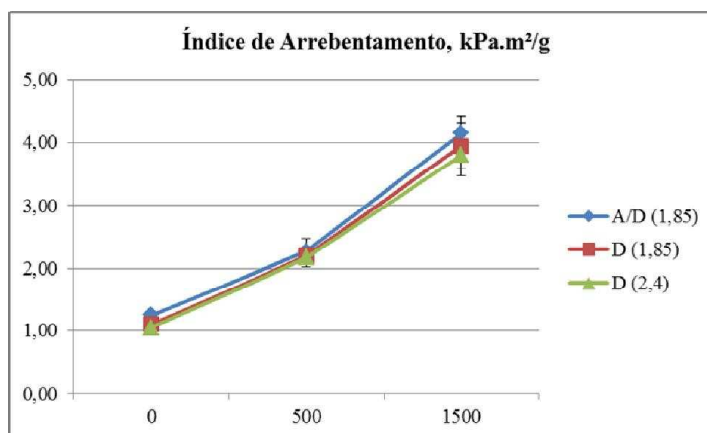


**Figura 10.** Curvas da propriedade índice de rasgo, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

#### 5.2.4. Índice de Arrebetamento

A resistência ao arrebetamento é definida como a força necessária para promover o arrebetamento da folha de papel, ao aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (SMOOK, 1990). O índice de arrebetamento é determinado ao dividir a resistência ao arrebetamento pela gramatura do papel testado. O valor da propriedade é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações (JARDIM, 2010).

Como observado, na Figura 11, não foi verificada diferença na propriedade índice de arrebetamento para as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.



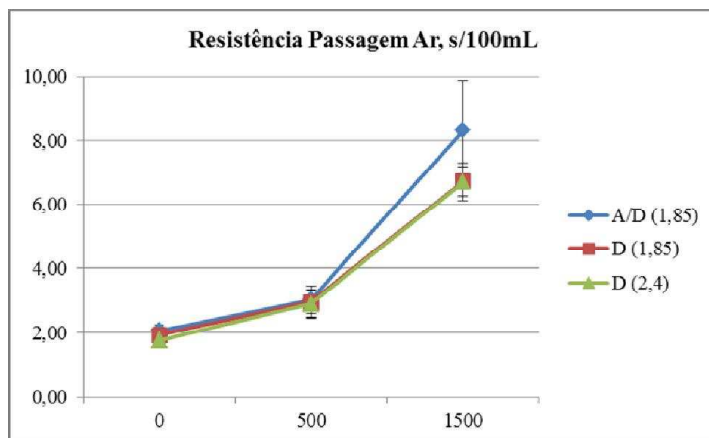
**Figura 11.** Curvas da propriedade índice de arrebetamento, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

#### 5.2.5. Resistência à Passagem de Ar

A resistência à passagem de ar (RPA) representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através de uma folha de papel e é dependente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material

(D'ALMEIDA, 1988). Características de formação do papel, como capacidade de colapsamento, habilidade de conformabilidade das fibras à estrutura do papel e potencial de ligações interfibras, podem influenciar na RPA do papel. Estas características são altamente dependentes das características morfológicas das fibras como comprimento, espessura de parede e diâmetro de lúmen, além do número de fibras por grama e teor de finos (CARVALHO, 1997).

Como observado, na Figura 12, não foi verificada diferença na propriedade resistência à passagem de ar para as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.

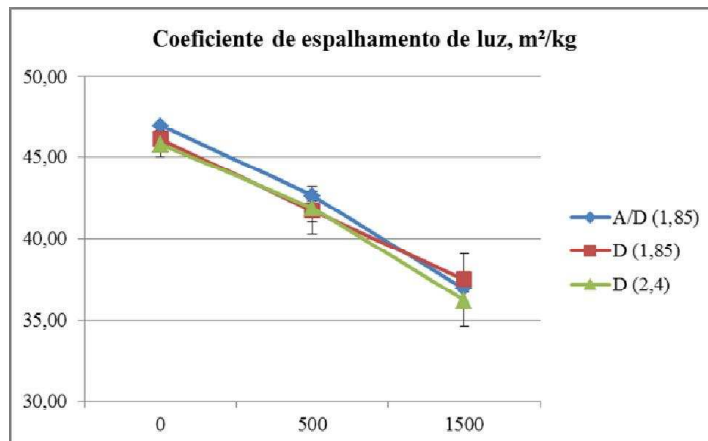


**Figura 12.** Curvas da propriedade resistência à passagem de ar, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

### 5.2.6. Coeficiente de Espalhamento de Luz

O coeficiente de espalhamento de luz mensura a capacidade da folha para dispersar a luz, relacionando-se à intensidade do feixe de luz incidente com a do feixe de luz dispersa (JARDIM, 2010).

Como observado, na Figura 13, não foi verificada diferença na propriedade coeficiente de espalhamento de luz para as sequências avaliadas, D(EP)DP e A/D(EP)DP.



**Figura 13.** Curvas da propriedade coeficiente de espalhamento de luz, em função do número de revoluções de refino, para os polpas produzidas à partir das sequências D(EP)DP e A/D(EP)DP.

### 5.3. Avaliação econômica da substituição do estágio A/D por D

Como discutido anteriormente, foram significativas as reduções no consumo de cloro ativo nas sequências D(EP)DP em relação à sequência A/D(EP)DP. Ainda, outro fator positivo foi a manutenção de parâmetros de qualidade das polpas produzidas (propriedades físico-mecânicas e conteúdo de ácidos hexenurônicos). Nesse cenário, industrialmente, surge a proposição da substituição do estágio A/D por D. No entanto, para sua efetivação, e para que a substituição aconteça de forma satisfatória, questões econômicas, ambientais e de engenharia ainda precisam ser amplamente discutidas.

**Quadro 5.** Retorno financeiro pela redução do consumo específico de cloro ativo no branqueamento das sequências avaliadas.

<b>Estequiometria - Conversão de cloro ativo para clorato</b>		
Cloro ativo	2,63	Dióxido de cloro
Clorato	1,75	Dióxido de cloro
<b>Preço (R\$/tonelada) em 2013</b>		
Clorato	1.092,46	
<b>Produção (toneladas) em 2013</b>		
Linha 2	1.000.000	
<b>Redução kg/tsa</b>		
Cloro ativo	1,0 (2,1%)	2,2 (4,6%)
Clorato	0,7	1,5
<b>Retorno financeiro (anual)</b>	R\$ 726.922,05	R\$ 1.599.228,52

Nesse tópico será abordada apenas a questão econômica oriunda da redução no consumo de cloro ativo no branqueamento das polpas celulósicas produzidas, ou seja, serão tratadas as reduções para as sequências D(EP)DP, com fator kappa de 1,85 e 2,40, em comparativo à sequência A/D(EP)DP. As reduções no consumo de cloro ativo equivalentes à 2,1 e 4,6%, equivalem a valores de 1,0 e 2,2 kg/tsa de cloro ativo, para os fatores kappa 1,85 e 2,40, respectivamente. Os retornos financeiros alcançados com a substituição do estágio A/D por D equivalem à aproximadamente R\$ 725 mil quando utilizado fator kappa de 1,85, e atinge retorno na ordem R\$ 1,6 milhões quando utilizado fator kappa de 2,40 (Quadro 5).

Também é válido considerar que ganhos devido às reduções e estabilização no consumo de ácido (ácido sulfúrico) e base (hidróxido de sódio) podem ser alcançados, em virtude da substituição do estágio A/D por D. No entanto, essas variáveis não puderam ser avaliadas, visto que as simulações aconteceram em

laboratório, e as cargas destes reagentes foram mantidas inalteradas em todos os experimentos.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que:

- ✓ Para polpas de eucalipto, as sequências D(EP)DP, utilizando fator kappa de 1,85 e 2,40, permitiram melhorar a performance do branqueamento, alcançando maiores valores de alvura, para uma mesma carga de cloro ativo. Foram verificadas reduções de cloro ativo equivalentes a 2,1 e 4,6%, devido a substituição do estágio A/D pelo D, com fatores kappa de 1,85 e 2,40, respectivamente.
- ✓ A substituição do estágio A/D por D não penalizou a remoção de ácidos hexenurônicos da polpa celulose, não prejudicando a propriedade de reversão de alvura. Por outro lado, a substituição do A/D por D prejudicou a viscosidade da polpa branqueada, no entanto, propriedades físico-mecânicas da polpa, como volume específico aparente, índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebentamento, resistência à passagem de ar e coeficiente de espalhamento de luz mantiveram-se inalteradas, demonstrando que apesar da menor viscosidade não foram perdidas propriedades de resistência da polpa.
- ✓ Industrialmente, surge a proposição da substituição do estágio A/D por D. Para o estudo de caso avaliado, retornos financeiros estimados, devido a redução do consumo de cloro ativo, foram na ordem de R\$ 725 mil e R\$ 1,6 milhões, quando utilizados fatores kappa de 1,85 e 2,40, respectivamente.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALÉN, R. (2000) Structure and Chemical Composition of Wood. In: TAPPI Press - Forest Products Chemistry, v.3, p.12-57.

BOUCHARD, J; NUGENT, H.M.; BERRY, R.M. (1995) A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps. Journal of Pulp and Paper Science, v.21, n.6, p.203-208.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. (1997) Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. Tappi Journal, v.80, n.6.

CARVALHO, H.G. (1997) Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 103p.

CHIRAT, C; CARDONA-BARRAU, D.; TURCO, H.; VIARDIN, M.T. (1999) High temperature chlorine delignification. Potential uses. In: FORUM ASSOCIATE MEMBERS, 4, 1999. Anais... Grenoble, CTP.

COLODETTE, J.L.; GOMES, C.M.; MOUNTEER, A.H.; RABELO, M.S.; EIRAS, K.M.M. (2006). Modern high brightness low impact bleaching of eucalyptus kraft pulp. In: Zellcheming. Wiesbaden, Germany. 44-47.

COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., SALLES, D.V.C., BRITO, A.S.C.H. (1995) Effect of the brown stock kappa number on fiberline bleached yield. In: Tappi Pulping Conference Atlanta: Tappi Press. 405.

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

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E. (1997) Uronic acids and metals control. In: International Symposium of Wood and Pulping Chemistry. Montreal, Canada. M5-1 - M5-4.

EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L., SILVA, V.L. (2009). The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp. *Química Nova* 32: 51-55.

FOELKEL, C. (2009) Propriedades papeleras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: *Eucalyptus Online Book & Newsletter*.

GELLERSTEDT, G, LINDFORS, E-L.(1987). Hydrophilic groups in lignin after oxygen bleaching. *Tappi Journal* 70(6).

GOMES, G.M., MARTIN, N, SILVA, R. (2007). Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial. *Química Nova*, v.30, p.136-145.

HENRICSON, K.; PIKKA, O.(1996). Method of pretreating pulp to be bleached with peroxide. In Organization WIP. Finland. 23.

HENRICSON, K.; (1997) AHL STAGE: A new bleaching stage for kappa reduction and metal profile control. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE AND EXHIBITION, Orlando, 1997. Anais...São Francisco, Miller Freeman. 1997 session 4.1.

HOSOYA, S.; TOMIMURA, Y.; SHIMADA, K.(1993) Acid treatment as one stage of non chlorine bleaching. In. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Beijing, China: China Technical Association of Paper Industry. 206-213.

IKEDA, T.; HOSOYA, S.; TOMIMURA, Y.; MAGARA, K.; ISHIHARA, M.(1993) Contribution of LCC bond cleavage to the kappa number reduction of kraft pulp. In. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Montreal: CPPA. JI-1.

JARDIM, C.M. (2010) Impactos de Modificações Físico-Químicas das Fibras de Eucalipto na Qualidade da Polpa Branqueada. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 171f.

JIANG, Z.-H.; VAN, L.B.; BERRY, R. (2000) Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*, v.83, n.1.

LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; VIARDIN, M.T. (2000) "High temperature chlorine dioxide delignification. A breakthrough in ECF bleaching of hardwood kraft pulps", Tappi J. 83(8):96.

LAPIERRE, L.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M.; BOUCHARD, J. (1997) The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment. Journal of Pulp and Paper Science 23(11): J539-J542.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. (1997) The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. Carbohydrate Research 302(3-4): 213-218.

LINDSTRÖM, T. (1992) Chemical factors affecting the behavior of fibers during papermaking Nordic Pulp & Paper Research Journal 7: 181-192.

PEDRAZZI, C. (2009) Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 210p.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. (2008) Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In Series on Biotechnology, Ed. Amiga Digital UFRJ, v.2, p.45 Rio de Janeiro.

RATNIEKS, E.; ZANCHIN, R.A.; PINTO, R.P.; VENTURA, J.W.; DA SILVEIRA, P.R.P.; PEREIRA, F.F.; DIAS, J.; HEPP, C.L.; SAUER, M.J. (2000) Controle do número kappa com o estágio ácido – experiência pioneira com celulose de eucalipto. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOS E PAPEL, São Paulo, 2000. Anais... São Paulo, ABTCP.

REINER, F.J.M. (1994) Mecanismo de ligação entre as fibras e a importância do refino. O Papel, 55(1):29-32.

ROTHENBERG, S.; ROBINSON, D.H. (1980) Factors influencing the brightness and bleachability of mechanical pulps. Tappi Journal, v.63, n.9.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEN, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEN, H.; BUCHERT, J. (2005) The Importance of Xylan for the Strength Properties of Spruce Kraft Pulp Fibres. Holzforschung, v.55, n.6, p.639-644.

SILTALA, M.; WINBERG, K.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B.(1998) Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraftpulp.In.International Pulp and Bleaching Conference. Helsinki, Finland.,p.279-287.

SILVA, T.C.F.; COLODETTE, J.L.; LUCIA, L.A.; OLIVEIRA, R.C.D; OLIVEIRA, F.V.N.; SILVA, L.H.M. (2010)Adsorption of Chemically Modified Xylans on Eucalyptus Pulp and Its Effect on the Pulp Physical Properties. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.50, n.2, p.1138-1145.

SJÖSTRÖM, E. (1993)Wood chemistry, fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1993. 293 p.

SMOOK, G.A. (1990) Manual paratécnicos de pulpa y papel. 1. ed. Atlanta: Tappi Press, 396p.

SPIEGELBERG, H. (1966)Effect of hemicelluloses on mechanical properties of individual pulp fibers. Tappi Journal,v.49, n.9, p.388-396.

SUESS, H.U.(2010)Pulp bleaching today. Berlim: Walter de Gruyter GmbH & Co.

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. (1995)Characterization of 4-deoxy- $\beta$ -L-threohex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by carbon-13 and proton NMR spectrometry. Carbohydrate Research, v.272, n.1, p.55-71.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.(1996) Method for removal of hexenuronic acid groups in cellulose pulp by heat treatment. In: Organization WIP. Finland.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P.(1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps.In. International Pulp Bleaching Conference. Atlanta, USA: Tappi Press. 43.

VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M; TELEMAN, A.  
(1999) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and  
TCF bleaching of kraft pulps, JPPS, v.25, n.5, p.155.

ZHU, J.Y.; CHAI, X.S.(2007) Hexenuronic acid content of chemical pulp TAPPI Test  
Method T282 pm-07.Atlanta, GA: TAPPI, 4.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1

**Quadro1.** Resultados da sequência de branqueamento A/D(EP)DP (fator kappa de 1,85).

Estágios		Ahot/D	EP	D	D	D	P	P	P
NaOH, kg/adt		-	7,0	-	0,8	1,3	4,0	4,0	4,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt		-	3,0	-	-	-	1,5	1,5	1,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/adt		7,0	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/adt		<b>16,5</b>	-	<b>8,0</b>	<b>12,0</b>	<b>16,0</b>	-	-	-
resultados	pH final	2,5	10,8	3,9	3,8	3,7	10,8	10,7	10,8
	Alvura, % ISO	67,4	79,6	86,0	87,0	88,1	88,0	88,9	89,7
	Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	3,2	2,9	4,0
	Kappa	3,2	2,4	-	-	-	-	-	-
	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	856	808	-	-	-	735	721	719
	Residual de ClO <sub>2</sub> , kg/tsa	-	-	-	-	-	-	-	-
	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tsa	-	0,76	-	-	-	0,25	0,27	0,33

**Quadro2.** Resultados da sequência de branqueamento D(EP)DP (fator kappa de 1,85).

<b>Estágios</b>		<b>Dual-D</b>	<b>EOP</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
NaOH, kg/adt		-	7,0	-	0,8	1,3	4,0	4,0	4,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt		-	3,0	-	-	-	1,5	1,5	1,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/adt		7,0	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/adt		<b>16,5</b>	-	<b>8,0</b>	<b>12,0</b>	<b>16,0</b>	-	-	-
<b>resultados</b>	pH final	2,4	10,9	3,8	3,8	3,6	10,7	10,8	10,8
	Alvura, % ISO	68,0	79,7	86,8	87,7	88,6	88,8	89,5	89,7
	Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	3,0	3,7	3,2
	Kappa	3,2	2,2	-	-	-	-	-	-
	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	849	790	-	-	-	679	674	670
	Residual de ClO <sub>2</sub> , kg/tsa	-	-	-	-	-	-	-	-
	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tsa	-	1,24	-	-	-	0,33	0,57	0,73

**Quadro3.** Resultados da sequência de branqueamento D(EP)DP (fator kappa de 2,4).

<b>Estágios</b>		<b>Dual-D</b>	<b>EOP</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>D</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
NaOH, kg/adt		-	7,0	-	0,8	1,3	4,0	4,0	4,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt		-	3,0	-	-	-	1,5	1,5	1,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/adt		7,0	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> , kg/adt		<b>21,5</b>	-	<b>8,0</b>	<b>12,0</b>	<b>16,0</b>	-	-	-
<b>resultados</b>	pH final	2,3	11,0	3,8	3,6	3,7	10,8	10,7	10,8
	Alvura, % ISO	71,0	81,7	87,8	88,6	89,2	89,5	90,3	90,7
	Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	3,9	3,9	3,5
	Kappa	2,9	2,2	-	-	-	-	-	-
	Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	830	724	-	-	-	640	630	612
	Residual de ClO <sub>2</sub> , kg/tsa	-	-	-	-	-	-	-	-
	Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tsa	-	1,21	-	-	-	0,85	0,86	0,91

**Quadro 4.** Resultados da determinação do conteúdo de ácidos hexenurônicos das polpas produzidas pelas sequências A/D(EP)DP e D(EP)DP, com fator kappa 1,85 e 2,40.

<b>Estágio</b>	<b>Repetição</b>	<b>Fator Kappa</b>	<b>Pré branqueamento</b>	<b>EP</b>	<b>P</b>
A/D	A	1,85	50,0	19,2	1,55
	B		49,8	19,5	1,50
	C		50,4	20,1	1,48
	Média		50,1	19,6	1,5
	Desvio		0,31	0,46	0,04
D	A	1,85	50,0	18,7	1,40
	B		49,8	18,2	1,27
	C		50,4	17,9	1,15
	Média		50,1	18,3	1,27
	Desvio		0,31	0,40	0,13
D	A	2,40	50,0	15,3	1,3
	B		49,8	15,0	1,1
	C		50,4	15,1	1,2
	Média		50,1	15,1	1,2
	Desvio		0,31	0,15	0,10

## ANEXO 2

**Quadro1.** Resultados dos testes físico-mecânicos realizados nas polpas, produzidas nas seqüências A/D(EP)DP e D(EP)DP (fator kappa de 1,85 e 2,40).

Número de revoluções	amostra	Volume específico aparente	Índice de Tração	Rasgo	Índice de Arrebentamento	Alongamento	Resistência a passagem de ar	Coeficiente de espalhamento de luz
		cm³/g	Nm/g	Nm²/kg	kPa.m²/g	%	s/100ml	m²/kg
0	A/D	1,88	26,2	5,2	1,2	1,6	2,0	47,1
		1,93	24,0	4,2	1,2	1,7	1,9	46,6
		1,87	24,2	4,3	1,3	1,5	2,0	47,2
		1,87	28,1	4,0	1,3	1,8	2,3	46,8
	D (1,85)	1,90	23,5	4,4	1,2	1,2	2,1	46,4
		1,89	27,1	4,0	1,1	1,5	1,7	46,6
		1,85	27,6	3,0	1,0	1,4	2,1	45,7
		1,89	27,5	4,2	1,1	1,5	1,8	45,6
	D (2,40)	1,84	25,5	3,7	1,0	1,5	1,8	45,3
		1,83	26,1	3,4	1,1	1,5	1,9	46,9
		1,83	25,8	4,6	1,1	1,5	1,8	45,4
		1,89	23,3	3,4	1,0	1,5	1,5	45,4
500	A/D	1,72	41,1	7,0	2,3	2,4	3,4	42,7
		1,79	36,8	7,0	2,0	2,4	2,6	42,3
		1,72	40,9	6,2	2,3	2,3	2,7	42,5
		1,71	45,4	6,4	2,5	2,6	3,4	43,0
	D (1,85)	1,82	40,3	6,2	2,1	2,2	3,2	43,3
		1,72	43,8	6,9	2,2	2,2	2,4	39,9
		1,71	43,4	5,4	2,3	2,1	2,7	42,3
		1,76	42,9	5,8	2,2	2,4	3,5	41,4
	D (2,40)	1,76	43,0	6,4	2,3	2,6	3,4	42,3
		1,74	41,4	5,7	2,1	2,2	2,7	40,6
		1,74	40,7	5,9	2,3	2,5	3,1	42,1
		1,70	40,2	5,9	2,0	2,2	2,4	42,5
1500	A/D	1,53	66,4	8,8	4,1	3,6	9,6	37,1
		1,57	61,4	8,6	4,0	3,3	7,9	36,9
		1,57	57,9	8,6	4,1	3,4	6,3	36,6
		1,54	66,5	8,6	4,4	3,5	9,5	37,0
	D (1,85)	1,62	59,1	8,5	3,7	3,1	6,7	37,8
		1,57	63,9	8,9	3,5	2,9	6,1	35,6
		1,53	67,5	7,9	4,6	3,3	6,9	39,4
		1,57	64,7	8,4	4,0	3,4	7,2	37,1
	D (2,40)	1,48	60,0	8,5	3,5	3,2	6,8	38,4
		1,54	66,2	7,8	4,0	3,4	7,5	35,9
		1,47	63,2	8,1	3,8	3,3	6,2	35,2
		1,55	64,2	8,6	3,9	3,0	6,3	35,2